



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

**TESIS DOCTORAL**

**Reformado supercrítico de compuestos  
orgánicos residuales presentes en la  
fracción acuosa del bio-oil.  
Estudio de la conversión termoquímica  
y valorización energética**

---

**Autor: Francisco Javier Campanario Canales**  
**Director: Prof. Dr. Francisco Javier Gutiérrez Ortiz**  
**Sevilla, Febrero de 2018**



**Tesis Doctoral**

**Presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Sevilla**

**Reformado supercrítico de compuestos orgánicos residuales  
presentes en la fracción acuosa del bio-oil. Estudio de la  
conversión termoquímica y valorización energética**

**FRANCISCO JAVIER CAMPANARIO CANALES**

**DIRECTOR**

Prof. Dr. Francisco Javier Gutiérrez Ortiz

**Programa de Doctorado en Ingeniería Energética, Química y Ambiental**

*Línea de Investigación de Ingeniería Química, Ambiental y Bioenergía*

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

Sevilla, España, 2018

Palabras clave:

Reformado con agua supercrítica, fracción acuosa del bio-oil, conversión termoquímica, proceso de síntesis Fischer-Tropsch, valorización energética, evaluación tecno-económica



*A mis padres*

*A mi hermano*

*" Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la  
electricidad y la energía atómica: la voluntad"*

Albert Einstein (1879-1955)

*" Tened paciencia y tendréis ciencia"*

Baltasar Gracián (1601-1658)



# AGRADECIMIENTOS

## **A Dios.**

*Por darme la oportunidad de vivir, de darme salud y fuerzas para lograr los objetivos propuestos. Gracias por haberme concedido la oportunidad de desarrollar mi Tesis Doctoral y haber podido llegar hasta el final de mi formación universitaria. Gracias por haberme permitido culminar la carrera de Ingeniería Química (2013) y el Máster de Ingeniería Ambiental (2016). Finalmente, gracias por haber puesto en mi vida a las personas indicadas y que son los verdaderos artífices de lo que he conseguido.*

## **A mis padres, D. Francisco José Campanario García y Dña. M<sup>a</sup> del Carmen Canales Vega.**

*Por darme la vida, brindarme los recursos necesarios y dedicarme sus esfuerzos durante toda una vida. Gracias por vuestra comprensión e incondicionales apoyos y consejos para que pudiera finalizar con éxito el Doctorado en Ingeniería Energética, Química y Ambiental, además de la carrera y el máster en ingeniería. Sois los pilares fundamentales en todo lo que soy, y todo lo conseguido os lo debo a vosotros.*

## **A mi hermano, D. Eduardo Campanario Canales.**

*Por tu apoyo, tu ayuda e innumerables consejos que me das, a pesar de la lejanía que en estos momentos nos separa. Gracias por estar conmigo y por los muchos y muy buenos momentos vividos juntos. Pieza básica y única en mi vida y, sin lugar a dudas, el mejor hermano que se puede tener.*

## **A mi abuela, Dña. Paula Vicenta García Bárbara.**

*Por tu amor, cariño, comprensión y dedicación. Gracias por tu apoyo y confianza, así como los buenos momentos vividos desde niño. Por estos mismos motivos, también agradezco y recuerdo a mis abuelos que físicamente no se encuentran con nosotros, y que desde el cielo me protegen, me ayudan y se alegran de los objetivos cumplidos: D. Francisco Manuel Campanario Vargas, D. Eduardo Canales Ciézar y Dña. Carmen Vega Morales. En especial, a mi abuelo Eduardo, sintiéndose muy orgulloso de mí al terminar la carrera de Ingeniero Químico pero que no pudo verme terminar el Máster ni el Doctorado.*

## **A mis amigas, Dña. M<sup>a</sup> del Carmen Bazán Romero y Dña. Miriam Domínguez Trujillo**

*Por nuestra amistad, desde hace más de diez años. Por creer en mí, por vuestros innumerables apoyos y por alegraros siempre de los éxitos conseguidos. Gracias por tenerme siempre muy presente, por vuestro amor y comprensión en todo momento. Sois las amigas que toda persona desearía tener en sus vidas.*

## **A mi director de tesis, Prof. Dr. D. Francisco Javier Gutiérrez Ortiz**

*Por apostar y confiar en mí desde que se presentó la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral. Por toda su ayuda, comprensión, dedicación, tiempo empleado e innumerables consejos que han permitido la realización de este trabajo, además de mi formación como Doctor en Ingeniería Energética, Química y Ambiental. Te agradezco que me hayas guiado en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, Trabajo Fin de Máster y publicaciones, además de los conocimientos adquiridos en asignaturas de las titulaciones de Ingeniería Química y Máster en Ingeniería Ambiental. Gracias por tu apoyo y ánimo en todo momento.*

*A mis amigos de la Carrera y del Máster, además de los compañeros y profesores de laboratorio, por sus ayudas, consejos y buena disposición. Al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, por la colaboración y el apoyo prestado durante estos años. A todos los profesores que he tenido a lo largo de mi vida y se esforzaron en formarme como persona y profesional. Finalmente, a todos aquellos familiares y amigos que han confiado en mis posibilidades y me han apoyado, ayudado y alentado durante esta etapa. Ellos saben quiénes son, y no dudéis en sentirnos incluidos todos aquellos que me apreciáis. Gracias.*

*Todo este trabajo ha sido posible gracias a todos vosotros.*

*Sevilla, a 10 de Febrero de 2018*



## RESUMEN

El bio-oil producido a partir de la pirólisis rápida de la biomasa sólida procedente de residuos agrícolas, forestales e industriales tiene un gran potencial para ser utilizado como combustible renovable o fuente de materias primas químicas. Añadiendo agua, puede separarse el bio-oil en dos fases. La primera de ellas presenta compuestos orgánicos de alto valor, pero la segunda es una fracción acuosa cuya concentración de orgánicos es del 15-35 %p. Esta fracción se considera un residuo de difícil valorización por el alto consumo energético que supondría la evaporación del agua. Una ruta posible de valorización energética es el reformado con agua supercrítica, que permite la transformación de los compuestos orgánicos en gas de síntesis, presentando diversas aplicaciones. En la Tesis Doctoral, se investiga esta ruta de valorización, y se propone la producción de biocombustibles a través de una síntesis de Fischer-Tropsch.

El estudio experimental se ha centrado en la conversión termoquímica mediante reformado con agua supercrítica (SCWR) de cuatro compuestos orgánicos representativos de la fracción acuosa del bio-oil (ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa), tanto por separado como mezclados entre sí, en un reactor tubular. Se ha investigado el efecto de la concentración de orgánicos, el caudal alimentado, la temperatura, el tiempo de residencia en pruebas sin catalizador y la velocidad espacial en pruebas catalíticas. Se han obtenido conversiones muy altas, de hasta el 99,5 % y eficiencias de carbono a gas superiores al 90 %. Por el contrario, la producción molar específica de los gases producto ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ , principalmente) estuvo lejos de la indicada por el equilibrio en los ensayos realizados sin catalizador. A partir de los análisis de muestras, se ha propuesto un mecanismo de reacciones químicas que permite explicar los resultados experimentales considerando las interacciones entre compuestos

alimentados e intermedios generados en el proceso. En los ensayos con catalizador, los valores experimentales de producción molar específica de gases (altos para el hidrógeno) se acercaron mucho a los valores de equilibrio. Además, a partir de ensayos de quimisorción y otros análisis físico-químicos del catalizador, se determinó el número de sitios activos y se obtuvieron valores de velocidades de reacción, determinándose los parámetros de Arrhenius (factor pre-exponencial y energía de activación aparente).

El estudio de aplicación del gas de síntesis producido en el proceso SCWR consiste en la producción de biocombustibles líquidos (gasolina, diesel y queroseno) y de electricidad, a partir del proceso de síntesis Fischer-Tropsch. Esta aplicación se ha desarrollado mediante simulación rigurosa en Aspen Plus v8.0, analizándose diferentes casos que incluyen la variación del caudal de alimentación, la composición de la alimentación al proceso, y las condiciones de operación en el reactor de síntesis Fischer-Tropsch. De este modo, se han encontrado las condiciones de operación óptimas que maximizan la producción de biocombustibles y electricidad; así, por ejemplo, pueden obtenerse 4,6 t/h de biocombustibles y 5,3 MWe a partir de un caudal y concentración total de fase acuosa de 60 t/h y 35,0 %p, respectivamente. La planta se ha diseñado para ser energéticamente autosuficiente, por lo que no es necesario el aporte de un combustible externo ni de energía eléctrica de la red en condiciones estacionarias. También, se aprovecha el agua de refrigeración para calentamiento de oficinas y se captura CO<sub>2</sub>, de modo que el balance de emisiones de este gas a la atmósfera es negativo. Asimismo, se ha realizado una evaluación tecno-económica y se ha podido comprobar que el proyecto puede ser viable, atractivo y competitivo en determinadas condiciones porque el precio mínimo de venta de los biocombustibles sería menor al de los combustibles fósiles.

## SUMMARY

Bio-oil produced from solid biomass (agricultural, forestry and industrial waste) fast pyrolysis has great potential to be used as renewable fuel and source of chemical raw materials. Bio-oil can be separated into two phases by adding water. The first one has valuable organic compounds, but the second one is an aqueous phase with an organic concentration of 15-35 wt.%. This fraction is considered as a waste hard to valorize due to the high energy consumption needed to vaporize water. Supercritical water reforming is a possible energy valorization route, which allows the organic compounds conversion into syngas for different applications. This valorization route is investigated in the PhD Thesis, where biofuels production via Fischer-Tropsch synthesis is proposed.

The experimental study has been focused on the thermochemical conversion via supercritical water reforming (SCWR) of four representative organic compounds of bio-oil aqueous fraction (acetic acid, hydroxyacetone, 1-butanol and glucose), fed separately and mixing all of them, in a tubular reactor. The effect of varying feed composition, reforming temperature, residence time in non-catalytic tests and space velocity in catalytic tests was investigated. The conversions of organic compounds were very high, up to 99.5 %, and carbon-to-gas efficiency greater than 90 %. However, the experimental gas yields (mostly H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO) were far from the corresponding equilibrium values in non-catalytic tests. Based on the analyzed samples, a scheme of chemical reaction pathways was proposed to explain the experimental results by considering the interactions among the compounds and formed intermediates during the process. Experimental gas yields in catalytic tests were very close to the values predicted by equilibrium (high values for hydrogen yields). Additionally, the number of active catalytic sites and reaction rates were obtained from chemisorption tests and

physical-chemical analysis, and the Arrhenius parameters (pre-exponential factor and apparent activation energy) were calculated.

As an application of syngas produced in the SCWR process, the production of liquid biofuels (gasoline, diesel and jet fuel) and electrical power production by Fischer-Tropsch synthesis was proposed and studied. This application was developed using rigorous simulation with the aid of Aspen Plus v8.0, and different case-studies are analyzed by varying composition and mass flow-rate in the feeding stream, as well as the operating conditions of Fischer-Tropsch synthesis reactor. This way, the optimal conditions to maximize biofuels and electrical power production were found; thus, for example, 4.6 t/h of biofuels and 5.3 MWe can be obtained from a mass flow-rate and total concentration of aqueous phase of 60 t/h and 35.0 wt.%, respectively. The process was designed to be energy self-sufficient, so it is not necessary to supply an external fuel or electric power at steady state. Likewise, cooling water is used for district heating and CO<sub>2</sub> is captured, so that the emissions balance of this gas to the atmosphere is negative. Likewise, a techno-economic assessment was carried out and it was verified that the project can be viable, attractive and competitive under certain conditions because the minimum sale price of biofuels would be lower than that for fossil fuels.

# ÍNDICE



RESUMEN .....	ix
SUMMARY .....	xi
ÍNDICE .....	xiii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xxv
NOMENCLATURA .....	xxxiii
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemática asociada a compuestos orgánicos residuales.....	3
1.2 Valorización de los compuestos orgánicos residuales (SCWR y FT).....	5
1.3 Antecedentes y objetivos de la Tesis Doctoral .....	7
1.4 Estructura de la Tesis Doctoral.....	8
<b>2 MATERIALES, INSTALACIÓN Y MÉTODOS .....</b>	<b>11</b>
2.1 Materiales .....	13
2.2 Instalación experimental de reformado.....	15
2.3 Procedimiento experimental .....	23
2.3.1 Sin uso de catalizador .....	23
2.3.2 Con uso de catalizador.....	26
2.4 Métodos analíticos .....	28
2.4.1 Muestras gaseosas.....	28
2.4.2 Muestras líquidas .....	28
2.4.3 Muestras sólidas.....	32
2.5 Herramientas informáticas.....	39
2.5.1 Aspen Plus .....	40
2.5.2 Matlab.....	42
2.5.3 CAPCOST y otras herramientas de estimación de costes de equipos.....	43
2.6 Metodologías usadas de modelado y simulación.....	44
2.6.1 Método estequiométrico.....	45
2.6.2 Método no estequiométrico.....	47
<b>3 ESTUDIO TERMODINÁMICO.....</b>	<b>51</b>
3.1 Métodos termodinámicos para simular el estado supercrítico .....	53
3.2 Simulación de variables y propiedades en estado supercrítico .....	57
3.3 Resultados de las simulaciones del proceso SCWR .....	66
3.4 Conclusiones.....	74
<b>4 ESTUDIO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>75</b>
4.1 Pruebas sin catalizador .....	77
4.1.1 Estudios previos.....	77
4.1.2 Diseño de experimentos.....	82
4.1.3 Definiciones .....	83

4.1.4	Resultados y discusión.....	85
4.1.4.1	Compuestos modelo reformados por separado.....	85
4.1.4.2	Reformado de mezclas de compuestos modelo .....	98
4.1.4.3	Mecanismo de reacción .....	116
4.1.4.4	Aproximación a la temperatura de equilibrio (DT) .....	128
4.1.4.5	Análisis de muestras sólidas .....	136
4.2	Pruebas con catalizador .....	142
4.2.1	Estudios previos.....	142
4.2.2	Diseño de experimentos.....	146
4.2.3	Definiciones.....	148
4.2.4	Resultados y discusión.....	149
4.2.4.1	Efecto de la temperatura.....	162
4.2.4.2	Efecto de la velocidad espacial.....	163
4.2.4.3	Efecto en la concentración de alimentación .....	164
4.2.4.4	Caracterización y actividad del catalizador .....	166
4.2.4.5	Análisis de muestras sólidas de catalizador usado en el proceso SCWR .....	175
4.3	Comparación entre ensayos catalíticos y no catalíticos .....	178
4.4	Conclusiones.....	182
5	APLICACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS: PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.....	183
5.1	Estudios previos.....	185
5.1.1	Reacciones químicas y catalizadores en el reactor Fischer-Tropsch.....	185
5.1.2	Reactores de síntesis Fischer-Tropsch .....	192
5.1.3	Plantas de conversión a combustibles líquidos a partir de Fischer-Tropsch.....	197
5.2	Objeto del proceso propuesto .....	200
5.3	Descripción detallada del proceso SCWR-LTFT .....	203
5.3.1	Reformado con agua supercrítica de la fracción acuosa del bio-oil.....	207
5.3.2	Tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis .....	208
5.3.3	Lazo de síntesis Fischer-Tropsch.....	212
5.3.4	Refinado y separación de productos Fischer-Tropsch .....	215
5.4	Consideraciones para la simulación del proceso SCWR + LTFT.....	219
5.4.1	Integración de la energía térmica en el proceso .....	219
5.4.2	Otras configuraciones posibles de las principales unidades de proceso.....	222
5.4.3	Composición y caudal másico de la fracción acuosa del bio-oil.....	223
5.4.4	Métodos termodinámicos y compuestos químicos.....	225
5.5	Variables de operación. Condiciones óptimas .....	227
5.6	Análisis termoquímico del proceso. Resultados y discusión .....	230
5.6.1	Efecto de la concentración de la fase acuosa del bio-oil.....	233
5.6.2	Efecto del caudal másico y composición de la fase acuosa del bio-oil .....	237

5.6.3	Efecto de la temperatura en el reactor LTFT .....	239
5.6.4	Efecto de la presión en el reactor LTFT.....	240
5.6.5	Efecto de la relación molar H <sub>2</sub> /CO a la entrada del reactor LTFT .....	243
5.6.6	Condiciones que maximizan la producción de combustibles y electricidad .....	245
5.6.7	Resultados usando configuraciones alternativas .....	246
5.7	Comparación de las eficiencias energéticas con otros estudios .....	248
5.8	Procedimiento de estimación de costes en el proceso SCWR-LTFT .....	251
5.9	Casos de estudio en el análisis tecno-económico .....	256
5.10	Evaluación tecno-económica del proceso: Resultados y discusión .....	258
5.10.1	Diseño y coste de las unidades de proceso .....	258
5.10.2	Análisis de flujo de caja.....	267
5.10.3	Efecto de la capacidad en la planta SCWR-LTFT .....	271
5.10.4	Análisis de sensibilidad en la evaluación tecno-económica.....	275
5.10.4.1	Costes de inversión total .....	275
5.10.4.2	Coste de compra de la fracción acuosa del bio-oil .....	276
5.11	Conclusiones.....	280
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	281
6.1	Conclusiones del estudio experimental.....	283
6.1.1	Pruebas sin catalizador.....	283
6.1.2	Pruebas con catalizador de Ni sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	284
6.2	Conclusiones del estudio de simulación .....	285
6.3	Recomendaciones .....	286
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	289
	ANEXO 1 MODELO TERMODINÁMICO ESTEQUIOMÉTRICO .....	307
	ANEXO 2 ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	315



# ÍNDICE DE TABLAS



Tabla 2.1. Especificaciones técnicas de los compuestos orgánicos adquiridos para el estudio .....	13
Tabla 2.2. Caracterización del catalizar de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> empleado en la pruebas del proceso SCWR ...	14
Tabla 2.3. Especificaciones técnicas y otras características de los equipos en la planta piloto de SCWR .	22
Tabla 3.1. Máximas desviaciones con 240 bar de presión en entalpía y entropía, para el agua y los compuestos orgánicos usando los cinco métodos termodinámicos estudiados .....	59
Tabla 3.2. Máximas desviaciones con 240 bar de presión en la densidad, viscosidad y calor específico para el agua y los compuestos orgánicos usando los cinco métodos termodinámicos estudiados.....	59
Tabla 3.3. Máximas desviaciones a 240 y 800 bar en entalpía y entropía para el agua y los compuestos orgánicos, usando los métodos termodinámicos PSRK y SR-Polar .....	62
Tabla 3.4. Máximas desviaciones a 240 y 800 bar en densidad, viscosidad y calor específico para el agua y los compuestos orgánicos, usando los métodos termodinámicos PSRK y SR-Polar.....	63
Tabla 3.5. Calor de vaporización, temperatura de ebullición y crítica y salto energético entre 1 y 240 bar para temperaturas superiores a la crítica.....	65
Tabla 3.6. Densidad real y con los métodos de simulación UNIFAC, PSRK y SR-POLAR a 20 °C y 1 bar .....	65
Tabla 4.1. Resumen de concentraciones usadas para mezclas de un solo compuesto (a) y de varios (b)...	82
Tabla 4.2. Resultados experimentales para el reformado SCW de ácido acético a 240 bar sin catalizador	86
Tabla 4.3. Resultados experimentales para el reformado SCW de hidroxiacetona a 240 bar sin catalizador .....	86
Tabla 4.4. Resultados experimentales para el reformado SCW de 1-butanol a 240 bar sin catalizador.....	87
Tabla 4.5. Resultados experimentales para el reformado SCW de glucosa a 240 bar sin catalizador .....	87
Tabla 4.6. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones (sin glucosa) de compuestos por separado y de mezclas entre componentes. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 800 °C y 240 bar .....	100
Tabla 4.7. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones de los cuatro compuestos orgánicos por separado y de mezclas entre componentes. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 800 °C y 240 bar .....	101
Tabla 4.8. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones (sin glucosa) de mezclas entre componentes. Condiciones de operación: 0,5-1,0 L/h, 700 °C y 240 bar .....	102
Tabla 4.9. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones de mezclas entre dos y cuatro compuestos orgánicos. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 700 °C y 240 bar .....	102
Tabla 4.10. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para mezclas en las que la concentración total es de 15,0, 17,5, 20,0 y 22,5 %p, y el ácido acético se encuentra siempre acompañado por hidroxiacetona y/o 1-butanol. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 800 °C y 240 bar.....	115
Tabla 4.11. Resultados en los análisis de muestras líquidas y rendimientos de hidrógeno (experimental y simulación), para ensayos de reformado SCW de mezclas a 240 bar y 1,0 L/h .....	118

Tabla 4.12. Rendimientos molares del reformado SCW sin catalizador de mezclas a 1,0 L/h, 700 °C y 240 bar.....	119
Tabla 4.13. Resultados experimentales y de simulación del proceso SCWR sin catalizador, considerando (DT ≠ 0) o no (DT = 0) aproximación a la temperatura de equilibrio para mezclas de un solo compuesto orgánico.....	129
Tabla 4.14. Resultados experimentales y de simulación del proceso SCWR sin catalizador, considerando (DT ≠ 0) o no (DT = 0) aproximación a la temperatura de equilibrio para mezclas de dos o más compuestos orgánicos.....	133
Tabla 4.15. Algunos resultados obtenidos en el reformado de glicerina con agua supercrítica para el catalizador de níquel (temperaturas de 550-800 °C y concentraciones de 20,0 y 30,0 %p) .....	145
Tabla 4.16. Resultados de ensayos sin/con catalizador (níquel y rutenio), para 800 °C y 5,0 %p de glicerina.....	146
Tabla 4.17. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de ácido acético, hidroxiacetona y 1-butanol por separado y mezclados entre sí, con carga de catalizador de 20 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar .....	150
Tabla 4.18. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de diferentes mezclas que contienen glucosa con carga de catalizador de 20 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar .....	151
Tabla 4.19. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de diferentes mezclas que contienen glucosa con carga de catalizador de 10 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar .....	151
Tabla 4.20. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de ácido acético, hidroxiacetona y 1-butanol por separado y mezclados entre sí, con carga de catalizador de 10 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar .....	152
Tabla 4.21. Valores de dispersión, área de superficie activa y tamaños de partícula obtenidos mediante quimisorción y ecuación Scherrer (XRD) .....	167
Tabla 4.22. Principales características del catalizador Ni virgen, y expuesto en condiciones SCW sin proceso de reformado (no se alimentó la mezcla de orgánicos disueltos en agua).....	168
Tabla 4.23. Producción molar específica de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico/s) y valores de TOF (s <sup>-1</sup> ) a partir del catalizador de níquel (virgen (*) y expuesto a SCW (**)), referidos para cargas de 10 g (resultados entre paréntesis) y 20 g, para el proceso SCWR de diferentes mezclas entre uno y cuatro compuestos orgánicos .....	172
Tabla 4.24. Parámetros de Arrhenius a partir del catalizador de níquel virgen (V) y expuesto a SCW (E), para el proceso SCWR de diferentes mezclas entre uno y varios compuestos orgánicos.....	174
Tabla 4.25. Resultados en ensayos experimentales sin y con catalizador de níquel, con cargas de 10 y 20 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 240 bar y 800 °C .....	179
Tabla 4.26. Resultados en ensayos experimentales sin catalizador (800 °C) y con catalizador (cargas de 10-20 g y temperaturas de 500-600 °C, según mezcla considerada).....	181
Tabla 5.1. Precios relativos de metales usados en la síntesis de Fischer-Tropsch [124] .....	187
Tabla 5.2. Compuestos obtenidos a partir del proceso FT (modalidades HTFT y LTFT) y de la destilación del petróleo [148] .....	193

Tabla 5.3. Diferentes tecnologías de reactores FT con sus condiciones de operación, características, principales productos y plantas donde se encuentran [150, 155, 156].....	196
Tabla 5.4. Diferentes plantas XTL (carbón, gas natural y biomasa) en el mundo con reactores FT [148, 157-162]. Producción en barriles por día (1 bbl USA/día equivale a 158,987 L/día). Nota: Datos encontrados en literatura abierta y pública .....	198
Tabla 5.5. Especificaciones de las principales unidades en las simulaciones del sistema SCWR-LTFT.	205
Tabla 5.6. Especificaciones de los intercambiadores de calor y otras unidades auxiliares del proceso en las simulaciones del sistema SCWR-LTFT .....	206
Tabla 5.7. Casos estudiados para distintas composiciones y concentraciones totales de fracciones acuosas del bio-oil .....	223
Tabla 5.8. Resultados de simulaciones para las corrientes de proceso principales del caso base (caso 3 en la Tabla 5.7): alimentación de 60 t/h; reformado SCW a 800 °C y 240 bar; reformado seco (dry reforming) de metano a 600 °C y 1 bar; síntesis de FT (baja temperatura) a 220 °C, 20 bar y relación molar H <sub>2</sub> /CO de 2,0; proceso de hydrocracking a 360 °C, 35 bar y 0,06 kg H <sub>2</sub> /kg wax.....	231
Tabla 5.9. Balance energético global para el reformado de fracción acuosa del bio-oil usando SCW y síntesis de FT, y potencias térmicas transferidas en los intercambiadores de calor. Todos los resultados están referidos al caso base (caso 3 en Tabla 5.7) .....	232
Tabla 5.10. Propiedades de biocombustibles obtenidas en las simulaciones (este estudio) y encontradas en normativas y referencias bibliográficas .....	232
Tabla 5.11. Resultados del análisis de sensibilidad (biocombustibles, producción neta de potencia eléctrica, eficiencias de carbono, caudal másico de CO <sub>2</sub> y agua de cogeneración) variando la fase acuosa del bio-oil en (1) concentración total, (2) caudal másico total, (3) composición (AC: ácido acético, HY: hidroxiacetona, BU: 1-butanol, LV: levoglucosan, GL: glucosa) .....	234
Tabla 5.12. Resultados de eficiencias energéticas y producción de biocombustibles para diferentes casos estudiados .....	249
Tabla 5.13. Características de diseño de las unidades del proceso SCWR-LTFT (algunas especificaciones de las simulaciones no aparecen en esta tabla y sí en Tablas 5.5-5.6) y capacidades para el caso base...	259
Tabla 5.14. Costes de módulo simple de las unidades de proceso a diferentes concentraciones alimentadas .....	260
Tabla 5.15. Costes estimados de inversión y operación (asumiendo 8000 h por año) para todos los casos de variación en la concentración total de fase acuosa del bio-oil .....	265
Tabla 5.16. Producción de biocombustibles y energía eléctrica neta para diferentes capacidades de la planta SCWR-LTFT (concentración total de 25,0 %p de fase acuosa del bio-oil).....	272
Tabla 5.17. Costes estimados de inversión y operación asumiendo 8000 h por año para todos los casos en los que se varía la capacidad de la planta (concentración total de 25,0 %p) .....	273
Tabla A1.1. Energías libres de Gibbs (kJ/mol) para cada compuesto producto en equilibrio a 240 bar y temperatura de operación del proceso SCWR. Datos obtenidos a partir de Aspen Plus V8.0.....	311



# **ÍNDICE DE FIGURAS**



Figura 2.1. Diagrama básico de la planta SCWR a escala piloto.....	16
Figura 2.2. Foto de la instalación de reformado con agua supercrítica .....	17
Figura 2.3. Ejemplo de un cromatograma para el análisis del gas producto, en un ensayo SCWR en el que la hidroxiacetona se reformó por separado (sin mezclarse con otros compuestos orgánicos) .....	28
Figura 2.4. Diagrama de flujo del proceso simulado en Aspen Plus para la obtención del equilibrio químico.....	47
Figura 3.1. Curvas de las variables de estado entalpía (a) y entropía (b), propiedad física (densidad, (c)) y de transporte (viscosidad, (d)), respectivamente, para el agua a 240 y 800 bar. Método termodinámico PSRK. En el caso de la entalpía se ha añadido la curva de vapor a 1 bar, a partir de su temperatura de ebullición (100 °C) .....	60
Figura 3.2. Curvas de las variables de estado entalpía (a) y entropía (b), propiedad física (densidad, (c)) y de transporte (viscosidad, (d)) respectivamente para el ácido acético a 240 y 800 bar. Método termodinámico PSRK. En el caso de la entalpía se ha añadido la curva de vapor a 1 bar, a partir de su temperatura de ebullición (117,90 °C). Las condiciones críticas son 319 °C y 57,86 bar. ....	61
Figura 3.3. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para dos concentraciones de ácido acético (AC): (a) 5,0 %p y (b) 15,0 %p, a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	66
Figura 3.4. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para la concentración de 5,0 %p de (a) hidroxiacetona (HY), (b) 1-butanol (BU), (c) glucosa (GL), a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	67
Figura 3.5. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para las mezclas binarias con concentración de 15,0 %p de ácido acético (AC) acompañado de 5,0 %p de (a) hidroxiacetona (HY), (b) 1-butanol (BU), (c) glucosa (GL), a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	70
Figura 3.6. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para las mezclas ternarias con concentración de 15,0 %p de ácido acético (AC) acompañado de 2,5/2,5 %p de (a) hidroxiacetona/1-butanol (HY-BU), (b) hidroxiacetona/glucosa (HY-GL), (c) 1-butanol/glucosa (BU-GL), a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	71
Figura 3.7. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para la mezcla cuaternaria con concentración de 15,0/2,5/2,5/2,5 %p de ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	73
Figura 3.8. Producción molar específica de H <sub>2</sub> (mol/mol de fase orgánica alimentada) a partir del proceso SCWR de compuestos por separado y de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias (en todas las mezclas	

aparece ácido acético con 15,0 %p). Condiciones de operación: 240 bar y 800 °C, método termodinámico PSRK.....	73
Figura 4.1. Efecto de la concentración de ácido acético en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	88
Figura 4.2. Efecto de la concentración de hidroxiacetona en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	89
Figura 4.3. Efecto de la concentración de 1-butanol en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	90
Figura 4.4. Efecto de la concentración de glucosa en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	91
Figura 4.5. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador en pruebas binarias con glucosa, a partir de la concentración de (a) ácido acético, para 2,5 y 5,0 %p de glucosa, (b) hidroxiacetona con la misma concentración que glucosa (2,5 y 5,0 %p), (c) ídem al caso anterior con 1-butanol, a 800 °C y 240 bar para los caudales de 1,0 y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	104
Figura 4.6. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador en pruebas ternarias con glucosa, a partir de la concentración de (a) ácido acético para 2,5/2,5 %p de 1-butanol/glucosa, (b) ácido acético para 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/glucosa, y (c) hidroxiacetona/1-butanol/glucosa (todos los compuestos con la misma concentración, que puede ser 2,5 y 5,0 %p) a 800 °C y 240 bar para los caudales de 1,0 y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	105
Figura 4.7. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de ácido acético para 2,5/2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, a 800 °C y 240 bar para los caudales de 1,0 y 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	106
Figura 4.8. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de ácido acético para dos concentraciones (2,5 y 5,0 %p) de (a) hidroxiacetona con 1,0 L/h, (b) 1-butanol con 1,0 L/h, (c) 1-butanol con 0,5 L/h, a 800 °C y 240 bar [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	110
Figura 4.9. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de 1-butanol para dos concentraciones de hidroxiacetona (2,5 y 5,0 %p) a 800 °C, 240 bar y (a) 1,0 L/h, (b) 0,5 L/h [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	111
Figura 4.10. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de ácido acético para 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol a 1,0 L/h y 0,5 L/h, con temperatura y presión de 800 °C y 240 bar, respectivamente [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	112
Figura 4.11. Esquema simplificado del mecanismo de reacción propuesto [57].....	120
Figura 4.12. Mecanismo de reacción [57] .....	122

Figura 4.13. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de las concentraciones de ácido acético (a) e hidroxiacetona (b) para diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	130
Figura 4.14. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de las concentraciones de 1-butanol (a) y glucosa (b) para diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	131
Figura 4.15. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador a partir de las concentraciones de ácido acético para mezclas ternarias compuestas por (a) 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol y (b) 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/glucosa, con diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	134
Figura 4.16. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador a partir de las concentraciones de (a) ácido acético en la mezcla cuaternaria (2,5 %p resto compuestos orgánicos) y (b) hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa (los tres con la misma concentración alimentada, 2,5 y 5,0 %p), con diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	135
Figura 4.17. Microestructura del residuo sólido carbonoso en las muestras de ácido acético (con una magnificación de 1000 (a) y de 2000 (b)), glucosa (con una magnificación de 1000 (c)) y de 1-butanol (mismo aumento que en la glucosa (d)). Micrografías obtenidas con el microscopio SEM.....	137
Figura 4.18. Microestructura del residuo sólido carbonoso con una magnificación de 2500, en las muestras de ácido acético (a) y 1-butanol (b). Micrografías obtenidas con el microscopio SEM.....	138
Figura 4.19. Microestructura de los nanotubos de carbono para la muestra sólida del reformado de ácido acético, con el microscopio TEM.....	138
Figura 4.20. Microestructura del residuo sólido de carbono en el reformado SCW de mezclas de: (a) ácido acético/1-butanol, (b) ácido acético/1-butanol/hidroxiacetona, (c) ácido acético/1-butanol/glucosa, (d) todos los compuestos (cuaternaria). Micrografías obtenidas con el microscopio SEM.....	139
Figura 4.21. Difractograma de la muestra correspondiente al reformado de (a) ácido acético y (b) 1-butanol.....	140
Figura 4.22. Difractograma de la muestra correspondiente al reformado de (a) ácido acético/1-butanol/glucosa y (b) ácido acético/1-butanol/hidroxiacetona/glucosa.....	141
Figura 4.23. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW de ácido acético con concentración de alimentación de (a) 5,0 %p y (b) 15,0 %p, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	154
Figura 4.24. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW de compuestos por separado con 5,0 %p de (a) hidroxiacetona, (b) 1-butanol, (c) glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	155
Figura 4.25. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW con mezcla 5,0 %p de ácido acético y 2,5 %p de (a) hidroxiacetona, (b) 1-butanol, (c) ambos compuestos (2,5 %p), para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	156

Figura 4.26. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCWR con mezclas binarias de 15,0/2,5 %p de ácido acético y (a) hidroxiacetona, (b) 1-butanol, (c) glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	157
Figura 4.27. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCWR con mezclas ternarias 15,0/2,5/2,5 %p de ácido acético con (a) hidroxiacetona/glucosa, (b) 1-butanol/glucosa, (c) hidroxiacetona/1-butanol, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja] .....	158
Figura 4.28. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCWR con mezcla ternaria 2,5/2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	159
Figura 4.29. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCWR con la mezcla cuaternaria 15,0/2,5/2,5/2,5 %p de ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H <sub>2</sub> : azul, CO <sub>2</sub> : rojo, CH <sub>4</sub> : verde, CO: naranja].....	159
Figura 4.30. Difractograma de catalizador virgen de níquel .....	167
Figura 4.31. Difractograma del catalizador de níquel en un ensayo de SCWR (800 °C) .....	169
Figura 4.32. XPS de alta resolución para la zona Ni 2p del catalizador en un ensayo de SCWR a 800 °C (rojo) y en estado virgen (azul) .....	170
Figura 4.33. Curvas de Arrhenius para el proceso SCWR a partir del catalizador de níquel en estado virgen, diferentes concentraciones en la alimentación y WHSV para (a) mezclas de un solo compuesto, (b) mezclas binarias, (c) mezclas ternarias y cuaternaria de compuestos orgánicos .....	173
Figura 4.34. Difractogramas de ensayos SCWR a 800 °C con catalizador de níquel para (a) mezcla cuaternaria (22,5 %p y 20 g de catalizador), y (b) ácido acético con 15,0 %p y 10 g .....	177
Figura 4.35. Microestructura de la muestra de catalizador de níquel (10 g) con residuo de carbono sólido en las muestras de (a) 15,0 %p ácido acético, (b) 15,0/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona, (c) 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol, (d) mezcla cuaternaria con 20 g. Ensayos realizados a 240 bar, 1,0 L/h y 600 °C. Micrografías obtenidas con el microscopio SEM y magnificación de 2500 .....	178
Figura 5.1. Mecanismo de formación hidrocarburos FT .....	186
Figura 5.2. Diagrama de bloques del proceso estudiado (SCWR-LTFT).....	200
Figura 5.3. Diagrama de flujo con la integración energética del proceso SCWR-LTFT.....	204
Figura 5.4. Sección de reformado con agua supercrítica (SCWR) de la fracción acuosa del bio-oil .....	207
Figura 5.5. Zona de tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis con sistemas PSA y reactor DR .....	209
Figura 5.6. Zona de síntesis Fischer-Tropsch y lazo de recirculación correspondiente.....	212
Figura 5.7. Evolución de la distribución en peso de productos LTFT frente al número de átomos de carbono para diferentes valores del parámetro $\alpha$ .....	214
Figura 5.8. Zona de tratamiento y separación de productos Fischer-Tropsch con columnas de destilación y reactor de hidrocracking .....	216
Figura 5.9. Producción de biocombustibles (kg/h) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70,	

respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)	241
Figura 5.10. Producción eléctrica neta (kWe) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)	241
Figura 5.11. Agua de cogeneración (t/h) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)	242
Figura 5.12. CO <sub>2</sub> secuestrado (kg/h) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)	242
Figura 5.13. Desglose del coste anual del proceso SCWR-LTFT a diferentes concentraciones de fase acuosa del bio-oil (15,0-35,0 %p) para 60 t/h	267
Figura 5.14. Diagramas de flujos de caja acumulativos descontado y no descontado a partir del tiempo de vida útil del proceso SCWR-LTFT, considerando 100 % de financiación a partir de recursos propios (caso base)	268
Figura 5.15. Diagramas de flujos de caja acumulativos no descontados a partir del tiempo de vida útil del proceso SCWR-LTFT, considerando 100 % de financiación a partir de recursos propios (caso base). Casos con concentraciones de 15,0, 25,0 y 35,0 %p de fase acuosa del bio-oil	271
Figura 5.16. Desglose del coste anual del proceso SCWR-LTFT para diferentes capacidades (concentración total de 25,0 %p de fase acuosa del bio-oil)	274
Figura 5.17. Precio de venta de los biocombustibles Fischer-Tropsch frente a la capacidad de la planta (25,0 %p de concentración total de fase acuosa del bio-oil) con 100 % de financiación a partir de recursos propios (accionistas, líneas continuas) y financiación a partir de una deuda con interés del 7 % (deuda, líneas a trazos)	274
Figura 5.18. Análisis de sensibilidad de los precios mínimos de venta de FT-diesel en función de (a) incertidumbre de los costes totales de inversión y (b) precio de la fase acuosa del bio-oil (expresado como un porcentaje del precio del bio-oil). Casos estudiados para concentraciones totales de 15,0; 25,0 y 35,0 %p	277



# **NOMENCLATURA**



## Símbolos en ecuaciones

$A$	Factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius ( $s^{-1}$ )
$a$	Valor promedio de los parámetros $a_i$ ( $kg\ m^5/s^2\ mol^2$ )
$a_{CH_4}$	Actividad para el compuesto $CH_4$
$a_{CO}$	Actividad para el compuesto $CO$
$a_{CO_2}$	Actividad para el compuesto $CO_2$
$a_{H_2}$	Actividad para el compuesto $H_2$
$a_{H_2O}$	Actividad para el compuesto $H_2O$
$a_i$	Parámetro propio de los compuestos de la mezcla, dependientes de las propiedades críticas, temperatura y factor acéntrico ( $kg\ m^5/s^2\ mol^2$ )
$b$	Valor promedio de los parámetros $b_i$ ( $m^3/mol$ )
$b_i$	Parámetro relativo al volumen de las moléculas ( $m^3/mol$ ) que depende de las propiedades críticas
$C_{BM}$	Coste del módulo simple (€)
$C_{BM}^0$	Coste del módulo simple en condiciones base (€)
$CEPCI_i$	Índice de actualización del coste del equipo $i$ -ésimo
$C_p$	Calor específico ( $J/mol\ K$ )
$C_{TM}$	Coste del módulo total (€)
$d$	Distancia interatómica con el ángulo de incidencia (nm)
% disp.	Porcentaje de dispersión del metal activo (níquel) (%)
$DT$	Aproximación a la temperatura de equilibrio ( $^{\circ}C$ )
$E_a$	Energía de activación aparente ( $kJ/mol$ )
$E_B$	Energía de enlace del electrón en el átomo (J)
$F_{BM}$	Factor de multiplicación usado para calcular los costes $C_{BM}$
$f_i$	Fugacidad del componente $i$ (bar)
$f_i^o$	Fugacidad del componente $i$ en el estado de referencia (bar)
$g$	Factor de escalado económico que puede variar entre 0,2 y 1,0, asumiéndose un valor de 0,6 si se desconoce el valor de este factor para un equipo en concreto
$G$	Energía libre de Gibbs ( $J/mol$ )
$GE$	Energía de Gibbs en exceso ( $J/mol$ )
$g_{CH_4}$	Energía de Gibbs para el $CH_4$ ( $J/mol$ )
$g_{CO}$	Energía de Gibbs para el $CO$ ( $J/mol$ )
$g_{CO_2}$	Energía de Gibbs para el $CO_2$ ( $J/mol$ )
$g_{H_2}$	Energía de Gibbs para el $H_2$ ( $J/mol$ )
$g_{H_2O}$	Energía de Gibbs para el $H_2O$ ( $J/mol$ )
$H$	Entalpía ( $kJ/mol$ )
$h\nu$	Energía de la fuente de rayos X (J)
$H_v$	Calor de vaporización ( $kJ/mol$ )
$k$	Constante cinética ( $mol \cdot s^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot bar^{-2}$ ) para el modelo cinético de Yates y Satterfield (1991) en

	el consumo de CO del reactor de síntesis Fischer-Tropsch
$K$	Factor de forma del cristalito del metal níquel (adimensional, con un valor típico de 0,9)
$KE$	Energía cinética del electrón detectado (J)
$K_i$	Constante de adsorción ( $\text{bar}^{-1}$ ) para el compuesto $i$ adsorbido en la superficie del catalizador del reactor LTFT para el modelo cinético de Yates y Satterfield (1991)
$K_{(RA1.3)}$	Constante de equilibrio para la reacción RA1.3 (reacción de <i>water-gas shift</i> , Anexo 1)
$K_{(RA1.4)}$	Constante de equilibrio para la reacción RA1.4 (reacción de reformado de $\text{CH}_4$ , Anexo 1)
$K_{(RA1.5)}$	Constante de equilibrio para la reacción RA1.5 (reacción de metanación de $\text{CO}_2$ , Anexo 1)
$K_{(RA1.6)}$	Constante de equilibrio para la reacción RA1.6 (reacción de reformado seco, <i>dry reforming</i> , Anexo 1)
$LHV_{alim-j}$	Poder calorífico inferior de los compuestos orgánicos en la corriente de alimentación al proceso SCWR-LTFT (kJ/mol)
$LHV_{Biocomb-i}$	Poder calorífico inferior de los hidrocarburos líquidos FT después de la etapa de separación en las columnas de destilación del proceso SCWR-LTFT (kJ/mol)
$\dot{m}_{alim-j}$	Caudal másico de compuestos orgánicos en la corriente de alimentación al proceso SCWR-LTFT (kg/h)
$\dot{m}_{Biocomb-i}$	Caudal másico (kg/h) de hidrocarburos líquidos FT (diesel, queroseno y gasolina) después de la etapa de separación en las columnas de destilación del proceso SCWR-LTFT
$m_{cat}$	Masa o carga de catalizador (g)
$\dot{m}_{CnHmOk,alimentado}$	Caudal másico de compuesto/s orgánico/s alimentado/s (g/h)
% metal	Porcentaje de metal en el catalizador (%)
$n$	Orden de difracción
$N_{CnHmOk,alimentado}$	Moles de compuesto orgánico alimentado al proceso SCWR
$N_{CnHmOk,liquido}$	Moles de compuesto orgánico alimentado al proceso SCWR y que no se convirtió, apareciendo en una muestra líquida (corriente líquida del separador)
$N_{C,alimentado}$	Moles de carbono alimentados al proceso SCWR y que está contenido en los compuestos orgánicos de la fracción acuosa del bio-oil. También denominado $N_{C,Org}$
$N_{C,liquido}$	Moles de carbono en los compuestos orgánicos disueltos en una muestra líquida recogida (corriente líquida del separador)
$N_{C,salida}$	Moles de carbono de salida del proceso SCWR, que corresponde a la suma de moles de carbono en fase gas ( $N_{CO_2} + N_{CH_4} + N_{CO}$ ), líquido ( $N_{C,liquido}$ ) y sólido ( $N_{C,sólido}$ )
$N_{C,sólido}$	Moles de carbono en la muestra sólida recogida en el mantenimiento de la planta SCWR
$N_{CH_4}$	Moles de metano producidos en el proceso SCWR
$N_{CO}$	Moles de monóxido de carbono producidos en el proceso SCWR
$N_{CO_2}$	Moles de dióxido de carbono producidos en el proceso SCWR
$\dot{N}_{H_2}$	Caudal molar de hidrógeno producido (mol/h)
$N_{H_2}$	Moles de hidrógeno producidos en el proceso SCWR
$N_{H_2O}$	Moles de agua producidos en el proceso SCWR
$N_{H_2O, alimentado}$	Moles de agua alimentado al proceso SCWR

$N_{H,Org}$	Moles de hidrógeno alimentado al proceso SCWR y que está contenido en los compuestos orgánicos de la fracción acuosa del bio-oil
$N_i$	Moles del gas $i$ producido, siendo $i$ el gas $CH_4$ , $H_2$ , $CO_2$ o $CO$
$N_{i,alimentado}$	Moles del compuesto orgánico $i$ alimentado al proceso SCWR
$N_{O,Org}$	Moles de oxígeno alimentados al proceso SCWR y que está contenido en los compuestos orgánicos de la fracción acuosa del bio-oil
$N_{SMR}$	Número de moles metálicos (níquel) sobre la superficie del catalizador
$N_{Total}$	Moles totales de gases producidos en el proceso SCWR ( $N_{H_2} + N_{CO_2} + N_{CH_4} + N_{CO} + N_{H_2O}$ )
$O/P$	Ratio molar olefina-parafina
$P$	Presión (bar)
$P_c$	Presión crítica (bar)
$P_{CO}$	Presión parcial de CO en el reactor LTFT (bar)
$P_{H_2}$	Presión parcial de $H_2$ en el reactor LTFT (bar)
$PA_{Ni}$	Peso atómico del níquel (g/mol)
$PM_{org}$	Peso molecular compuesto orgánico (g/mol)
$R$	Constante de los gases ideales (8,314 J/mol K)
$-R_{CO}$	Velocidad de consumo del CO en el reactor LTFT ( $mol\ CO \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$S$	Entropía (kJ/kmol K)
$T$	Temperatura (K)
$T_c$	Temperatura crítica ( $^{\circ}C$ )
$T_e$	Temperatura de ebullición ( $^{\circ}C$ )
$T_f$	Temperatura de fusión ( $^{\circ}C$ )
$TOF$	Parámetro que mide la actividad catalítica en el SCWR de los compuestos orgánicos alimentados al proceso (en inglés, <i>turnover frequency</i> ) ( $s^{-1}$ )
$v$	Volumen molar ( $m^3/mol$ )
$w$	Factor acéntrico
$w_{Cn}$	Fracción en peso de hidrocarburos producidos en la síntesis de FT
$WHSV$	Velocidad espacial ( $g_{orgánico} \cdot g_{catalizador}^{-1} \cdot h^{-1}$ )
$\dot{W}_{neto}$	Potencia eléctrica neta obtenida en el proceso SCWR-LTFT (kWe)
$X_{CnHmOk}$	Conversión del compuesto orgánico alimentado al proceso SCWR
$y_{CO}$	Fracción molar de CO en la corriente de alimentación al reactor LTFT
$y_{H_2}$	Fracción molar de $H_2$ en la corriente de alimentación al reactor LTFT
$y_i$	Fracción molar en el equilibrio del compuesto $i$ producido en el proceso SCWR
$Z$	Relación entre la capacidad del equipo y la del usado como referencia de valor conocido, usado en la Ec. (5.12)
$\alpha$	Parámetro de probabilidad de crecimiento de la cadena de hidrocarburos en la síntesis FT
$\alpha_{Cn}$	Fracción molar de hidrocarburos producidos en la síntesis FT
$\beta$	Ancho medido a la altura media del pico de difracción en radianes (combinación entre los ensanchamientos originados por el tamaño de cristal en una muestra y por el instrumento de

	XRD)
$\Delta E$	Energía de activación para el paso de desorción de olefina por cada grupo $-\text{CH}_2-$ , causado por las fuerzas de Van der Waals (kJ/(mol·átomo de carbono))
$\Delta G_3$	Energía de Gibbs (J/mol) en equilibrio para la reacción RA1.3 (reacción de <i>water-gas shift</i> , Anexo 1)
$\Delta G_4$	Energía de Gibbs (J/mol) en equilibrio para la reacción RA1.4 (reacción de reformado de $\text{CH}_4$ , Anexo 1)
$\Delta G_5$	Energía de Gibbs (J/mol) en equilibrio para la reacción RA1.5 (reacción de metanación de $\text{CO}_2$ , Anexo 1)
$\Delta G_6$	Energía de Gibbs (J/mol) en equilibrio para la reacción RA1.6 (reacción de reformado seco, <i>dry reforming</i> , Anexo 1)
$\delta_i$	Coefficiente de fugacidad del componente $i$
$\lambda$	Longitud de onda de los rayos X (nm)
$\theta$	Ángulo de difracción entre el haz difractado y transmitido
$\eta_{\text{H}_2}$	Producción molar específica o rendimiento molar de hidrógeno (mol $\text{H}_2$ /mol orgánico alimentado). Este mismo rendimiento puede usarse para los gases $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ y $\text{CO}$
$\eta_{\text{C}}$	Conversión de carbono (%)
$\eta^{\text{C-G}}$	Eficiencia en la conversión de carbono a gas (%)
$\eta^{\text{C-L}}$	Eficiencia en la conversión de carbono a líquido (%)
$\eta^{\text{C-S}}$	Eficiencia en la conversión de carbono a sólido (%)
$\eta_{\text{H}_2,i}$	Producción molar específica o rendimiento molar de $\text{H}_2$ (mol/mol) obtenido a partir del reformado con SCW de un componente orgánico puro $i$ en la alimentación. Este mismo rendimiento molar puede usarse para los gases $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ y $\text{CO}$
$\eta_{\text{H}_2,\text{mezcla}}$	Producción molar específica o rendimiento molar de $\text{H}_2$ (mol/mol) en el reformado con SCW de una mezcla de compuestos orgánicos (entre dos y cuatro) en la alimentación. Este mismo rendimiento molar puede usarse para los gases $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ y $\text{CO}$
$\eta_{\text{En-Glob}}$	Eficiencia energética global del proceso de síntesis FT (%)
$\eta_{\text{En-Term}}$	Eficiencia de energía térmica del proceso de síntesis FT (%)
$\tau$	Tamaño de cristalito para el níquel (nm)

## Acrónimos

ASF	Ley de distribución de Anderson-Schulz-Flory
BET	Superficie específica a partir del método de Brunauer, Emmett y Teller
BTL	Proceso de conversión de biomasa a biocombustibles líquidos ( <i>biomass-to-liquids conversion</i> )
Cat.	Catalizador
CEPCI	Índice de Coste de Plantas de Ingeniería Química (siglas en inglés)
CFB	Reactor de lecho fluido circulante
Co-LTFT	Catalizador de cobalto usado en el reactor LTFT

CS	Material de acero al carbono
CTL	Proceso de conversión de carbón a combustibles líquidos ( <i>carbon-to-liquids conversion</i> )
DSTWU	Método de diseño de Winn-Underwood-Gilliland para las columnas de destilación del proceso SCWR-LTFT
EDS	Análisis EDS ( <i>Energy Dispersive Spectrometer</i> )
EoS	Ecuaciones de estado ( <i>Equations of State</i> )
Fe-LTFT	Catalizador de hierro usado en el reactor LTFT
BFB	Reactor de lecho fluido burbujeante
FT	Proceso de síntesis Fischer-Tropsch
GC	Cromatografía gaseosa
GC-MS	Acoplamiento de cromatografía gaseosa a la espectrometría de masas
GNL	Gas natural licuado
GTL	Proceso de conversión de gas natural a combustibles líquidos ( <i>gas-to-liquids conversion</i> )
HPLC	Bomba de cromatografía líquida de alta presión ( <i>high-performance liquid chromatography</i> )
HTFT	Proceso de síntesis FT a alta temperatura ( <i>high temperature Fischer-Tropsch process</i> )
HWGS	Reactor de alta temperatura de <i>water-gas shift</i>
HYDR	Reactor de hydrocracking usado en el proceso SCWR-LTFT
IPA	Alcohol isopropílico
LACM	Modelos de coeficientes de actividad
LTFT	Proceso de síntesis FT a baja temperatura ( <i>low temperature Fischer-Tropsch process</i> )
LTL	Conversión de la fracción acuosa del bio-oil a biocombustibles líquidos ( <i>bio-oil aqueous phase-to-liquids</i> )
PR	EoS Peng-Robinson
PR-BM	Método termodinámico que combina la EoS PR y la regla de mezcla de Boston and Mathias
PR-MHV2	Método termodinámico que combina la ecuación de estado PR y la segunda regla de mezcla de Huron-Vidal modificada por Michelsen
PSA	Sistema de adsorción por alternancia de presiones ( <i>pressure swing adsorption</i> )
PSRK	EoS predictive Soave-Redlich-Kwong
REquil	Reactor de equilibrio usado en el programa Aspen Plus V8.0 para simular los reactores de HWGS y de DRYREF
R-Gibbs	Reactor de equilibrio que minimiza la energía libre de Gibbs. Usado en el programa Aspen Plus V8.0 para simular el reformado con agua supercrítica
RStoic	Reactor estequiométrico usado en el programa Aspen Plus V8.0 para simular el proceso de síntesis FT y el de hydrocracking
SCW	Agua supercrítica ( <i>supercritical water</i> )
SCWR	Proceso de reformado con agua supercrítica ( <i>supercritical water reforming</i> )
SEM	Microscopio electrónico de barrido ( <i>Scanning Electronic Microscopy</i> )
SRK	EoS Soave-Redlich-Kwong
SRK-BM	Método termodinámico que combina la ecuación de estado SRK y la regla de mezcla de

	Boston and Mathias
SR-Polar	Método termodinámico basado en la ecuación de estado SRK y propuesta por Schwarzenuber-Renon
STEAM-NBS	Método termodinámico usado en el proceso SCWR-LTFT en equipos con corrientes de vapor saturado
TEM	Microscopio electrónico de transmisión ( <i>Transmission Electronic Microscopy</i> )
TOC	Carbono orgánico total ( <i>Total Organic Carbon</i> )
UNIFAC	Método termodinámico de coeficientes de actividad
UNIQUAC	Método termodinámico de coeficientes de actividad usado en las columnas de destilación del proceso SCWR-LTFT
WGS	Reacción de <i>water-gas shift</i>
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
XTL	Proceso de conversión de una alimentación de tipo X (biomasa, carbón o gas natural) a combustibles líquidos

### Símbolos en reacciones

$A_i$	Compuesto $A_i$ alimentado al proceso SCWR, que reacciona para dar lugar a compuestos intermedios $A_{ij}$
$A_{ij}$	Compuesto intermedio $A_{ij}$ obtenido en reacciones que pueden darse en el proceso SCWR
$B_i$	Compuesto $B_i$ alimentado al proceso SCWR, que reacciona para dar lugar a compuestos intermedios $B_{ij}$
$B_{ij}$	Compuesto intermedio $B_{ij}$ obtenido en reacciones que pueden darse en el proceso SCWR
$-\text{CH}_2-$	Grupo metileno
$C_n$	Hidrocarburo producido en el proceso de síntesis FT con $n$ átomos de carbono

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



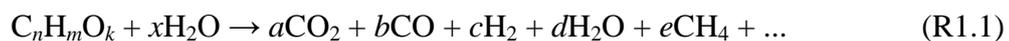
## 1.1 Problemática asociada a compuestos orgánicos residuales

La baja densidad energética de la biomasa, como fuente de energía renovable, ha motivado la búsqueda de procesos de conversión de esta materia a productos líquidos, con una densidad energética mucho mayor para conseguir un transporte, un almacenamiento y una gestión más eficiente en la economía de la cadena de suministro. El bio-oil es un producto líquido de interés que se obtiene mediante pirólisis de la biomasa sólida procedente de residuos agrícolas, forestales e industriales. Entre los procesos de pirólisis, la pirólisis rápida (*fast pyrolysis*) consiste en una degradación térmica a 500-600 °C que ocurre en ausencia de oxígeno empleando un tiempo de residencia muy corto (0,5-2,0 s) para obtener bio-oil como producto principal [1]. La biomasa sólida, previo tratamiento de secado (humedad final del 5-10 %p) y molienda (1-3 mm), se introduce en un reactor de lecho fluido circulante o burbujeante. El gas y los vapores que se obtienen se separan de las partículas sólidas mediante un ciclón, y se llevan a un condensador para obtener el bio-oil [1]. Algunas plantas de pirólisis que producen este tipo de combustible líquido son Pyrovac y DynaMotive (Canadá), Red Arrow (Estados Unidos) y Fortum (Finlandia) [1-4], además de algunos centros de investigación como la PNNL (*Pacific Northwest National Laboratory*), NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) y la Universidad del Estado de Iowa en Estados Unidos [5,6].

El bio-oil puede usarse como combustible alimentándose en turbinas de combustión y motores diesel, aunque también puede usarse el bio-oil para producir biocombustibles, hidrógeno o gas natural sintético mediante procesos de reformado y craqueo catalítico [3,7].

Sin embargo, el bio-oil contiene una cantidad variable de agua, que suele encontrarse en el rango de 15 a 50 % en peso, dependiendo del material alimentado al proceso de *fast pyrolysis* [8]. Esta cantidad de agua es un inconveniente para la valorización del bio-oil, incluso alimentándolo directamente en turbinas y motores diesel, debido al bajo poder calorífico. Añadiendo un contenido de agua superior al que presenta el bio-oil inicialmente, éste se separa en dos fases, orgánica y acuosa [9]. La primera de ellas, denominada *oil-phase*, contiene compuestos orgánicos de valor que pueden usarse para generar combustibles, compuestos químicos y aditivos. La fracción acuosa (*aqueous phase*) presenta compuestos carbohidratados (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes y fenoles) con una concentración total de 15-35 %p, siendo el resto agua [10-17].

Debido a la gran cantidad de agua, esta fase acuosa llega a ser un residuo de difícil valorización, si bien en los últimos años se han buscado diferentes alternativas para conseguirlo. La extracción de algunos compuestos orgánicos de interés es poco viable debido a la baja concentración de los compuestos orgánicos, que elevaría mucho el coste de separación de estos compuestos del agua, requiriéndose un importante consumo energético para la evaporación del agua. Como ruta alternativa de valorización energética, se ha explorado el reformado con vapor [14, 18, 19] y en fase acuosa [20, 21], que implican una serie de reacciones endotérmicas (R1.1)



También se ha investigado el reformado autotérmico, que combina el reformado con vapor (R1.1) y la oxidación parcial de la fase acuosa [22], pero la elevada cantidad de agua también supone un obstáculo energético.

## **1.2 Valorización de los compuestos orgánicos residuales (SCWR y FT)**

La mayoría de los estudios de reformado con vapor, en fase acuosa o autotérmico se han centrado en el comportamiento de algunos compuestos modelo usando diferentes catalizadores, tratando de maximizar la producción de gases y, en especial, de hidrógeno. Además, estos procesos necesitan generalmente del uso de un catalizador, y se han estudiado empleando una concentración total de la alimentación menor a 10,0 %p y temperaturas de 700 °C o más elevadas. El inconveniente de estas condiciones de operación, son los altos requerimientos energéticos para que se produzcan con eficacia las reacciones de reformado, siendo difícil llegar a un proceso energéticamente autosuficiente.

Un proceso alternativo de valorización energética que puede ser muy eficiente y eficaz de residuos orgánicos disueltos en una gran cantidad de agua es el reformado con agua supercrítica (SCWR). Estas condiciones se alcanzan cuando la temperatura y presión superan los valores del punto crítico del agua (374°C y 221 bar), teniendo lugar una serie de cambios en las características físico-químicas del agua (producto iónico, constante dieléctrica, densidad, viscosidad, etc.) respecto a las que se tienen en cualquiera de sus otros estados [23]. Esta tecnología ha atraído la atención de un número creciente de investigadores en los últimos diez años [24-26].

En el proceso SCWR, el agua supercrítica tiene actividad catalítica en la reacción de reformado. Además, presenta una baja viscosidad y alta densidad (comparable al agua en estado vapor y líquido, respectivamente), permitiendo esto último que la instalación sea más compacta (reactor, condensador, intercambiador de calor y separador) [27]. Otras ventajas que se tienen al operar con agua supercrítica son una muy baja tensión superficial y un valor del calor de vaporización del agua nulo

(disminuye desde 2,26 MJ/kg en condiciones de 1 bar y 100 °C a cero al superarse el punto crítico) [23, 28-30].

Con todas estas características, el reformado con agua supercrítica (SCWR) puede ser una ruta de valorización energética atractiva para la fracción acuosa del bio-oil, y es respetuosa con el medioambiente. Además, esta tecnología permitiría el uso del gas de síntesis generado en la producción de hidrógeno, electricidad, gas natural sintético o biocombustibles mediante síntesis Fischer-Tropsch (FT). En este último proceso se generan hidrocarburos de diferentes longitudes de cadena, formando diferentes cortes de productos: gases ligeros, gasolina, queroseno, diesel y wax (parafinas de alto peso molecular).

Estos biocombustibles generan menores emisiones que en el caso de los combustibles convencionales, al encontrarse libres de azufre y nitrógeno [31] y son compatibles con los vehículos existentes [32-34]. En la actualidad, el uso de biocombustibles líquidos en medios de transporte como los automóviles y aviones es necesario por su alta densidad energética, y los altos costes de inversión que implicaría cambiar la tecnología e infraestructura de fabricación que hoy en día se usa en los motores. La Directiva Europea 2015/1513 establece que la energía procedente de fuentes renovables en todos los tipos de transporte en 2020 sea como mínimo equivalente al 10% del consumo final de energía en el transporte en cada Estado miembro. Además, esta Directiva marca como objetivo que, para el año 2020, el porcentaje de biocombustibles de primera generación sea menor a un 7 % del consumo final de energía en transporte en los Estados miembros, fomentando el uso de biocombustibles de segunda y tercera generación, procedente de algas, biomasa lignocelulósica y otras clases de residuos [35].

### **1.3 Antecedentes y objetivos de la Tesis Doctoral**

El estudio sobre el proceso SCWR para la valorización energética de la fracción acuosa del bio-oil continúa los trabajos realizados por Gutiérrez Ortiz y colaboradores sobre la valorización de glicerina [36-42]. La motivación de aquel estudio fue la creciente cantidad de glicerina generada como subproducto durante la producción de biodiesel mediante transesterificación de aceites vegetales, cuya valorización requería ser investigada. Estos estudios previos dieron lugar a las tesis doctorales de Ana M<sup>a</sup> Serrera Cobos, defendida en 2014, y dirigida por los profesores F.J. Gutiérrez Ortiz y P. Ollero de Castro [43]; y de Sebastián Martínez Galera, defendida en 2015, y dirigida por el profesor F.J. Gutiérrez Ortiz [44]. El autor de esta Tesis Doctoral ha continuado el estudio sobre el reformado supercrítico desde 2014, y en 2016 presentó su Trabajo Fin de Máster [45], estableciendo la base del estudio recogido en esta Tesis Doctoral. Dicho trabajo consistió en un estudio termodinámico y experimental del reformado con agua supercrítica de compuestos modelo presentes en la fracción acuosa del bio-oil, y también fue supervisado por su Director de Tesis.

Los dos grandes objetivos de esta Tesis Doctoral son:

1. Estudiar experimentalmente la conversión termoquímica del proceso de reformado con agua supercrítica de compuestos orgánicos residuales representativos de la fracción acuosa del bio-oil, tanto por separado como en mezclas, con y sin catalizador. Con el fin de establecer un marco de referencia y comparación de los resultados experimentales, se realizará un estudio termodinámico para determinar los límites de conversión (equilibrio) y el efecto de las principales variables de operación (presión, temperatura y relación agua/carbono) sobre el proceso. Durante los ensayos, se obtendrán datos de

conversión de los compuestos orgánicos alimentados al proceso, eficiencias de carbono a gas, líquido y sólido, así como el rendimiento de producción de los gases generados en función de las variables de operación consideradas. Con el conjunto de resultados experimentales y su discusión se espera ampliar la visión y el conocimiento existente del reformado supercrítico de compuestos orgánicos residuales, como los que están presentes en la fracción acuosa del bio-oil.

2. Estudiar una aplicación del gas de síntesis obtenido en el proceso SCWR, mediante simulación rigurosa. La aplicación consiste en la producción de biocombustibles líquidos (además de electricidad) mediante el proceso de síntesis Fischer-Tropsch (FT). El diseño del proceso se hará con integración material y energética, imponiendo que sea energéticamente autosuficiente. De este modo, el proceso global se evaluará desde un punto de vista energético y material, a través de las eficiencias globales y de producción de biocombustibles, y tecno-económico mediante la estimación de costes de inversión y producción, y la obtención del precio mínimo de venta de los biocombustibles.

#### **1.4 Estructura de la Tesis Doctoral**

La Tesis Doctoral consta de siete capítulos. En el capítulo 1 se hace una introducción que establece el marco del estudio realizado, y se proporcionan los antecedentes, objetivos y la estructura de la Tesis Doctoral.

En el capítulo 2 se describen los materiales y métodos empleados, tanto en el estudio experimental como en los estudios de simulación y evaluación tecno-económica. En referencia al estudio experimental, se explican tanto el funcionamiento

de la instalación experimental donde se han realizado los ensayos como los procedimientos experimentales y métodos analíticos empleados para analizar las muestras gaseosas, líquidas y sólidas. También, se comentan las herramientas informáticas especiales empleadas.

En el capítulo 3 se recoge el estudio termodinámico de la conversión termoquímica del reformado de los compuestos ensayados en la instalación experimental de SCWR, evaluándose diferentes métodos termodinámicos mediante simulaciones de variables de estado termodinámicas y propiedades físicas de aquellos compuestos.

El capítulo 4 se dedica al estudio experimental del proceso SCWR de los compuestos orgánicos representativos de la fracción acuosa del bio-oil (ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa), detallándose y discutiéndose los resultados alcanzados. Se aborda el estudio usando compuestos por separado y en mezclas, con y sin el uso de un catalizador.

En el capítulo 5 se desarrolla la aplicación combinada de reformado supercrítico (SCWR) de la fase acuosa del bio-oil y la síntesis de Fischer-Tropsch (FT). La primera tecnología permite generar el gas de síntesis que, después, será alimentado a la segunda tecnología para la producción de biocombustibles. Este estudio se realiza a nivel de simulación, e incluye una evaluación tecno-económica que permite estimar los precios mínimos de venta de los biocombustibles.

En el capítulo 6 se establecen las principales conclusiones de la investigación, así como una serie de recomendaciones futuras para continuar avanzando en el desarrollo de la tecnología de reformado con agua supercrítica.

En el capítulo 7 se encuentran todas las referencias bibliográficas que componen cada uno de los capítulos.

Por último, en el Anexo 1 se ha incorporado el desarrollo del modelo termodinámico estequiométrico, mientras que en el Anexo 2 se hallan las primeras páginas de los artículos publicados.

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIALES, INSTALACIÓN Y MÉTODOS**



En este capítulo, se describe la instalación experimental utilizada para la realización de los experimentos de reformado con agua supercrítica (SCWR) de los compuestos modelo de la fracción acuosa del bio-oil, sin y con el uso de un catalizador. También, se describen las técnicas usadas para analizar las muestras gaseosas, líquidas y sólidas. Asimismo, se incluye una descripción de las diferentes herramientas informáticas utilizadas (Matlab, Aspen Plus y CAPCOST).

## 2.1 Materiales

Los compuestos orgánicos representativos de las diferentes fracciones acuosas tratadas en la instalación experimental, son el ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa. Las principales especificaciones técnicas de estos productos puros se muestran en la **Tabla 2.1**.

**Tabla 2.1. Especificaciones técnicas de los compuestos orgánicos adquiridos para el estudio**

Nombre del compuesto orgánico	Ácido acético	Hidroxiacetona	1-Butanol	Glucosa
Estado	Líquido	Líquido	Líquido	Sólido
Miscible con agua	Sí	Sí	Sí	No
Higroscópico	Sí	Sí	Sí	Sí
Color	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Blanco
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1050-1052	1080	810	1540
Punto de congelación (°C)	16	-17	-89	153-156
Punto de ebullición (°C)	117-119	145-146	117-118	-
pH (20 °C)	2,5	3,4	7	-
Temperatura de ignición (°C)	485	280	340	-
Temperatura de inflamación (°C)	40	56	35	-
Presión de vapor (20 °C, hPa)	15,4	7,5	5,6	-
Viscosidad (25 °C, mPa·s)	1,14	1,08	2,95	-
Pureza mínima (%)	99,7	95	99,4	99,5
Peso Molecular (g/mol)	60	74	74	180
Fórmula	CH <sub>3</sub> -COOH	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Número de registro CAS	64-19-7	116-09-6	71-36-3	50-99-7
Empresa suministradora	Panreac	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Sigma Aldrich

Estos compuestos se disolvieron en agua (77,5-97,5 %p máximo de agua en la mezcla), simulándose de esta forma la corriente residual de fracción acuosa del bio-oil.

Se usó agua desionizada, con el objetivo de eliminar impurezas que pudiesen provocar problemas de corrosión. El agua desionizada se obtiene en la planta mediante un sistema de purificación que incluye un manómetro, un manorreductor, un filtro de carbón activo, una resina de intercambio iónico y un filtro de partículas de 5  $\mu\text{m}$ . En primer lugar, se ajusta la presión máxima de operación del sistema de purificación ( $4 \text{ kg/cm}^2$ ) mediante el manorreductor y, después, se eliminan contaminantes contenidos en el agua mediante un filtro de carbón activo. A continuación, los iones presentes en el agua (calcio, sodio, cloruros, etc.) se eliminan mediante las resinas de intercambio iónico alojadas en columnas de desionización, disminuyendo la conductividad del agua hasta un valor menor a  $0,5 \mu\text{S/cm}$ . Finalmente, el agua se dirige al filtro de partículas donde se elimina cualquier partícula proveniente de la resina.

El catalizador empleado en las pruebas experimentales es de níquel con soporte de alúmina y sílice ( $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , número de registro CAS 7440-02-0), adquirido en Sigma Aldrich y se suministró en forma de polvo. En la **Tabla 2.2**, se muestran los valores de caracterización para este catalizador.

**Tabla 2.2. Caracterización del catalizar de  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  empleado en la pruebas del proceso SCWR**

Característica	Superficie específica BET ( $\text{m}^2/\text{g cat.}$ )	Estructura cristalina (% amorfo)	Volumen de poro ( $\text{mL/g cat.}$ )	Diámetro de poro (nm)	Forma
Valor	166,2	50	0,27	6,02	Polvo

Otros materiales necesarios para el correcto funcionamiento de la instalación, usados en días de operación y mantenimiento, fueron:

- 1) Botellas de gases usados para el análisis de muestras gaseosas en el cromatógrafo de gases: botellas de aire sintético de laboratorio, helio, hidrógeno y mezcla de gas de síntesis para el calibrado de dicho equipo, cada una de ellas con un manorreductor.

- 2) Productos para la limpieza de conductos, válvulas y otras piezas asociadas a la instalación: alcohol isopropílico (IPA).
- 3) Materiales de aislamiento y sellado: teflón, antigripante, lana de vidrio, etc.
- 4) Instrumentos de trabajo para conexiones y tuberías, por ejemplo, cortatubos de cuchillas de acero inoxidable para tamaños de hasta 1/2” de diámetro exterior del conducto a tratar.
- 5) Viales para la recogida de muestras líquidas/sólidas provenientes de los ensayos experimentales, así como otros necesarios para diversos análisis a realizar para una misma muestra. Según la cantidad necesaria para el análisis en cuestión, se usaron recipientes con volúmenes comprendidos entre 4 y 110 mL.
- 6) Garrafas que contienen la mezcla de compuestos orgánicos disueltos en agua, así como las de almacenamiento de líquido residual procedente de ensayos.
- 7) Un filtro y tubing de poliamida (1/8” de diámetro) en el tramo de aspiración de la bomba. También, accesorios de repuesto, pertenecientes a la bomba (por ejemplo, check valves y tubing de 1/16” de acero inoxidable AISI 316).
- 8) Fungibles necesarios para la higiene y seguridad: guantes de nitrilo y térmicos o de calor, gafas de seguridad, mascarilla, papel secamanos, etc.

## **2.2 Instalación experimental de reformado**

La planta piloto de reformado con agua supercrítica (SCWR) utilizada para la realización de las pruebas experimentales de esta Tesis Doctoral se encuentra en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla. En la **Figura 2.1** se observa un esquema de la instalación, mostrando los principales componentes, así como los lazos de control y la instrumentación.

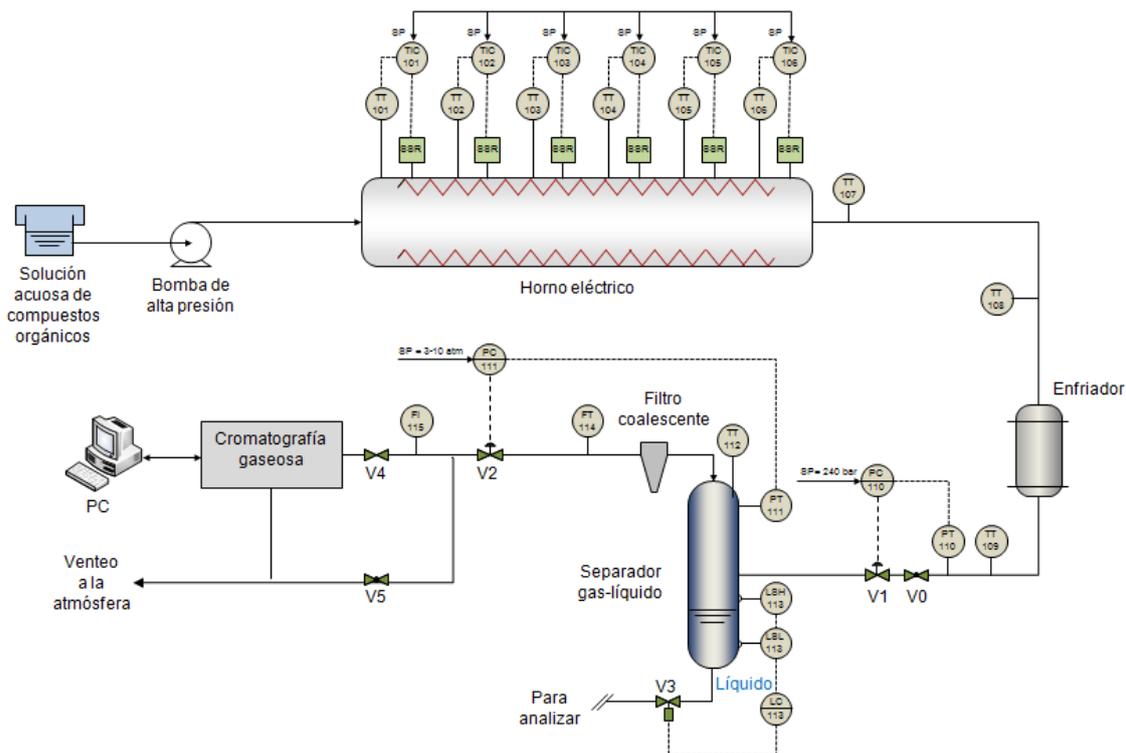


Figura 2.1. Diagrama básico de la planta SCWR a escala piloto

En esta planta, la solución acuosa (compuesta por uno o varios compuestos modelo mezclados) se bombea a la presión de operación (240 bar) y se calienta a la temperatura de operación (500-800 °C) en un horno eléctrico que cubre el reactor de reformado. El gas producido en el reactor se dirige hacia un intercambiador de calor capaz de enfriar la corriente hasta una temperatura inferior a 40 °C. Luego, el gas se expande mediante dos válvulas (una de tipo manual y otra automática) que permiten controlar la presión de operación en el reactor. Finalmente, la corriente gaseosa que se analiza mediante un cromatógrafo de gases, se separa previamente del líquido en un separador gas-líquido; en la fracción líquida, el agua es el componente mayoritario.

En la **Figura 2.2**, se muestra una fotografía de la planta piloto con los principales componentes. En la parte superior, se observa el horno eléctrico (1) donde se encuentra alojado el reactor (2). En la parte inferior se puede ver de izquierda a derecha, el transmisor de presión (3) y la válvula manual (4) en el mismo conducto vertical,

primera válvula de control de presión (5), enfriador (6), filtro de material poroso (7), separador gas-líquido (8), filtro coalescente (9), medidor de caudal de gas (10) y válvula de control de presión (11) en el separador gas-líquido (estos tres últimos equipos se encuentran en la misma línea, correspondiente a la de salida del gas del separador). A continuación, se describe cada uno de ellos.

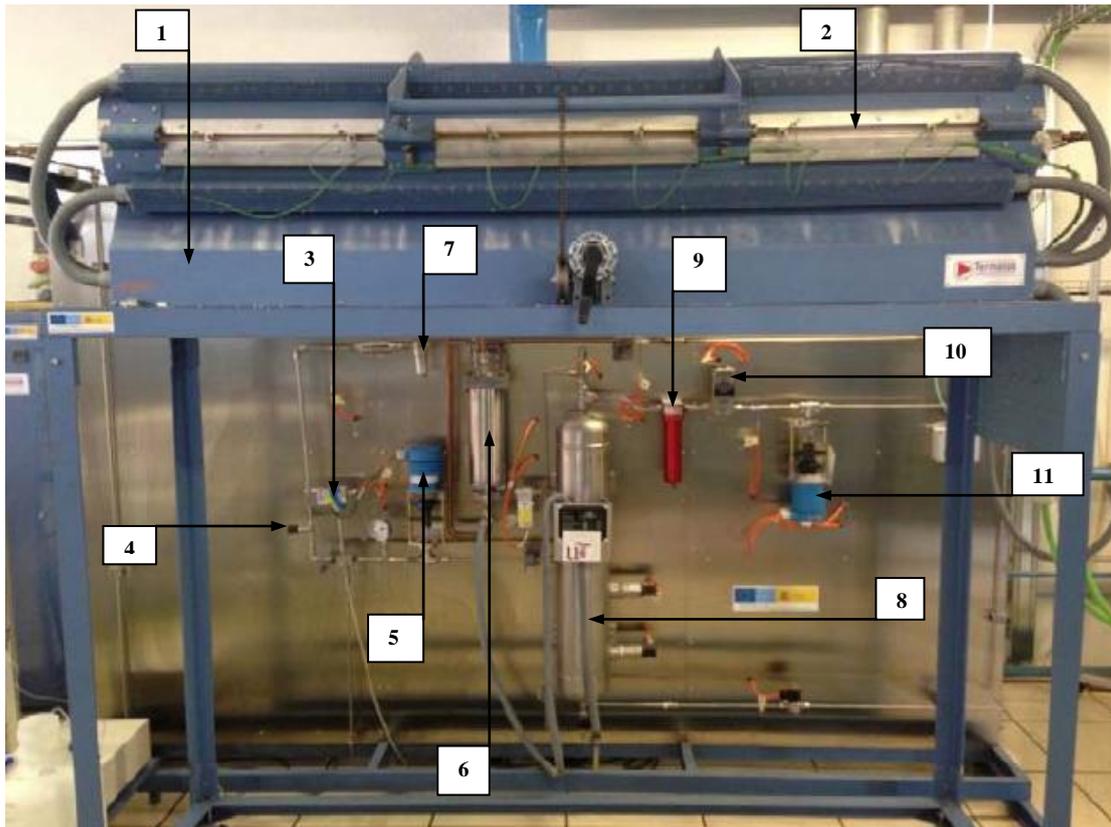


Figura 2.2. Foto de la instalación de reformado con agua supercrítica

La bomba usada es de tipo HPLC (*high-performance liquid chromatography*) con doble pistón, marca LabAlliance y modelo Prep 100. Puede impulsar líquidos con un rango de caudal comprendido entre 0,1 y 100 mL/min con un incremento de caudal de 0,1 mL/min, y proporciona una presión máxima de 4000 psi (276 bar). Sin embargo, como medida de seguridad, es posible introducir un valor de presión límite (5-10 bar superior a la de operación), a partir del cual la bomba deja de impulsar la solución acuosa si la presión de operación (240 bar) supera el límite impuesto. Presenta dos

cabezales de acero inoxidable AISI 316 de 50 mL/min cada uno, un amortiguador de pulsaciones de tipo diafragma con el que se consigue un nivel de pulsaciones (referido al valor medio y continuo de caudal del flujo amortiguado) inferior al 2 %, una válvula de cebado/purga integrada, dos válvulas para asegurar el caudal exacto de aspiración y otras dos para la impulsión (cuatro *check-valves* en total), y un filtro en la aspiración para evitar que posibles partículas sólidas dañen los cabezales. Los valores de presión y caudal se muestran en el panel digital frontal mediante LEDs, variándose la presión máxima y el caudal mediante un panel táctil. En la parte trasera se encuentran las conexiones necesarias para el control y monitorización de datos.

El horno eléctrico es de tipo tubular (Termolab) con seis resistencias (5 kW cada una) dispuestas helicoidalmente a lo largo de todo el horno. Cada resistencia está accionada por un relé de estado sólido (SSR) que recibe la señal de un controlador de temperatura asociado al termopar de cada zona, alcanzándose de esta forma condiciones isothermas en el reactor. Así, la temperatura es controlada y monitorizada en seis zonas a lo largo de la longitud del reactor, cortándose la corriente eléctrica si se supera la temperatura de 1000 °C. Los controladores PID (Eurotherm 3216CP5) se encuentran en un cuadro eléctrico dispuesto aparte (no mostrado en la **Figura 2.2**). La longitud y diámetro en el interior de la cámara del horno son de 2200 mm y 120 mm, respectivamente, incorporando unas tapas que se colocan en los extremos del horno para minimizar las pérdidas de calor al exterior. Además, el horno incluye una estructura de cuatro patas que permite colocarlo en posición horizontal a una altura de 1500 mm.

El reactor es de tipo tubular y está fabricado en Inconel 625 (aleación de níquel-cromo que contiene hierro, molibdeno y niobio como principales elementos). Este material presenta un comportamiento mecánico muy bueno (alta resistencia a la rotura, tracción y fluencia) a altas temperaturas, siendo las piezas de acoplamiento a la entrada

y salida del reactor además del que le sigue inmediatamente de Inconel 625. Estas piezas son accesorios (conectores, adaptadores y uniones) que utilizan conexiones roscadas y conificadas para evitar fugas debido a la alta presión consignada en el proceso. Por otra parte, el reactor presenta una longitud de 2600 mm con un diámetro externo de 14,29 mm y un diámetro interno de 7,92 mm. La longitud de reactor que se encuentra cubierto por el horno eléctrico es de 2000 mm, estando la parte no cubierta repartida en 300 mm cada una.

En el enfriador (intercambiador de calor de material acero inoxidable AISI 316 y de tipo serpentín) se produce el enfriamiento de la corriente gaseosa, cuya temperatura se ha reducido parcialmente en el tramo localizado después del reactor mediante convección natural con el ambiente. El enfriador utiliza agua de red para refrigerar, procedente de un sistema que consta de un tanque de almacenamiento de agua de red, una bomba y un aero-refrigerador. Este sistema puede operar tanto en circuito cerrado (modo usual para evitar un consumo excesivo de agua de red) como abierto (modo de operación en caso de avería de la bomba de refrigeración). A la entrada y salida del enfriador, se disponen de dos termopares de tipo K para comprobar que la corriente se enfría hasta una temperatura igual o inferior a 40 °C.

A la salida del enfriador, un filtro de material poroso evita que los equipos más delicados (transmisores de presión y válvulas de control) se dañen, mediante la captura de partículas con un tamaño mayor a 1  $\mu\text{m}$ . Los equipos posteriores a este elemento son el transmisor de presión (Bronkhorst), y la válvula manual (HOKE) de micro-regulación para un diámetro de tubería de 1/4". Esta válvula funciona de un modo satisfactorio en el control con ajuste aproximado de la presión. La válvula de control posterior a la manual es automática (Badger), usándose en ocasiones como apoyo a la válvula

anterior. Esta válvula de control automático funciona mediante un motor eléctrico, pero permite su manejo de manera manual en el caso que sea necesario.

El separador gas-líquido consiste en un recipiente de acero inoxidable AISI 316, con una altura de 800 mm, diámetro interno de 168,3 mm y espesor de 3 mm. La entrada del fluido es perpendicular al eje vertical del recipiente y, al bajar la velocidad del fluido al entrar en el equipo, permite la recogida del líquido por la parte inferior del mismo y la salida del gas de síntesis por la parte superior, con una mínima cantidad de microgotas de líquido arrastradas. Estas microgotas son capturadas por el filtro coalescente hecho de aluminio (recipiente) y nylon (elemento filtrante), dirigiéndose el gas libre de microgotas hacia un sensor-transmisor de tipo Coriolis (Bronkhorst) para la medición del caudal másico del gas, y después hacia el cromatógrafo de gases (Agilent 7890A).

En la línea de unión entre estos dos equipos se dispone una válvula de control automática (Badger) para regular la presión en el interior del separador (set point de 1 bar, aunque en ocasiones ha podido variar según el caudal de gases generado en la prueba). En el separador gas-líquido también se dispone de un termopar, un transmisor de presión y una válvula de seguridad (tarada a 10 bar). Además, el nivel de líquido en el separador se controla mediante dos sensores-interruptores de nivel, habiendo un nivel mínimo y otro máximo. Cuando se alcanza el nivel máximo, una señal proveniente del sensor de nivel máximo se envía a la válvula solenoide (dispuesta en la línea de descarga del separador) para que ésta se abra y descargue todo el líquido hasta llegar al interruptor de nivel mínimo. El diseño de la disposición de ambos sensores permite que esta válvula se abra una o dos veces como máximo durante un día de operación, para evitar que se produzca perturbaciones frecuentes en el sistema debido a la descarga del

líquido retenido. Finalmente, el líquido recogido se conduce a un tanque de almacenamiento para su retirada posterior en garrafas de residuos.

El cromatógrafo de gases opera con un caudal constante en el rango de 40-50 mL/min, siendo necesario en muchos ensayos (en especial para altas concentraciones y caudal de 1,0 L/h) la derivación de parte del gas producido mediante un sistema de by-pass. Este sistema presenta una válvula manual y un rotámetro para el ajuste del caudal de gas, enviándose el resto a una chimenea. Los gases necesarios para el funcionamiento del cromatógrafo son helio (gas portador), aire (necesario para el movimiento de las válvulas de tipo neumáticas) e hidrógeno (necesario para mantener la llama del detector FID). Con respecto a este último gas, la botella se encuentra en una caseta en el exterior del laboratorio por motivos de seguridad.

Las líneas de la instalación de media y baja temperatura (menos de 300 °C) son de acero inoxidable AISI 316 y comprenden los tramos de impulsión de la bomba hasta llegar a la entrada al reactor, y del enfriador hasta el separador, incluidas las líneas de tuberías que llegan hasta el cromatógrafo. En la **Tabla 2.3**, se muestran las especificaciones técnicas y otras características resumidas de los equipos anteriormente comentados.

Los discos de ruptura (Oseco, 31,67 mm<sup>2</sup> de superficie) se utilizan como medida de seguridad ante posibles aumentos excesivos de la presión en la instalación, rompiéndose si se supera la presión a la que están tarados (280 bar, aproximadamente) y descargando por un conducto de acero inoxidable AISI 316 a la atmósfera sobre botes de recogida. Este instrumento es de Inconel 625 (aunque también pueden ser de acero inoxidable AISI 316) y se encuentran a la entrada del reactor y justo antes de la primera válvula Badger. Antes de los discos de ruptura, se disponen de manómetros tipo

Bourdon de acero inoxidable AISI 316 (Ashcroft) para la visualización de la presión en planta.

**Tabla 2.3. Especificaciones técnicas y otras características de los equipos en la planta piloto de SCWR**

Equipo	Marca y modelo	Especificaciones técnicas	Otras características
Bomba HPLC	LabAlliance Prep 100	Caudal: 0,1-100,0 mL/min Presión máxima: 276 bar	Doble pistón, dos cabezales acero inoxidable AISI 316
Horno eléctrico	Termolab	Potencia: 30 kW; Temperatura máxima: 1100 °C; Longitud calefactada: 2,0 m	Tubular, seis resistencias, estructura soporte
Cromatógrafo de gases	Agilent 7890A	Caudal: 40-50 mL/min Gas portador: Helio	Detector FID y TCD Columnas: tamiz molecular, porapak y Hayesep
Válvula manual	HOKE	Presión aguas arriba: 240 bar Presión aguas abajo:	Micro-regulación para $D_T = \frac{1}{4}$ "
Válvula automática 1	Badger	Presión aguas arriba: Presión aguas abajo: 3-10 bar	Actuador eléctrico
Válvula automática 2	Badger	Presión aguas arriba: 3-10 bar Presión aguas abajo: 1-2 bar	Actuador eléctrico
Separador G-L	-	Altura: 800 mm; diámetro interno: 168,3 mm Nivel de líquido máx/mín: 300/100 mm Espesor: 3mm	Forma cilíndrica; material acero inoxidable AISI 316
Reactor SCWR	-	Longitud: 2600 mm; diámetro externo: 14,3 mm Diámetro interno: 7,9 mm	Tubular; material Inconel 625
Enfriador	-	Carcasa tubo con doble espiral	Forma cilíndrica; material acero inoxidable AISI 316
Termopares		Tipo K	
Transmisor de presión	Bronkhorst, High-Tech	Sensor tipo piezo-resistivo Rango de control de presión: 0 – 100 mbar Rango máximo de medición: 0 - 400 bar	Medidor/ controlador de presión electrónico para gases y líquidos
Medidor de caudal másico	Bronkhorst Cori-Tech	Coriolis tipo miniatura Mínimo rango: 0,1-5,0 g/h Máximo rango: 3-300 kg/h	Material: aluminio (recipiente) y nylon (elemento filtrante) Alta precisión y control de rangos de caudal (muy) bajos
Filtro		Tipo coalescente	
Tubing y piezas de conexión	Zona caliente: material Inconel 625 (aleación de níquel, cromo y aluminio, que contiene, además, hierro, molibdeno y niobio como componentes principales) Zona fría: material acero inoxidable AISI 316. Los diámetros externos se encontraban entre 1/4" y 3/8"		

Otras medidas de seguridad usadas fueron tres detectores de gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y gases explosivos, principalmente  $\text{CH}_4$ ) dispuestos en la zona donde se encuentra la planta, para el aviso de fuga en el sistema de cualquiera de estos gases. La planta está

abierta por arriba y se encuentra cubierta lateralmente por una mampara de policarbonato, para proteger al operario de posibles impactos a causa de un excesivo aumento en la presión.

Los datos de temperatura (5 señales), presiones (2) y caudales máxicos (1) son recogidos por diferentes transmisores de la planta, mostrándose dichas señales en una pantalla táctil (SCADA) de 10 pulgadas. El set point de los controladores de presión en las válvulas Badger se introducen a partir de esta pantalla y los valores mostrados provienen del promedio de datos almacenados cada treinta segundos en una memoria tipo flash a través de un puerto USB. Como medida de seguridad, hay una serie de alarmas programadas en la pantalla que, si se activan, emiten una señal acústica.

## **2.3 Procedimiento experimental**

El procedimiento experimental se divide en dos tipos, según se realicen ensayos sin catalizador o con catalizador. Asimismo, la corriente alimentada al proceso puede estar constituida por compuestos por separado o mezclados disueltos en agua.

### **2.3.1 Sin uso de catalizador**

Los ensayos duraron entre tres y seis horas (desde la alimentación de la mezcla orgánica en solución acuosa hasta que los resultados obtenidos eran estables). El tiempo necesario para la realización del ensayo dependía de las condiciones de operación, siendo las que se realizaron a 700 °C y/o 0,5 L/h de caudal las que más duración necesitaron. También, las pruebas a 800 °C y baja concentración (2,5 %p) a 1,0 L/h requirieron más tiempo.

Antes de llevar a cabo las pruebas experimentales, se debía poner en marcha la instalación para llegar a la temperatura y presión del proceso SCWR. Los primeros pasos en la puesta en marcha de la planta eran el encendido del horno y la consigna de

la temperatura de reformado. Luego, se empezaba a bombear agua pura desionizada, previo cebado de la bomba y purga de burbujas en los conductos de aspiración e impulsión. Las válvulas de la instalación debían dejarse abiertas durante unos minutos para evitar fluctuaciones en la presión con el aumento de la temperatura. Una vez la temperatura se estabilizaba, se cerraban las válvulas de manera progresiva para evitar subidas bruscas de presión, que pudieran ocasionar daños en la instalación.

El separador gas-líquido debía purgarse al llegar a la presión de operación del sistema, con objeto de evitar que la muestra líquida recogida al final de la primera prueba experimental fuese diluida por el agua acumulada durante el arranque. Además, había que evitar en la medida de lo posible que el nivel de líquido en el separador rebosara y, por tanto, que se perdieran los gases generados durante los últimos pinchazos del cromatógrafo al abrirse la válvula.

El arranque duraba unas dos horas, aproximadamente, finalizándose cuando el sistema llegaba a la presión de operación. En ese momento, se cambiaba el depósito de agua pura por el de mezcla, previamente preparada. Después, la válvula by-pass que se dirige hacia el cromatógrafo de gases se cerraba y se consignaba un set point de 1 bar en el controlador de presión colocado justo a la salida del separador. De esta manera, los gases que se generaban durante los primeros minutos de la prueba experimental se acumulaban para poder tener suficiente cantidad como para pincharse y analizarse en el cromatógrafo de gases.

Una vez se tenía una presión superior a 1 bar en el separador, la válvula de by-pass al cromatógrafo se abría un poco y se dejaba fija, observándose como el caudal de gases (medido con un rotámetro) se mantenía aproximadamente constante (en especial, en los últimos pinchazos). Después, se activaba la secuencia de pinchazos del

cromatógrafo, siendo el tiempo de análisis de gases por el cromatógrafo entre un pinchazo y el siguiente de quince minutos.

La prueba se daba por concluida cuando se tenía un mínimo de 15 pinchazos y, al menos, los cuatro últimos presentaban estabilidad en las composiciones de los gases, con una diferencia menor al 1 % en el valor de los gases entre el primero y el último de esos pinchazos y el resto de variables constantes (presión, temperaturas y caudal de gases). Si esto no se cumplía, era necesario realizar más pinchazos hasta lograrlo. En las pruebas sin catalizador, hubo que hacer hasta 20-25 pinchazos en numerosas ocasiones, aumentándose incluso el número para pruebas realizadas en condiciones más desfavorables (0,5 L/h y/o 700 °C y/o 2,5 %p). Cuando los últimos cuatro pinchazos presentaban valores estabilizados, se recogía una muestra líquida del separador en un bote para su análisis, y se guardaba etiquetada en un frigorífico. Finalmente, para evitar que haya mezcla en el separador entre muestras líquidas de la prueba finalizada y la siguiente, se vaciaba el separador.

Al finalizar las pruebas programadas en el día de operación, la secuencia de pinchazos en el cromatógrafo se detenía y se cambiaba el método de análisis. Este método se denomina de escaneo, detectándose posibles compuestos gaseosos (distintos del H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO) que no pueden medirse con el método normal. Después, se cambiaba el depósito de mezcla orgánica por agua pura desionizada, se apagaba el horno y se abrían las válvulas poco a poco para aliviar la presión en el sistema. Una vez bajaba la presión lo suficiente, podría ser preferible aumentar el caudal de agua pura para que arrastrase parte de la suciedad y limpiase la instalación, en especial los días en los que se hubiesen realizado pruebas que pudieran haber ensuciado la planta (700 °C de temperatura, caudal de 1,0 L/h y alta concentración). El agua en ese caso debería estar en fase líquida, de ahí que el horno se apagase para que el reactor se enfriase y que el

sistema tuviese alta presión, aunque sin ser excesiva puesto que el caudal de agua alimentado también habría aumentado. Cuando la presión en la instalación bajaba hasta 1 bar y terminaba de ejecutarse el método de escaneo, finalizaba la parada.

Durante el mantenimiento de la instalación, se procuraba dejar la planta operativa para el siguiente día de operación. Con la limpieza del reactor, se recogían los restos de carbono sólido generado durante el transcurso de los ensayos y adheridos a las paredes del equipo en botes para su posterior análisis. La muestra sólida, al estar húmeda por la limpieza del reactor, se secaba y se pesaba para cuantificar la cantidad de carbono sólido producido en las pruebas experimentales. También, se limpiaba la válvula de micro-regulación manual y los filtros, de aspiración de la bomba y de la salida del enfriador, en un baño termostático. Finalmente, se realizaba el montaje de la instalación asegurándose que todo se encuentre perfectamente ensamblado.

### **2.3.2 Con uso de catalizador**

Antes de llevar a cabo las pruebas, era necesario introducir el catalizador en el reactor en forma de pellets, para evitar arrastre del polvo (forma original) y elevadas pérdidas de carga en el reactor. De esta manera, el catalizador se prensó en pastillas cilíndricas, se rompieron en trozos y se tamizaron hasta una granulometría comprendida entre los valores de 1000 y 2380  $\mu\text{m}$ .

En el transcurso de las pruebas, la presión se fijó en 240 bar al igual que en los ensayos sin catalizador. Sin embargo, el caudal de alimentación fue de 1,0 L/h, la temperatura varió entre 500-800  $^{\circ}\text{C}$  y se usaron dos valores de carga de catalizador (10 y 20 g). Las pruebas que presentaron mayor duración fueron las de menor temperatura, concentración en la alimentación y carga de catalizador (hasta 6 horas).

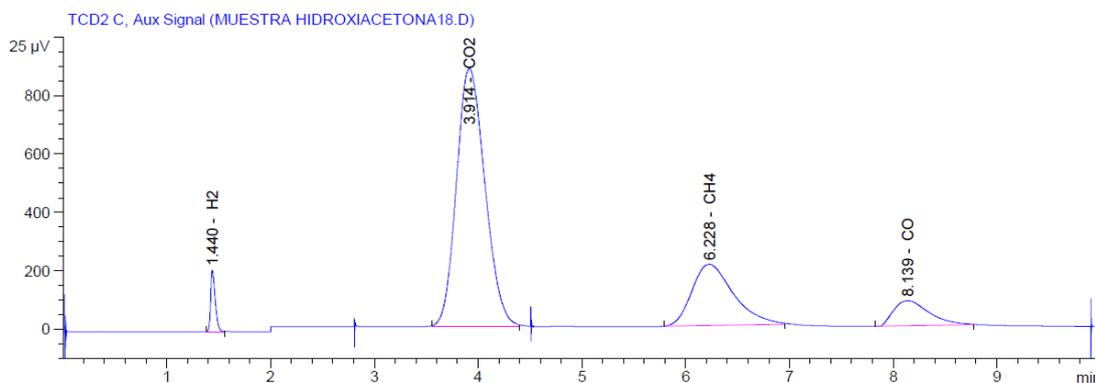
La duración del arranque de la instalación fue mayor que para las pruebas sin catalizador, de aproximadamente tres horas. En primer lugar, era conveniente que el agua desionizada estuviera en estado gaseoso al atravesar el lecho catalítico, para evitar que se mojara. De esta manera, el termopar de salida del reactor debía estar a una temperatura superior a la crítica (375 °C) y una presión baja que, luego, se incrementaba progresivamente. Este aumento paulatino de la presión debía realizarse para evitar subidas/bajadas bruscas de la presión durante el arranque, que pudieran ocasionar compactaciones en el lecho y, por tanto, atascos en la circulación del fluido. Otra diferencia respecto a las pruebas sin catalizador es el número de pinchazos mínimos que había que realizar en los ensayos con catalizador, siendo menor el número necesario (12). La duración máxima (6 h) tuvo lugar en algunos ensayos con valores bajos de temperatura (500 °C), concentración (5 %p total) y carga de catalizador (10 gramos). Finalmente, al cambiar el depósito de mezcla por la de agua desionizada en la parada, había que dejar el horno encendido mientras se disminuía la presión en el sistema de manera paulatina. Esta diferencia respecto a las paradas realizadas en días de operación sin catalizador se realizaba para evitar que el catalizador pudiera mojarse.

En los días de mantenimiento, era necesario extraer el catalizador usado del reactor para su análisis (se recogía en un bote) y, luego, se introducía una nueva carga de catalizador en el reactor. La longitud del lecho fue de 200 y 400 mm para 10 y 20 g, respectivamente. Además, la distancia entre el final del lecho catalítico y la salida del reactor era de 700 (para la carga de 10 g) y 500 mm (20 g).

## 2.4 Métodos analíticos

### 2.4.1 Muestras gaseosas

La composición del gas se midió en continuo mediante cromatografía de gases. El equipo (Agilent 7890A), está compuesto por una primera columna (HAYESEP Q), una segunda columna con un lecho (PORAPAK Q), una tercera columna (Molecular Sieve 5A) y un detector de conductividad térmica (TCD). El gas inerte usado en este equipo para transportar los componentes de la muestra a través de la columna cromatográfica es helio. Las trazas de CO y CO<sub>2</sub> no detectados por el detector son convertidas en metano mediante un detector de ionización de llama (FID). Los compuestos calibrados en el cromatógrafo de gases para su análisis son H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO, siendo la duración del análisis de, aproximadamente, 15 minutos y operando a una temperatura entre 60 y 100 °C. Posteriormente, el gas se ventea. En la **Figura 2.3**, puede observarse un ejemplo de cromatograma obtenido durante una prueba experimental.



**Figura 2.3.** Ejemplo de un cromatograma para el análisis del gas producto, en un ensayo SCWR en el que la hidroxiacetona se reformó por separado (sin mezclarse con otros compuestos orgánicos)

### 2.4.2 Muestras líquidas

El análisis de muestras líquidas incluye, en primer lugar, la determinación del carbono orgánico total y, en segundo lugar, de los compuestos orgánicos contenidos en la muestra. La cantidad de carbono orgánico total (TOC) se obtiene mediante un

analizador (Shimadzu TOC-VCSH) dotado de un muestreador automático ASI-V, oxidándose la muestra con aire a 680 °C. La combustión se produce en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de esferas de Paladio/Alúmina, convirtiéndose los componentes de carbono presentes en la muestra en dióxido de carbono. El agua producida en la combustión se condensa y se elimina, mientras que el CO<sub>2</sub> es arrastrado por aire puro (gas portador) hasta la celda de un analizador IR no dispersivo, midiéndose la cantidad de dióxido de carbono generado. El carbono inorgánico corresponde a dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, obtenidos mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso por el que se forma dióxido de carbono y es analizado por el sensor infrarrojo no dispersivo. La diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico corresponde al carbono orgánico total (TOC). En este estudio, prácticamente, la totalidad en las muestras correspondió a TOC, siendo la cantidad de carbono inorgánico insignificante.

Por otro lado, la determinación y cuantificación de compuestos orgánicos (los cuatro usados como modelo en esta investigación y otros posibles que se hayan podido producir) se hizo mediante diferentes tipos de analizadores. La cromatografía gaseosa (GC) es una técnica muy adecuada para el análisis de muestras líquidas constituida por compuestos en bajas concentraciones, por su elevada sensibilidad y resolución. El acoplamiento de la cromatografía de gases a la espectrometría de masas (GC-MS) proporciona una información adicional para la identificación de compuestos desconocidos. De esta forma, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de la columna cromatográfica, y los componentes separados pasan al espectrómetro de masas, donde se registran en forma de pico cromatográfico y se identifican con su respectivo espectro de masas.

El ácido acético y la hidroxiacetona se determinaron mediante el espectrómetro de masas Agilent 5977A con analizador cuadrupolar de baja resolución y usando un cromatógrafo de gases de marca Agilent 7890B para columnas capilares polares (Sapiens-5MS (30 m-0,25 mm-0,25  $\mu\text{m}$ ), Teknokroma). Los análisis se realizaron con rampas de calentamiento desde 60 °C hasta 300 °C durante 24 minutos, y se obtuvieron tiempos de retención de 3,4 minutos para el ácido acético (rango de masa de 43-60 m/z) y 4 minutos para la hidroxiacetona (rango de masa entre 31-74 m/z).

El equipo que se usó para determinar y cuantificar la glucosa es el mismo pero usando una columna capilar no-polar (19091S-433U HP-5MS UI (30 m-0,25 mm-0,25  $\mu\text{m}$ ), Agilent), donde los análisis se realizan usando rampas de calentamiento durante 37,5 minutos desde 80 hasta 280 °C. Sin embargo, para analizar la glucosa hubo que realizar un paso previo a su inyección en el sistema cromatográfico, denominado derivatización (transformación de los compuestos en derivados volátiles que les confiera la volatilidad y estabilidad térmica necesaria para el posterior análisis por GC). Existen diversos procedimientos de derivatización, en las que las condiciones cromatográficas se eligen de tal manera que se consigan derivados estables. En este estudio, se usó el n-metil-n-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) que, mezclado con piridina, permite que se originen subproductos altamente volátiles cuando la reacción se mantiene a 60 °C durante 1 hora [46]. De esta manera, para 5 mg de glucosa se añadieron 0,5 ml de MSTFA y 0,5 ml de piridina seca, agitándose durante una hora a 65 °C y transfiriéndose esta mezcla al vial donde se realiza el patrón para su análisis. La glucosa patrón derivatizada se detecta a 5,99 minutos con un espectro de masas de 69, 252, 265, 319 y 413. Por otra parte, cuando se analizan las muestras y se procesan en el programa de análisis de Agilent, aparece un espectro de masas en el mismo tiempo que el de la glucosa (acetamida,2,2,2-trifluoro-n-metil-n-(trifluoroacetil)), superponiéndose de esta

manera ese compuesto y algunos de los iones característicos de la glucosa derivatizada. Así, para identificar y cuantificar correctamente la glucosa (y otros posibles compuestos), se usó un programa de deconvolución de Agilent denominado '*Unknowns Analysis*'.

En el caso del 1-butanol, los equipos y métodos de análisis descritos anteriormente no son capaces de detectarlo. El análisis para la determinación y cuantificación de este y otros posibles compuestos se realizó con un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas QP 2010 Ultra Shimadzu. El método de análisis comprende el rango de temperaturas 45-225 °C con diferentes rampas de calentamiento, con una duración de 28,5 min. El intervalo de masas (m/z), de entre 10 y 150, no detectándose masas más pesadas con este método. En cada análisis realizado con esta metodología, se identificaron los picos a partir del tiempo de retención de cada compuesto, y las áreas encontradas bajo los picos identificados se normalizaron respecto al área total. Para la identificación de los componentes que se encontraron en las muestras, se usó la librería '*Qualitative Analysis*', mientras que la cuantificación se realizó con el software '*MS Quantitative Analysis*'. Las áreas contenidas bajo los picos se referenciaron por calibración, preparándose previamente las curvas de calibración para cada compuesto modelo. La concentración de los compuestos modelo se determinaron a partir de las áreas bajo los picos identificados en función de las áreas correspondientes a las curvas de calibración. La concentración de otros compuestos identificados en las muestras (por ejemplo, furfural o 5-HMF) se obtuvieron a partir de áreas normalizadas de los picos correspondientes a estos compuestos.

En el capítulo 4 se comentarán los resultados obtenidos tanto en el análisis del carbono orgánico total como en la determinación y cuantificación de compuestos en las muestras líquidas. Algunos de los compuestos orgánicos encontrados frecuentemente en

las muestras fueron la acetona, fenol, etanol y hexanol, mientras que otros se detectaron en algunas muestras pero con mucha menos frecuencia y no pudieron cuantificarse por tener una concentración menor que la mínima cuantificable.

### **2.4.3 Muestras sólidas**

#### Microanálisis

El análisis elemental en las muestras sólidas se emplea para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (medido en porcentaje respecto al peso). Estos elementos se convierten en gases simples (dióxido de carbono y de azufre, agua y nitrógeno) mediante una combustión completa (las condiciones óptimas están en el rango de 950-1100 °C, con atmósfera rica en oxígeno). En el analizador elemental (LECO CNHS-932) se introducen las muestras en cápsulas de estaño, que deben estar secas y ser lo suficientemente homogéneas para obtener resultados representativos y repetitivos. La cantidad necesaria para poder realizar el análisis varía entre 1 y 10 mg según la naturaleza de la muestra.

#### Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica basada en la dispersión de un haz de rayos X que incide en un material sólido, a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, si existe una disposición ordenada de dichos átomos o iones y se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ley de Bragg [47], puede dar lugar a la formación de rayos difractados (fenómenos de difracción de rayos X). Los parámetros influyentes en la difracción de rayos X son la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ), la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado ( $d$ ), el orden de difracción ( $n$ ) y el ángulo de difracción

entre el haz difractado y transmitido ( $\theta$ ), todos ellos relacionados mediante la citada ley de Bragg, Ec. (2.1)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Por otra parte, la información recogida por un difractograma de rayos X corresponde a la posición de los picos expresado en valores de  $2\theta$  (ángulo de difracción), intensidad (alturas de los picos, estando todos en función del más intenso, que se le asigna un valor de 100) y perfil (forma de los picos).

Los ensayos se realizaron en un difractómetro de polvo  $\theta:\theta$  (Bruker, modelo D8 Advance A25). Presenta un anticátodo (ánodo) de cobre, rendijas Soller, juego de rendijas incidentes (variable o fijas), filtro de níquel en el haz difractado, detector lineal, opción de giro de las muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de noventa posiciones.

Con este equipo se puede estudiar la caracterización estructural de materiales cristalinos y no cristalinos (amorfos) a escala atómica, y se determinan las distintas fases cristalinas presentes en las muestras sólidas (pulverulentas), de forma cualitativa y cuantitativa. Estas fases cristalinas pueden determinarse mediante la integración de las áreas delimitadas bajo los picos y sobre la línea de fondo que se encuentran en los difractogramas. El programa informático usado para trabajar con los difractogramas es DIFFRAC.EVA, y la base de datos 'Base PDF4+2011', procedente del 'International Centre for Diffraction Data'.

### Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es un método de caracterización de superficies que proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes y composición elemental (de manera semicuantitativa),

excepto para hidrógeno y helio [48]. Además, gracias a que proporciona información sobre el estado de oxidación de una muestra sólida, se pudo usar para la caracterización del catalizador adquirido en Sigma Aldrich antes y después de utilizarse en los ensayos experimentales de SCWR.

La técnica XPS se basa en la interacción de fotones con los electrones de la superficie de la muestra, transfiriéndose la energía al electrón de un orbital atómico (emisión del electrón). Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja, mientras que si se aumenta gradualmente la energía del fotón, comienza a observarse la emisión de electrones del átomo. La energía cinética de los electrones emitidos es proporcional a la frecuencia de los fotones, relacionándose además con la energía de enlace del electrón en el átomo ( $E_B$ ) y la energía de la fuente de rayos X ( $h\nu$ ) mediante la ecuación de Einstein del efecto fotoeléctrico, Ec. (2.2)

$$E_B = h\nu - KE \quad (2.2)$$

donde  $KE$  es la energía cinética del electrón detectado, medida por el espectrómetro del XPS. Solo los electrones que han interactuado en la superficie de la muestra pueden ser analizados por el detector, por lo que la técnica XPS es superficial. Por otra parte, la preparación y manipulación de la muestra es fundamental, ya que las superficies podrían contaminarse y dar lugar a resultados confusos.

En el equipo (ESCA Phoibos LHS-10/20 150 MCD-9) los componentes primarios son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de registro de datos. La radiación es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo, para aprovechar el rango de

energía en que la intensidad es máxima e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

### Microscopía electrónica (SEM y TEM)

La morfología de las muestras sólidas se estudia mediante técnicas de microscopía electrónica. Los microscopios electrónicos funcionan con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de bobinas (actúan como lentes magnéticas), generando campos magnéticos. La diferencia con un microscopio óptico, por tanto, es que en éste la focalización se realiza mediante lentes ópticas. Los tipos de microscopios usados en este estudio son de barrido SEM (*Scanning Electronic Microscopy*) y de transmisión TEM (*Transmission Electronic Microscopy*). En ambos, se necesita un alto vacío durante la medición para evitar que los electrones sean desviados por el aire. Los electrones inciden sobre la muestra y la amplificación depende del tipo de microscopio electrónico.

En el microscopio electrónico SEM, la emisión de electrones se facilita barriendo la superficie de la muestra con electrones enviados desde un cañón, con previo recubrimiento con una capa metálica conductora, que suele ser de oro. Un detector (fotomultiplicador de centelleo) contabiliza la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, realizándose un mapa de la superficie en cuestión a partir de la señal obtenida. Los electrones secundarios de baja energía (menor a 50 eV) emitidos de la superficie de la muestra, se pueden utilizar para dar un tipo de imagen, mostrándose por tanto la intensidad de los mismos. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con un microscopio de marca PHILIPS XL-30 con detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

En el microscopio electrónico TEM, a diferencia del SEM, una parte de los electrones atraviesa la muestra y la imagen es amplificada por otro sistema de imanes (también denominado lentes de proyección) que expande el haz reflejado hacia la pantalla o dispositivo de visualización. Así, esta técnica presenta una mayor resolución que el microscopio SEM, permitiendo llegar a la escala del nanómetro, si bien la profundidad de campo (porción de imagen observable de forma nítida) es mayor para un microscopio SEM. El equipo usado es de marca PHILIPS CM-200, que tiene un alto grado de automatización, una tensión de trabajo de 200 kV y un tamaño mínimo de spot de 15 nm.

### Fisisorción

La técnica de fisisorción permite la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. El principio físico de medida de esta técnica consiste en que moléculas gaseosas en estado gaseoso (adsorbato) se adhieren a una superficie sólida (adsorbente), conservando la especie adsorbida (fisisorbida) su naturaleza química. En la adsorción física, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de las fuerzas de Van der Waals (atractivas y de interacción débil). Existen diferentes adsorbatos como el nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono, aunque la adsorción en condiciones isotérmicas de N<sub>2</sub> a 77 K es la que más se utiliza al interactuar débilmente con la mayoría de sólidos.

En este estudio, el Sistema ASAP 2420 con nitrógeno como adsorbato se usó para la obtención de la superficie específica BET, así como los volúmenes de mesoporos y macroporos (según la IUPAC, entre 2 y 50 nm para el primer tipo de poro y mayor a 50 nm para el segundo, respectivamente). Previamente a los análisis, se produce la desgasificación del adsorbente, mediante el calentamiento (200-300 °C)

durante horas y a un elevado vacío ( $10^{-6}$  mmHg) de unos tubos de cristal con camisas isotérmicas que contienen la muestra sólida. Después, la muestra desgasificada se pone en contacto con una cantidad conocida de gas, dejándose que se alcance el equilibrio. La diferencia entre la cantidad de gas introducida y la final corresponde a la cantidad adsorbida.

Con esta técnica se obtienen las curvas isotermas de adsorción para moléculas gaseosas en la superficie de una muestra (cantidad de gas adsorbido en función de la presión), cuyos resultados siguen el modelo de Brunauer, Emmett y Teller. La isoterma de adsorción se define como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante.

### Quimisorción

La quimisorción es un proceso de adsorción química donde las moléculas de gas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie de un sólido donde reaccionan. En este proceso, por tanto, se requiere una cierta energía de activación, a diferencia de la fisisorción, siendo más rápido cuanto menor sea la energía de activación. La quimisorción implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, deteniéndose el proceso tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

Con los ensayos de quimisorción se pueden caracterizar diferentes tipos de catalizadores, que pueden consistir en metales finamente divididos y dispersados sobre la superficie de un óxido refractario y no reactivo, como sílica y/o alúmina (soporte). Los catalizadores se caracterizan por diversos parámetros como el área específica, estructura porosa y dispersión metálica (proporción de metal activo expuesto).

En un ensayo de quimisorción, se usan diferentes gases reactivos, como el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , para que reaccionen con la superficie activa. Para ello, se realiza una serie de inyecciones de una cantidad conocida del gas reactivo en la corriente de gas inerte que pasa a través de una muestra sólida. Mediante transductores electrónicos de presión puede conocerse si se ha llegado al estado de saturación en la superficie de la muestra, que se da cuando la cantidad de gas reactivo proveniente de inyecciones posteriores pasa a través de la muestra sin variación alguna en el flujo. La suma de las cantidades inyectadas menos la cantidad de gas que pasó sin adsorberse es la cantidad adsorbida de gas inyectado (adsorbido sobre la superficie activa y no sobre el soporte). Así, el número de moléculas requeridas para cubrir la superficie activa proporciona el área superficial activa, y aplicando el factor de estequiometría para la reacción gas/metal se obtiene el número de átomos accesibles de metal activo. Finalmente, utilizando la cantidad de metal activo por gramo de catalizador se determina el porcentaje de dispersión de metal activo y el tamaño del cristalito.

El equipo usado (Autochem II 2920) permite obtener información sobre el porcentaje de dispersión del metal activo, área de superficie activa y tamaño de partícula medio activo. Este sistema presenta tres puertos de gas pudiéndose realizar experimentos en secuencia con diferentes gases, cuatro controladores de flujo de masa y la posibilidad de regular la temperatura de análisis desde  $-70^\circ\text{C}$  hasta  $1100^\circ\text{C}$  mediante un horno.

El gas reactivo usado en los ensayos es hidrógeno, que sufre un proceso de rotura del enlace H-H sobre el metal, interactuando cada átomo de hidrógeno con el sustrato y enlazándose con los átomos metálicos. El catalizador se redujo previamente a la temperatura de operación del reformado con agua supercrítica, para reproducir las condiciones ensayadas. Para realizar el análisis, se usó una corriente de 10 % de

hidrógeno diluido en argón (gas inerte) con 50 mL/min a temperatura ambiente y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min durante 60 minutos. Después, el catalizador se limpió con argón (50 mL/min a 40 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min durante 30 minutos) para eliminar restos de hidrógeno y de otras impurezas, como la humedad. Finalmente, los pulsos de hidrógeno alimentados en el proceso de quimisorción (controlados por una válvula) se realizaron a una temperatura de 40 °C inyectándose pulsos de 10% en volumen de hidrógeno en argón cada tres minutos. La estequiometría de quimisorción usada fue de H/Ni de 1/1 [49, 50].

## **2.5 Herramientas informáticas**

En este trabajo, se usaron diferentes programas informáticos para lograr los siguientes objetivos:

- 1) Análisis del estudio termodinámico del proceso SCWR de la fracción acuosa del bio-oil (compuestos orgánicos representativos de dicha fracción, disueltos en agua), mediante modelado y simulación, evaluándose los efectos de los principales parámetros de operación (temperatura y concentración) en la producción de gas de síntesis. Los resultados de estas simulaciones serán mostrados y comentados en los capítulos 3 y 4.
- 2) Simulación rigurosa de un proceso, energético y materialmente integrado, de aplicación del gas de síntesis, derivado de la fracción acuosa del bio-oil. El comportamiento del proceso fue evaluado mediante análisis de sensibilidad, realizados sobre varias de las variables del proceso, como se detallará en el capítulo 5.
- 3) A partir de los resultados obtenidos en la simulación rigurosa del proceso de aplicación del gas de síntesis, se diseñó la planta y se evaluó la misma desde un

punto de vista tecno-económico, para evaluar la viabilidad del proceso. Los resultados del análisis tecno-económico también se incluyen en el capítulo 5.

Para la consecución de los objetivos mencionados, se usaron programas informáticos, como Aspen Plus, Matlab y Capcost. Además, para todos los objetivos, fue necesario el uso de hojas de cálculo Microsoft Excel como apoyo a estos programas citados, en lo referido a la recogida y tratamiento de datos (cálculos adicionales, tablas, gráficas, etc.).

### **2.5.1 Aspen Plus**

Aspen Plus es un software de simulación de procesos químicos que permite calcular balances de materia y energía asociados a un proceso. Presenta una gran base de datos de componentes puros y de equilibrio de fases para productos químicos convencionales, sólidos, electrolitos y polímeros [51], siendo por tanto muy utilizado en la industria. Para poder simular y diseñar un proceso usando Aspen Plus, es necesario en primer lugar especificar los componentes y métodos termodinámicos adecuados para predecir el comportamiento del mismo. La elección de los métodos termodinámicos (pueden aplicarse varios en un mismo proceso), es muy importante para el correcto funcionamiento de la simulación y para que los resultados tengan sentido físico. Su elección depende de las condiciones de operación de los equipos que conforman el proceso (temperatura y presión) y de los compuestos de entrada y salida de dichos equipos (hidrocarburos, compuestos polares, no polares, etc.).

Una vez introducidos los compuestos y métodos termodinámicos, es necesario seleccionar los equipos que forman el diagrama de flujo del proceso, unir todos los equipos mediante corrientes (pueden ser de materia y/o energía) y especificar todos los

equipos y las corrientes. Aspen Plus dispone de una gran variedad de equipos comunes en la industria, tales como reactores, bombas, compresores, intercambiadores de calor, columnas de destilación, torres de adsorción, etc.

Otras tareas, que pueden ejecutarse con Aspen Plus, y que fueron usadas, son:

- 1) Análisis de sensibilidad de parámetros del proceso. Con esta opción, se puede estudiar el efecto en la variación de una variable sobre la respuesta del proceso, definiendo para la primera un rango de valores. Con esta herramienta, se pudo estudiar, por ejemplo, la variación de las composiciones de los gases frente a la temperatura en el reactor del proceso SCWR, para concentraciones ensayadas experimentalmente.
- 2) Especificaciones de diseño de proceso impuestas. En muchas ocasiones, es necesario que una variable del proceso (caudal, ratio entre componentes, temperatura, etc.) presente un valor determinado, y que sea fijo. Esto, puede permitir maximizar la producción de un cierto producto, y operar en unas condiciones óptimas que minimice el consumo energético. Para conseguir esto, 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. Algunas especificaciones de diseño fueron empleadas en esta Tesis Doctoral para la simulación del proceso de aplicación de gas de síntesis descrito en el capítulo 5, lográndose con ellas un mejor comportamiento global del proceso.
- 3) Uso de la calculadora Fortran. Es una herramienta que permite, durante la simulación, el cálculo del valor de una variable de proceso relacionada con otra que cambia de valor. Se utilizó, por ejemplo, para la obtención de la cantidad de

aire a introducir en el horno del proceso de aplicación de gas de síntesis (capítulo 5), siendo necesaria la definición de la variable a calcular y las que intervienen en dichos cálculos, introduciendo las ecuaciones correspondientes en código Fortran.

La versión de Aspen Plus usada en esta Tesis Doctoral es 8.0.

### **2.5.2 Matlab**

Es un programa interactivo en el que se permite desarrollar algoritmos mediante un lenguaje de programación propio (sencillo y potente), resolviéndose numéricamente problemas técnicos y científicos gracias a la multitud de extensiones que presenta el programa [52]. Con Matlab, se pueden resolver sistemas de ecuaciones lineales y ecuaciones diferenciales ordinarias, y se pueden hacer operaciones con polinomios, minimización de funciones, representación de funciones matemáticas, etc.

Para la resolución de problemas complejos, es necesario realizar un programa creando funciones (archivos con extensión *.m*, que se denominan rutinas), con datos de entrada (argumentos de entrada), y que devuelven unos resultados (argumentos de salida). La resolución de sistemas de ecuaciones no lineales se hace mediante la función *fsolve*. Para ello, un argumento de entrada a *fsolve* debe ser una función definida por el usuario junto con un valor inicial para el comienzo de la iteración, siendo su salida el vector solución. Cabe destacar que la solución alcanzada dependerá del valor inicial usado para el comienzo de las iteraciones. En esta Tesis Doctoral, se incluye un programa en Matlab (versión 7.10, que corresponde a R2010a) creado para la determinación de las concentraciones de los gases producto en equilibrio, resolviéndose

para ello un sistema de ecuaciones no lineales. En el Anexo 1 se detallan las ecuaciones que permiten resolver dicho sistema.

### **2.5.3 CAPCOST y otras herramientas de estimación de costes de equipos**

El software CAPCOST se encuentra programado en una hoja de cálculo de Excel, y permite calcular el coste de adquisición de los equipos de proceso más comunes utilizados en la industria (bombas, compresores, reactores, intercambiadores de calor, columnas de destilación, etc.) [53]. La estimación de costes se realiza mediante correlaciones en función de la capacidad del equipo, además de parámetros característicos de un equipo en concreto. La capacidad depende del tipo de equipo del que se estime su coste, pudiendo ser  $m^2$  de área de intercambio,  $m^3$  de volumen de material alojado, kW de potencia, etc. Sin embargo, los costes de los equipos calculados mediante dichas correlaciones están referidos para las condiciones de presión ambiental y acero al carbono, siendo las consideradas por defecto.

De esta forma, para el uso de este software, no solo es necesaria la introducción de la capacidad del equipo en cuestión, sino también de las condiciones de presión a la que opera el mismo y el tipo de material de construcción seleccionado (dependiente de dichas condiciones y de la temperatura), al ser normalmente diferentes a las que se tienen por defecto. Estas condiciones de material y presión diferentes a las dadas por defecto, son tenidas en cuenta mediante factores de multiplicación, también calculados. Estos factores incluyen, además, los costes asociados al material necesario (tuberías, aislamiento, soportes estructurales, control e instrumentación, etc.) y mano de obra para la instalación del equipo, junto con otros costes indirectos (seguros, gastos generales, impuestos y costes asociados a trabajos de ingeniería). Así, con la introducción de los datos ya comentados, el software calcula el coste total del equipo instalado en un

proceso, a partir del coste base estimado mediante correlación. La suma de los costes directos e indirectos asociados con la compra e instalación de equipos, corresponde al coste del módulo simple ( $C_{BM}$ ).

Los valores obtenidos de costes con este programa deben ser actualizados al año en el que se realiza la estimación económica mediante la introducción de valores CEPCI (índice de coste de plantas de Ingeniería Química), ya que los valores de coste que proporciona la herramienta CAPCOST están calculados para el año 2001.

Esta herramienta se ha usado en el capítulo 5, para determinar el coste de los equipos que conforman el proceso simulado de aplicación del gas de síntesis producido mediante SCWR. En algunos casos, se han estimado los costes siguiendo otras referencias debido a la falta de información relativa a algunos equipos en CAPCOST, para ciertas condiciones de presión y material. Así, se ha usado la aplicación informática de estimación de costes de Peters y Timmerhaus [54]. También, se han estimado algunos costes mediante el escalado de equipos a una nueva capacidad, conocido un precio para una capacidad concreta a partir de datos procedentes de informes de libre acceso [55]. El exponente de costes de la ecuación usada en el escalado, puede asumirse igual a 0,6 si se desconoce su valor (regla de los seis décimos).

## **2.6 Metodologías usadas de modelado y simulación**

Para el cálculo, mediante modelado y simulación, de las composiciones de los gases producto del proceso SCWR, se usaron dos metodologías diferentes: estequiométrica y no estequiométrica. En la primera de ellas, es necesaria la implementación de las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso, mientras que

la segunda, no depende del sistema de reacciones que se den en el proceso. Por tanto, esta última es más sencilla de resolver que la primera. A pesar de la mayor sencillez en el segundo, ambos métodos se han tenido en cuenta en esta Tesis Doctoral para comparar los resultados. A continuación, se describen.

### **2.6.1 Método estequiométrico**

Consiste en una aproximación para modelar el proceso de reformado en agua supercrítica asumiendo equilibrio, siendo útil y fácil de aplicar para sistemas con varias especies involucradas (compuesto/s orgánico/s, agua y gases considerados que se producen en el proceso) y reacciones independientes (reformado de los compuestos orgánicos contenidos en la corriente de alimentación al proceso, *water-gas shift*, etc.). Este método, por tanto, incluye una serie de reacciones químicas implementadas en el modelo, siendo las variables de entrada para este método las condiciones de operación (temperatura y presión), así como la composición y caudal de alimentación.

El modelo termodinámico de este estudio se basa en un número de componentes ( $n$ ), según se considere en la alimentación al proceso SCWR un compuesto orgánico en solitario disuelto en agua, o una mezcla entre dos, tres o cuatro compuestos orgánicos disueltos en agua. De esta forma, cinco componentes son repetitivos para cada situación modelada (agua, hidrógeno, dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono), y entre uno y cuatro compuestos orgánicos (ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa) son considerados según la alimentación. El número de componentes, por tanto, estará comprendido entre seis y nueve. El número de incógnitas en este modelo es de seis (los moles en equilibrio de los cuatro gases producidos, agua en exceso y número de moles totales en equilibrio), teniéndose el mismo número de ecuaciones para resolver el sistema. Así, tres ecuaciones corresponden a los balances atómicos de carbono, hidrógeno y oxígeno (se contabiliza el número de moles totales de cada tipo de átomo

según los compuestos orgánicos alimentados al proceso), en la cuarta se impone que la suma de las concentraciones de las especies en equilibrio (gases y agua) debe ser la unidad, y las restantes son ecuaciones de equilibrio. Para este último tipo de ecuación, se tienen en cuenta las energías libres de Gibbs para todos los componentes involucrados. Como simplificaciones del modelo, se considera:

- 1) Equilibrio muy desplazado hacia los productos y, por tanto, se asume conversión completa de los compuestos orgánicos.
- 2) Eficiencia de carbono alimentado en el proceso a gas del 100 %.
- 3) Los productos en equilibrio obtenidos después del proceso de reformado son hidrógeno, dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono, además del exceso de agua. Se considera que no se generan otros posibles compuestos gaseosos (como el etano, propano o etileno), derivados de la descomposición de los compuestos orgánicos modelo de la corriente acuosa del bio-oil. Esta consideración, en la gran mayoría de los casos y según las condiciones de operación del proceso, es válida y realista, puesto que la suma de concentraciones de estos otros compuestos gaseosos puede ser de un 2 % en las condiciones ensayadas, según se determinó experimentalmente [56, 57].

Cabe destacar que, de las consideraciones 2 y 3, los posibles compuestos secundarios que no son tenidos en cuenta en este modelado, pueden producir, a su vez, moléculas más simples como el hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. Esto se mostrará en el capítulo 4. Los detalles del modelo usado en esta Tesis Doctoral se pueden encontrar en el Anexo 1, siendo la cantidad máxima de hidrógeno producida (mol de hidrógeno/mol de compuesto orgánico en cuestión) de cuatro para el ácido acético, siete para la hidroxiacetona, doce para el 1-butanol y glucosa. Estas cantidades son obtenidas a partir de la estequiometría de las reacciones de reformado

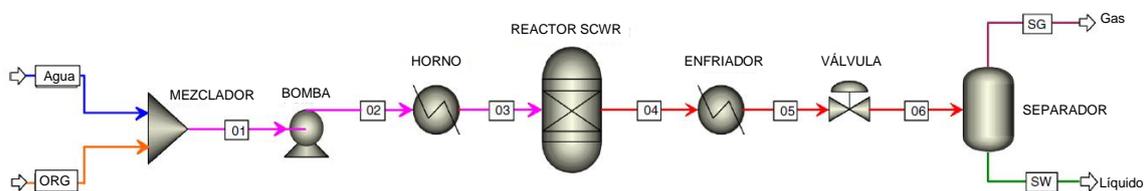
globales, siendo inalcanzables al 100 % en la realidad, como se ha comentado anteriormente.

Este modelado se realizó en Matlab, también usado por otros investigadores para la resolución de sus modelos mediante el método estequiométrico [58,59].

## 2.6.2 Método no estequiométrico

Este método consiste en la minimización de la energía libre de Gibbs a una temperatura y presión especificada, proporcionando las composiciones de los gases producidos en equilibrio. Este método resulta muy útil en sistemas en los que se ven involucradas muchas reacciones, ya que no es necesaria la definición de todas las reacciones químicas que pueden darse en un proceso. De ahí que se conozca como aproximación no estequiométrica, ya que solo es necesario especificar la presión y temperatura de reformado, además de la corriente de alimentación al sistema. Diversos investigadores lo han usado en sus estudios [60-62].

Para poder aplicarse, es necesario especificar los componentes, métodos termodinámicos y montar el esquema que se presenta en la **Figura 2.4** (similar al mostrado en la **Figura 2.1**), donde se aprecian los equipos necesarios para simular de manera adecuada un proceso SCWR, que deben ser especificados.



**Figura 2.4.** Diagrama de flujo del proceso simulado en Aspen Plus para la obtención del equilibrio químico

El reactor usado para calcular las composiciones de los productos y el flujo molar total, es de tipo R-Gibbs. Este tipo de reactor no considera la cinética en las

reacciones, pero los resultados obtenidos sirven como referencia para compararse con los resultados experimentales.

Este esquema de Aspen Plus suele usarse en esta Tesis Doctoral con la consideración de equilibrio en el reactor SCWR. Sin embargo, también se ha usado teniendo en cuenta una temperatura de aproximación al equilibrio, pudiéndose conseguir resultados de simulación con mayor similitud en los valores a los logrados en las pruebas experimentales para ciertos ensayos. A continuación, se describen ambas opciones.

#### 2.6.2.1. Asumiendo equilibrio

Esta opción es la más utilizada para simular el proceso de reformado con agua supercrítica (SCWR). En este caso, el equilibrio tiene en cuenta el máximo hidrógeno producido para las condiciones de operación especificadas (temperatura, presión y concentración de compuesto orgánico alimentado al proceso).

#### 2.6.2.2. Asumiendo una aproximación a la temperatura de equilibrio

Consiste en definir un incremento de temperatura de aproximación de equilibrio en el reactor R-Gibbs, sumándole la temperatura de equilibrio (coincide con la asignada en la operación). De esta forma, la energía de Gibbs es evaluada a una temperatura diferente de la temperatura de reformado en el reactor, calculándose en ese caso las constantes de equilibrio de las reacciones a partir de la suma entre la temperatura de equilibrio y la aproximación a la temperatura de equilibrio. Al ser predominantemente endotérmicas las reacciones en el reformado supercrítico, el incremento de temperatura de aproximación al equilibrio presenta signo negativo (la energía de Gibbs es evaluada a

una temperatura neta inferior a la de equilibrio); el incremento sería positivo si las reacciones del proceso fueran exotérmicas.

El equilibrio no se alcanza en la realidad, y el grado de aproximación al mismo depende de las condiciones de operación, así como del tamaño de reactor y uso o no de catalizador. Por ello, este procedimiento es bastante útil para establecer una comparación con resultados experimentales. Cabe añadir que no se han encontrado publicaciones en las que se utilice esta aproximación para simulaciones de reformado con agua supercrítica, lo que constituye una novedad más aportada en esta Tesis Doctoral. En el capítulo 4, se mostrará la comparación entre ambos resultados.



## **CAPÍTULO 3**

### **ESTUDIO TERMODINÁMICO**



Para una correcta simulación del proceso de conversión termoquímica estudiado (SCWR) en esta Tesis Doctoral, es necesaria una adecuada elección del método termodinámico a usar, en especial para el estado supercrítico. Esta elección depende del comportamiento de las variables (funciones) de estado termodinámicas y propiedades físicas y de transporte para cada compuesto presente en esas condiciones de temperatura y presión. Así, en este tercer capítulo, se analizarán diferentes métodos termodinámicos que podrían simular el estado supercrítico de los componentes implicados en el estudio (compuestos orgánicos, agua y gases generados en el proceso de reformado). Solo se seleccionarán dos métodos termodinámicos de todos los estudiados, mostrándose las simulaciones de variables de estado termodinámicas y propiedades físicas para dichos compuestos. Además, se presentarán los resultados de las simulaciones de SCWR de compuestos modelo por separado disueltos en agua, y de mezclas entre dos, tres y cuatro de estos compuestos.

### **3.1 Métodos termodinámicos para simular el estado supercrítico**

Los métodos termodinámicos pueden dividirse en ecuaciones de estado (EoS) y modelos de coeficientes de actividad (LACM), pudiéndose englobar dentro del primer grupo las EoS predictivas y, en el segundo, LACM especiales para sistemas específicos como polímeros, electrolitos y aminas.

Las ecuaciones de estado relacionan la presión, temperatura y volumen molar de un fluido puro, siendo válidas tanto para la fase líquida como vapor y para un amplio rango de temperaturas y presiones. Permiten el cálculo de multitud de propiedades termodinámicas del componente puro con un número reducido de datos, como son las propiedades críticas, factor acéntrico y calor específico del gas ideal. Además, pueden aplicarse a mezclas de sustancias promediando sus parámetros mediante las llamadas

reglas de mezcla, que dependen de los parámetros de interacción determinados de manera experimental.

La estructura general de una ecuación de estado en términos de presión, consiste en la suma de un factor de repulsión con uno de atracción entre moléculas [63]. Así, la estructura general de una ecuación de estado sería la dada por Ec. (3.1)

$$P = RT/(v - b) - a/(v^2 + ubv + wb^2) \quad (3.1)$$

donde  $P$  es la presión,  $R$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura,  $v$  el volumen molar,  $u$  y  $w$  son parámetros característicos de un cierto tipo de ecuación de estado (por ejemplo, la EoS de Soave-Redlich-Kwong). Los parámetros  $a$  y  $b$ , en cambio, dependen de los compuestos considerados en el estudio. Así, el primero de ellos, es un término negativo que corresponde a un valor promedio del parámetro  $a_i$ , propio de los compuestos de una mezcla. Estos parámetros  $a_i$  dependen de la temperatura  $T$ , las propiedades críticas del compuesto  $i$  (temperatura crítica  $T_c$  y presión crítica  $P_c$ ) y del factor acéntrico  $w$  relacionado con la esfericidad de la molécula de la especie  $i$ . Por otra parte, el parámetro  $b$  es relativo al volumen de las moléculas, y corresponde al valor promedio de los parámetros  $b_i$  propios de los compuestos presentes en una mezcla de  $i$  especies (dependen sólo de las propiedades críticas de la especie  $i$ ).

Para una presión baja, dominan las fuerzas intermoleculares atractivas frente a las repulsivas, reduciéndose el volumen respecto a la situación de gas ideal. Sin embargo, a presiones altas ocurre la evolución opuesta, dominando las fuerzas intermoleculares repulsivas y provocando una expansión del gas respecto a la situación de gas ideal. De esta manera, el parámetro  $a$  disminuye con la presión total.

Cabe destacar que las EoS son útiles para sistemas en los que se utilicen hidrocarburos con gases ligeros, como el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2$ , pudiéndose usar en un amplio

rango de temperaturas y presiones, tanto en la región subcrítica como la supercrítica. Sin embargo, para sistemas con una alta no idealidad en fase líquida y a baja presión (5 bar como máximo), las EoS no son capaces de predecir de manera adecuada el comportamiento, por lo que se deben utilizar métodos de coeficientes de actividad (LACM) [64]. Estos se basan en la energía libre de Gibbs en exceso (diferencia entre la energía libre de Gibbs de la mezcla real e ideal), usándose ecuaciones de estado predictivas si la presión del sistema fuera mayor a la anteriormente mencionada.

La elección del método termodinámico más adecuado se realiza a partir de los componentes que comprenden la mezcla, especialmente su polaridad y las condiciones de temperatura y presión. En condiciones de operación relativas al agua supercrítica (374 °C y 221 bar), es necesario el uso de ecuaciones de estado predictivas, ya que son aplicables a altas presiones con componentes supercríticos. Estas ecuaciones estiman los parámetros de interacción a alta presión a partir de los parámetros de los métodos de coeficientes de actividad obtenidos a baja presión [65], por lo que combinan las ventajas de LACM con las que presentan las EoS. Esta es la gran diferencia entre una ecuación de estado (por ejemplo, Soave-Redlich-Kwong, SRK) y una ecuación de estado predictiva (por ejemplo, predictive-Soave-Redlich-Kwong, PSRK), pudiéndose usar este segundo tipo para mezclas altamente no ideales [51].

Todas las EoS y las EoS predictivas, al obtenerse las curvas más allá del punto crítico para diferentes variables de estado termodinámicas, propiedades físicas y de transporte, presentan un cierto error al no coincidir exactamente las curvas de ambas fases (líquido y vapor). Por tanto, para seleccionar el método termodinámico más adecuado que simule el estado supercrítico, se ha seguido el criterio mediante el cual se minimiza la desviación entre las curvas de ambas fases más allá del punto crítico para las variables y propiedades de los compuestos usados. Los métodos termodinámicos,

finalmente usados para verificar el funcionamiento de los mismos en las simulaciones del estado supercrítico, son los siguientes:

- 1) PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong). Es la extensión de la ecuación de estado SRK [66], y usa la función  $\alpha$  de Mathias-Copeman y la regla de mezcla de Holderbaum-Gmehling [67]. Esta regla utiliza modelos de coeficientes de actividad (UNIFAC) para calcular la energía de Gibbs en exceso (GE), permitiendo que el método PSRK sea predictivo para cualquier interacción que pueda ser predicha por el método UNIFAC a baja presión. Además, se puede usar para mezclas de componentes polares y no polares en combinación con gases ligeros, y para altas temperaturas y presiones [51, 67]. En estudios previos del proceso SCWR con glicerina [36], el método PSRK fue determinado como el más apropiado para describir el estado supercrítico. Sin embargo, con el objetivo de revisar y actualizar el estudio de posibles alternativas en esta Tesis Doctoral, se verificó el funcionamiento de otros métodos en la predicción de diferentes propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos en estudio.
- 2) SR-Polar, basada en la modificación de la ecuación de estado SRK propuesta por Schwarzenhuber-Renon [68] proviene, a su vez, de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (SRK) [69]. Esta EoS funciona muy bien en sistemas altamente no ideales, a elevadas temperaturas y presiones [51, 69]. Además, al igual que el método PSRK, SR-POLAR es predictivo para cualquier interacción que el modelo UNIFAC pueda predecir a baja presión.
- 3) SRK-BM, compuesta por la ecuación de estado SRK y regla de mezcla de Boston and Mathias. La EoS SRK se suele usar para mezclas de componentes no polares o poco polares, y se recomienda su aplicación para aplicaciones en las que se utilicen hidrocarburos [51]. La regla de mezcla Boston and Mathias, en

cambio, acompaña a ecuaciones de estado para sistemas en los que se utilicen compuestos polares (agua, ácidos carboxílicos y alcoholes, entre otros) [51].

- 4) PR-BM, que usa la ecuación de estado de Peng-Robinson con la regla de mezcla de Boston-Mathias. La ecuación de estado de Peng-Robinson es ampliamente usada en simulaciones de diversos procesos industriales, como refinería y petroquímica, para mezclas de componentes no polares o medianamente polares [51], resultando muy útil en condiciones de alta presión y temperatura.
- 5) PR-MHV2, basada en la ecuación de estado de Peng-Robinson con la segunda regla de mezcla de Huron and Vidal modificada por Michelsen [70]. Esta regla de mezcla predictiva presenta un buen comportamiento en la simulación del estado supercrítico para mezclas de componentes polares y altas presiones. Sin embargo, la regla de mezcla MHV2 no predice con suficiente exactitud el comportamiento para mezclas en las que las presiones sean demasiado bajas.

### **3.2 Simulación de variables y propiedades en estado supercrítico**

La densidad y viscosidad, propiedad física y de transporte, respectivamente, son importantes en los fluidos que se hayan en estado supercrítico por las ventajas que conllevan respecto a los estados líquido y vapor. Por ejemplo, la viscosidad es una propiedad importante de los fluidos supercríticos al ser muy parecida a la de un gas, por lo que los gastos energéticos de la instalación serán menores que si se tratase de un líquido. Así, un fluido supercrítico presenta un comportamiento intermedio entre un líquido y un gas, teniendo una densidad alta (comparable con la de un líquido) y una viscosidad tan baja como la de un gas.

Por otra parte, en cuanto a las variables de estado, se usan la entalpía ( $H$ ) y la entropía ( $S$ ) porque la energía libre de Gibbs ( $G$ ) se encuentra en función de ambas y de la temperatura ( $T$ ), mediante la ecuación Ec. (3.2).

$$G = H - T S \quad (3.2)$$

Por tanto, estas variables en estado supercrítico también son importantes al usarse la energía libre de Gibbs como función a minimizar para alcanzar el equilibrio químico (método de aproximación no-estequiométrica). Además, ambas variables de estado, junto con el calor específico ( $C_p$ ), son fundamentales para realizar la integración energética del proceso que se describirá en el capítulo 5.

Con todo esto, las variables de estado termodinámicas (entalpía y entropía), propiedades físicas (densidad y calor específico) y de transporte (viscosidad) fueron evaluadas en Aspen Plus para los compuestos orgánicos (agua, ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa) y el agua utilizando los cinco métodos termodinámicos mencionados en el apartado anterior. El software considera comportamiento gaseoso de la corriente (componente puro o mezcla de compuestos) cuando la temperatura de operación se encuentra por encima del punto crítico; a temperaturas inferiores, las propiedades proporcionadas corresponden al estado líquido. Esta diferencia de estados provoca, en la región cercana y posterior a la crítica, las desviaciones anteriormente mencionadas que generan errores en la obtención de variables de estado termodinámicas y propiedades físicas y de transporte. Es indispensable, por tanto, elegir el método termodinámico más adecuado que minimice todo lo posible estas desviaciones en la zona crítica y supercrítica. En las **Tablas 3.1-3.2**, se presentan las desviaciones máximas con 240 bar de presión para cada variable de estado termodinámica, propiedad física y de transporte, método termodinámico y compuesto.

**Tabla 3.1. Máximas desviaciones con 240 bar de presión en entalpía y entropía, para el agua y los compuestos orgánicos usando los cinco métodos termodinámicos estudiados**

Método Termodinámico	Desviación en la entalpía (kJ/mol)					Desviación en la entropía (kJ/kmol K)				
	WT	AC	HY	BU	GL	WT	AC	HY	BU	GL
PSRK	5,95	0,569	0,365	0,186	0,075	16,24	4,43	4,00	2,56	1,22
SR-Polar	5,75	0,424	0,227	0,113	0,001	15,95	3,93	3,58	1,39	0,67
SRK-BM	5,81	0,649	0,522	0,153	0,075	16,23	4,42	4,29	2,59	1,22
PR-MHV2	6,09	0,691	0,421	0,270	0,134	16,75	4,63	4,25	2,51	1,15
PR-BM	6,02	0,776	0,137	0,208	0,134	16,72	4,54	4,51	2,63	1,15

*Nota: WT, agua; AC, ácido acético; HY, hidroxiaetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa*

Todos los métodos termodinámicos mostraron un buen comportamiento en las curvas supercríticas, aunque las EoS PSRK y SR-Polar fueron las que presentaron menores desviaciones en las propiedades físicas y termodinámicas entre las curvas en estado líquido y vapor. El agua presentó mayores desviaciones entre ambas curvas para todas las propiedades y métodos termodinámicos estudiados, siendo el método PSRK el que describe mejor el estado supercrítico de este compuesto, como ya ha sido apuntado [36]. El método SR-Polar, en cambio, presentó las desviaciones mínimas para todos los compuestos orgánicos estudiados, por lo que resulta un método termodinámico interesante para ser estudiado en el reformado en condiciones de agua supercrítica.

**Tabla 3.2. Máximas desviaciones con 240 bar de presión en la densidad, viscosidad y calor específico para el agua y los compuestos orgánicos usando los cinco métodos termodinámicos estudiados**

Método Termodin.	Desviación en la densidad (kg/m <sup>3</sup> )					Desviación en la viscosidad (cP)				Desviación en el calor específico (J/mol K)				
	WT	AC	HY	BU	GL	WT	AC	HY	BU	WT	AC	HY	BU	GL
PSRK	135,01	55,08	67,90	33,56	35,08	0,018	0,009	0,007	0,004	11,81	3,81	4,39	1,89	1,87
SR-Polar	131,30	48,22	59,46	25,65	20,67	0,018	0,009	0,007	0,004	11,57	3,25	3,26	1,46	0,51
SRK-BM	134,80	53,33	65,98	34,68	35,08	0,035	0,004	0,005	0,002	14,35	4,75	4,84	2,50	0,93
PR-MHV2	145,34	58,64	73,76	33,85	30,88	0,018	0,009	0,007	0,004	17,48	3,74	4,36	1,77	1,98
PR-BM	145,22	56,66	70,68	36,01	30,88	0,035	0,004	0,005	0,002	14,72	5,17	5,22	1,91	1,75

*Nota: WT, agua; AC, ácido acético; HY, hidroxiaetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa*

En las **Figuras 3.1-3.2**, se muestra la comparación para el método PSRK de cada propiedad física y termodinámica a 240 y 800 bar, para el agua y el ácido acético, que son los dos componentes que aparecen con una mayor concentración en peso en la fracción acuosa del bio-oil.

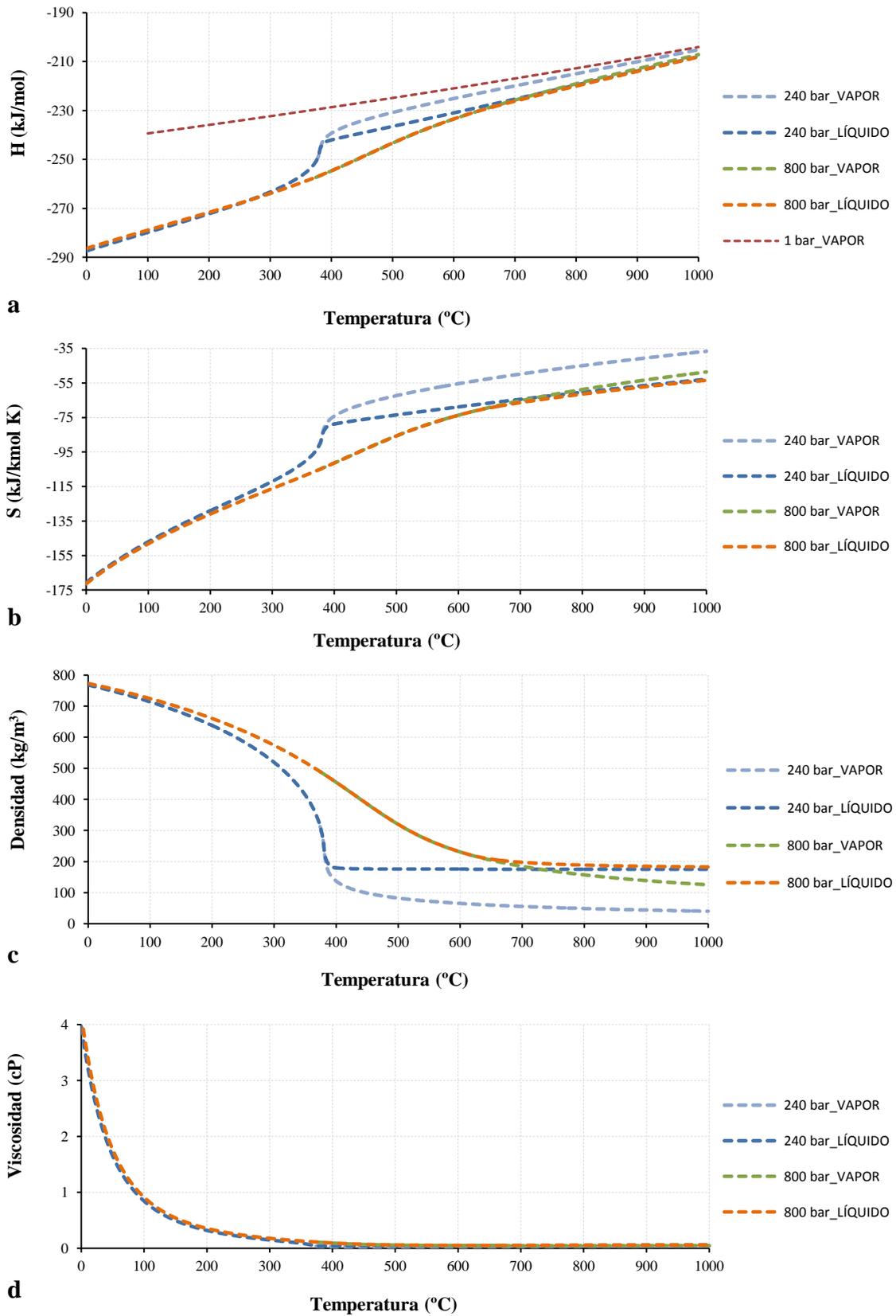


Figura 3.1. Curvas de las variables de estado entalpía (a) y entropía (b), propiedad física (densidad, (c)) y de transporte (viscosidad, (d)), respectivamente, para el agua a 240 y 800 bar. Método termodinámico PSRK. En el caso de la entalpía se ha añadido la curva de vapor a 1 bar, a partir de su temperatura de ebullición (100 °C)

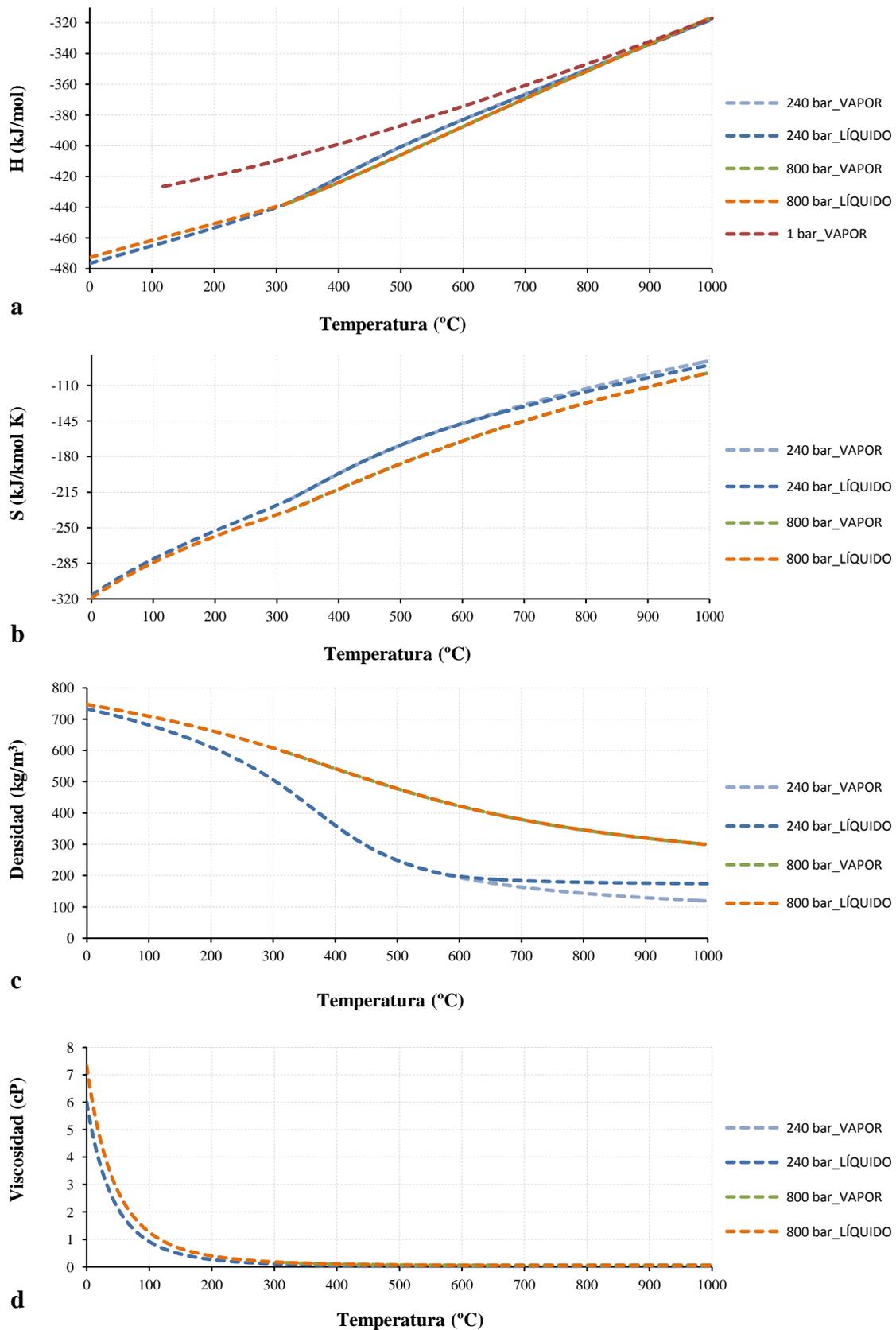


Figura 3.2. Curvas de las variables de estado entalpía (a) y entropía (b), propiedad física (densidad, (c)) y de transporte (viscosidad, (d)) respectivamente para el ácido acético a 240 y 800 bar. Método termodinámico PSRK. En el caso de la entalpía se ha añadido la curva de vapor a 1 bar, a partir de su temperatura de ebullición (117,90 °C). Las condiciones críticas son 319 °C y 57,86 bar.

Los resultados obtenidos en las figuras anteriores son muy parecidos a los que se tienen con el método SR-Polar en cuanto a valores de las curvas en los estados líquido-vapor y desviaciones entre ambos estados, que no se presentan en este documento. Tampoco se han incluido las curvas de calor específico para el agua y cada compuesto orgánico a 240 bar, ni tampoco curvas de entalpía, entropía, densidad y viscosidad para hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa; para evitar repeticiones y que el documento se extienda en exceso. Sin embargo, muchas de estas curvas pueden encontrarse en el Trabajo Fin de Máster realizado por el autor de esta Tesis Doctoral [45].

Al aumentar la presión de 240 a 800 bar, las desviaciones entre las curvas líquida y vapor disminuyen para cualquier propiedad y compuesto, aunque las desviaciones siguen siendo mayores en el caso del agua que para los compuestos orgánicos. De hecho, a 800 bar, las curvas de líquido y vapor se superponen para todas las propiedades en cada uno de los compuestos orgánicos. Sin embargo, para el caso de la viscosidad, el aumento de la presión de 240 a 800 bar es irrelevante, puesto que la desviación entre curvas es muy baja para cualquier presión. Esto puede verse en las **Tablas 3.3-3.4**, que muestran las desviaciones máximas para cada propiedad a 800 y 240 bar obtenidos con los métodos termodinámicos SR-Polar y PSRK.

**Tabla 3.3. Máximas desviaciones a 240 y 800 bar en entalpía y entropía para el agua y los compuestos orgánicos, usando los métodos termodinámicos PSRK y SR-Polar**

	P (bar)	Desviación en la entalpía (kJ/mol)					Desviación en la entropía (kJ/kmol K)				
		WT	AC	HY	BU	GL	WT	AC	HY	BU	GL
P	240	5,95	0,569	0,365	0,186	0,075	16,24	4,43	4,00	2,56	1,22
	800	1,08	0,000	0,000	0,000	0,000	4,79	0,00	0,00	0,00	0,00
S	240	5,75	0,424	0,227	0,113	0,001	15,95	3,93	3,58	1,39	0,67
	800	0,92	0,000	0,000	0,000	0,000	4,25	0,00	0,00	0,00	0,00

*Nota 1: WT, agua; AC, ácido acético; HY, hidroxiacetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa*

*Nota 2: P, método termodinámico PSRK; S, método termodinámico SR-Polar*

Aunque la desviación es nula para cada propiedad con los compuestos orgánicos a 800 bar, en la práctica, cabe destacar que no son necesarias presiones más altas de 240 bar. El agua y los demás compuestos orgánicos, a 240 bar, se encuentran en condiciones supercríticas para una temperatura superior a la crítica. Además, para presiones de operación superiores a 240 bar, el consumo energético en la compresión del fluido alimentado sería demasiado elevado.

**Tabla 3.4. Máximas desviaciones a 240 y 800 bar en densidad, viscosidad y calor específico para el agua y los compuestos orgánicos, usando los métodos termodinámicos PSRK y SR-Polar**

	P (bar)	Desviación en la densidad (kg/m <sup>3</sup> )					Desviación en la viscosidad (cP)				Desviación calor específico (J/mol K)				
		WT	AC	HY	BU	GL	WT	AC	HY	BU	WT	AC	HY	BU	GL
P	240	135,01	55,08	67,90	33,56	35,08	0,018	0,009	0,007	0,004	11,81	3,81	4,39	1,89	1,87
	800	57,06	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	4,34	0,00	0,00	0,00	0,00
S	240	131,30	48,22	59,46	25,65	20,67	0,018	0,009	0,007	0,004	11,57	3,25	3,26	1,46	0,51
	800	49,87	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	3,85	0,00	0,00	0,00	0,00

*Nota 1: WT, agua; AC, ácido acético; HY, hidroxiacetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa*

*Nota 2: P, método termodinámico PSRK; S, método termodinámico SR-Polar*

La densidad es la propiedad que mayor desviación exhibe entre las curvas líquido y vapor, para cualquier presión y componentes (compuestos orgánicos y agua). Se pudo comprobar que a 400 bar todas las propiedades ya presentaban desviación nula para la glucosa y el 1-butanol. En los casos del ácido acético y de la hidroxiacetona, las desviaciones son algo mayores, aunque muy próximas a cero. La hidroxiacetona presenta una desviación algo mayor que el ácido acético para la densidad a 400 bar, siendo la entropía la segunda propiedad con mayor desviación. Entalpía y viscosidad son las propiedades con menores desviaciones a 400 bar para esos dos compuestos, presentando unos valores muy parecidos entre los mismos.

Por otra parte, a 240 bar, las desviaciones entre curvas para las funciones de estado termodinámicas (entalpía y entropía) y la propiedad física densidad se incrementan con el aumento de la temperatura. También, una diferencia entre el agua y

los compuestos orgánicos es que, para la primera, la desviación entre curvas empieza justo en la temperatura crítica para las tres propiedades anteriormente mencionadas, mientras que en los compuestos orgánicos empieza la desviación a temperaturas más altas (dependiendo del compuesto orgánico y de la propiedad evaluada).

En las **Figuras 3.1-3.2**, también se han añadido las curvas de vapor a 1 bar para la propiedad entalpía, tanto para el agua como para el ácido acético. Solo se han representado los valores con sentido físico, es decir, desde el punto de ebullición de cada compuesto en adelante, ya que Aspen Plus puede extrapolar la curva a valores que no tengan sentido físico.

Es importante ver la evolución de las curvas para la entalpía, partiendo del estado líquido a 240 bar y temperatura ambiente hasta llegar al estado supercrítico, comparándose con la evolución partiendo del estado líquido a 1 bar y temperatura ambiente hasta llegar a 700-800°C (manteniéndose la presión constante). De este modo, se puede ver el ahorro energético que se obtiene, debido a que no es necesario aportar la energía para la vaporización al ser nula a partir del punto crítico (en el caso de un proceso de reformado con vapor, sí haría falta). Así, se puede observar en la **Tabla 3.5** el salto de energía existente entre 1 y 240 bar (con el método termodinámico PSRK) para la temperatura crítica y para temperaturas de 500, 600, 700 y 800 °C. También, se muestran los valores de calor de vaporización (a 1 bar y temperatura de ebullición del compuesto en cuestión), temperaturas de fusión, ebullición y críticas, así como la presión crítica de cada compuesto orgánico y el agua.

A mayor temperatura, el salto de energía entre 1 y 240 bar (o presiones superiores) disminuye. Finalmente, otra cuestión que se debe de tener en cuenta es que todas estas propiedades evaluadas a presiones altas, no se deben evaluar a presiones iguales o inferiores a 5 bar con estos mismos métodos termodinámicos. De esta manera,

la corriente de alimentación de mezcla al proceso que aún no ha llegado a la bomba (esquema de la **Figura 2.4**), se debe simular con un método de coeficientes de actividad. En este estudio, se ha utilizado el método termodinámico UNIFAC, en el que se comparan en la **Tabla 3.6** los valores de densidad con dicho método y con PSRK y SR-Polar, así como los reales, para los compuestos estudiados.

**Tabla 3.5. Calor de vaporización, temperatura de ebullición y crítica y salto energético entre 1 y 240 bar para temperaturas superiores a la crítica**

	Hv (kJ/mol)	Tf (°C)	Te (°C)	Salto de energía entre 1 y 240 bar a T superior a la crítica (kJ/mol) con el método PSRK				Tc (°C)	Pc (bar)	
				Tc	500	600	700			800
<b>WT</b>	40,67	0	100,00	10,70	5,48	5,75	5,32	4,59	374,84	221,00
<b>AC</b>	23,92	16	117,90	29,39	13,62	8,65	5,47	3,27	319,90	57,86
<b>HY</b>	42,83	-17	145,50	41,80	12,83	6,06	2,24	0,11	323,42	57,40
<b>BU</b>	43,00	-89	118,75	25,36	12,80	8,70	5,82	3,72	290,21	44,14
<b>GL</b>	109,77	146	343,85	73,50	40,20	21,40	13,50	9,18	482,09	48,20

Nota 1: WT, agua; AC, ácido acético; HY, hidroxiacetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa

Nota 2: Hv, calor de vaporización; Tf, temperatura de fusión; Te, temperatura de ebullición; Tc, temperatura crítica; Pc, presión crítica

**Tabla 3.6. Densidad real y con los métodos de simulación UNIFAC, PSRK y SR-POLAR a 20 °C y 1 bar**

	D. real (kg/m <sup>3</sup> )	D. UNIFAC (kg/m <sup>3</sup> )	D. PSRK (kg/m <sup>3</sup> )	D. SR-Polar (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Agua</b>	1000	996,5	755,6	755,6
<b>Ácido acético</b>	1051	1047	714,5	714,5
<b>Hidroxiacetona</b>	1080	1079,2	884,8	883,7
<b>1-Butanol</b>	810	808,2	713,3	713,5
<b>Glucosa</b>	1190	1177,3	1545,9	1545,1

Nota: D.: Densidad

En la **Tabla 3.6**, se observa que los valores de densidad real para cada compuesto (datos que se pueden encontrar en las hojas de especificaciones de los compuestos orgánicos adquiridos para su estudio) son muy próximos a los obtenidos con el método UNIFAC a 1 bar. Por tanto, este método termodinámico es el más adecuado para representar la densidad frente a la temperatura a baja presión (no superior a 5 bar). En las curvas de densidad a 800 bar, los valores absolutos de densidad de los compuestos orgánicos son mayores que para el caso del agua.

### 3.3 Resultados de las simulaciones del proceso SCWR

En las Figuras 3.3-3.4, se muestran los resultados de las simulaciones realizadas siguiendo el esquema de la Figura 2.4 para el proceso SCWR, cuando se alimentan por separado los compuestos orgánicos disueltos en agua. La nomenclatura usada para cada compuesto orgánico es AC (ácido acético), HY (hidroxiacetona), BU (1-butanol) y GL (glucosa). Estas simulaciones se realizaron usando los métodos termodinámicos PSRK y SR-Polar (aproximación no estequiométrica), además de la ecuación de Gas Ideal (usando el modelo estequiométrico, descrito en el Anexo 1).

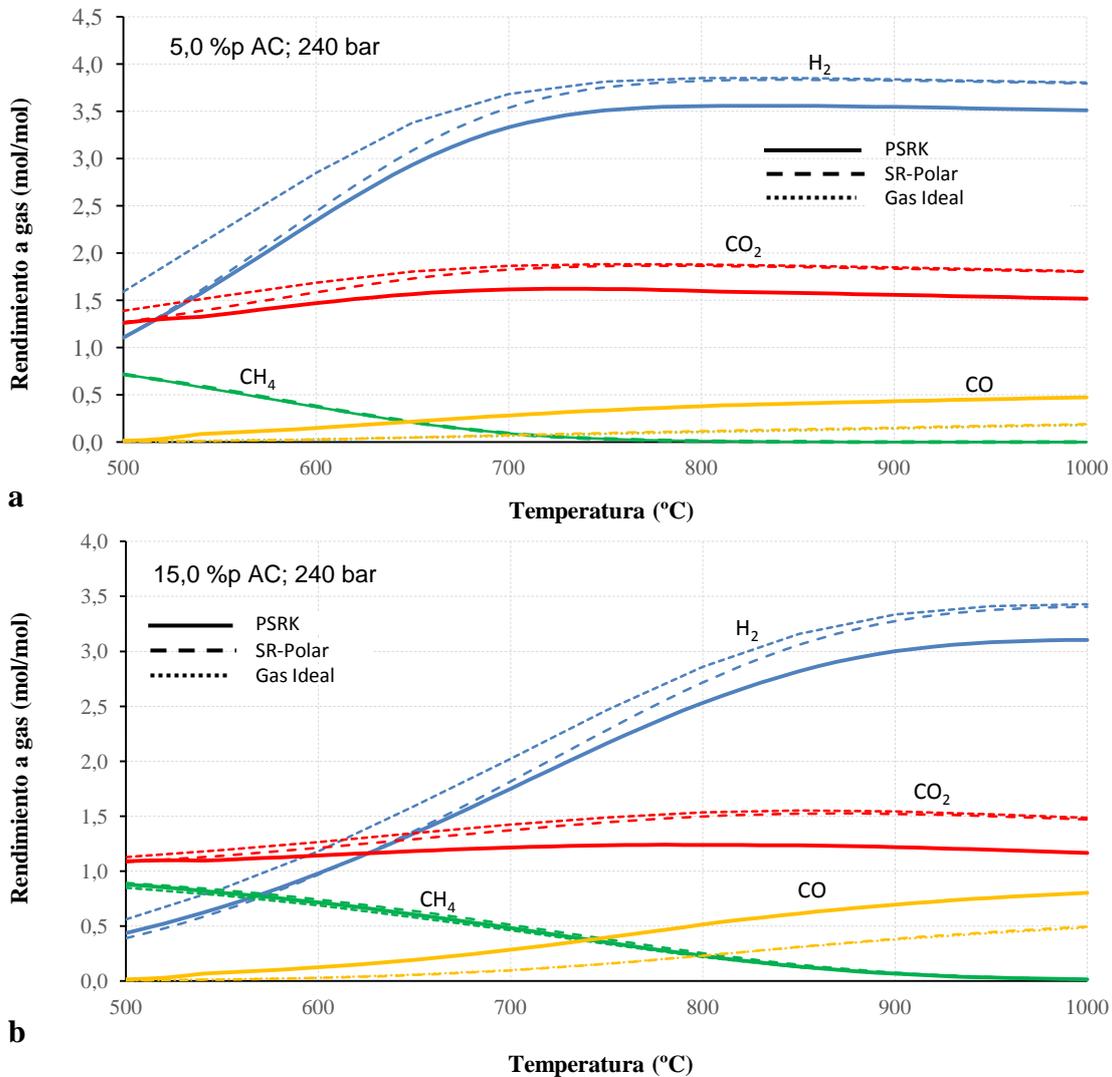


Figura 3.3. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para dos concentraciones de ácido acético (AC): (a) 5,0 %p y (b) 15,0 %p, a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

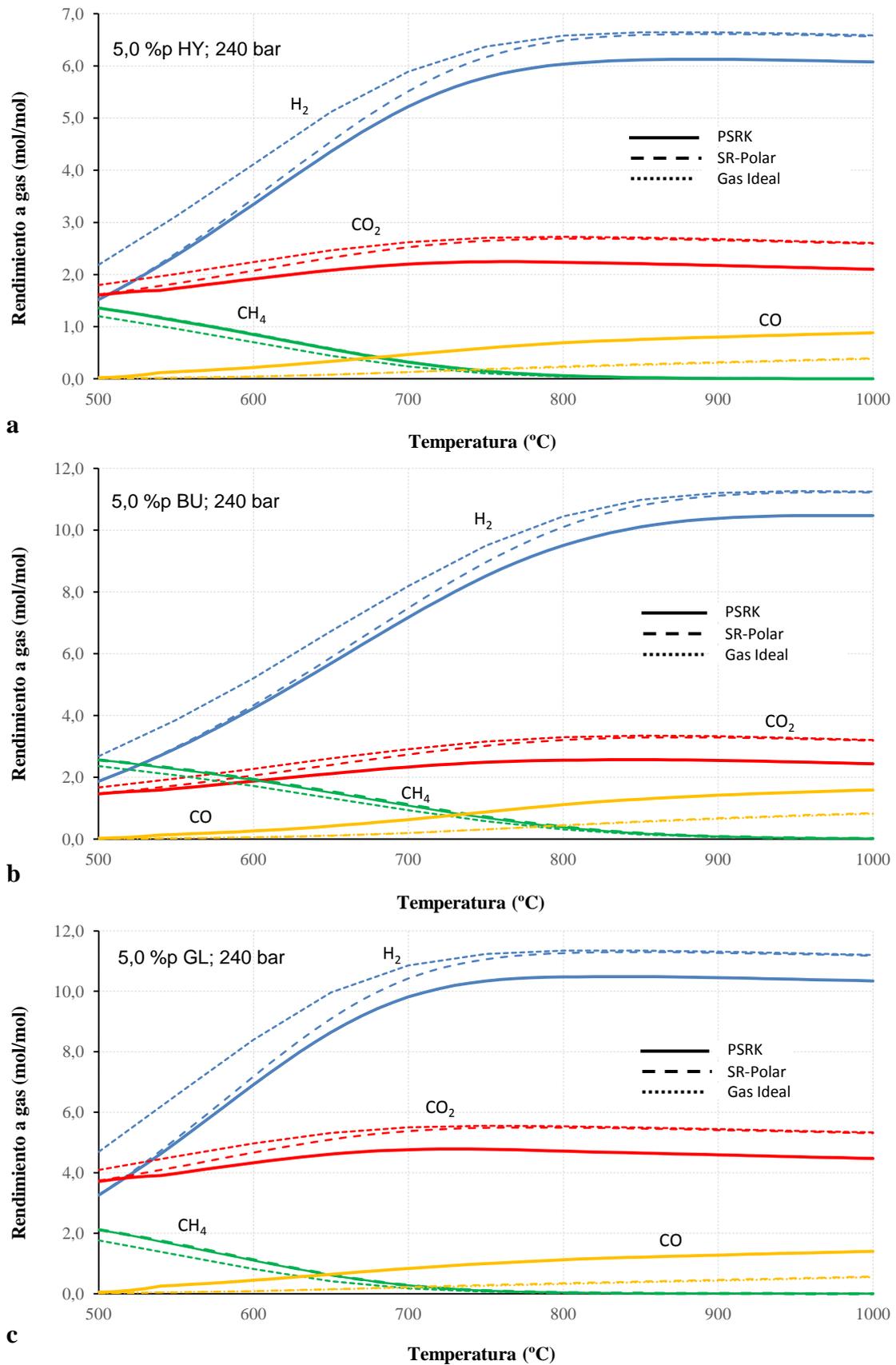


Figura 3.4. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para la concentración de 5,0 %p de (a) hidroxiacetona (HY), (b) 1-butanol (BU), (c) glucosa (GL), a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

La conversión de equilibrio de los compuestos orgánicos es siempre del 100 %, aunque los rendimientos molares (también denominado producción molar específica) de los gases varían con las condiciones de operación. Así, conforme la temperatura de reformado aumenta, la cantidad total de gases también lo hace, aumentándose principalmente el rendimiento molar de hidrógeno y disminuyendo el de metano.

Para una concentración de 5,0 %p de los compuestos orgánicos alimentados, el rendimiento molar máximo de hidrógeno se alcanza para una temperatura próxima a 800 °C, a excepción del 1-butanol que se registra para una temperatura aproximada de 900 °C. Sin embargo, para concentraciones de mezcla alimentada más altas, las producciones molares específicas de hidrógeno son más bajas, debido a un menor contenido de agua. Esto puede observarse en la **Figura 3.3**, al compararse los resultados de reformado del ácido acético para una concentración de 5,0 y 15,0 %p, siendo necesario que el proceso se lleve a cabo para temperaturas de reformado más altas de la registrada a menos concentración para lograr la máxima producción molar específica de hidrógeno. Además, el rendimiento molar de metano se incrementa para mezclas más concentradas y disminuye conforme se aumenta la temperatura de reformado.

Por otra parte, se observan algunas diferencias en los valores de rendimiento molar de gases entre los métodos termodinámicos PSRK y SR-Polar. Este último proporciona mayores producciones molares específicas de hidrógeno y dióxido de carbono que PSRK, en el que se obtienen mayores rendimientos molares de monóxido de carbono. Las producciones molares específicas de metano por ambos métodos, sin embargo, son muy similares. La desviación, que corresponde a la diferencia de rendimientos molares entre los dos métodos termodinámicos para una temperatura de operación y mezcla orgánica en solución acuosa, se incrementa conforme aumenta la temperatura. Las máximas desviaciones en la producción molar específica de hidrógeno,

para cada compuesto orgánico con la misma concentración (5,0 %p), son: 0,3 para el ácido acético; 0,5 para la hidroxiacetona y, aproximadamente 1,0 para el 1-butanol y glucosa. Así, se demuestra la influencia en el método termodinámico utilizado, usándose solo como referencia para comparar los resultados con los experimentales.

Al compararse los resultados obtenidos con la ecuación de Gas Ideal usando el modelo estequiométrico (Anexo 1), los rendimientos molares de hidrógeno son más altos que los obtenidos con los métodos termodinámicos en Aspen Plus (PSRK y SR-Polar). A pesar de esto, los valores obtenidos con la ecuación de Gas Ideal son muy parecidos a los dados con el método SR-Polar, para temperaturas superiores a 800 °C. Asimismo, los rendimientos molares de metano son siempre algo más bajos que los obtenidos en Aspen Plus, mientras que los de dióxido de carbono con la ecuación de Gas Ideal se encuentran entre los obtenidos para los métodos PSRK y SR-Polar. Los rendimientos molares de monóxido de carbono, prácticamente, coinciden con los del método termodinámico SR-Polar.

Por otra parte, en el equilibrio para la ecuación de Gas Ideal, se verificó que los resultados del modelo estequiométrico son muy similares a los que se pueden obtener con el método no estequiométrico usado en Aspen Plus. Esto ocurre para el proceso SCWR con todos los compuestos orgánicos, usándose la misma concentración y temperatura de reformado (por ejemplo, para 15,0 %p de ácido acético y una temperatura de 500 °C, la máxima desviación en la concentración de hidrógeno fue de 0,4 %). Esta coincidencia casi perfecta en los resultados verificada para la Ley de los Gases Ideales, también se podría satisfacer para cualquier otro método termodinámico.

En las **Figuras 3.5-3.6**, se muestran los resultados de simulaciones del proceso SCWR para mezclas de compuestos orgánicos con los métodos antes mencionados.

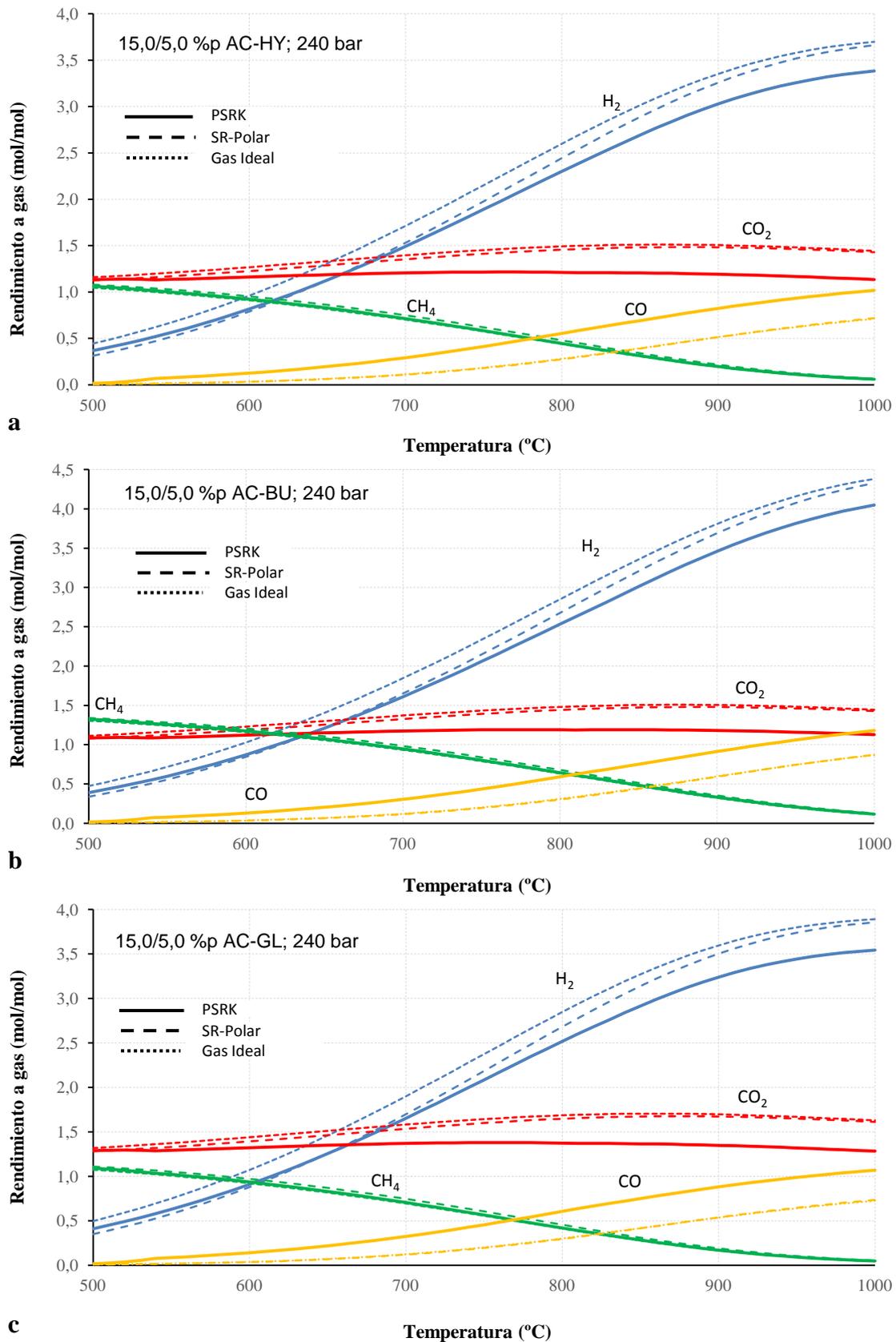


Figura 3.5. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para las mezclas binarias con concentración de 15,0 %p de ácido acético (AC) acompañado de 5,0 %p de (a) hidroxiacetona (HY), (b) 1-butanol (BU), (c) glucosa (GL), a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

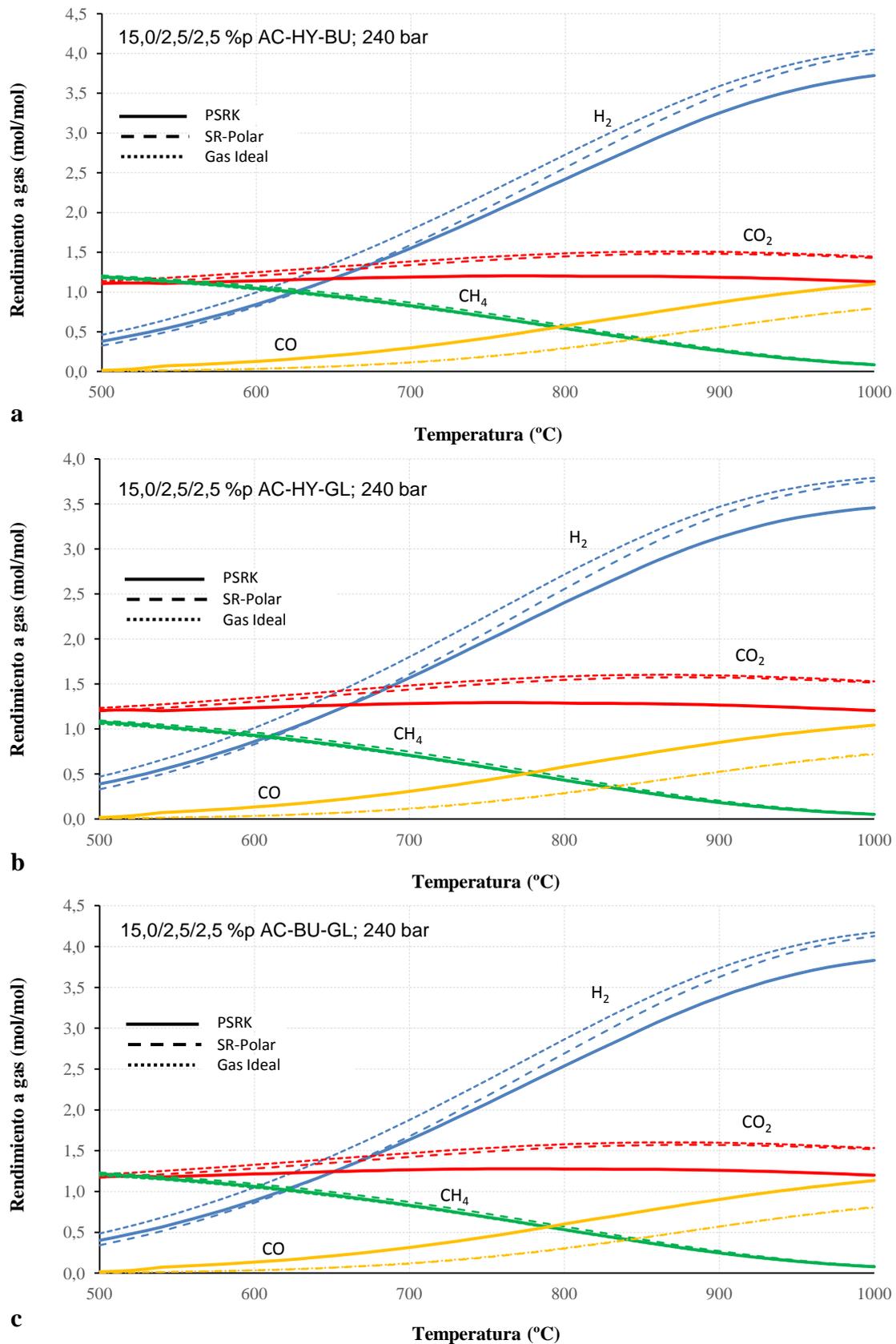


Figura 3.6. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para las mezclas ternarias con concentración de 15,0 %p de ácido acético (AC) acompañado de 2,5/2,5 %p de (a) hidroxiacetona/1-butanol (HY-BU), (b) hidroxiacetona/glucosa (HY-GL), (c) 1-butanol/glucosa (BU-GL), a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

Se observa como para el proceso SCWR de mezclas de compuestos orgánicos, de nuevo la ecuación de Gas Ideal es la que genera mayor cantidad de H<sub>2</sub>, le sigue el método SR-Polar y, finalmente, PSRK. La mezcla alimentada para las **Figuras 3.5-3.6**, además, presenta una fracción acuosa total del 20,0 %p, con el fin de compararse el comportamiento de las diferentes mezclas en cuanto a rendimiento molar de gases. El ácido acético es el compuesto con mayor fracción en peso, dejándose fija en este estudio en un 15,0 %p, como se ha encontrado en referencias bibliográficas que tratan el estudio de la fracción acuosa del bio-oil [15, 17]. Los tres compuestos restantes (hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa) se encuentran en menores proporciones, entre 2,5 y 5,0 %p.

En la **Figura 3.7**, se muestra la evolución de los rendimientos molares de gases para el reformado con agua supercrítica de la mezcla formada por los cuatro compuestos orgánicos, siendo la concentración de ácido acético de 15,0 %p y de los demás compuestos orgánicos en 2,5 %p. Cabe destacar que la misma evolución comentada anteriormente para las mezclas binarias y ternarias con los diferentes métodos termodinámicos y ecuación de Gas Ideal, también se tiene para la cuaternaria.

Por otra parte, en la **Figura 3.8** se puede ver la comparación del rendimiento molar de H<sub>2</sub> a 800 °C con el método termodinámico PSRK, en procesos SCWR en los que los compuestos orgánicos se alimentan según las concentraciones tenidas en cuenta para las **Figuras 3.3-3.7**. Puede observarse que los resultados obtenidos son muy similares para el reformado de mezclas en las que el ácido acético aparece con un 15,0 %p, acompañado o no de los otros compuestos orgánicos. Así, todos los resultados se encuentran comprendidos entre 2,30 y 2,54, siendo los reformados de mezclas de 15,0/5,0 % ácido acético con 1-butanol o glucosa, además de la mezcla ternaria ácido acético/1-butanol/glucosa los que presentan un valor un poco mayor de rendimiento molar de hidrógeno. Asimismo, se obtienen resultados muy similares para estas mezclas

a otras temperaturas. Sin embargo, si los compuestos se alimentan al proceso por separado con una concentración de 5,0 %p, las diferencias en los rendimientos molares de hidrógeno son mayores, siendo el 1-butanol (9,4) y glucosa (10,5) los que mayores rendimientos molares de H<sub>2</sub> presentan a 800 °C.

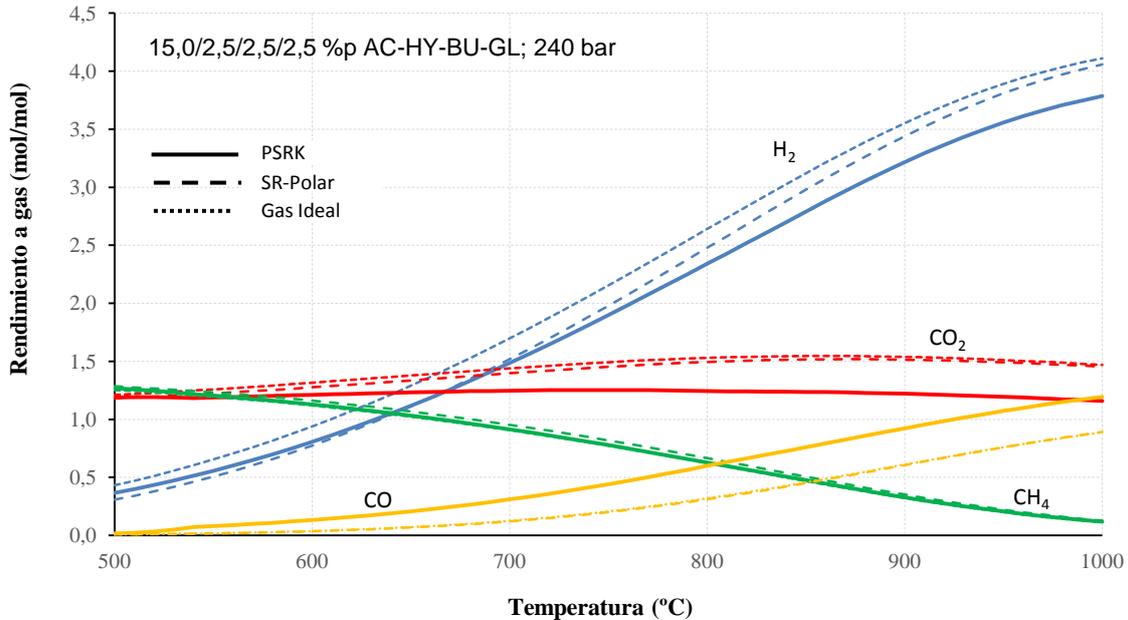


Figura 3.7. Efecto de la temperatura en el rendimiento molar de gases (producción molar específica) para la mezcla cuaternaria con concentración de 15,0/2,5/2,5/2,5 %p de ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, a 240 bar y a partir de las simulaciones (asumiendo equilibrio) usando los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y ecuación de Gas Ideal [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

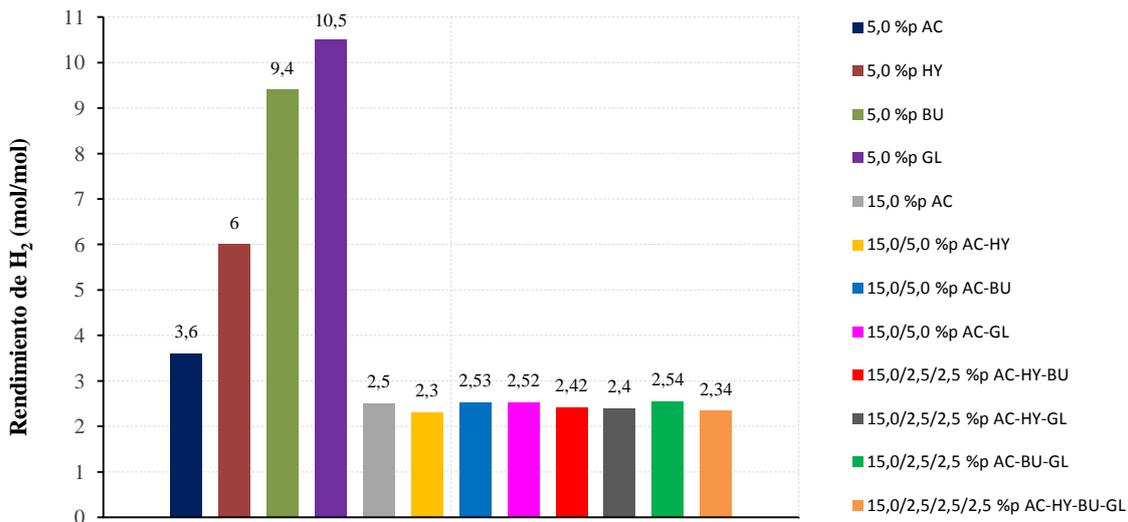


Figura 3.8. Producción molar específica de H<sub>2</sub> (mol/mol de fase orgánica alimentada) a partir del proceso SCWR de compuestos por separado y de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias (en todas las mezclas aparece ácido acético con 15,0 %p). Condiciones de operación: 240 bar y 800 °C, método termodinámico PSRK

### 3.4 Conclusiones

Se han evaluado cinco métodos termodinámicos (EoS) implementados en Aspen Plus (PSRK, SR-Polar, SRK-BM, PR-BM y PR-MHV2) para contrastar su funcionamiento en simulaciones del estado supercrítico. Concretamente, se ha analizado el comportamiento de dos funciones de estado termodinámicas y dos propiedades físicas y de transporte para cada compuesto en condiciones supercríticas. En todos los métodos existe un cierto error para cada función de estado y propiedad física, al no coincidir exactamente las curvas de fases líquido y vapor en la región cercana y posterior al punto crítico. Sin embargo, los dos métodos termodinámicos que presentaron las menores desviaciones entre ambas curvas en condiciones supercríticas fueron el PSRK y SR-Polar, por lo que ambos fueron seleccionados para continuar el estudio.

Con estas EoS, se realizaron simulaciones del proceso SCWR usando los compuestos representativos de la fracción acuosa del bio-oil, con alimentaciones constituidas por los compuestos por separado y mezclados entre sí. La producción molar específica de hidrógeno que se obtiene con el método SR-Polar es mayor que la correspondiente al PSRK, y viceversa para la producción molar del CO. Las máximas diferencias en los rendimientos molares entre ambos métodos son poco significativas en las mismas condiciones de operación: 0,3 para el ácido acético, 0,5 para la hidroxiacetona y 1,0 para el 1-butanol y la glucosa. Por tanto, se considera que ambos métodos son igualmente válidos. No obstante, como en estudios previos sobre el reformado de glicerina con agua supercrítica se utilizó el método PSRK, se ha decidido usar este método en las simulaciones en estado supercrítico en el resto de la Tesis Doctoral, si bien en algunos apartados se usarán ambas EoS para comparar resultados.

# **CAPÍTULO 4**

## **ESTUDIO EXPERIMENTAL**



En este capítulo, se muestran y discuten los resultados obtenidos en las pruebas experimentales realizadas en la planta (muestras gaseosas, líquidas y sólidas). Estas pruebas se dividen en dos grandes grupos, en función de que se use o no un catalizador, siendo esta misma división la usada en la elaboración de este capítulo. Los resultados experimentales correspondientes a las muestras gaseosas se compararon con los resultados de simulación. De esta forma, el principal objetivo perseguido en la investigación experimental es el estudio de la conversión termoquímica de diferentes compuestos modelo representativos de la fracción acuosa del bio-oil, alimentados por separado o en mezclas, para la producción de un gas producto (gas de síntesis) mediante el proceso SCWR sin usar o usando un catalizador. En este último caso, se trata de aumentar la conversión de carbono a gas para la misma mezcla y condiciones de operación, con respecto a cuando no se usa catalizador. Además, con un catalizador se podría reducir la severidad de las condiciones de operación usadas en las pruebas sin catalizador (disminución de la temperatura). Para ambos puntos, se ensayaron mezclas con concentraciones totales de fase orgánica entre 2,5 y 22,5 %p.

El estudio experimental relativo al proceso de reformado supercrítico sin catalizador ha sido publicado en dos artículos, en *Chemical Engineering Journal* [56] y *Reaction Chemistry & Engineering* [57]. El estudio asociado al uso del catalizador está en revisión en otra revista.

## **4.1 Pruebas sin catalizador**

### **4.1.1 Estudios previos**

En trabajos previos a los realizados para esta Tesis Doctoral, se estudió el reformado de glicerina con agua supercrítica. En estos estudios, se verificó que es posible llevar a cabo esta tecnología sin la adicción de un catalizador, pero siendo

necesario el empleo de altas temperaturas de reformado (aproximadamente 800 °C) y largos tiempos de residencia (35-160 s) [39]. La temperatura óptima de reformado se pudo obtener, de manera previa, a partir de trabajos basados en simulaciones rigurosas asumiendo equilibrio [36]. Así, se hicieron ensayos a esta temperatura, obteniéndose altos rendimientos de hidrógeno (mol/mol glicerina). También, se realizaron ensayos con concentraciones altas de glicerina al tener un mayor interés económico para el desarrollo de un proceso energéticamente integrado y autosuficiente. Para la consecución de dicho objetivo sin el uso de un catalizador, fue necesaria una alta concentración de glicerina (22-27 % en peso, a 800 °C y 240 bar).

A partir de los resultados obtenidos en el reformado con agua supercrítica de glicerina, se observaron claras ventajas frente al reformado catalítico con vapor y al reformado en fase acuosa, como son:

1. Conseguir conversiones del compuesto orgánico alimentado muy altas sin añadir catalizador. En este estudio, el rango de conversiones estuvo entre 97,2 y 100 % para concentraciones más bajas.
2. Tratar fracciones acuosas más concentradas en compuestos orgánicos sin usar catalizador, teniendo conversiones altas para temperaturas elevadas (800 °C). Para ensayos en los que la concentración estuvo en el rango de 25-30 %p, la conversión de glicerina disminuyó hasta 88 %.
3. Emplear un tiempo de residencia no muy elevado, que aumenta solo en condiciones en las que la temperatura sea baja (700 °C) y no se utilice catalizador.

La instalación usada para este primer estudio previo del reformado de glicerina con agua supercrítica fue la misma que se usó posteriormente para la realización de los

ensayos experimentales de esta Tesis Doctoral, con el lógico cambio en algunas piezas de la instalación como son algunas válvulas micromite o tramos de tuberías que se deterioraban con el transcurso de las horas de operación y que debían ser reemplazadas. En cuanto al reactor del proceso SCWR, un efecto que se dio en el primer estudio previo fue el efecto catalítico que presentó la pared tubular del reactor, al ser de aleación Inconel 625. Este material tiene un alto contenido en níquel y una alta capacidad catalítica para la rotura de enlaces entre carbono, hidrógeno y oxígeno. Cuando el reactor era nuevo, los resultados experimentales mostraron rendimientos molares de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> más altos, disminuyéndose éstos al repetir las mismas pruebas para un mayor número de horas de funcionamiento de la instalación. Para la prueba de 5,0 %p de glicerina, 800 °C y 1,0 L/h se obtuvieron 6,3 moles de gas por mol de glicerina alimentada, mientras que para la misma prueba cuando el reactor presentaba un cierto número de horas en funcionamiento, el valor se redujo a 4,9. Después de 50 horas de operación, se consideró que el reactor estaba suficientemente maduro o envejecido al no variar apenas las concentraciones de gases para las mismas condiciones de operación. En otros artículos, se encontró valores de conversión próximas al 100 % entre 550 y 700 °C, aunque con concentraciones muy pequeñas de biomasa alimentadas (menores al 10 % en peso).

Castello et al. [71] realizaron ensayos de gasificación con agua supercrítica, de mezclas con una concentración másica total de 5,0 %p entre glucosa y fenol (compuestos modelo representativos de la celulosa y lignina). Las mezclas se gasificaron a baja temperatura (400 °C), presión de 25,0 MPa con tiempo de residencia entre 10 y 240 s en un reactor de tipo tubular sin usar catalizador. La producción de hidrógeno fue mayor para las mezclas con mayor contenido en glucosa que de fenol, llegando a ser la máxima producción de 500 mmol/kg de glucosa alimentada para un

tiempo de residencia de 250 segundos. Sin embargo, los rendimientos de producción de gases estuvieron en esas condiciones muy alejados del equilibrio, siendo el carbono orgánico total en las muestras líquidas superior a 10 g/L.

A mayores temperaturas del proceso (600-767 °C), Susanti et al. [72] realizaron ensayos de gasificación en condiciones de agua supercrítica para alimentaciones con glucosa sin usar catalizador. Los tiempos de residencia fueron de entre 15 y 60 s, las concentraciones de glucosa de 1,8-15 %p y la presión de 25 MPa. Los valores de producción molar específica de hidrógeno a 740 °C estuvieron cercanos al equilibrio, incluso con la mayor concentración ensayada (5,7 mol H<sub>2</sub>/mol de glucosa en el ensayo experimental, y 6,3 en las simulaciones). La mayor producción molar específica de hidrógeno se tiene para 767 °C, 1,8 %p de concentración y 60 s de tiempo de residencia, siendo dicho valor de 11,5 mol/mol de glucosa frente a 11,9 (simulación). Bajo estas condiciones, la eficiencia de carbono a gas es muy alta (91 %).

También, Lee et al. [73] estudiaron el proceso de gasificación de glucosa en agua supercrítica, en un rango de temperaturas de 480-750 °C, presión de 28 MPa, tiempo de residencia de 10-50 s y concentración de alimentación 0,6 M de glucosa. La producción molar específica de hidrógeno aumentó con la temperatura, en especial a partir de 660 °C, obteniéndose una eficiencia carbono a gas cercana al 100 % a 700 °C. La máxima producción molar específica de hidrógeno se registró para la temperatura de 750 °C, caudal de 240 g/h y tiempo de residencia de 19 segundos, siendo el valor de 4,78 mol de H<sub>2</sub>/mol glucosa. En este estudio, el reactor usado es de tipo tubular.

Williams et al. [74] propusieron un mecanismo de reacción según los productos generados del proceso de gasificación de glucosa con agua supercrítica para la temperatura de 380 °C. Hao et al. [75] estudiaron la producción de hidrógeno a partir de

la gasificación de glucosa en agua supercrítica sin catalizador en un reactor tubular. En las condiciones de operación de 650 °C, 35 MPa y baja concentración de glucosa (0,1 M), este compuesto puede gasificarse completamente sin producir tar ni char.

En un reactor de tipo microcanal, Goodwin et al. [76] estudiaron la gasificación de glucosa en agua supercrítica. Las condiciones de operación fueron 250 bar de presión y temperaturas de 650-750 °C, alcanzándose una conversión de glucosa completa y un rendimiento de hidrógeno de 5,7 mol de H<sub>2</sub>/mol de glucosa a 750 °C. Para muestras líquidas procedentes de ensayos con la temperatura más baja (650 °C), se detectaron productos intermedios procedentes de la descomposición de glucosa, pudiéndose proponer un mecanismo de reacción donde aparecen dichos compuestos.

Finalmente, Chakinala et al. [77] estudiaron la influencia de la estructura molecular en la gasificación de ácidos carboxílicos y alcoholes entre uno y ocho átomos de carbono en condiciones de agua supercrítica. Los valores de las variables de operación fueron de 600 °C de temperatura, 250 bar de presión y concentraciones de alimentación de 10 y 20 %p. El estudio concluyó que la gasificación de alcoholes es mucho más fácil de darse que la de ácidos carboxílicos. Además, la eficiencia en la gasificación fue más alta para compuestos de uno y dos átomos de carbono para ácidos carboxílicos, dándose la evolución opuesta para alcoholes de misma longitud de cadena.

A partir del estudio bibliográfico realizado, parece que nadie ha hecho un estudio similar al recogido en esta Tesis Doctoral, llevando a cabo ensayos experimentales del proceso SCWR de compuestos representativos de la fracción acuosa del bio-oil (ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa) por separado y mezclados entre sí, y sin usar catalizador.

#### 4.1.2 Diseño de experimentos

Para una presión fija de 240 bar (en cualquier ensayo sin y con catalizador éste fue el valor consignado), las variables de operación para pruebas sin catalizador son la temperatura (800 y 700 °C), caudal de alimentación (1,0 y 0,5 L/h) y concentración de la mezcla. Esta concentración depende de los compuestos orgánicos alimentados, estando la concentración total comprendida entre 2,5 y 22,5 %p. En la **Tabla 4.1**, se incluyen las concentraciones de cada compuesto orgánico cuando la mezcla es de un solo componente (a) o de varios (b).

**Tabla 4.1. Resumen de concentraciones usadas para mezclas de un solo compuesto (a) y de varios (b)**

<b>a</b>	Ácido acético (%p)	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0			
	Hidroxiacetona, 1-butanol, glucosa (%p)	2,5	5,0	7,5						
Ensayos en los que el ácido acético aparece acompañado por uno o más compuestos										
<b>b</b>	Ácido acético (%p)	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0			
	Hidroxiacetona y/o 1-butanol y/o glucosa (%p)	2,5	2,5	2,5	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0
	Ensayos de mezclas binarias y ternaria entre hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa									
	Hidroxiacetona y/o 1-butanol y/o glucosa (%p)	2,5	5,0							

Todas las variables anteriores se combinaron en cada uno de sus niveles para la realización de diferentes ensayos, siguiendo un orden aleatorio. Sin embargo, hubo ensayos (propuestos en un inicio) dentro del diseño de experimentos que no pudieron llevarse a cabo, fundamentalmente por problemas operativos. Es el caso de las combinaciones de pruebas experimentales en las que la mezcla presentaba glucosa (binaria, ternaria y cuaternaria), siendo necesaria una reducción en el número de ensayos debido al comportamiento desfavorable que presenta este compuesto a una temperatura menor de 800 °C y concentración superior a 2,5 %p. Para estas mezclas, se realizaron los ensayos experimentales más significativos variándose la temperatura, caudal de alimentación y concentración de los compuestos orgánicos. No obstante,

muchos ensayos del diseño experimental original se hicieron por duplicado, e incluso por triplicado.

### 4.1.3 Definiciones

Para el análisis del estudio experimental, es necesario tener en cuenta una serie de variables, como son la conversión del compuesto orgánico alimentado, la eficiencia de carbono a gas, o la producción molar específica de hidrógeno. Estas variables, junto a otras más que se definen a continuación, son comunes para el estudio experimental de ensayos con catalizador:

1) Producción molar específica (rendimiento molar) de hidrógeno:

$$\eta_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{\sum_i N_{C_n H_m O_k, alimentado}} \quad (4.1)$$

2) Conversión del compuesto orgánico:

$$X_{C_n H_m O_k} = \frac{N_{C_n H_m O_k, alimentado} - N_{C_n H_m O_k, liquido}}{N_{C_n H_m O_k, alimentado}} \times 100 \quad (4.2)$$

3) Eficiencia de carbono a gas:

$$\eta^{C-G} = \frac{N_{CO_2} + N_{CO} + N_{CH_4}}{n N_{C_n H_m O_k, alimentado}} \times 100 \quad (4.3)$$

4) Eficiencia de carbono a líquido:

$$\eta^{C-L} = \frac{N_{C, liquido}}{N_{C, alimentado}} \times 100 \quad (4.4)$$

5) Eficiencia de carbono a sólido:

$$\eta^{C-S} = \frac{N_{C, sólido}}{N_{C, alimentado}} \times 100 \quad (4.5)$$

6) Balance de carbono:

$$\eta_C = \frac{N_{C, salida}}{N_{C, alimentado}} \times 100 = \eta^{C-G} + \eta^{C-L} + \eta^{C-S} \quad (4.6)$$

donde  $N$  corresponde a los moles de/los compuesto/s orgánico/s alimentado/s en cuestión, además de los gases y carbono líquido, sólido o alimentado, según subíndice. Por otra parte,  $\eta^{C-L}$  corresponde al carbono orgánico total en el producto líquido y  $\eta^{C-S}$  corresponde al carbono sólido recuperado durante el mantenimiento de la instalación. De esta manera, el balance de carbono se ha calculado teniendo en cuenta el contenido de carbono en la alimentación y el carbono total presente en el producto gaseoso y la muestra líquida. El carbono presente en la muestra sólida también se ha tenido en cuenta en el balance, siendo el error experimental la diferencia entre el caso teórico y el experimental.

Finalmente, cabe destacar que el rendimiento de producción de los otros gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ ) se obtienen de la misma manera que para el hidrógeno, es decir, dividiendo los moles de gas entre los moles de/los compuesto/s orgánico/s alimentado/s en cuestión. El rendimiento molar también se denomina producción molar específica. Sin embargo, para comparar el comportamiento del reformado de mezclas con componentes puros con la misma concentración total (%p), se tuvo en cuenta el número de moles reales total en la mezcla (suma de todos los moles de compuesto alimentado,  $N_i$ ). Por tanto, y poniendo de ejemplo el cálculo del rendimiento molar de hidrógeno para el reformado de una mezcla (dos a cuatro compuestos), habría que usar la Ec. (4.7)

$$\eta_{H_2,mezcla} = \frac{\sum_i \eta_{H_2i} N_{i,alimentado}}{\sum_i N_{i,alimentado}} \quad (4.7)$$

donde  $\eta_{H_2,mezcla}$  es el rendimiento molar de hidrógeno producido en el reformado de una mezcla,  $N_{i,alimentado}$  representa el número de moles de compuesto  $i$  alimentado al proceso, y  $\eta_{H_2i}$  es el rendimiento molar de hidrógeno obtenido para el reformado de un componente puro  $i$  con la misma concentración total.

#### 4.1.4 Resultados y discusión

Aproximadamente, se realizaron 140 ensayos experimentales válidos bajo diferentes condiciones de operación, de los cuáles alrededor de 40 corresponden a pruebas de reformado de un solo compuesto, y 100 a mezclas de dos a cuatro orgánicos mezclados. Muchos de estos resultados aparecen en los dos artículos publicados y citados al comienzo del capítulo [56, 57]. Además de los resultados experimentales, que son comparados con los de simulación considerando equilibrio, las principales novedades son el mecanismo de reacción propuesto y las simulaciones considerando aproximación al equilibrio.

##### 4.1.4.1 Compuestos modelo reformados por separado

En las **Tablas 4.2-4.5**, se muestran las composiciones de los gases y producciones de hidrógeno por mol de orgánico alimentado para el ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa a 240 bar, temperaturas de 700 y 800 °C y los caudales volumétricos de alimentación de 1,0 y 0,5 L/h (20 y 40 segundos de tiempo de residencia, respectivamente). Las conversiones y eficiencias de carbono a gas ( $\eta^{C-G}$ ) se pudieron determinar en los análisis de carbono orgánico total (TOC).

La conversión, para cada uno de los compuestos orgánicos y para todas las pruebas realizadas, pudo considerarse completa (mayor al 99,5 %). La eficiencia de carbono a gas ( $\eta^{C-G}$ ), en cambio, fue siempre superior a 90,0 %, salvo en algunos casos en los que se usó 1-butanol y glucosa en las mezclas alimentadas.

La masa de carbono sólida recuperada al finalizar las pruebas fue siempre muy baja, siendo la eficiencia de conversión de carbono a sólido nula para las pruebas con hidroxiacetona (para cualquier temperatura de las consignadas) e inferior a 0,5 % para las pruebas con ácido acético a 800 °C. Para este mismo compuesto, a 700 °C y concentraciones mayores (12,5 y 15,0 %p), la cantidad de carbono sólido producido

aumentó. Para la glucosa, se llegó a tener un valor de 4,0 % para las pruebas a 700 °C y con 7,5 % en peso a 800 °C para un caudal de 1,0 L/h, mientras que en el caso del 1-butanol estos valores fueron algo menores que los obtenidos con la glucosa.

**Tabla 4.2. Resultados experimentales para el reformado SCW de ácido acético a 240 bar sin catalizador**

Temperatura (°C)	Caudal de alimentación (L/h)	Concentración de ácido acético (%p)	Composición de los gases productos en base seca (% v)				Rendimiento H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico alimentado)	$\eta^{C-G}$ (%)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
700	1,0	2,5	7,0	59,5	30,1	3,4	0,14	95,0
		5,0	5,2	60,8	30,4	3,5	0,10	95,6
		7,5	6,4	44,4	44,3	4,9	0,11	89,5
		10,0	5,1	48,8	41,7	4,3	0,09	90,3
800	1,0	2,5	40,3	40,4	19,3	0,0	1,33	99,6
		5,0	20,6	45,4	34,0	0,0	0,50	98,4
		7,5	19,2	43,5	36,2	1,0	0,46	98,3
		10,0	17,8	45,6	36,5	0,0	0,42	98,2
		12,5	17,5	46,2	35,8	0,0	0,40	97,0
		15,0	16,3	45,1	35,6	2,9	0,37	96,8
	0,5	2,5	49,2	37,0	13,8	0,0	1,91	>99,9
		5,0	48,0	37,8	14,2	0,0	1,83	>99,9
		7,5	34,4	42,0	23,6	0,0	1,03	99,8
		10,0	31,3	43,0	25,7	0,0	0,89	99,2
		12,5	28,3	44,5	27,3	0,0	0,77	99,1
		15,0	23,1	44,8	32,1	0,0	0,58	99,6

**Tabla 4.3. Resultados experimentales para el reformado SCW de hidroxiacetona a 240 bar sin catalizador**

Temperatura (°C)	Caudal de alimentación (L/h)	Concentración de hidroxiacetona (%p)	Composición de los gases productos en base seca (% v)				Rendimiento H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico alimentado)	$\eta^{C-G}$ (%)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
700	1,0	2,5	49,6	30,4	15,8	4,2	2,72	93,0
		5,0	47,4	32,8	16,8	2,9	2,46	92,0
		7,5	29,4	23,8	26,0	20,9	1,12	90,6
	0,5	5,0	50,1	33,7	16,2	0,0	2,82	94,8
		7,5	49,4	34,3	16,3	0,0	2,60	89,5
800	1,0	2,5	56,7	31,3	12,0	0,0	3,90	100,0
		5,0	52,8	33,7	13,5	0,0	3,24	97,8
		7,5	49,8	33,5	16,8	0,0	2,73	92,7
	0,5	5,0	53,5	32,5	14,0	0,0	3,43	100,0
		7,5	52,6	33,0	14,4	0,0	3,26	98,9

Se consideró como pruebas experimentales válidas aquellas en las que el error en el balance de carbono fuese menor al 10%, pudiéndose calcular el rendimiento de carbono a gas. Sin embargo, en algunas pruebas no se cumplió esta consideración y no fue posible la realización de réplicas. Además, no se han mostrado los resultados de las pruebas a 700 °C y 0,5 L/h al no disponerse de réplicas con resultados repetitivos, a excepción de los ensayos con hidroxiacetona que sí se tienen al completo. Finalmente, solo se realizó para el ácido acético el ensayo con una concentración de 2,5 %p para 0,5

L/h y 800 °C, porque esta prueba requería un día de operación entero para poder conseguir resultados satisfactorios, teniendo en cuenta que la generación de gases era muy lenta. Tampoco se realizaron pruebas para esa concentración y caudal a 700 °C de temperatura.

**Tabla 4.4. Resultados experimentales para el reformado SCW de 1-butanol a 240 bar sin catalizador**

Temperatura (°C)	Caudal de alimentación (L/h)	Concentración de 1-butanol (%p)	Composición de los gases productos en base seca (%v)				Rendimiento H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico alimentado)	$\eta^{C-G}$ (%)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
700	1,0	2,5	16,0	6,6	46,0	31,4	0,60	*
		5,0	13,5	6,6	48,4	31,4	0,46	*
		7,5	10,2	5,4	51,5	32,9	0,34	*
800	1,0	2,5	54,8	24,3	20,9	0,0	4,37	90,9
		5,0	51,1	25,0	23,9	0,0	3,72	89,7
		7,5	41,5	25,4	33,1	0,0	2,49	88,5
	0,5	5,0	57,3	24,3	18,4	0,0	4,99	93,9
		7,5	58,3	23,3	18,4	0,0	5,23	94,4

\* El error en el balance de carbono fue superior al 10 %, por lo que esos resultados no deben considerarse

**Tabla 4.5. Resultados experimentales para el reformado SCW de glucosa a 240 bar sin catalizador**

Temperatura (°C)	Caudal de alimentación (L/h)	Concentración de glucosa (%p)	Composición de los gases productos en base seca (%v)				Rendimiento H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico alimentado)	$\eta^{C-G}$ (%)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
700	1,0	2,5	36,6	25,6	12,4	25,4	2,73	*
		5,0	16,0	17,5	16,7	49,8	0,88	*
800	1,0	2,5	58,5	34,7	6,8	0,0	8,11	96,8
		5,0	52,2	36,4	11,4	0,0	6,07	93,7
		7,5	50,8	37,6	11,5	0,0	5,91	92,5
	0,5	5,0	60,4	33,8	5,8	0,0	5,75	**
		7,5	58,8	34,7	6,5	0,0	7,01	*

\* El error en el balance de carbono fue superior al 10 %, por lo que esos resultados no deben considerarse

\*\* El error en el balance de carbono fue superior al 20 %, por lo que esos resultados no deben considerarse

Las **Figuras 4.1-4.4** ilustran el efecto de la concentración de los cuatro compuestos orgánicos en la producción molar específica de gases para tres condiciones de operación distintas: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h. De esta forma, se tiene en cuenta el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia. Las líneas continuas, a trazos y puntos representan los valores de equilibrio para los métodos termodinámicos PSRK, SR-Polar y la ecuación de estado de Gas Ideal, respectivamente.

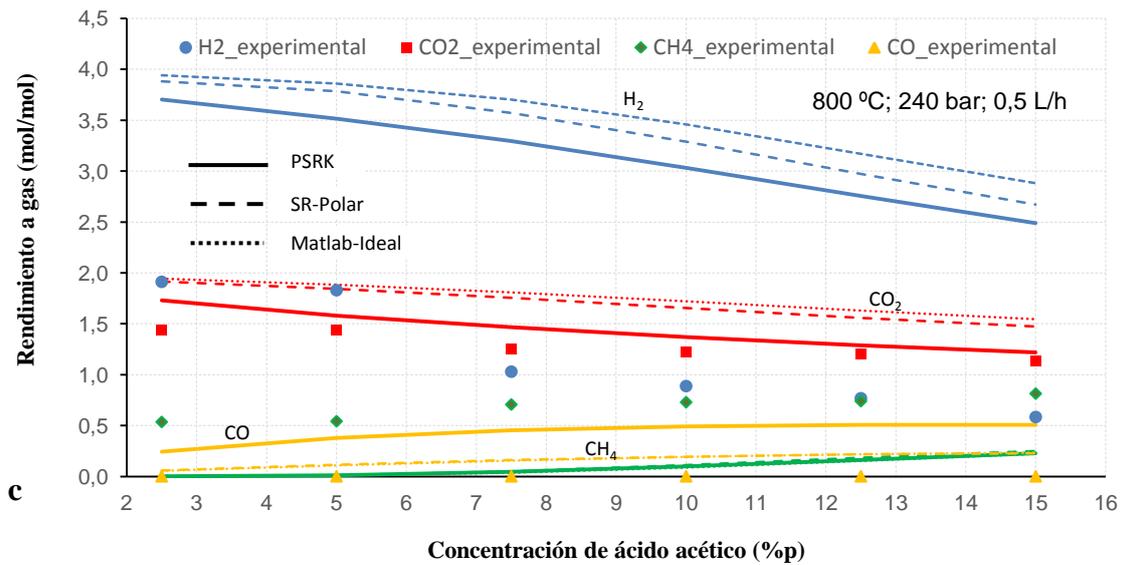
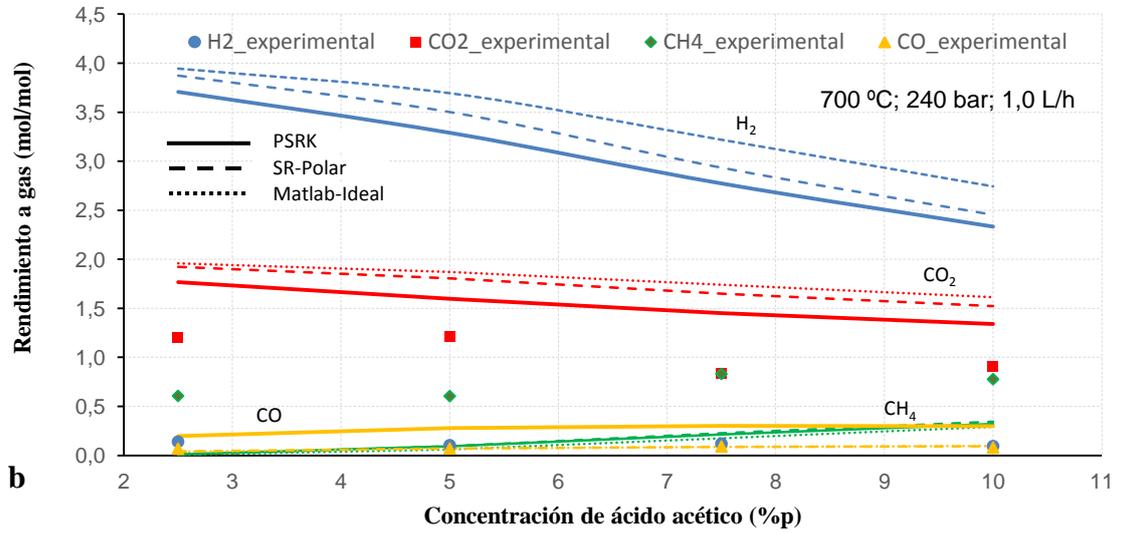
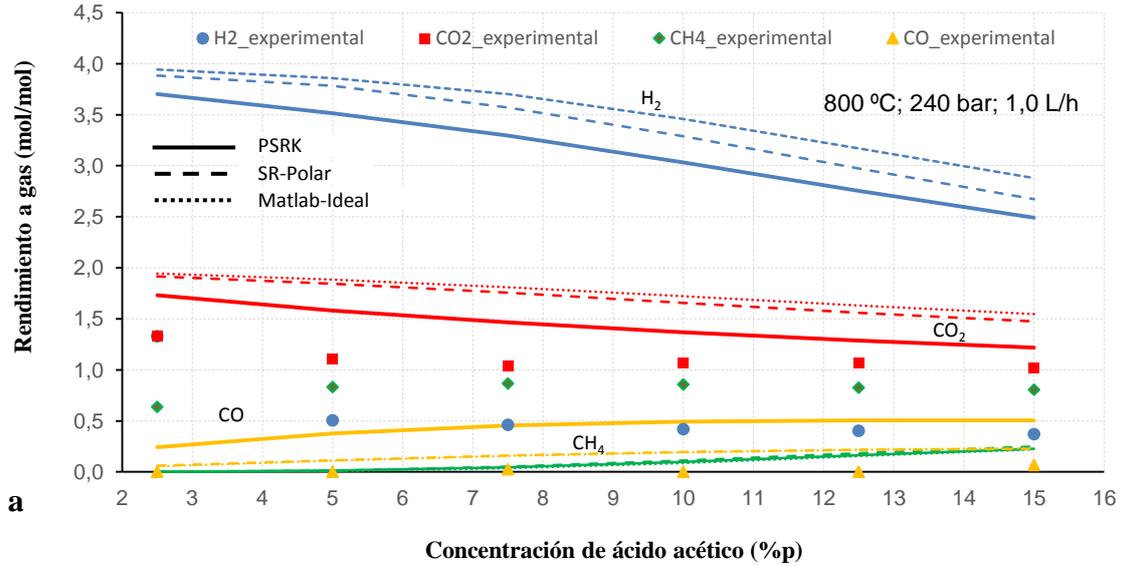


Figura 4.1. Efecto de la concentración de ácido acético en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

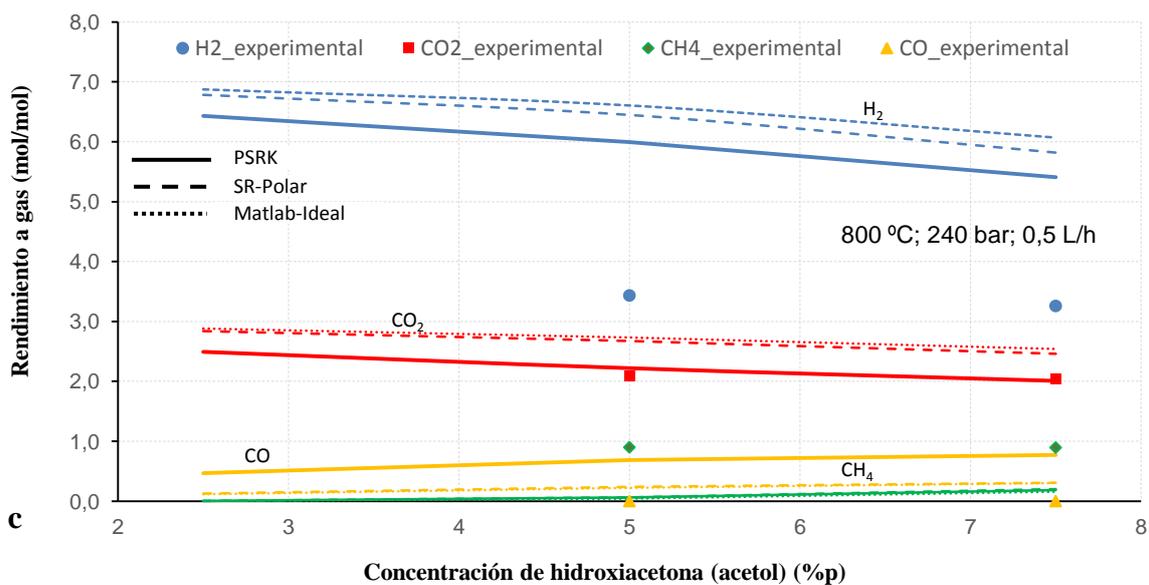
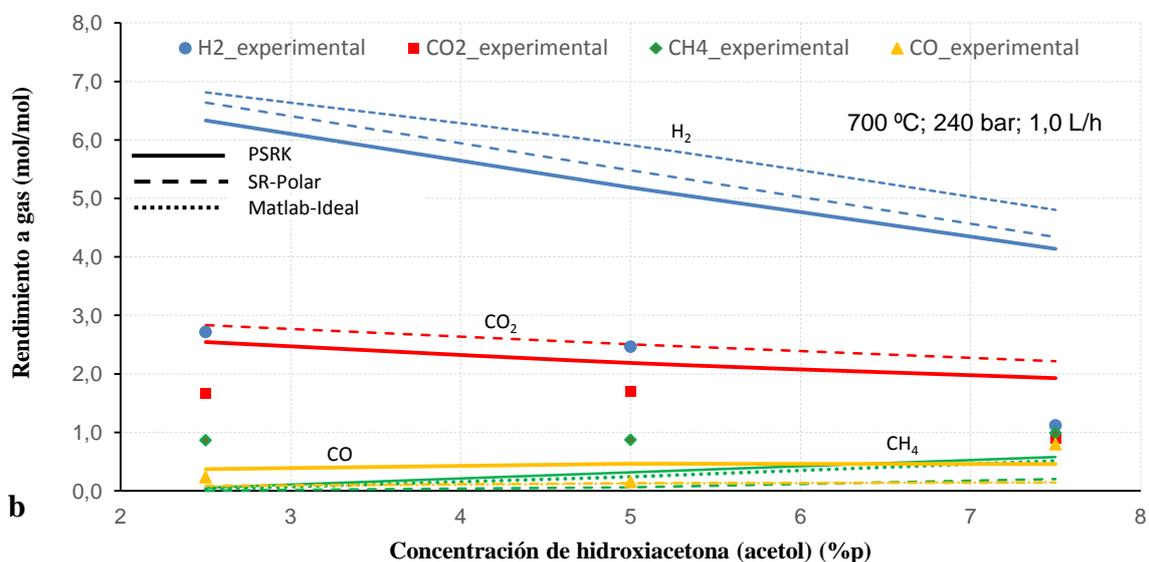
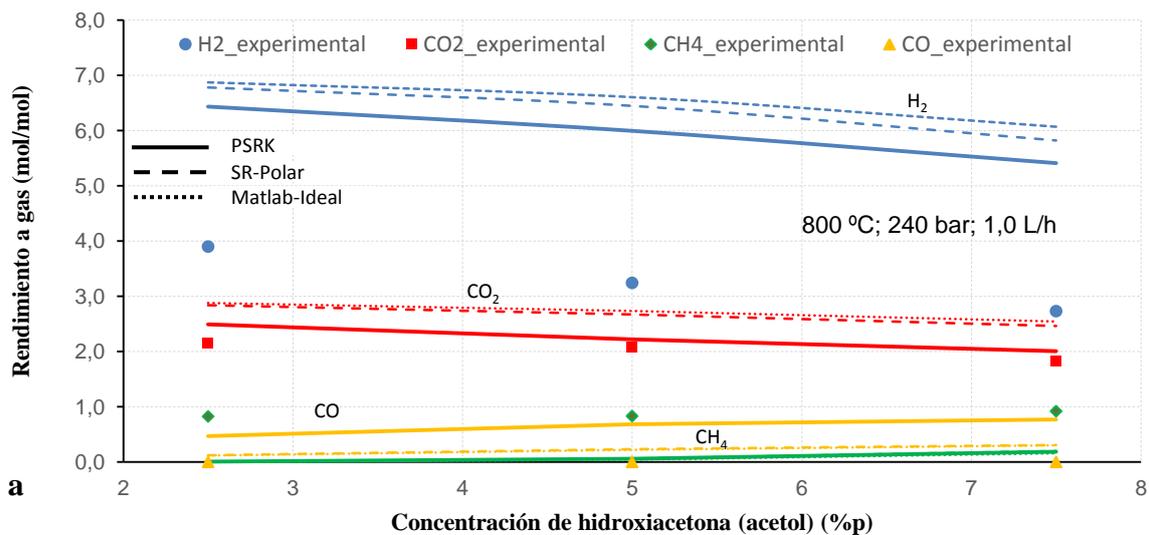


Figura 4.2. Efecto de la concentración de hidroxiaetona en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

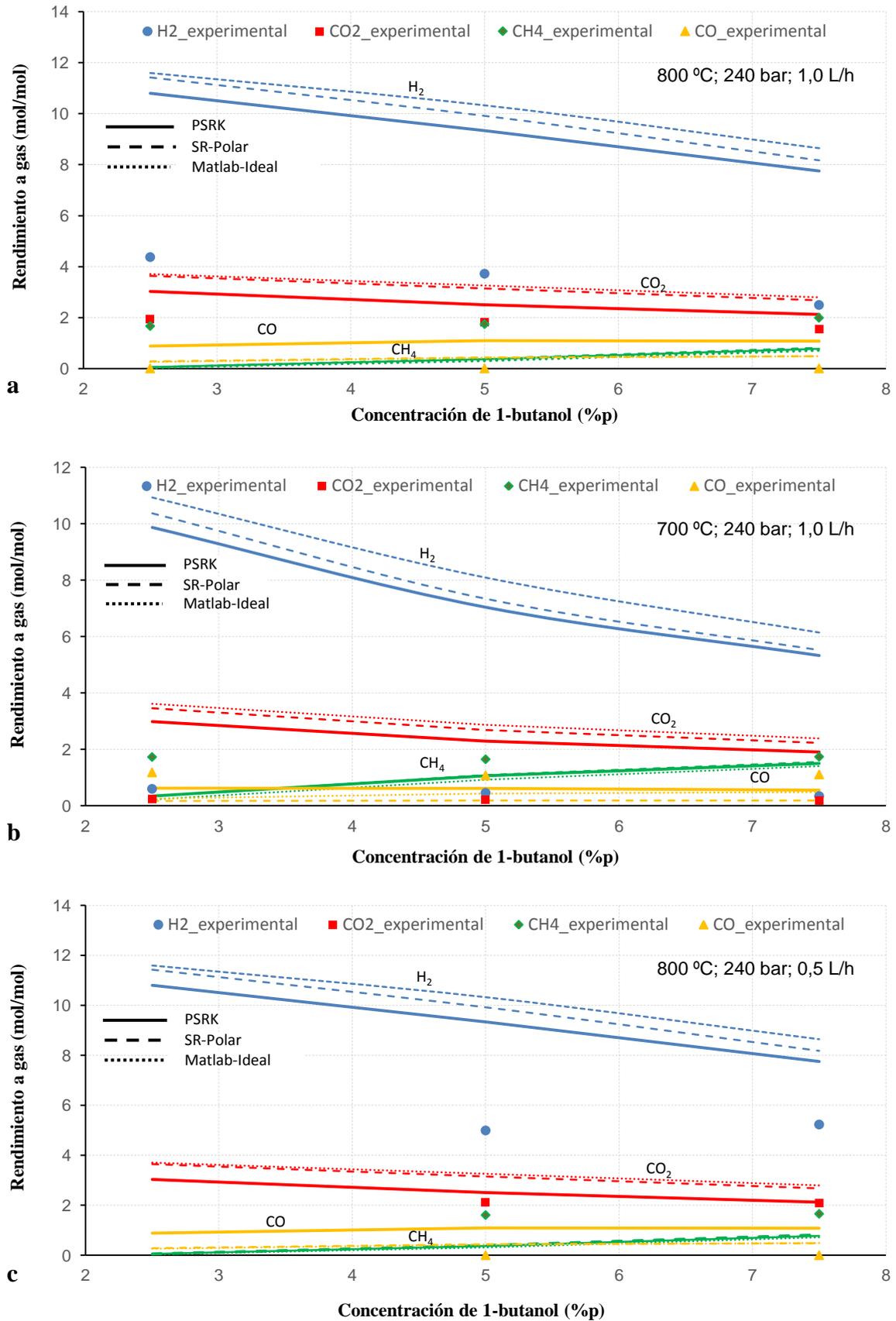


Figura 4.3. Efecto de la concentración de 1-butanol en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

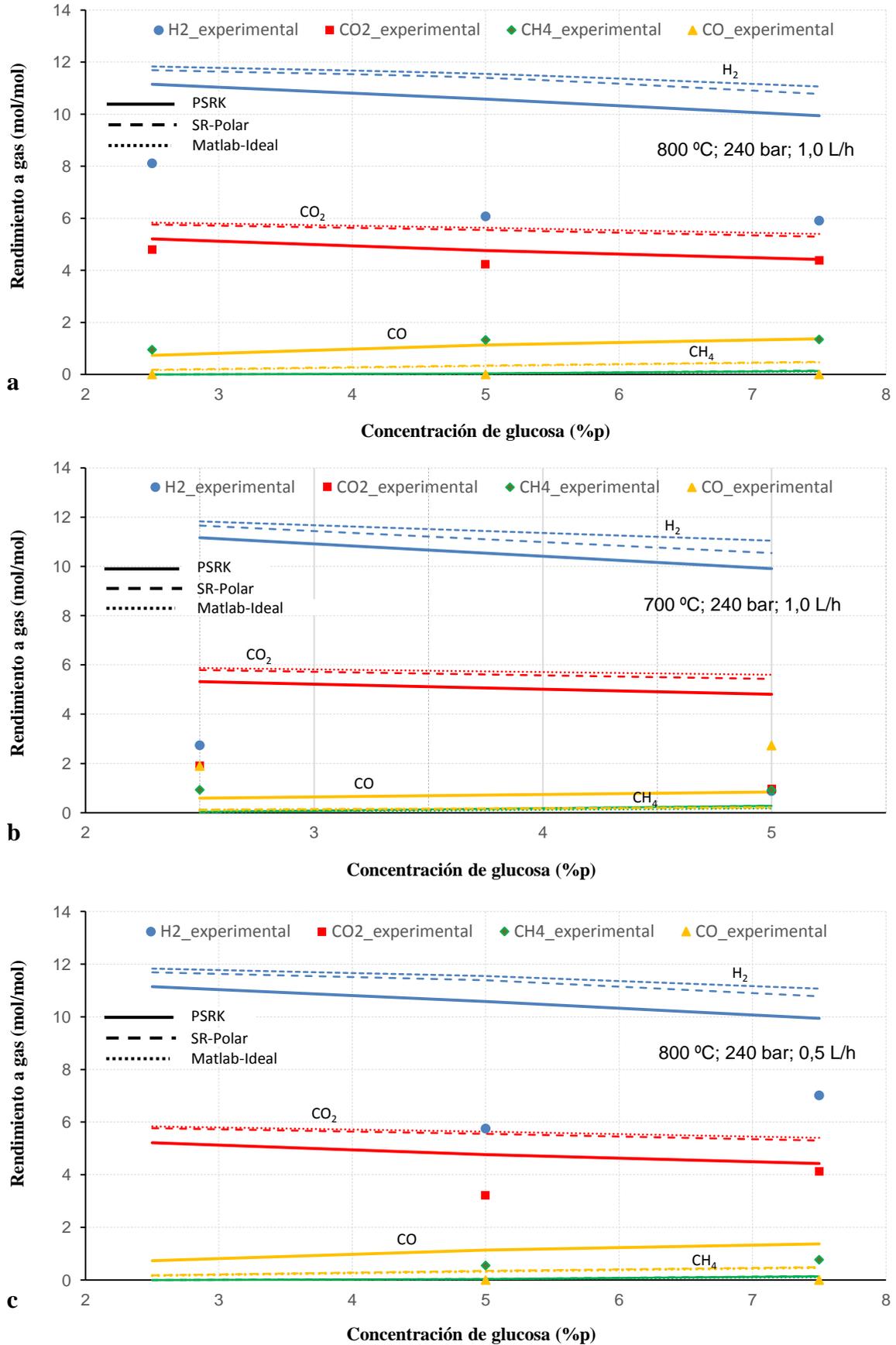
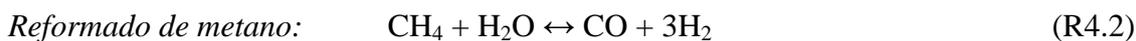
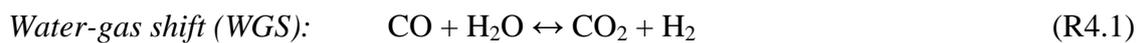


Figura 4.4. Efecto de la concentración de glucosa en la producción molar específica de gases, en los casos de: (a) 800 °C y 1,0 L/h, (b) 700 °C y 1,0 L/h, (c) 800 °C y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

En todos los métodos termodinámicos se obtiene una conversión completa del compuesto orgánico alimentado, observándose que la producción molar específica de hidrógeno es siempre mayor para la ecuación de estado de Gas Ideal, seguido del método termodinámico SR-Polar y finalmente el PSRK. Por tanto, al ser repetitiva la tendencia, solo se mostrarán las curvas de los tres métodos termodinámicos en los ensayos de reformado de un solo compuesto orgánico disuelto en agua (**Figuras 4.1-4.4**). En el apartado de reformado de mezclas entre dos o más compuestos orgánicos sin catalizador, los valores de equilibrio que únicamente se presentarán son los del método PSRK. Por otra parte, los símbolos en las gráficas representan los valores medios de los rendimientos molares en los gases, siendo la incertidumbre en el error de las mediciones bastante baja (0,05-0,10 mol/mol).

De las **Figuras 4.1-4.4**, se desprende que al pasar de un caudal de 1,0 L/h a 0,5 L/h (aumento del tiempo de residencia) para una misma temperatura de 800 °C, los valores experimentales se encuentran más cercanos a los de equilibrio. En este sentido, al aumentar el tiempo de residencia, aumenta el rendimiento molar de producción de hidrógeno y disminuye el de metano.

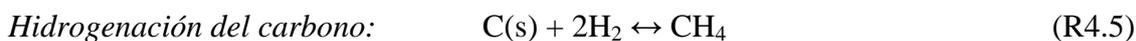
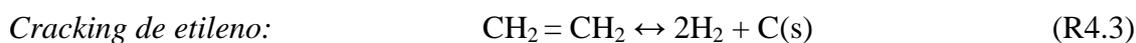
Para cualquier condición de operación y mezcla de compuestos orgánicos, en la sección de entrada al reactor empieza a producirse la descomposición progresiva de los compuestos orgánicos utilizados en este estudio, mediante reacciones de rotura de enlaces entre carbono, hidrógeno y oxígeno. Los altos rendimientos molares de metano en las pruebas experimentales (en especial a 700 °C, alta concentración en la mezcla y 1,0 L/h) sin catalizador, solo pueden justificarse si el metano se forma a partir de dicha descomposición que experimentan los compuestos orgánicos. Una vez el compuesto orgánico es convertido en gas, tienen lugar las reacciones (R4.1) y (R4.2):



En todos los ensayos a 800 °C, los rendimientos molares de monóxido de carbono son prácticamente nulos, por lo que la reacción de *water-gas shift* (R4.1) debe ser rápida y estar desplazada hacia los productos. El reformado de metano (R4.2), en cambio, debe ser lento puesto que las cantidades de metano detectadas en las pruebas son altas. El aumento del tiempo de residencia (pruebas a 0,5 L/h) ayuda a que el metano tenga más tiempo para reformarse y descomponerse, aumentándose de este modo las concentraciones de hidrógeno y dióxido de carbono. Sin embargo, para cualquier ensayo a 0,5 L/h sin catalizador, los resultados experimentales siguen encontrándose lejos del equilibrio al no reformarse completamente el metano. En el caso del 1-butanol, se pudo observar que si el metano se hubiera reformado completamente los valores de equilibrio se habrían alcanzado, tal y como se observa en la **Figura 4.3**. Por otro lado, la formación de metano por la hidrogenación del monóxido o dióxido de carbono (reacción inversa de reformado de metano) es bastante improbable que ocurra debido a las altas temperaturas y cantidades de agua alimentada.

Las cantidades de carbono producido en estado sólido variaron dependiendo de los compuestos orgánicos alimentados al sistema y de las condiciones de operación. El carbono sólido podría formarse a partir de la descomposición del etileno (reacción R4.3, cracking del etileno), generado a partir de la descomposición progresiva de los compuestos orgánicos. Para la temperatura de reformado de 700 °C, las cantidades de carbono sólido obtenidas al finalizar las pruebas experimentales fueron mayores que para 800 °C, ya que la gasificación del carbono sólido a monóxido de carbono e hidrógeno se favorece a altas temperaturas (reacción R4.4). Además, las altas cantidades

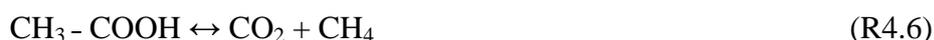
de metano producidas pueden deberse, en parte, a la hidrogenación del carbono sólido (reacción R4.5) favorecida a bajas temperaturas.



En las pruebas a 700 °C, el comportamiento observado fue una menor producción total de gases y de hidrógeno, pero una mayor generación de monóxido de carbono respecto a 800 °C. A continuación, para cada compuesto orgánico ensayado por separado, se describe brevemente su comportamiento al reformarse en agua supercrítica.

### **Ácido acético**

Las producciones molares específicas de hidrógeno no fueron elevadas (menores a 2,0), mientras que los rendimientos de dióxido de carbono y metano son parecidos y bastante altos, especialmente para las pruebas a altas concentraciones (igual o superior a 10 %p). De esta manera, el ácido acético puede descomponerse de manera equimolar en metano y dióxido de carbono mediante la reacción de descarboxilación (R4.6) [77]:



Con esta reacción, se produce la rotura del enlace C-C y O-H del grupo carboxilo. Por otra parte, también podría producirse acetona mediante la reacción R4.7 y, a su vez, transformarse en etileno, monóxido de carbono e hidrógeno (reacción R4.8):





El etileno puede, mediante la reacción R4.3, transformarse en hidrógeno y carbono sólido, pudiéndose éste último gasificarse (reacción R4.4) y/o hidrogenarse (R4.5) según la temperatura de reformado.

### ***Hidroxiacetona***

La hidroxiacetona es el compuesto del grupo de las cetonas en mayor abundancia en la fracción acuosa del bio-oil, siendo el que mejor se reformó en la instalación para las dos temperaturas ensayadas. Así, se pudieron realizar todos los ensayos propuestos en el diseño de experimentos sin problemas de operación (temperaturas de 800 y 700 °C para altas y bajas concentraciones y caudal de alimentación). Este compuesto se descompone en acetaldehído (CH<sub>3</sub>-CHO) y formaldehído (CH<sub>2</sub>O), tal y como se muestra en la reacción R4.9:



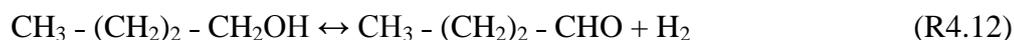
En la región supercrítica a alta temperatura, el acetaldehído se descompone en metano y monóxido de carbono (rompiéndose el enlace carbono-carbono) mediante la reacción R4.10, mientras que el formaldehído hace lo propio en monóxido de carbono e hidrógeno (reacción R4.11):



El monóxido de carbono se convierte en hidrógeno y dióxido de carbono mediante la reacción de *water-gas shift* (R4.1).

### ***1-Butanol***

El 1-butanol no se reformó fácilmente (en especial a 700 °C), obteniéndose eficiencias de carbono a gas más bajas en comparación con los otros compuestos probados en ensayos a 700 °C y 1,0 L/h. Estas eficiencias se incrementaron a 800 °C con el mismo caudal y concentración en la mezcla. En lo referido a la composición de los gases, para el 1-butanol se producen mayores cantidades de metano que en otros compuestos orgánicos. Además, mayores cantidades de carbono sólido son generadas al compararse con el ácido acético y la hidroxiacetona, en especial, a 700 °C. Este comportamiento del 1-butanol podría explicarse teniendo en cuenta que este compuesto puede sufrir una reacción de deshidrogenación (reacción R4.12, favorecida a bajas temperaturas), generándose butanal. Este compuesto, a su vez, se transforma en metano, monóxido de carbono y etileno (reacción R4.13):



El etileno se descompone en hidrógeno y carbono sólido mediante la reacción R4.3 y éste, a su vez, puede gasificarse e hidrogenarse, como se comentó anteriormente.

### ***Glucosa***

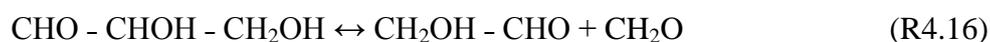
Los rendimientos molares de hidrógeno y de metano (moles generados por mol de orgánico alimentado) obtenidos a partir del reformado de glucosa, fueron los más altos y más bajos, respectivamente, en comparación con los otros tres compuestos orgánicos. La glucosa es el compuesto orgánico de los ensayos que más rutas de conversión en gases puede experimentar. En este sentido, la primera opción de descomposición es transformándose en ácido propenoico ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ), ácido acético y agua (reacción R4.14):



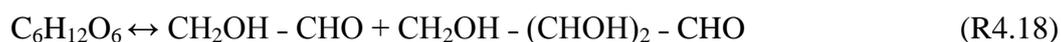
Estos compuestos intermedios se descompondrían, a su vez, en monóxido de carbono e hidrógeno [76]. En el caso del ácido acético, se descompondría según las reacciones anteriormente mencionadas (R4.7, R4.8 y R4.3). Por otra parte, la glucosa también podría sufrir una reacción de isomerización para producir fructosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), pudiéndose transformar en gliceraldehído ( $\text{CHO} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ ) y dihidroxiacetona ( $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$ ) a partir la reacción de condensación retroaldólica, R4.15:



El gliceraldehído ( $\text{C}_3$ ) se descompone en glicolaldehído ( $\text{C}_2$ ) y formaldehído ( $\text{C}_1$ ) mediante la reacción R4.16, mientras que la dihidroxiacetona puede transformarse en acetaldehído ( $\text{C}_2$ ) y ácido fórmico ( $\text{C}_1$ ) por la reacción R4.17:



Las descomposiciones de glicolaldehído y formaldehído darían lugar a hidrógeno y monóxido de carbono, mientras que para el acetaldehído darían lugar a metano y monóxido de carbono, y el ácido fórmico se descompondría en hidrógeno y dióxido de carbono. Otra alternativa de transformación de la glucosa es la producción de glicolaldehído ( $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHO}$ ) y eritrosa ( $\text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_2 - \text{CHO}$ ) a partir de la reacción R4.18, dando lugar la eritrosa a dos moléculas de glicolaldehído, mediante la reacción R4.19 [78]:



Las condiciones de operación de este estudio son similares a otros sin catalizador [72] y con catalizador [79], siendo más altos los rendimientos molares de hidrógeno que en otra publicación donde se usó un reactor de microcanales [76]. Por otra parte, la glucosa es el compuesto que menor producción de gas (mol gas/mol orgánico alimentado) ha tenido para un mayor tiempo de residencia (pruebas a 0,5 L/h), coincidiendo con otros resultados publicados [74]. Además, en los experimentos realizados a 700 °C se observó que a veces se producían otras reacciones al alimentar la glucosa, formándose un residuo sólido con alta viscosidad con el aspecto de los alquitranes. En estos casos, los caudales de gases producidos se redujeron de manera significativa. Además, al aumentar las concentraciones de glucosa en las pruebas a 700 °C, el efluente líquido obtenido presentaba un color amarillo o incluso marrón. Estas cuestiones se comentarán con más detalle en los próximos apartados, al verse potenciado este efecto en la glucosa cuando se alimenta al proceso mezclada con los otros tres compuestos orgánicos.

#### **4.1.4.2 Reformado de mezclas de compuestos modelo**

Al igual que en el estudio del comportamiento de los compuestos orgánicos por separado en el proceso SCWR, para las mezclas (mínimo dos y máximo cuatro compuestos) se compararon los resultados experimentales con los de equilibrio (simulación con el método PSRK). Como resultados generales, la eficiencia de carbono a gas fue siempre mayor al 90,0 %, excepto para las pruebas en las que la eficiencia de carbono a líquido era mayor al 5,0 %. La mayoría de los productos gaseosos obtenidos en las pruebas (mayor al 98,0 %) fueron hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. Sin embargo, en algunas pruebas se detectaron pequeñas cantidades

de compuestos orgánicos con dos átomos de carbono (menor que el 2,0 %) identificados como etileno y etano. La masa de carbono sólido recuperada fue muy baja en todas las pruebas, y la eficiencia de carbono a sólido menor que el 0,5 %. Las pruebas experimentales con un error menor que el 10 % en el balance de carbono se consideraron válidas.

En los ensayos realizados a 800°C se obtuvo una conversión superior al 99,5 % para cada compuesto orgánico. La eficiencia de carbono a líquido se mantuvo en todas las pruebas por debajo de 1,5 %, excepto en algunas donde aumentó hasta 4,2 %, como se explicará más adelante. Teniendo en cuenta que las condiciones más usuales en las que se realizaron los ensayos fueron para 800 °C y 1,0 L/h (tiempo de residencia de 20 s, aproximadamente), en las **Tablas 4.6** y **4.7** se muestran las composiciones de los gases en las pruebas experimentales, así como los valores experimentales y de simulación del rendimiento molar de hidrógeno para las mezclas entre los cuatro compuestos orgánicos en esas condiciones.

De esta forma, se puede observar el comportamiento de cada mezcla según la concentración total e individual sin catalizador. En la **Tabla 4.6** se muestran mezclas entre ácido acético, hidroxiacetona y 1-butanol, y en la **Tabla 4.7** entre los cuatro compuestos orgánicos. En ambas tablas, se incluyen los valores de las mezclas de compuestos por separado, para comparar el comportamiento del reformado entre compuestos por separado y formando mezclas.

De las **Tablas 4.6** y **4.7** se observa que los valores experimentales se encuentran alejados del equilibrio. Para los ensayos a 0,5 L/h, los valores experimentales se encuentran más cerca del equilibrio que los que se obtienen a 1,0 L/h. A 700 °C, los

valores se encuentran más alejados del equilibrio que en los ensayos a 800 °C, con el mismo caudal.

**Tabla 4.6. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones (sin glucosa) de compuestos por separado y de mezclas entre componentes. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 800 °C y 240 bar**

AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)	
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO			
2,5			40,3	40,4	19,3	0,0	1,33	3,7	
5,0			20,6	45,4	34,0	0,0	0,50	3,5	
7,5			19,2	43,5	36,2	1,0	0,46	3,3	
10,0			17,8	45,6	36,5	0,0	0,42	3,0	
12,5			17,5	46,2	35,8	0,0	0,40	2,8	
15,0			16,3	45,1	35,6	2,9	0,37	2,5	
	2,5		56,7	31,3	12,0	0,0	3,90	6,4	
	5,0		52,8	33,7	13,5	0,0	3,24	6,0	
	7,5		49,8	33,5	16,8	0,0	2,73	5,4	
		2,5	54,8	24,3	20,9	0,0	4,37	10,8	
		5,0	51,1	25,0	23,9	0,0	3,72	9,3	
		7,5	41,5	25,4	33,1	0,0	2,49	7,7	
2,5	2,5		44,0	36,3	19,7	0,0	1,88	4,8	
5,0			37,3	39,1	23,6	0,0	1,23	3,9	
7,5			36,6	39,7	23,7	0,0	1,19	3,3	
12,5			28,4	42,2	29,4	0,0	0,68	2,5	
10,0	5,0		30,2	40,6	29,2	0,0	0,99	2,9	
15,0			26,3	42,1	31,6	0,0	0,77	2,3	
2,5		2,5	25,9	32,3	41,7	0,0	1,07	6,4	
5,0			19,6	36,0	44,4	0,0	0,64	4,8	
7,5			17,0	39,2	43,8	0,0	0,51	3,9	
12,5			15,2	42,1	42,7	0,0	0,38	2,7	
10,0		5,0	16,2	41,4	42,4	0,0	0,49	3,3	
12,5			11,8	37,4	47,3	3,4	0,33	2,8	
15,0			11,1	39,0	46,7	3,2	0,29	2,5	
	2,5	2,5	43,5	30,4	25,8	0,0	2,12	7,8	
	5,0		34,2	29,2	36,7	0,0	1,82	6,5	
	2,5	5,0	38,2	32,0	29,8	0,0	1,77	7,2	
	5,0		33,2	30,5	36,3	0,0	1,34	5,7	
2,5	2,5	2,5	31,3	34,1	34,7	0,0	1,23	5,5	
5,0				26,6	36,7	36,7	0,0	0,96	4,4
7,5				23,0	39,5	37,6	0,0	0,71	3,6
10,0				20,3	40,2	39,5	0,0	0,61	3,1
12,5				18,7	41,3	40,0	0,0	0,51	2,7
15,0				14,2	43,1	42,8	0,0	0,35	2,3
10,0	2,5	5,0	20,1	37,5	42,4	0,0	0,60	3,0	
	5,0		18,3	38,6	43,2	0,0	0,50	2,7	
12,5	2,5		17,2	39,4	43,3	0,0	0,46	2,6	
	5,0		17,0	39,5	43,6	0,0	0,45	2,4	
15,0	2,5		14,7	40,1	45,2	0,0	0,40	2,3	
10,0	5,0	2,5	21,9	40,0	38,1	0,0	0,64	2,8	
12,5				17,8	41,8	40,5	0,0	0,48	2,6
15,0				15,0	41,3	39,8	0,0	0,42	2,2

Nota: AC (ácido acético), HY (hidroxiacetona), BU (1-butanol)

En las **Tablas 4.8 y 4.9**, se muestran algunos de los resultados obtenidos en ensayos a 700 °C de temperatura, incluidas algunas pruebas a 0,5 L/h con esta

temperatura. Se puede observar que los valores de rendimientos molares de hidrógeno son mucho más bajos a 700 °C, siendo solo de 0,03 para la mezcla cuaternaria. Además, en la mayoría de los casos, las composiciones de CO obtenidas son distintas a cero, a diferencia de ensayos a 800 °C. Estas concentraciones de CO aumentan con el caudal de alimentación (0,5 a 1,0 L/h), teniendo la evolución contraria el H<sub>2</sub>.

**Tabla 4.7. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones de los cuatro compuestos orgánicos por separado y de mezclas entre componentes. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 800 °C y 240 bar**

AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
5,0				20,6	45,4	34,0	0,0	0,50	3,5
15,0				16,3	45,1	35,6	2,9	0,37	2,5
			2,5	58,5	34,7	6,8	0,0	8,11	11,1
			5,0	52,2	36,4	11,4	0,0	6,07	10,6
5,0			2,5	24,5	43,9	31,7	0,0	0,67	4,2
15,0			5,0	15,9	44,9	35,8	3,4	0,53	3,4
	2,5			56,7	31,3	12,0	0,0	3,90	6,4
	5,0			52,8	33,7	13,5	0,0	3,24	6,0
	2,5		2,5	55,1	33,1	11,8	0,0	3,31	6,2
	5,0		5,0	51,7	34,2	14,1	0,0	3,15	5,1
		2,5		54,8	24,3	20,9	0,0	4,37	10,8
		5,0		51,1	25,0	23,9	0,0	3,72	9,3
		2,5	2,5	55,8	28,5	15,7	0,0	4,28	8,5
		5,0	5,0	50,6	29,4	20,0	0,0	3,41	6,4
	2,5	2,5	2,5	51,0	30,6	18,5	0,0	3,32	7,3
	5,0	5,0	5,0	40,3	32,8	26,9	0,0	2,19	4,8
5,0	2,5		2,5	27,9	42,4	29,7	0,0	0,86	4,1
15,0	2,5		2,5	17,4	46,0	36,6	0,0	0,41	2,3
5,0		2,5	2,5	25,8	37,3	34,2	2,8	0,83	4,7
15,0		2,5	2,5	15,0	42,1	39,7	3,2	0,36	2,4
5,0	2,5	2,5	2,5	25,0	39,2	35,8	0,0	0,82	4,2
15,0	2,5	2,5	2,5	19,1	42,6	38,3	0,0	0,51	2,3

*Nota: AC (ácido acético), HY (hidroxiacetona), BU (1-butanol), GL (glucosa)*

La conversión de compuestos orgánicos a 700 °C fue alta en muchas pruebas, pero disminuyó en algunos casos para la glucosa (69,9-86,2 %). El ácido acético es el segundo compuesto que no se convirtió en su totalidad, aunque su conversión estuvo entre 95,5-97,3 % como mínimo. En lo referido a la eficiencia carbono-líquido a la temperatura de 700 °C, se incrementó en algunas pruebas de manera significativa (hasta 22,6 % como máximo).

**Tabla 4.8. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones (sin glucosa) de mezclas entre componentes. Condiciones de operación: 0,5-1,0 L/h, 700 °C y 240 bar**

Caudal (L/h)	AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)	
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO			
1,0	2,5	2,5		34,84	25,17	21,88	18,12	0,83	4,15	
	5,0			28,22	28,69	25,64	17,47	0,71	3,19	
	7,5			27,53	31,39	26,83	14,28	0,62	2,57	
	12,5			19,92	36,09	32,61	11,37	0,39	1,82	
	10,0	5,0		22,25	31,52	30,90	15,30	0,60	1,93	
	15,0			17,84	33,98	33,91	14,26	0,41	1,45	
	2,5		2,5		9,51	25,01	44,03	21,28	0,15	5,23
	5,0			6,80	39,51	36,87	16,82	0,11	3,67	
	7,5			6,01	29,46	47,56	16,88	0,09	2,84	
	10,0		5,0		4,21	27,21	49,87	18,69	0,08	2,15
	2,5	2,5	2,5		14,32	20,61	37,90	27,07	0,40	4,12
	5,0				8,82	24,74	41,56	24,87	0,19	3,08
	10,0				10,58	33,45	39,02	16,94	0,16	2,05
	15,0				9,91	34,38	39,95	15,76	0,15	1,52
		2,5	2,5		24,53	18,40	32,68	24,32	0,74	6,21
		5,0			18,56	16,62	33,60	31,17	0,57	4,57
0,5		2,5	2,5		36,86	33,31	29,86	0,00	1,64	6,21
		5,0	2,5		35,06	35,55	29,20	0,00	1,39	4,57
		2,5	5,0		26,76	30,95	38,44	3,83	1,00	4,97
		5,0	5,0		28,86	33,68	34,21	3,26	0,93	3,87

Nota: AC (ácido acético), HY (hidroxiacetona), BU (1-butanol)

**Tabla 4.9. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para alimentaciones de mezclas entre dos y cuatro compuestos orgánicos. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 700 °C y 240 bar**

AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
	5,0		5,0	36,42	32,59	18,96	12,04	1,79	4,50
		5,0	5,0	14,59	12,84	31,46	41,13	0,53	5,30
	5,0	5,0	5,0	10,01	14,18	34,24	41,58	0,31	3,20
15,0	2,5		2,5	10,59	36,96	35,71	16,74	0,15	1,53
15,0		2,5	2,5	4,26	33,41	41,48	20,85	0,04	1,60
15,0	2,5	2,5	2,5	2,41	29,47	41,30	26,83	0,03	1,45

Nota: AC (ácido acético), HY (hidroxiacetona), BU (1-butanol), GL (glucosa)

La descripción detallada de reformado de mezclas sin catalizador se realizará en dos grupos: pruebas en las que aparece glucosa y ensayos en los que no aparece.

### **Mezclas de glucosa con otros compuestos orgánicos**

A 800 °C, la eficiencia de carbono a líquido, en todas las muestras analizadas, varió entre 0,1 y 0,4 %, excepto para la mezcla 5,0/5,0 (%p) 1-butanol/glucosa en la que se obtuvo un valor de 0,9 %. Además, en las mezclas de ácido acético/hidroxiacetona/glucosa y ácido acético/1-butanol/glucosa (ambas con

15,0/2,5/2,5 %p) la eficiencia de carbono a líquido fue menor que 0,2 %, y la mezcla ácido acético/1-butanol/hidroxiacetona/glucosa (15,0/2,5/2,5/2,5 %p) del 0,1 %. A 700 °C, los valores se incrementaron a 3,2 % para las mezclas 5,0/5,0 (%p) 1-butanol/glucosa e hidroxiacetona/glucosa, siendo incluso más altos para las mezclas cuaternarias (todos los compuestos juntos). Para esos casos, la eficiencia de carbono a líquido fue de 18,2 % y las conversiones de glucosa y ácido acético de 69,9 y 97,1 %, respectivamente. Por otra parte, en los ensayos a 700 °C y mezclas que presentaban glucosa, ésta junto con otros compuestos intermedios tendían a polimerizar y formar char/tar. Las muestras líquidas de estas pruebas presentaron un color anaranjado con alguna capa fina de color marrón (parecido al tar). Sin embargo, el reactor no se atascó y la operación en la planta no tuvo que interrumpirse.

En las **Figuras 4.5-4.7** se ilustra el efecto de la concentración de los compuestos orgánicos en solución acuosa en algunas mezclas binarias, ternarias y cuaternarias, donde la glucosa se encuentra presente. Estas gráficas muestran los rendimientos molares de hidrógeno y de los demás gases a 800 °C, para 1,0 y 0,5 L/h, pudiéndose observar el efecto del tiempo de residencia. Las gráficas para otras condiciones de operación (concentraciones de cada compuesto orgánico, temperatura y caudal) no se muestran para no extender demasiado el documento. Las líneas continuas y a trazos representan valores de equilibrio, donde se alcanza una conversión completa de los compuestos alimentados. Los símbolos representan los valores experimentales medios de los rendimientos molares en los gases. En general, la incertidumbre en el error de las mediciones es bastante baja, con la mayoría de las desviaciones comprendidas entre 0,05 y 0,15 mol/mol, siendo incluso menores para el rendimiento molar de CO. Solo en algunos casos, el error fue algo superior, donde la producción molar específica de hidrógeno varió entre 0,22 y 0,25 (mol/mol) con respecto al valor medio.

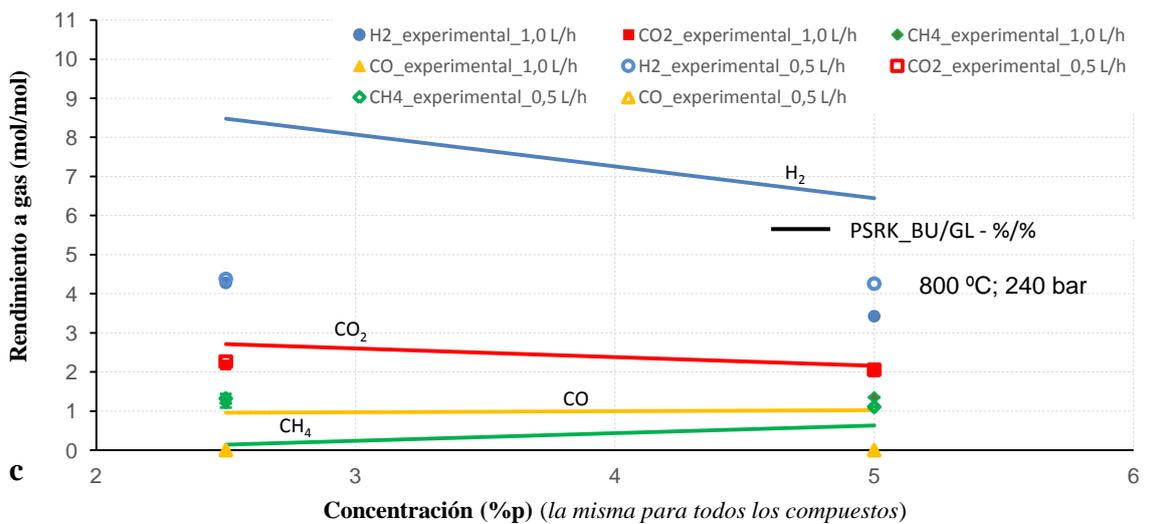
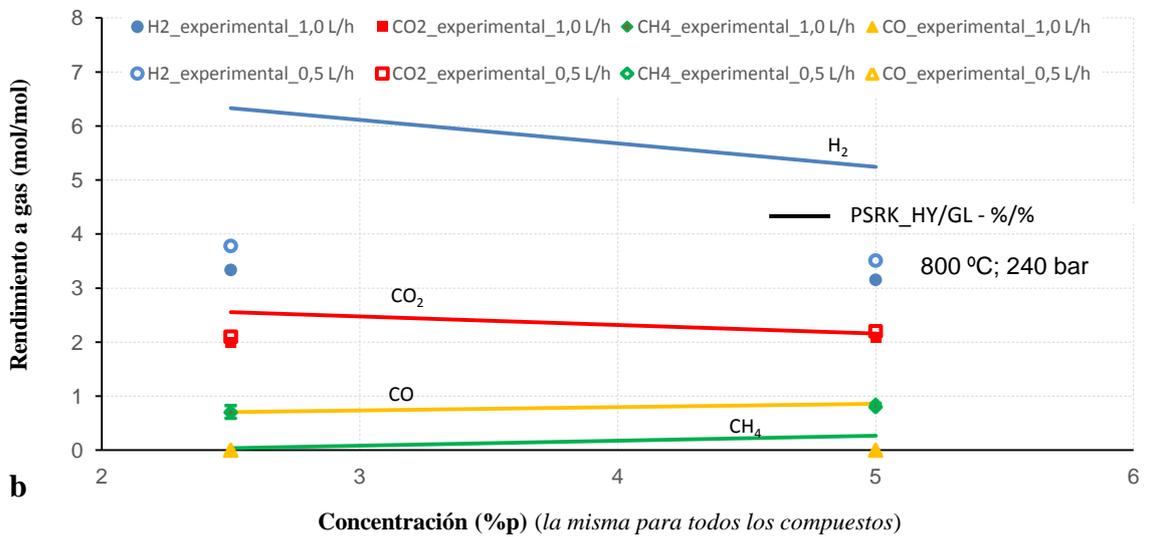
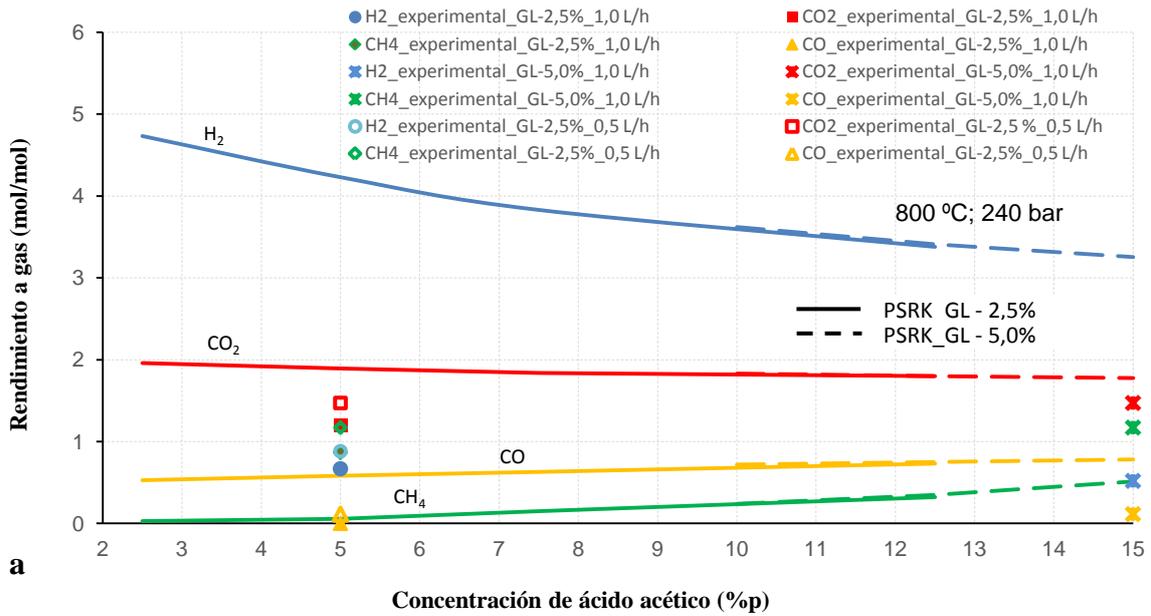


Figura 4.5. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador en pruebas binarias con glucosa, a partir de la concentración de (a) ácido acético, para 2,5 y 5,0 %p de glucosa, (b) hidroxiaetona con la misma concentración que glucosa (2,5 y 5,0 %p), (c) ídem al caso anterior con 1-butanol, a 800 °C y 240 bar para los caudales de 1,0 y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

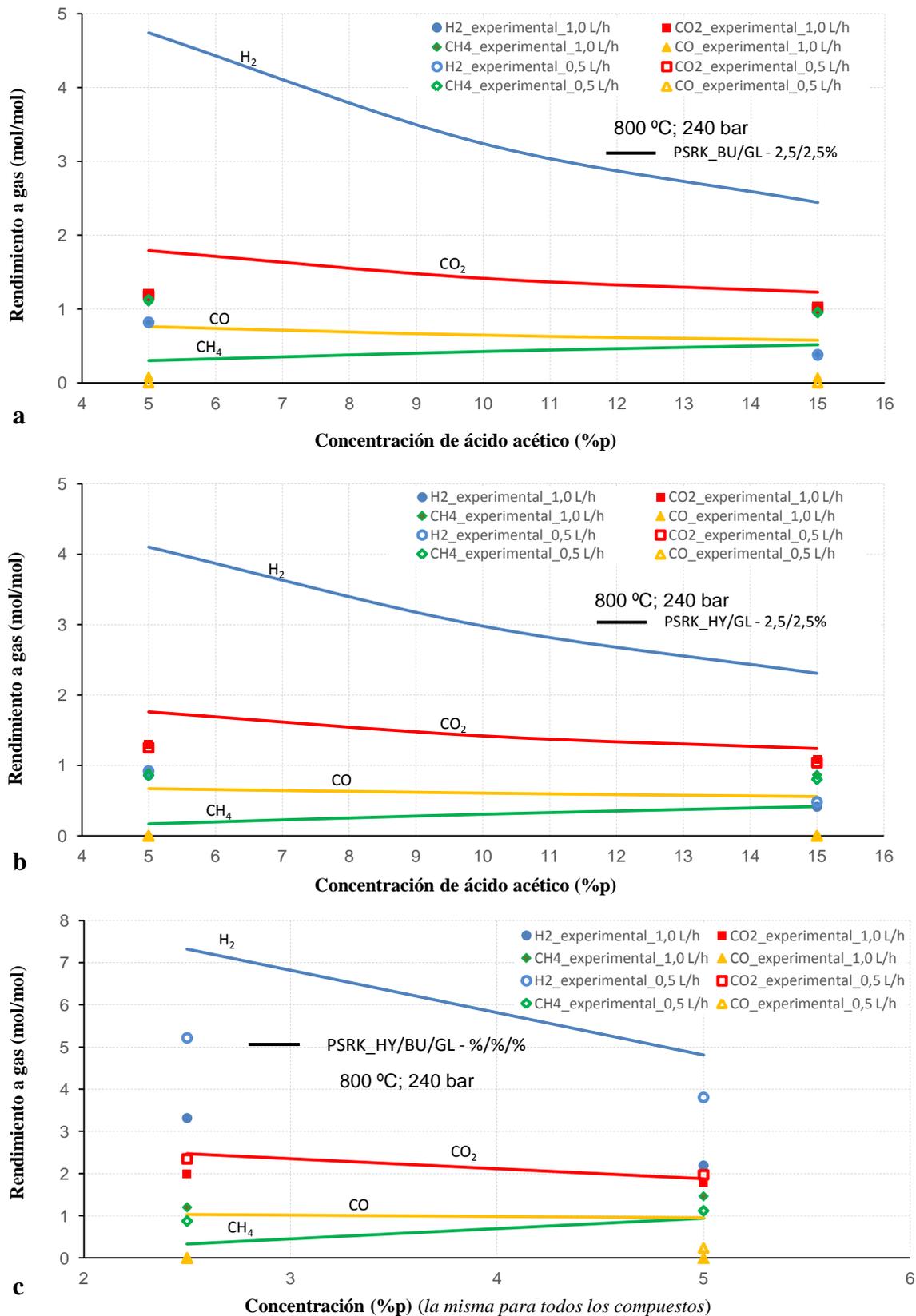


Figura 4.6. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador en pruebas ternarias con glucosa, a partir de la concentración de (a) ácido acético para 2,5/2,5 %p de 1-butanol/glucosa, (b) ácido acético para 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/glucosa, y (c) hidroxiacetona/1-butanol/glucosa (todos los compuestos con la misma concentración, que puede ser 2,5 y 5,0 %p) a 800 °C y 240 bar para los caudales de 1,0 y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

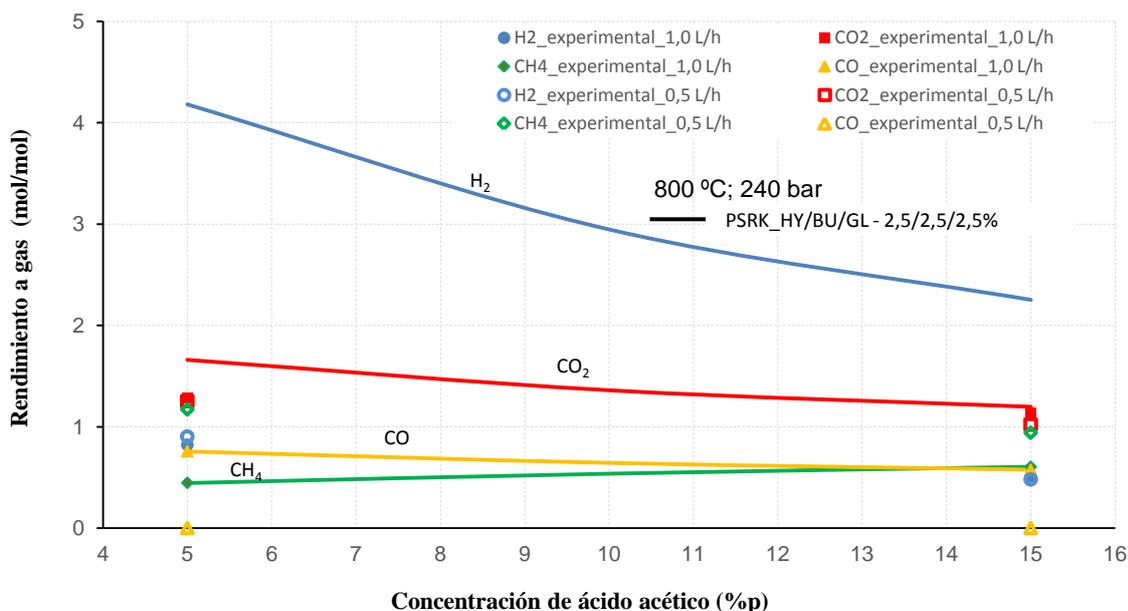


Figura 4.7. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de ácido acético para 2,5/2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, a 800 °C y 240 bar para los caudales de 1,0 y 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

Se puede observar que las producciones molares específicas de hidrógeno fueron menores que 2,0 en los ensayos en los que ácido acético y glucosa se alimentaron juntos, tanto a 1,0 como a 0,5 L/h. Sin embargo, en el reformado de las mezclas entre hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa, el valor fue superior a 3,0 para ambos caudales de alimentación. Al igual que en los ensayos de reformado de compuestos por separado, el reformado de metano debe de ser una reacción lenta en comparación con la de *water-gas shift*, debido a los bajos rendimientos molares de hidrógeno, muy bajos de monóxido de carbono y altos de metano. De hecho, para este último compuesto, las producciones molares específicas en los ensayos experimentales son más altas que las obtenidas suponiendo equilibrio mediante simulación. El dióxido de carbono, en cambio, no presenta demasiada diferencia entre los resultados experimentales y de equilibrio. Estas consideraciones pueden aplicarse a cualquier mezcla que, además, siempre presentan menor rendimiento molar en la producción de gases que los compuestos por separado. Así, parece claro que las mezclas entre dos o más compuestos orgánicos pueden seguir un mayor número de rutas de reacción y generación de

compuestos intermedios, que disminuyen el rendimiento del proceso de reformado con agua supercrítica. Además, las producciones molares específicas de  $H_2$  son más bajas cuando se mezclan varios compuestos orgánicos que al alimentarlos por separado, contabilizando los moles alimentados para cada mezcla.

La relación de rendimientos molares de  $H_2/CO_2/CH_4$  en las pruebas alimentadas con glucosa y otros compuestos, para las mezclas binarias 2,5/2,5 y 5,0/5,0 (%p) hidroxiacetona/glucosa y 5,0/5,0 (%p) 1-butanol/glucosa, es 3/2/1. Por otra parte, la mezcla 2,5/2,5 (%p) hidroxiacetona/glucosa presenta un rendimiento molar de hidrógeno similar al obtenido en el ensayo con una mezcla de hidroxiacetona pura (5,0 %p), siendo para la mezcla de ambos compuestos 3,31 y para hidroxiacetona pura de 3,24. En cambio, al compararse esta mezcla de dos compuestos con 5,0 %p de glucosa, se tiene para esta última 6,07 de rendimiento molar de  $H_2$  frente a 3,31, notándose las posibles interacciones entre compuestos intermedios generados por parte de la descomposición de glucosa e hidroxiacetona. Si, para esta mezcla 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/glucosa, se calculara la producción molar específica de hidrógeno a partir de la Ec. (4.7) con los rendimientos molares de hidrógeno que se tienen para 5,0 %p de ambos compuestos puros, el resultado obtenido sería 3,95.

Algo parecido ocurre con la mezcla 2,5/2,5 %p 1-butanol/glucosa al compararse con las pruebas de mezclas de ambos compuestos por separado para 5,0 %p (4,28 es el rendimiento molar de hidrógeno para la mezcla binaria, 3,72 para la mezcla de 5,0 %p 1-butanol y 6,07 para glucosa a la misma concentración). Sin embargo, al calcularse el rendimiento molar de hidrógeno en la mezcla binaria mediante Ec. (4.7), el resultado es prácticamente el mismo que el expuesto anteriormente, 4,31.

En los ensayos en los que el ácido acético se mezcló con glucosa, el funcionamiento del proceso empeora debido a la fuerte interacción entre estos dos compuestos al descomponerse. A alta concentración de ácido acético, el rendimiento molar de hidrógeno estuvo entre 0,53 para 15,0/5,0 %p ácido acético/glucosa y 0,36 para 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/1-butanol/glucosa; mientras que, a baja concentración de ácido acético, el rendimiento molar estuvo comprendido en 0,86 para 5,0/2,5/2,5 %p ácido acético/1-butanol/glucosa y 0,67 para 5,0/2,5 %p ácido acético/glucosa. Cabe destacar que estas mezclas mejoran el comportamiento del reformado con respecto al rendimiento molar de hidrógeno al compararse con 15,0 %p y 5,0 %p de ácido acético (0,37 y 0,50, respectivamente), pero no así con la glucosa cuando se alimenta por separado con 2,5 y 5,0 %p de concentración. Por otra parte, al compararse la producción molar específica (rendimiento molar) de hidrógeno en la mezcla binaria 5,0/2,5 %p ácido acético/glucosa con las mezclas puras de ambos compuestos y 7,5 %p, se obtuvo un rendimiento molar en la mezcla binaria de 0,67 frente a 0,46 y 5,91 para ácido acético y glucosa pura, respectivamente. Además, el rendimiento molar obtenido usando la ecuación Ec. (4.7) fue de 1,24.

De los ensayos anteriores, en los que se varió la concentración de ácido acético dejando fija la de glucosa y otros posibles compuestos orgánicos que acompañen a los dos anteriores, se desprende que las producciones molares específicas en los gases disminuyen al aumentar la concentración de ácido acético. Lo mismo ocurre al compararse las pruebas para la mezcla hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, presentando un rendimiento molar de hidrógeno de 3,32 para 2,5/2,5/2,5 %p y 2,19 para 5,0/5,0/5,0 %p. Por otra parte, si se compara la producción molar específica de hidrógeno para el ensayo 2,5/2,5/2,5 %p de la mezcla anterior con una concentración de 7,5 %p de un compuesto puro (hidroxiacetona, 1-butanol o glucosa), se obtiene una evolución

parecida a las comentadas con las mezclas hidroxiacetona/glucosa y 1-butanol/glucosa al compararse con las mezclas de compuestos puros. Así, se obtiene un rendimiento molar de 2,73 y 2,49 para las mezclas puras de 7,5 %p hidroxiacetona y 1-butanol, mientras que el rendimiento molar correspondiente a la mezcla pura de glucosa a la misma concentración que las anteriores es 5,9. Las **Figuras 4.5-4.7** y la **Tabla 4.7** muestran más resultados de ensayos a diferentes concentraciones.

Por otra parte, la producción molar específica de gases aumenta con el incremento de la temperatura, y la cantidad de hidrógeno aumentó en las pruebas con mayor tiempo de residencia (0,5 L/h). En estos ensayos, al igual que para los compuestos por separado, las cantidades de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> aumentaron con respecto a cuando se usó 1,0 L/h al tener más tiempo el metano para reformarse. Sin embargo, los resultados se encuentran lejos del equilibrio al no reformarse completamente el metano.

#### ***Mezclas de compuestos orgánicos sin glucosa***

En las **Figuras 4.8-4.10**, se muestran los efectos de la concentración y tiempo de residencia en la producción molar específica (rendimiento molar) de hidrógeno y otros gases a 800 °C, para mezclas binarias y ternarias entre compuestos modelo sin glucosa. Como en la sección anterior, los rendimientos molares de gases de reformado y eficiencias de carbono a gas aumentan al aumentar la temperatura (800 °C) o disminuir la concentración total. También, al incrementar el tiempo de residencia (ensayos a 0,5 L/h), las producciones molares específicas de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> aumentan, y las de CH<sub>4</sub> disminuyen. Los rendimientos molares de hidrógeno fueron menores a 2,0 para mezclas en las que el ácido acético se alimentó junto con otros compuestos orgánicos (tanto para 1,0 como para 0,5 L/h).

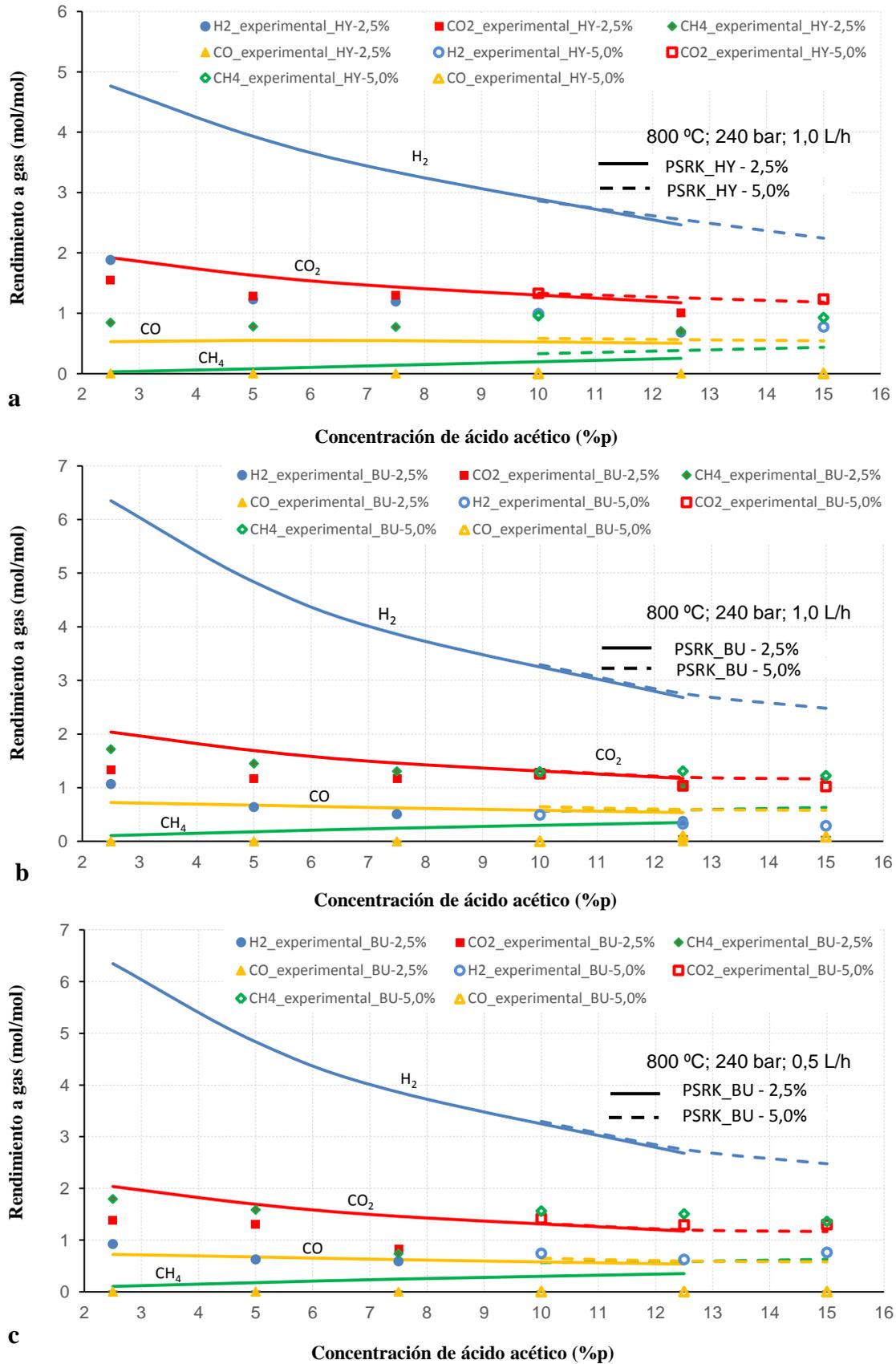


Figura 4.8. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de ácido acético para dos concentraciones (2,5 y 5,0 %p) de (a) hidroxiacetona con 1,0 L/h, (b) 1-butanol con 1,0 L/h, (c) 1-butanol con 0,5 L/h, a 800 °C y 240 bar [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

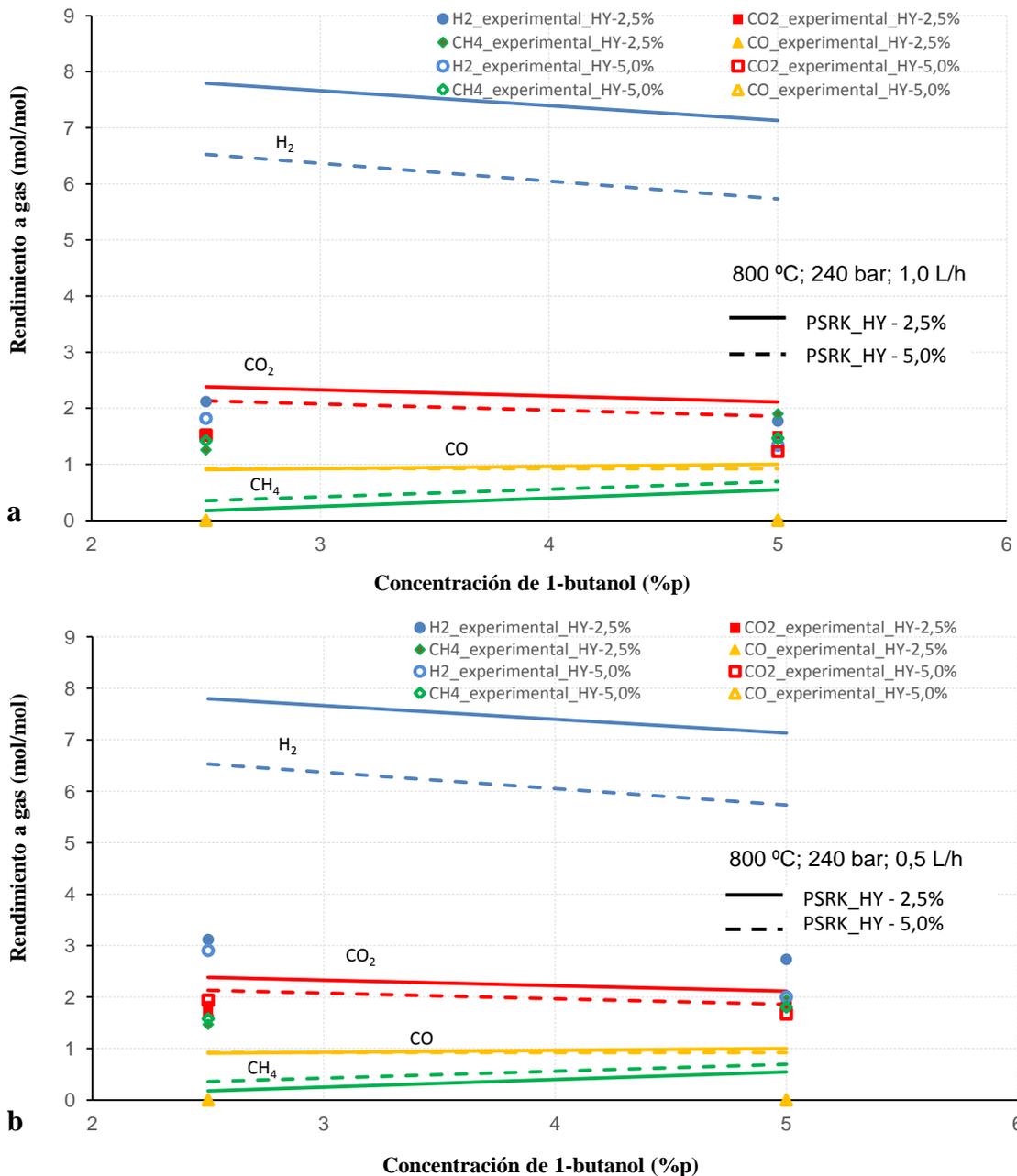


Figura 4.9. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de 1-butanol para dos concentraciones de hidroxiaetona (2,5 y 5,0 %p) a 800 °C, 240 bar y (a) 1,0 L/h, (b) 0,5 L/h [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

La mezcla hidroxiaetona/1-butanol presenta valores iguales a 2,0 para 1,0 L/h y de 3,0 para 0,5 L/h. A 800 °C, la mezcla 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiaetona/1-butanol resultó en una eficiencia de carbono a líquido inferior a 0,2 %. Sin embargo, en mezclas de ácido acético/1-butanol (10,0/5,0 %p) y ácido acético/hidroxiaetona (15,0/5,0 %p) a 700 °C, la eficiencia de carbono a líquido se

incrementó hasta 22,1 y 12,4 %, respectivamente. Para estos ensayos, el principal componente orgánico que se detectó en las muestras líquidas fue el ácido acético sin convertir (mayor al 97,5 %). En cuanto a los gases producidos, de nuevo la eficiencia de carbono a gas y la producción molar específica de hidrógeno entre otras variables es menor en las mezclas entre dos y tres compuestos que para los mismos por separado, contabilizando el número de moles totales.

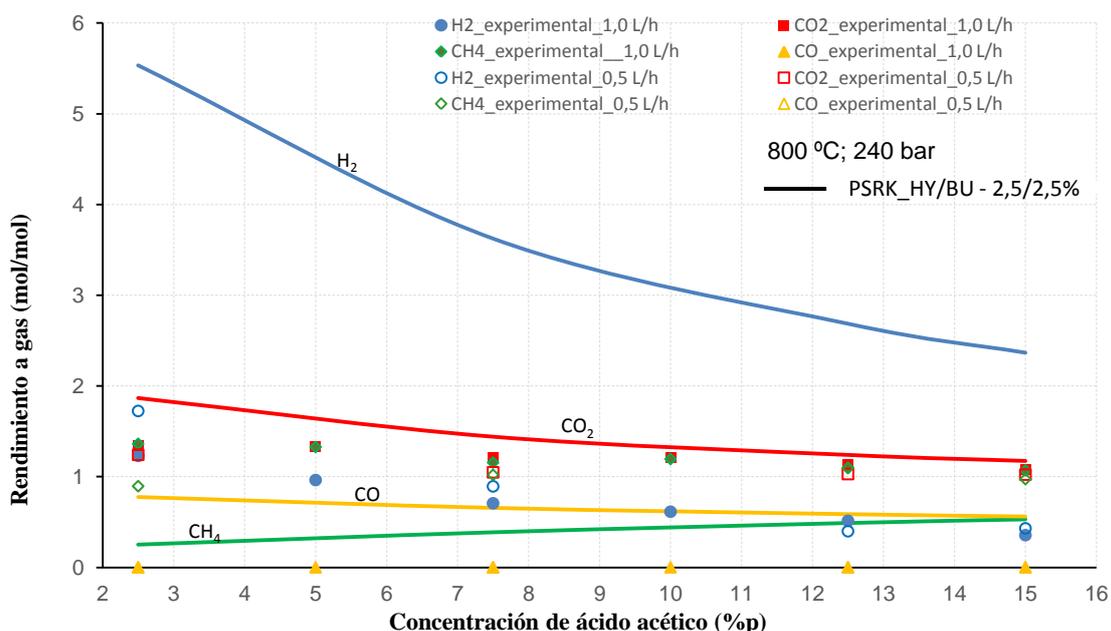


Figura 4.10. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de la concentración de ácido acético para 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol a 1,0 L/h y 0,5 L/h, con temperatura y presión de 800 °C y 240 bar, respectivamente [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

Al compararse la producción molar específica (rendimiento) de hidrógeno (mol/mol de orgánico alimentado) en diferentes ensayos, los valores de este parámetro fueron 2,73 y 2,49 para las mezclas puras de 7,5 %p de hidroxiacetona y 1-butanol, respectivamente, disminuyendo a 1,82 y 1,77 para mezclas binarias de 5,0/2,5 %p y 2,5/5,0 %p entre hidroxiacetona y 1-butanol. Además, para las mismas mezclas puras con hidroxiacetona y 1-butanol a la misma concentración (7,5 %p) se tiene una producción molar específica mayor que para las mezclas binarias 5,0/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona (1,23) y ácido acético/1-butanol (0,64). Se obtiene la misma

tendencia al comparar la mezcla binaria 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol con 5,0 %p de hidroxiacetona y 1-butanol puros, siendo los respectivos valores referidos a rendimientos molares de hidrógeno de 2,12, 3,24 y 3,74. Si se usara la ecuación Ec. (4.7), el valor de la producción molar específica de hidrógeno del reformado 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol sería de 3,48, estando dicho resultado entre los valores de rendimientos molares de hidrógeno para 5,0 %p con hidroxiacetona y 1-butanol por separado. De la misma forma, para la mezcla 2,5/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol, el rendimiento molar de hidrógeno calculado a partir de la Ec. (4.7) sería 1,79, siendo el experimental 1,23.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales a 800 °C y 1,0 L/h de las mezclas entre compuestos por separado, el reformado de ácido acético produciría CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> de manera equimolar, mientras que la hidroxiacetona y 1-butanol generarían rendimientos molares para H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 3/2/1 y 2/1,5/2,5, respectivamente. Los rendimientos molares para el 1-butanol corresponden al caso de que el etileno se convierta en carbono y éste, a su vez, sufra las reacciones de hidrogenación y gasificación. Si se tiene en cuenta todo esto, las producciones molares específicas de cada gas para cada mezcla binaria y ternaria ensayada tienen sentido en las **Figuras 4.8-4.10**. Así, cuando se incrementa la concentración de ácido acético en las mezclas entre dos y tres componentes (hidroxiacetona y/o 1-butanol), los rendimientos molares de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son más altos en comparación con el H<sub>2</sub>. Sin embargo, la mezcla ácido acético/hidroxiacetona produce mayor cantidad de hidrógeno que ácido acético/1-butanol, usándose las mismas concentraciones para cada mezcla (ácido acético con un rango de entre 2,5 y 15,0 %p, mientras que hidroxiacetona y 1-butanol presentan las concentraciones de 2,5 y 5,0 %p cada uno). Esto puede observarse en la **Tabla 4.6**, en el que, por ejemplo, para 15,0/5,0 %p de ácido acético/hidroxiacetona y ácido acético/1-

butanol, la producción molar específica de hidrógeno es de 0,77 y 0,29, respectivamente. Esta tendencia se acentúa en ensayos a 700 °C, con los mismos componentes y con mezcla 10,0/5,0 %p (**Tabla 4.8**).

Si se comparan ensayos con la misma concentración total pero con diferentes concentraciones individuales en los compuestos, también se cumple la relación de rendimientos molares de gases antes mencionada. Para las mezclas 12,5/2,5 %p y 10,0/5,0 %p, tanto para ácido acético/hidroxiacetona y ácido acético/1-butanol con la misma concentración total cada una (15,0 %p), la segunda combinación (10,0/5,0) presenta mayor producción molar específica de hidrógeno que la primera. Por tanto, al aumentar la concentración de hidroxiacetona o 1-butanol en un determinado valor, y disminuir la de ácido acético, manteniéndose la concentración total inicial, se genera más hidrógeno en el ensayo. Además, si la concentración de ácido acético es constante y la variación se produce entre las concentraciones de hidroxiacetona y 1-butanol, aquella prueba en la que aumente la concentración de hidroxiacetona y disminuya con el mismo valor la de 1-butanol, suele generar mayor cantidad de hidrógeno.

Esta tendencia comentada se resume en la **Tabla 4.10** para ensayos de mezclas binarias y ternarias con la misma concentración total de fase orgánica (15,0, 17,5, 20,0 y 22,5 %p) pero con cambios en la individual (10,0-15,0 %p para ácido acético, 2,5-5,0 %p para hidroxiacetona y 1-butanol). Para cada concentración total, los ensayos aparecen ordenados de mayor a menor producción molar específica de hidrógeno. Puede observarse al compararse algunos ensayos que la diferencia de hidrógeno generado es bastante pequeña.

En cuanto a las mezclas binarias entre hidroxiacetona y 1-butanol, las producciones molares específicas de hidrógeno son algo mayores que las de dióxido de

carbono y metano, obteniéndose, por tanto, una relación similar a la que se tiene si ambos compuestos forman mezclas por separado (mayor producción molar específica de H<sub>2</sub> en comparación con CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>).

**Tabla 4.10. Resultados experimentales y de simulación del reformado con SCW sin catalizador, para mezclas en las que la concentración total es de 15,0, 17,5, 20,0 y 22,5 %p, y el ácido acético se encuentra siempre acompañado por hidroxiacetona y/o 1-butanol. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 800 °C y 240 bar**

CONCENTRACIÓN TOTAL DE MEZCLA: 15,0 %p								
AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
10,0	5,0		30,2	40,6	29,2	0,0	0,99	2,9
12,5	2,5		28,4	42,2	29,4	0,0	0,68	2,5
10,0	2,5	2,5	20,3	40,2	39,5	0,0	0,61	3,1
10,0		5,0	16,2	41,4	42,4	0,0	0,49	3,3
12,5		2,5	15,2	42,1	42,7	0,0	0,38	2,7
CONCENTRACIÓN TOTAL DE MEZCLA: 17,5 %p								
AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
10,0	5,0	2,5	21,9	40,0	38,1	0,0	0,64	2,8
10,0	2,5	5,0	20,1	37,5	42,4	0,0	0,60	3,0
12,5	2,5	2,5	18,7	41,3	40,0	0,0	0,51	2,7
12,5		5,0	11,8	37,4	47,3	3,4	0,33	2,8
CONCENTRACIÓN TOTAL DE MEZCLA: 20,0 %p								
AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
15,0	5,0		26,3	42,1	31,6	0,0	0,77	2,3
10,0	5,0	5,0	18,3	38,6	43,2	0,0	0,50	2,7
12,5	5,0	2,5	17,8	41,8	40,5	0,0	0,48	2,6
12,5	2,5	5,0	17,2	39,4	43,3	0,0	0,46	2,6
15,0	2,5	2,5	14,2	43,1	42,8	0,0	0,35	2,3
15,0		5,0	11,1	39,0	46,7	3,2	0,29	2,5
CONCENTRACIÓN TOTAL DE MEZCLA: 22,5 %p								
AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición gas producto (%v, base seca)				mol H <sub>2</sub> /mol (experimental)	mol H <sub>2</sub> /mol (equilibrio)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
12,5	5,0	5,0	17,0	39,5	43,6	0,0	0,45	2,4
15,0	5,0	2,5	15,0	41,3	39,8	0,0	0,42	2,2
15,0	2,5	5,0	14,7	40,1	45,2	0,0	0,40	2,3

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol

Además, al compararse los resultados de rendimiento molar de hidrógeno en los ensayos 5,0/2,5 y 2,5/5,0 %p hidroxiacetona/1-butanol, de nuevo la mezcla con mayor producción molar específica de hidrógeno es la que presenta mayor concentración de hidroxiacetona y menor de 1-butanol. Esta es una diferencia respecto a los resultados de simulación (equilibrio) porque, a 700 y 800 °C, el 1-butanol tiene mayor producción molar específica de hidrógeno que la hidroxiacetona, para una misma concentración de

mezcla alimentada. La razón estriba en las diferentes reacciones que pueden tener lugar y en los compuestos intermedios que pueden formarse en el reformado de mezclas, como la de hidroxiacetona y 1-butanol, que conducen a una desviación significativa con respecto al equilibrio en las condiciones ensayadas. Esto se explicará a continuación con más detalle.

#### **4.1.4.3 Mecanismo de reacción**

En esta sección se estudiará el comportamiento de las diferentes mezclas entre compuestos orgánicos, a nivel de interacciones y reacciones que puedan darse en el proceso sin catalizador. En primer lugar, las muestras líquidas obtenidas a partir de las pruebas experimentales se analizaron con detalle y, a partir de los resultados en la determinación de compuestos (alimentados al proceso y otros posibles formados como compuestos intermedios), se propuso un mecanismo de reacción.

En la **Tabla 4.11** se recogen algunos de los resultados de los compuestos orgánicos detectados en las muestras líquidas, expresados en porcentaje de concentración másica respecto a la total, en pruebas de reformado con SCW de mezclas realizadas a 1,0 L/h. Una columna corresponde a la suma de porcentaje de otros posibles compuestos contenidos en la muestra, que son desconocidos y no pudieron ser medidos. También, en la misma tabla, aparecen valores de carbono orgánico total en mg/L (TOC) y eficiencias de carbono a líquido. La incertidumbre en la cuantificación de especies orgánicas contenidas en la fase líquida procede de la calibración de los equipos y de las diluciones llevadas a cabo en las muestras. Finalmente, para cada muestra líquida perteneciente a un ensayo experimental, se proporcionan los rendimientos molares (producciones molares específicas) de hidrógeno en pruebas y simulaciones a 700 y 800 °C. Se observa, en los valores de dichos rendimientos molares, diferencias significativas

entre ambas temperaturas de reformado ensayadas. Sin embargo, a pesar de las producciones molares específicas tan bajas de H<sub>2</sub> a 700 °C, pueden obtenerse rendimientos molares de CO superiores a los de equilibrio en muchas pruebas, como puede verse en la **Tabla 4.12**.

Para las dos temperaturas ensayadas (700 y 800 °C), los compuestos que no se convirtieron en su totalidad y se detectaron en las muestras líquidas con más frecuencia fueron el ácido acético y la glucosa. Sin embargo, otros compuestos producidos en el proceso de reformado (compuestos intermedios) se detectaron en menor concentración, incluso a nivel de traza, como la acetona. El etanol y metanol se detectaron con más frecuencia en pruebas en las que se alimentó hidroxiacetona y/o 1-butanol; mientras que en los casos en los que se alimentó glucosa con otro/s compuesto/s orgánico/s se detectó con frecuencia fenol. También, en ocasiones, se detectaron hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural, 4-hidroximetil-2-pentanona, etilacetato, 2-metilfenol, p-cresol, 1-hexanol, hexanaldehído y ácido fórmico (detectado también en mezclas binarias entre hidroxiacetona y 1-butanol).

En las pruebas experimentales en las que se ensayaron mezclas entre dos y cuatro compuestos orgánicos, el carbono orgánico total fue mayor que en las pruebas en las que se ensayaron los compuestos orgánicos por separado. Esto, en especial, ocurre para la temperatura de reformado de 700 °C y, de igual manera, la eficiencia de carbono a gas disminuyó al aumentar el número de compuestos orgánicos mezclados. Además, al aumentar la concentración de cada uno de los compuestos orgánicos alimentados, se obtuvieron menores producciones molares específicas de gases y de hidrógeno que en los casos de reformado de compuestos orgánicos por separado.

**Tabla 4.11. Resultados en los análisis de muestras líquidas y rendimientos de hidrógeno (experimental y simulación), para ensayos de reformado SCW de mezclas a 240 bar y 1,0 L/h**

T (°C)	Composición (%p)				Composición de productos orgánicos en muestras líquidas (%)													TOC (mg/L)	$\eta^{C-L}$ (%)	H <sub>2</sub> exp. mol/mol	H <sub>2</sub> equ. mol/mol
	AC	HY	BU	GL	AC	HY	BU	GL	Aca	Fenol	HeOH	E-A	4H-4M	HMF	MeOH	EtOH	De				
800		5,0		5,0		13,9		8,6	3,1		35,8		29,3			5,2	4,1	71	0,13	3,15	5,1
700		5,0		5,0	5,6	23,8		54,1	4,3	5,4	4,3		0,7				1,8	487	0,88	1,79	4,5
800			5,0	5,0	4,7		20,6	64,6	1,1		0,8		1,2	0,1	1,5	5,4	0,0	176	0,23	3,41	6,4
700			5,0	5,0	13,1		?	55,2	6,4	13,6	2,8	5,4	0,9				2,6	423	0,68	0,53	5,3
800		5,0	5,0	5,0		6,0	7,5	13,5	9,0			26,8			1,9	12,6	22,7	173	0,20	2,19	4,8
700		5,0	5,0	5,0	13,6	22,7	?	51,8	2,1	6,4	0,6		0,2				2,6	1056	1,32	0,31	3,2
800	15,0			5,0	20,2			?		20,9	7,3				36,6	?	15,0	34	0,05	0,53	3,4
800	15,0		5,0		42,5		?		4,2							46,8	6,5	40	0,04	0,29	2,5
800	10,0		5,0		61,3		?		9,5							?	29,2	56	0,08	0,49	3,3
700	10,0		5,0		98,1	1,4	?										0,5	16975	22,12	0,08	2,2
800	15,0	2,5	2,5		48,9	10,6	15,4					3,2				21,9	0,0	57	0,06	0,35	2,3
800	15,0	2,5		2,5	8,9	3,4		31,8	4,6	0,7	6,7	4,3	5,9		6,3	24,1	3,3	157	0,18	0,41	2,3
700	15,0	2,5		2,5	52,8	0,1		45,1		2,0							0,0	15578	18,31	0,15	1,5
800	15,0		2,5	2,5	37,6	11,1	12,0	14,5	4,3	3,4	6,9					9,5	0,7	220	0,24	0,36	2,4
700	15,0		2,5	2,5	44,1		?	46,3		0,5							9,1	19638	21,38	0,04	1,6
800	15,0	2,5	2,5	2,5	36,6	13,9	7,5	12,1	6,5	2,2					1,9	17,9	1,4	95	0,09	0,51	2,3
700	15,0	2,5	2,5	2,5	36,3	0,1	?	60,7		0,9							2,0	19213	18,22	0,03	1,5

Nota 1: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa; Aca: acetona; HeOH: 1-hexanol; E-A: etil-acetato; 4H-4M-2P: 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona; HMF: 5-hidroxi-metil-furfural; MeOH: metanol; EtOH: etanol; De: Desconocido/otros

Nota 2: H<sub>2</sub> exp.: producción molar específica de hidrógeno en los ensayos experimentales; H<sub>2</sub> equ.: producción molar específica de hidrógeno en las simulaciones (considerando equilibrio)

Nota 3: ? significa que el compuesto no puede medirse y puede clasificarse como "Desconocido"

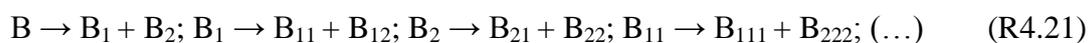
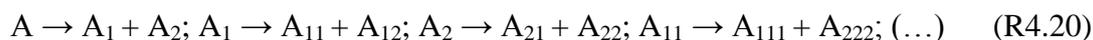
Nota 4:  $\eta^{C-L}$ : eficiencia de carbono alimentado a líquido (%)

**Tabla 4.12. Rendimientos molares del reformado SCW sin catalizador de mezclas a 1,0 L/h, 700 °C y 240 bar**

AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Rendimiento a gas <i>experimental</i>				Rendimiento a gas <i>equilibrio</i>				
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	
	5,0		5,0	1,79	1,60	0,90	0,60	4,50	2,40	0,80	0,60	
		5,0	5,0	0,53	0,50	1,10	1,50	5,30	2,40	1,50	0,70	
	5,0	5,0	5,0	0,31	0,40	1,10	1,30	3,20	1,90	1,50	0,50	
15,0	2,5		2,5	0,15	0,50	0,50	0,20	1,53	1,25	0,69	0,30	
15,0		2,5	2,5	0,04	0,30	0,40	0,20	1,60	1,24	0,81	0,31	
15,0	2,5	2,5	2,5	0,03	0,40	0,60	0,40	1,45	1,22	0,89	0,30	
	2,5	2,5		0,74	0,60	1,00	0,70	6,21	2,25	0,66	0,55	
	5,0	2,5		0,57	0,50	1,00	1,00	4,57	1,92	0,86	0,50	
2,5	2,5			0,83	0,60	0,52	0,43	4,15	1,86	0,18	0,36	
5,0				0,71	0,73	0,65	0,44	3,19	1,59	0,31	0,35	
7,5				0,62	0,70	0,60	0,32	2,57	1,43	0,41	0,33	
12,5				0,39	0,70	0,64	0,22	1,82	1,24	0,55	0,30	
10,0	5,0			0,60	0,85	0,83	0,41	1,93	1,29	0,63	0,32	
15,0				0,41	0,78	0,78	0,33	1,45	1,18	0,69	0,29	
2,5		2,5		0,15	0,38	0,67	0,32	5,23	1,95	0,45	0,46	
5,0				0,11	0,66	0,61	0,28	3,67	1,61	0,54	0,39	
7,5				0,09	0,46	0,74	0,26	2,84	1,43	0,60	0,36	
10,0		5,0		0,08	0,50	0,91	0,34	2,15	1,27	0,93	0,34	
2,5	2,5	2,5		0,40	0,58	1,06	0,76	4,12	1,76	0,69	0,45	
5,0					0,19	0,54	0,91	0,54	3,08	1,52	0,72	0,39
10,0					0,16	0,52	0,60	0,26	2,05	1,28	0,78	0,33
15,0					0,15	0,52	0,60	0,24	1,52	1,17	0,81	0,29

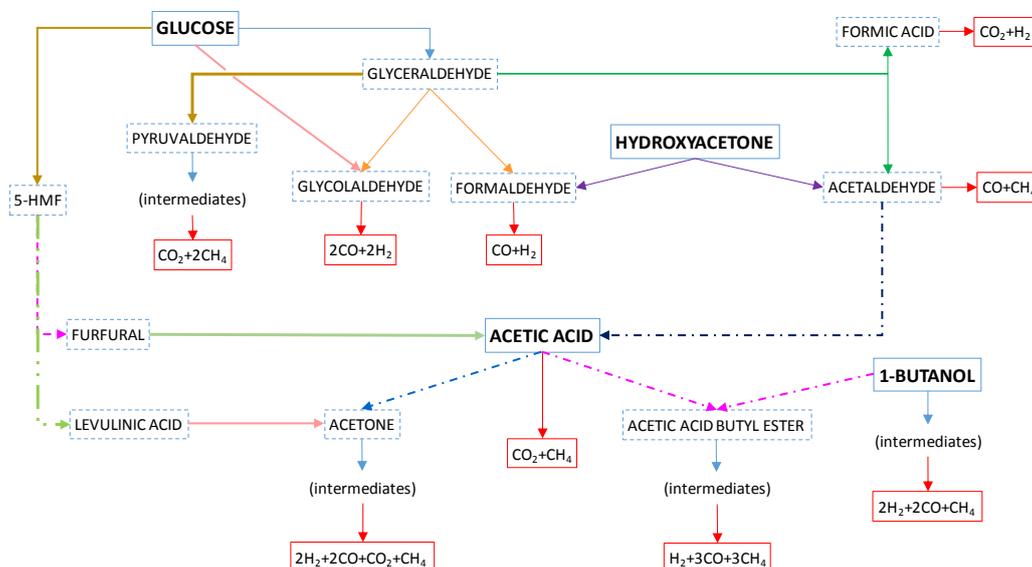
Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxia cetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa

Todo lo anterior puede deberse a que se aumenta el número de reacciones que pueden darse en el proceso, y por ser más complejo de reformar algunos de los compuestos alimentados o producidos de reacciones intermedias. De esta forma, si dos compuestos A y B son mezclados e introducidos en el proceso, las reacciones que pueden darse en el reactor podrían ser las siguientes:



De las reacciones anteriores entre A y B, pueden darse algunas nuevas entre A y cualquier B<sub>ij</sub> (intermedio), B y cualquier A<sub>ij</sub> (intermedio), o entre compuestos intermedios A<sub>ij</sub> y B<sub>ij</sub>. Así, los compuestos orgánicos alimentados y los que se hayan podido producir como compuestos intermedios, pueden sufrir y provocar interacciones entre los mismos. Estas pueden explicarse, en primer lugar, a partir de un esquema

simplificado de mecanismo de reacciones probables en el reformado con agua supercrítica (**Figura 4.11**).



**Figura 4.11.** Esquema simplificado del mecanismo de reacción propuesto [57]

La mezcla de compuestos orgánicos en solución acuosa se descompone térmicamente mediante reacciones intermedias iónicas y de radicales libres. Cerca del punto crítico del agua se genera una alta cantidad de productos iónicos (justo antes de entrar al reactor) dando lugar a algunos compuestos intermedios, mientras que en condiciones de agua supercrítica (menores densidades y temperaturas de reformado más altas) las reacciones de radicales libres son favorecidas [80]. Las condiciones de agua supercrítica se dan un poco más allá de la posición donde se encuentra la primera resistencia del horno, generándose reacciones de radicales libres donde se produce la rotura de enlaces entre átomos de oxígeno, carbono e hidrógeno (O-H, C-H, C-O). También, se producen compuestos de baja longitud del tipo ácidos, alcoholes y aldehídos que son convertidos, posteriormente, en gases.

En la **Figura 4.12**, en cambio, se muestra el mecanismo de reacción completo, donde se muestran todas las posibles reacciones que pueden darse en el proceso de

reformado con agua supercrítica. Cada una de las reacciones comentadas a continuación pertenecen, por tanto, a dicha figura. Se observa que en las pruebas experimentales en las que la **glucosa** aparece en la mezcla alimentada al proceso, puede producirse fructosa mediante un reacción de isomerización (1) y, posteriormente, deshidratarse a levoglucosan (2). Éste, a su vez, puede convertirse en 5-HMF mediante la reacción 3', aunque también esta descomposición puede producirse directamente de glucosa o fructosa mediante la reacción 3 [81]. Además, 5-HMF puede degradarse en furfural [82] y formaldehído (reacción 4), descomponiéndose este último en H<sub>2</sub> y CO al no ser estable en condiciones de agua supercrítica. En el caso de los compuestos de tipo furfural, probablemente, en la zona cercana a la entrada del reactor, tienden a producir fenol (reacción 5). La formación de este compuesto genera un peor comportamiento en el proceso SCWR, debido a que el fenol presenta baja reactividad para transformarse en otros compuestos de menor longitud de cadena y, posteriormente, en gases.

Así, en las muestras líquidas en las que se han detectado cantidades más apreciables de fenol son las que presentan mayores eficiencias de carbono a líquido, y la conversión de los compuestos intermedios en gases es menor. Por otra parte, los compuestos furfural y fenol pueden generar compuestos del tipo aromático (reacción 6) y, a partir de estos, producir compuestos de carbono residual con alto peso molecular, como son los tar y char [83,84] mediante la reacción 7 (polimerización). También, directamente a partir del furfural, se pueden obtener este tipo de residuos carbonosos mediante polimerización, contemplándose todas estas posibilidades en las muestras líquidas correspondientes en pruebas experimentales a 700 °C y alta concentración de fase orgánica, para mezclas ternarias (glucosa y dos compuestos orgánicos más) y cuaternaria (todos los compuestos orgánicos).

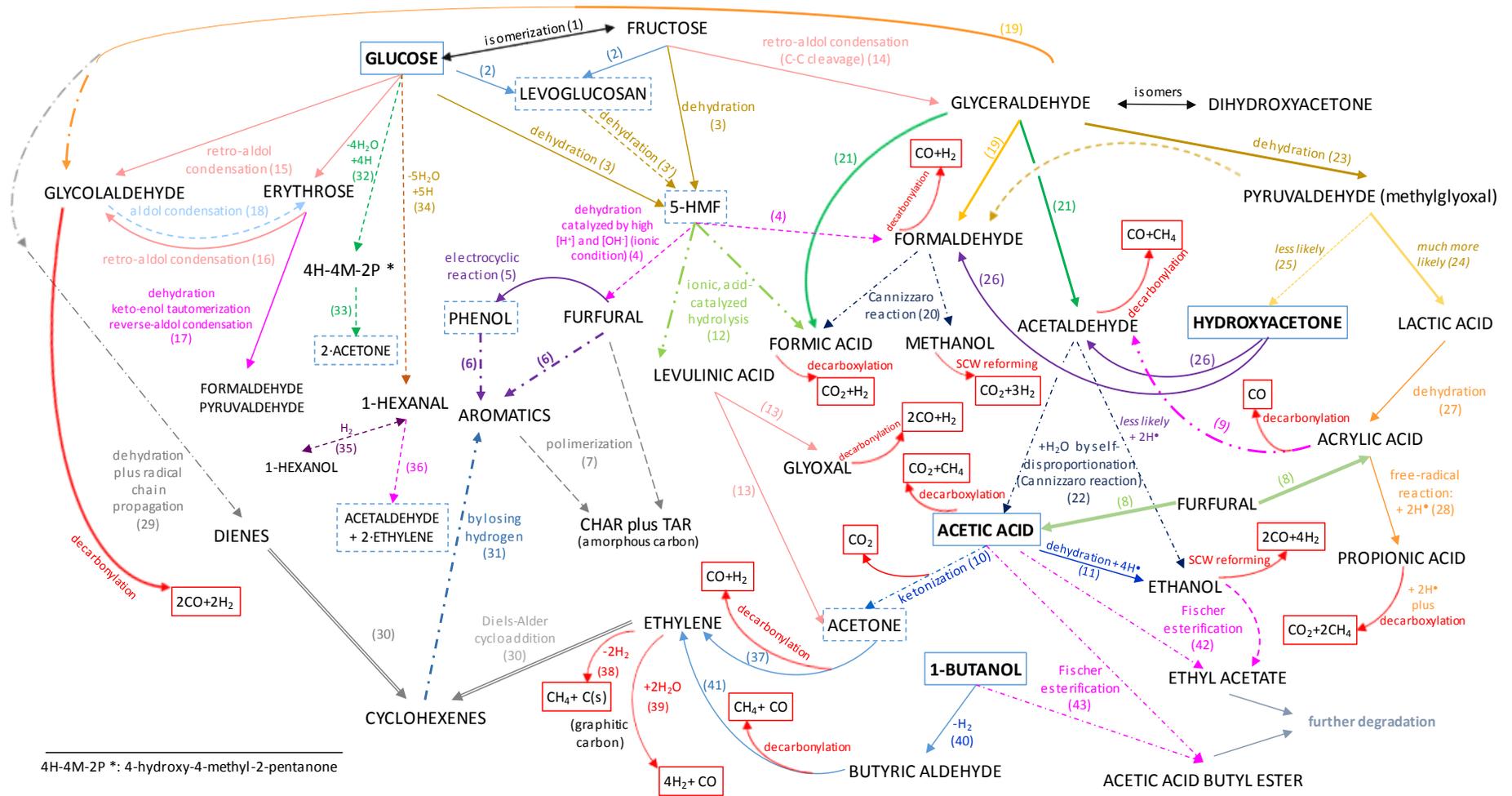


Figura 4.12. Mecanismo de reacción [57]

Otra posible ruta de descomposición del furfural es la formación de ácido acético y ácido acrílico mediante la reacción 8 [85]. Éste último podría dar lugar a acetaldehído (reacción 9), que puede formar ácido acético, el cual produce acetona (reacción 10) o se descompone en cantidades equimolares a  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a alta temperatura. Además, el ácido acético puede deshidratarse y, en ese caso, convertirse en etanol (reacción 11) al añadirse cuatro átomos de hidrógeno provenientes de las reacciones de radicales libres.

A partir del compuesto 5-HMF puede generarse, mediante la reacción 12, ácido fórmico y ácido levunílico. El primero se descompone en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , mientras que el segundo en glioxal y acetona mediante la reacción 13. La cantidad de acetona podría incrementarse si, además, el ácido acético es uno de los compuestos alimentados en el proceso junto con la glucosa, o procede de la reacción 8 antes mencionada. El glioxal, en cambio, es un aldehído de corta longitud de cadena que se descompone en  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ .

Compuestos como el gliceraldehído y la dihidroxiacetona pueden producirse a partir de la reacción 14 con la rotura de enlaces de carbono en la fructosa (proveniente de la glucosa). También, la glucosa puede generar glicolaldehído y eritrosa (reacción 15), pudiéndose transformar esta última en glicolaldehído (reacción 16) o en aldehídos de corta longitud de cadena, como formaldehído y piruvaldehído, mediante la reacción 17 [86]. El glicolaldehído a alta temperatura se descompone en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , pero también puede formar eritrosa mediante la reacción 18. En cuanto al gliceraldehído, puede descomponerse a partir de la reacción 19 en glicolaldehído y formaldehído y, este último, en ácido fórmico y metanol mediante la reacción 20. Otra alternativa es la rotura de la molécula de gliceraldehído para dar lugar a ácido fórmico y acetaldehído (reacción

21), generando H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> [39]. El metanol puede convertirse en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, mientras que el acetaldehído puede producir ácido acético y etanol (reacción 22).

Una tercera propuesta de transformación del gliceraldehído en otro compuesto es la producción de piruvaldehído mediante la reacción 23, el cual puede dar lugar a la formación de ácido láctico (reacción 24) o hidroxiacetona (25, siendo esta reacción menos probable que se dé en comparación con la anterior). La hidroxiacetona, a su vez, puede dar lugar a la formación de acetaldehído y formaldehído (26). El ácido láctico, en cambio, puede deshidratarse a ácido acrílico (27) y éste puede generar ácido propiónico con dos átomos de hidrógeno procedentes de las reacciones de radicales libres (28). Este compuesto puede descomponerse en metano y dióxido de carbono.

La formación de compuestos del tipo dienos (29) a partir del gliceraldehído es la cuarta opción de conversión de este compuesto en otros. Estos compuestos del tipo dienos pueden reaccionar con el etileno proveniente de la descomposición de los otros tres compuestos orgánicos, dando lugar a ciclohexenos (30). Estos, a su vez, con pérdida previa de átomos de hidrógeno, generan compuestos aromáticos mediante la reacción 31 [87].

El compuesto 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona también se identificó y puede producirse a partir de la deshidratación de la fructosa con cuatro átomos de hidrógeno provenientes de las reacciones de radicales libres (32), generándose a su vez acetona (33). Sin embargo, si a la molécula de fructosa deshidratada se le añaden cinco átomos de hidrógeno se produciría 1-hexanal (reacción 34), que a su vez puede hidrogenarse a 1-hexanol (35) o descomponerse en acetaldehído más etileno (36). Tanto el 1-hexanal como el 1-hexanol se detectaron en algunas muestras.

Para los otros tres compuestos orgánicos que pueden alimentarse en las fracciones acuosas ensayadas en esta investigación, el **ácido acético** puede descomponerse a alta temperatura en cantidades equimolares de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> y/o producir acetona mediante la reacción 10, ambas opciones comentadas anteriormente. En el caso de producir acetona, esta puede descomponerse en etileno, monóxido de carbono e hidrógeno (37). El etileno, además, puede craquearse en hidrógeno y carbono, formándose a partir de este último metano por hidrogenación del carbono (38) o incrementar la cantidad de hidrógeno por la gasificación del carbono (39).

En el caso de alimentar en una mezcla **1-butanol**, puede producirse aldehído butírico (40), descomponiéndose en metano, monóxido de carbono y etileno (41). Finalmente, en el caso de alimentar **hidroxiacetona** en el proceso, ésta se descompone en acetaldehído y formaldehído tal y como se mencionó antes para la reacción 26. Además, puede producirse ácido acético a partir del acetaldehído mediante la reacción 22. A partir de la reacción 42 de esterificación de Fischer entre etanol y ácido acético puede generarse etil-acetato, detectado en algunas muestras. El compuesto ácido acético 1-butil éster también se obtiene mediante la reacción 43 de esterificación de Fischer entre ácido acético y 1-butanol.

Con respecto a las interacciones, al incrementarse la temperatura del fluido en el proceso, ácidos, aldehídos e incluso compuestos del tipo furfural y fenol pueden reaccionar más rápidamente en la producción de gases bajo las condiciones de agua supercrítica. En la entrada al reactor, las altas concentraciones de iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> aceleran la deshidratación de la glucosa cuando ésta se alimenta al proceso, para formar compuestos cíclicos como el furfural y fenol. Si además la mezcla presenta una alta concentración de ácido acético (pruebas en las que la concentración de ácido acético es

de 15,0 %p y de glucosa 2,5 ó 5,0 %p) puede incrementarse este efecto al formarse mayor concentración de ácidos de longitud de cadena más pequeña (por ejemplo, ácido fórmico o propiónico) y, en consecuencia, de iones. Por otra parte, el ácido acético y el fenol son compuestos difíciles de reformar incluso a temperaturas superiores a los 650 °C [76], presentando un peor rendimiento el reformado con agua supercrítica si ambos compuestos se encuentran en el proceso porque se hayan producido a partir de otros (el ácido acético en este estudio, además, es un compuesto alimentado al proceso en muchos ensayos).

El gliceraldehído producido a partir de la glucosa puede deshidratarse para formar piruvaldehído y éste, a su vez, puede dar ácido acético. También, el ácido acético puede generarse, junto con ácido acrílico, mediante la descomposición del furfural, proveniente de una ruta de descomposición de la glucosa. Por tanto, la concentración de ácido acético en las muestras líquidas puede aumentar más en ensayos experimentales en los que también ácido acético se genere a partir de la descomposición de la glucosa y/o hidroxiacetona como se ha visto en el apartado anterior, siendo aun mayor para aquellas pruebas en las que también el ácido acético es alimentado al proceso y no se ha transformado en su totalidad (ensayo con una mezcla ternaria ácido acético/hidroxiacetona/glucosa y ensayo con todos los compuestos juntos). Algunas muestras líquidas en las que se ha detectado ácido acético sin haberse alimentado al proceso son en las mezclas hidroxiacetona/glucosa, 1-butanol/glucosa, hidroxiacetona/1-butanol/glucosa.

El etanol puede producirse a partir de la descomposición de ácido acético (reacción 11), hidroxiacetona (previa formación de acetaldehído) y glucosa, y se ha detectado en muchas muestras. Además, a partir del etanol y el ácido acético

(alimentado y/o producido por la descomposición de glucosa y/o hidroxiacetona), puede generarse etil-acetato. Este compuesto se detectó en algunas muestras.

El etileno puede reaccionar con algunos compuestos del tipo dienos, producidos como compuestos intermedios a partir de glucosa, generándose de esta forma ciclohexenos (30) y, a su vez, compuestos aromáticos (31). También el etileno puede provenir de la descomposición del butanal a partir del 1-butanol, por lo que en mezclas de ácido acético/glucosa, 1-butanol/glucosa y, en especial, cuando ácido acético y 1-butanol se encuentran en la misma mezcla junto con la glucosa (mezclas ternaria y cuaternaria), el efecto del etileno (compuesto intermedio) en el comportamiento del reformado con agua supercrítica se incrementa. Además, en varias de las pruebas experimentales en las que se alimentaron ácido acético y/o glucosa, se detectaron en las muestras líquidas cantidades de acetona que no llegaron a descomponerse en etileno, monóxido de carbono e hidrógeno mediante la reacción 37.

Los mecanismos de reacción descritos anteriormente permiten explicar los resultados experimentales y la aparición de compuestos orgánicos intermedios detectados en las muestras líquidas, que podrían interactuar con otros compuestos intermedios o alimentados al proceso y provocar un peor comportamiento en el SCWR. Como complemento al mecanismo de reacción propuesto, se realizó un análisis Delplot con los resultados obtenidos de los diferentes ensayos, aunque no pudo realizarse para toda la secuencia de reacciones posibles, por lo que no se muestra ninguna figura en el documento.

Un primer análisis Delplot [88] permite la discriminación entre productos de reacciones primarias y no primarias (reacciones secundarias con una menor probabilidad de que se den). En este tipo de gráfica, se representa en el eje Y la

selectividad normalizada, definida como el rendimiento molar de un producto dividido por la conversión de cada reactivo en la mezcla, mientras que en el eje X se representa precisamente la conversión de cada reactivo en la mezcla. En este estudio, los valores de conversión fueron casi completos en la mayoría de los ensayos, y la selectividad (eje de ordenadas) estuvo cercana a cero para cualquier producto considerado como intermedio. De esta forma, casi todos los valores del eje de ordenadas son muy bajos y están agrupados alrededor de la unidad (conversión completa).

A pesar de esta limitación en los análisis Delplot en este estudio, para compuestos como hexanol, etanol y metanol, los valores de selectividad son muy bajos (selectividades del orden de 0,06), indicando que los productos intermedios cuantificados son secundarios, terciarios, etc. Por tanto, aunque el análisis Delplot sobre el mecanismo de reacción propuesto no es concluyente, la información obtenida con este análisis concuerda con el conjunto de reacciones propuestas en el mecanismo.

#### **4.1.4.4 Aproximación a la temperatura de equilibrio (DT)**

Se ha visto en los apartados anteriores que existe diferencia significativa entre los resultados experimentales y de simulación. Por este motivo, se definió una aproximación a la temperatura de equilibrio (DT), cuantificándose la desviación respecto del equilibrio en los cálculos de composiciones y caudales de gases con Aspen Plus. Con ello, la temperatura usada en la simulación asumiendo equilibrio a la cual se consigue una buena concordancia entre los resultados experimentales y los de simulación, es la diferencia entre la temperatura de equilibrio (800 y 700 °C en este estudio) y la aproximación a la temperatura de equilibrio. Estas simulaciones se realizaron con el método termodinámico PSRK (predictive Soave Redlich Kwong) y, a continuación, se muestran diferentes casos comparándose resultados experimentales y

de simulación, considerando equilibrio ( $DT = 0$ ) y una aproximación a la temperatura de equilibrio ( $DT \neq 0$ ). En la **Tabla 4.13**, se muestran los resultados de ensayos en los que los compuestos orgánicos se alimentan por separado.

**Tabla 4.13. Resultados experimentales y de simulación del proceso SCWR sin catalizador, considerando ( $DT \neq 0$ ) o no ( $DT = 0$ ) aproximación a la temperatura de equilibrio para mezclas de un solo compuesto orgánico**

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Compuesto orgánico	AC	AC	HY	HY	BU	BU	GL	GL
Concentración (%p)	5,0	15,0	5,0	7,5	5,0	5,0	7,5	7,5
Temperatura (°C)	800	800	700	800	800	800	800	800
Caudal volumétrico (L/h)	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
<b>Composiciones de los gases en las pruebas experimentales</b>								
H <sub>2</sub> (%v) (base seca)	48,0	22,1	50,1	48,1	57,3	51,1	58,8	50,8
CO <sub>2</sub> (%v) (base seca)	37,8	44,8	33,7	33,6	24,3	25,0	34,7	37,6
CH <sub>4</sub> (%v) (base seca)	14,2	33,1	16,2	18,3	18,5	28,9	6,5	11,5
CO (%v) (base seca)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico)	1,83	0,58	2,82	2,60	4,99	3,72	7,01	5,91
<b>Composiciones de los gases en las simulaciones (<math>DT = 0</math>)</b>								
H <sub>2</sub> (%v) (base seca)	64,1	56,1	63,6	64,6	70,2	70,2	62,6	62,6
CO <sub>2</sub> (%v) (base seca)	28,8	27,4	26,8	24,0	18,8	18,8	27,9	27,9
CH <sub>4</sub> (%v) (base seca)	0,2	5,1	3,9	2,2	2,8	2,8	0,9	0,9
CO (%v) (base seca)	6,9	11,4	5,7	9,2	8,2	8,2	8,6	8,6
Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico)	3,51	2,49	5,11	5,41	9,33	9,33	9,94	9,94
<b>Composiciones de los gases en las simulaciones (<math>DT \neq 0</math>)</b>								
H <sub>2</sub> (%v) (base seca)	51,8	30,0	49,9	49,6	55,6	48,0	56,7	51,2
CO <sub>2</sub> (%v) (base seca)	35,6	40,7	31,7	30,8	22,8	23,7	32,1	34,6
CH <sub>4</sub> (%v) (base seca)	10,7	26,9	16,2	16,2	18,7	26,5	6,2	10,7
CO (%v) (base seca)	1,9	2,4	2,2	3,4	2,9	1,8	5,0	3,5
Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánico)	2,12	0,83	2,96	2,92	4,97	3,67	7,76	6,22
Aproximación a la temperatura de equilibrio $DT$ (°C)	225	225	125	175	175	225	125	175

Nota: AC, ácido acético; HY, hidroxiacetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa

Como puede observarse, no existe un único valor de aproximación a la temperatura de equilibrio para cada ensayo, sino que éste depende del tipo de compuesto alimentado al proceso y de las condiciones en las que se realiza el proceso de reformado. Esto era algo esperado, teniendo en cuenta que cada compuesto orgánico

presenta un comportamiento diferente en el proceso SCWR según las condiciones de operación, como se ha podido ver en apartados anteriores. En las **Figuras 4.13 y 4.14** se muestran los resultados experimentales y los de simulación, considerando una aproximación a la temperatura de equilibrio (125, 175 y 225 °C). Se observa que los resultados de las simulaciones son similares a los experimentales, cuando se usa una determinada temperatura de aproximación al equilibrio.

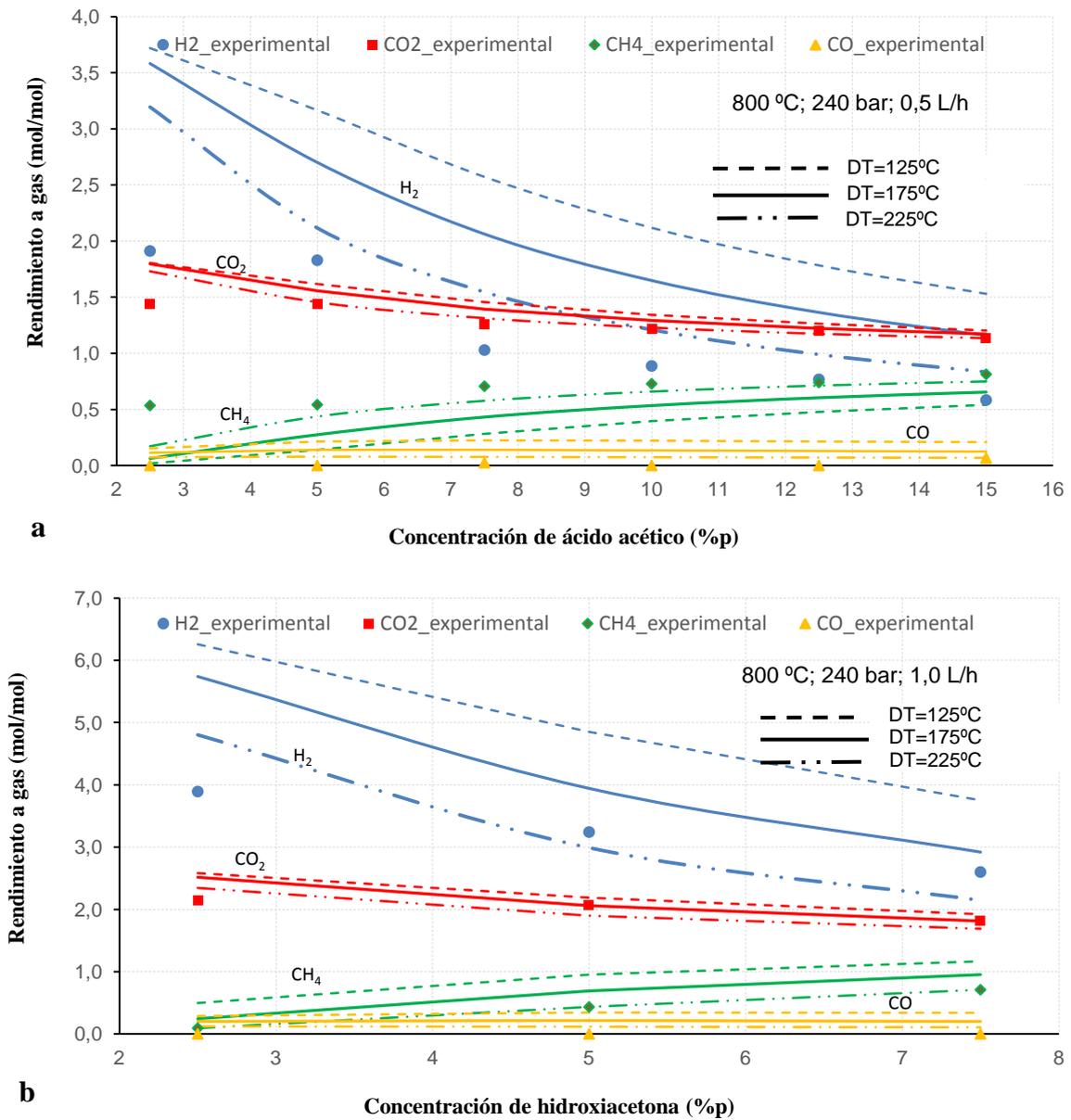


Figura 4.13. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de las concentraciones de ácido acético (a) e hidroxiaetona (b) para diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

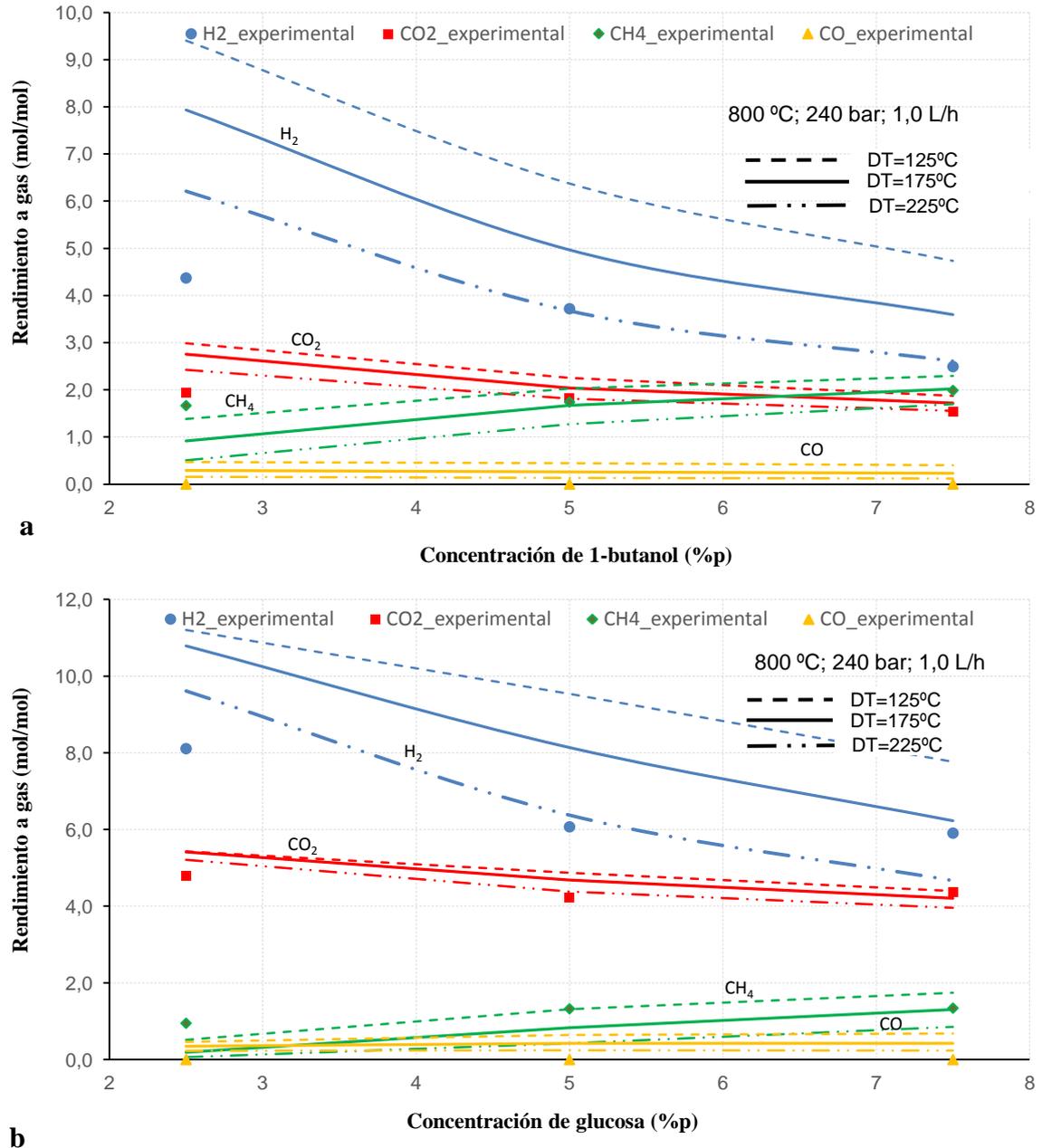


Figura 4.14. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador, a partir de las concentraciones de 1-butanol (a) y glucosa (b) para diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

Para el ácido acético, se requiere un valor de DT igual a 225 °C, para conseguir una buena concordancia entre los resultados de simulación y experimentales, incluso para altos tiempos de residencia (**Tabla 4.13**). En el caso de la hidroxiacetona, la aproximación a la temperatura de equilibrio DT es menor, con valores entre 125 y 175 °C. El uso de uno u otro DT depende de las temperaturas de reformado y del tiempo de

residencia en las pruebas experimentales. Para 1-butanol y glucosa a 800 °C, el efecto del tiempo de residencia se ve reflejado para las concentraciones de 5,0 y 7,5 %p. A 1,0 L/h se tienen valores de aproximación a la temperatura de equilibrio de 225 y 175 °C para 1-butanol y glucosa, respectivamente; mientras que a 0,5 L/h los valores son 175 y 125 °C (**Tabla 4.13**).

En la **Tabla 4.14**, se muestran los resultados de ensayos en los que los compuestos orgánicos se encuentran formando mezclas binarias, ternarias y cuaternaria. Al igual que para las mezclas de un solo compuesto orgánico, no existe un único valor de aproximación a la temperatura de equilibrio para cada ensayo, dependiendo de los componentes que forman la mezcla y de las condiciones de operación. Los cinco casos mostrados en la **Tabla 4.14** corresponden a ensayos con caudal de 1,0 L/h y temperatura de reformado de 800 °C, siendo los casos con un valor más alto de aproximación a la temperatura de equilibrio (DT) los que presentan concentraciones totales más altas de 15,0 %p (250-275 °C). Así, al aumentar la concentración total de fase orgánica en la mezcla (añadiendo un nuevo compuesto orgánico a la mezcla y/o aumentando la concentración de ácido acético en la misma), se incrementa el valor de aproximación a la temperatura de equilibrio DT.

Al compararse los valores de aproximación a la temperatura de equilibrio entre mezclas de un solo compuesto orgánico y de varios (**Tablas 4.13 y 4.14**), se puede ver claramente como los valores DT son más altos para mezclas de más de un compuesto orgánico. Por tanto, se demuestra también con esta herramienta el peor funcionamiento del proceso SCWR cuando se alimentan mezclas entre dos o más compuestos orgánicos en comparación con mezclas de un solo componente, debido a las interacciones que pueden generarse en el proceso.

**Tabla 4.14. Resultados experimentales y de simulación del proceso SCWR sin catalizador, considerando ( $DT \neq 0$ ) o no ( $DT = 0$ ) aproximación a la temperatura de equilibrio para mezclas de dos o más compuestos orgánicos**

	#1		#2			#3			#4			#5			
Compuesto orgánico	AC	HY	HY	BU	GL	AC	HY	GL	AC	HY	BU	AC	HY	BU	GL
Concentración (%p)	12,5	2,5	2,5	2,5	2,5	15,0	2,5	2,5	12,5	2,5	2,5	15,0	2,5	2,5	2,5
Temperatura (°C)	800														
Caudal volumétrico (L/h)	1,0														
<i>Composiciones de los gases en las pruebas experimentales</i>															
H <sub>2</sub> (%v) (base seca)	28,4		51,0			17,4			18,7			19,1			
CO <sub>2</sub> (%v) (base seca)	42,2		30,6			46,0			41,3			42,6			
CH <sub>4</sub> (%v) (base seca)	29,4		18,5			36,6			40,0			38,3			
CO (%v) (base seca)	0,0		0,0			0,0			0,0			0,0			
Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánicos)	0,68		3,32			0,41			0,51			0,51			
<i>Composiciones de los gases en las simulaciones (DT = 0)</i>															
H <sub>2</sub> (%v) (base seca)	56,1		65,8			51,1			53,7			48,6			
CO <sub>2</sub> (%v) (base seca)	26,7		22,1			27,4			24,8			25,9			
CH <sub>4</sub> (%v) (base seca)	5,8		2,3			9,2			9,8			13,1			
CO (%v) (base seca)	11,4		9,2			12,3			11,7			12,4			
Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánicos)	2,47		7,32			2,31			2,69			2,25			
<i>Composiciones de los gases en las simulaciones (DT ≠ 0)</i>															
H <sub>2</sub> (%v) (base seca)	29,2		49,7			17,9			22,6			18,7			
CO <sub>2</sub> (%v) (base seca)	40,0		28,4			43,5			38,1			39,8			
CH <sub>4</sub> (%v) (base seca)	28,3		18,5			37,3			37,6			39,7			
CO (%v) (base seca)	2,4		3,3			1,3			1,7			1,8			
Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol orgánicos)	0,81		3,79			0,48			0,56			0,55			
<i>Aproximación a la temperatura de equilibrio DT (°C)</i>	<b>225</b>		<b>175</b>			<b>275</b>			<b>275</b>			<b>250</b>			

Nota: AC, ácido acético; HY, hidroxiacetona; BU, 1-butanol; GL, glucosa

En las **Figuras 4.15 y 4.16** se representan los resultados experimentales con los de simulación para  $DT \neq 0$ , pudiéndose observar un buen comportamiento para un valor  $DT$  adecuado. De esta forma, con esta herramienta se podrían predecir valores reales de rendimientos molares de gases para composiciones de mezclas conocidas.

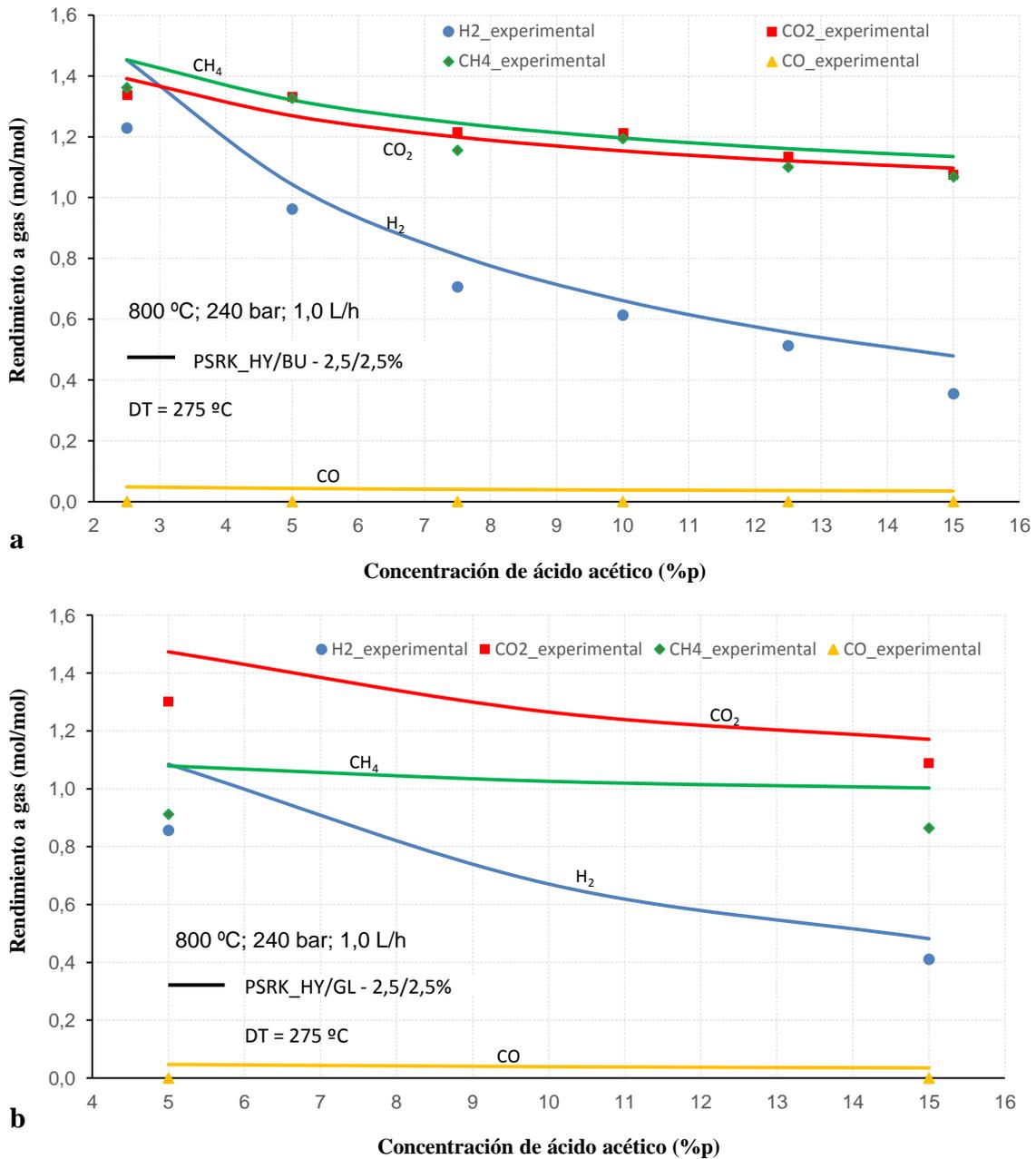


Figura 4.15. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador a partir de las concentraciones de ácido acético para mezclas ternarias compuestas por (a) 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol y (b) 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/glucosa, con diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

Cabe destacar que los valores de temperatura de aproximación al equilibrio son muy altos, aunque unos valores parecidos de DT (210 °C) para alguno de los casos mostrados en las **Tablas 4.13** y **4.14** se pueden encontrar en estudios de gasificación [89, 90]. Para estos valores altos, se debe de tener en cuenta que en las pruebas experimentales realizadas no se utilizó catalizador.

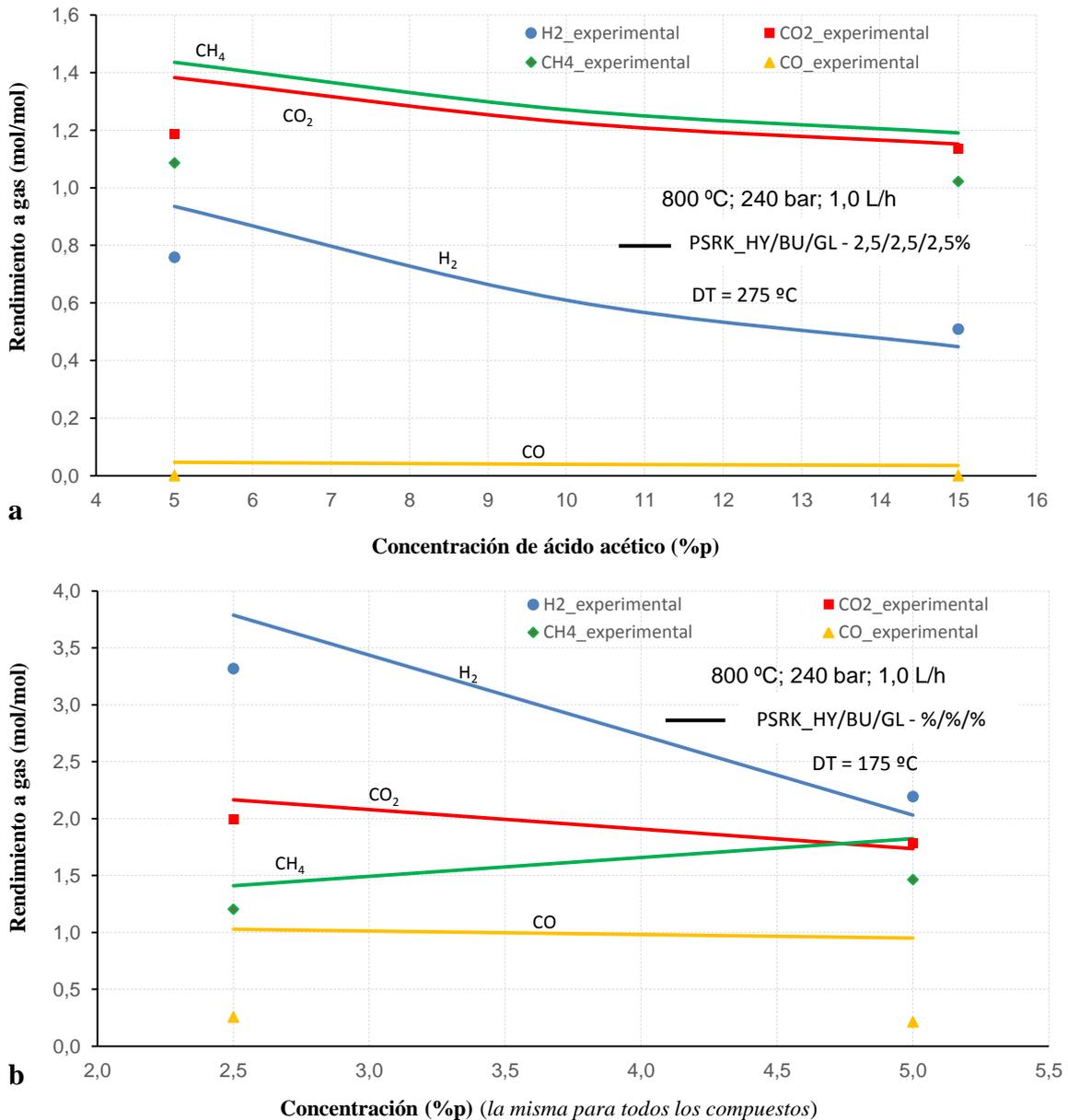


Figura 4.16. Efecto en la producción molar específica de gases de SCWR sin catalizador a partir de las concentraciones de (a) ácido acético en la mezcla cuaternaria (2,5 %p resto compuestos orgánicos) y (b) hidroxia cetona, 1-butanol y glucosa (los tres con la misma concentración alimentada, 2,5 y 5,0 %p), con diferentes aproximaciones a la temperatura de equilibrio [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

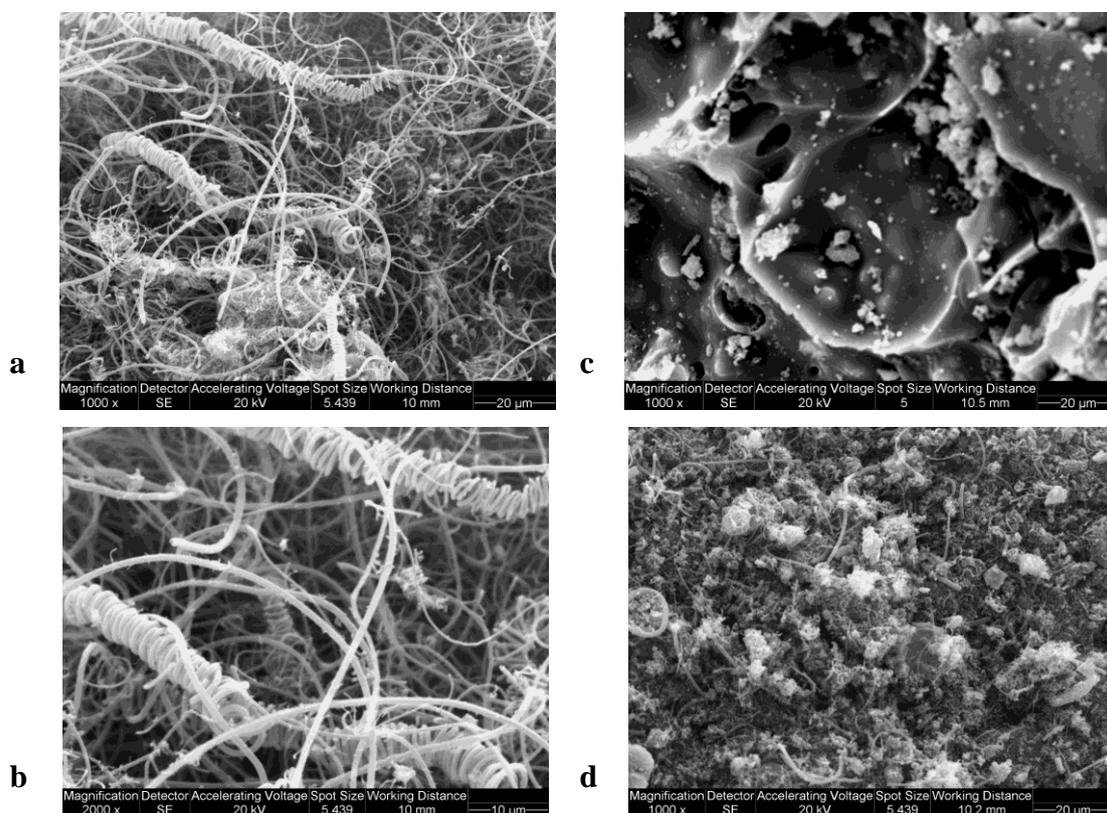
#### 4.1.4.5 Análisis de muestras sólidas

El carbono amorfo (char) es el componente principal detectado en las muestras sólidas en ensayos sin catalizador, pudiéndose formar a partir de reacciones de polimeración y de craqueo del etileno, generado a partir de la descomposición progresiva de otros compuestos (reacciones 37 y/o 41 en la **Figura 4.12**). Dependiendo de las condiciones de operación y de los compuestos alimentados en los ensayos, la cantidad de carbono sólido y su morfología es diferente. Así, esta cantidad es mayor en ensayos a 700 °C que a 800 °C, ya que la gasificación del carbono sólido a H<sub>2</sub> y CO se ve favorecida por altas temperaturas. De esta manera, las muestras analizadas corresponden a pruebas en las que se ha producido una mayor cantidad de residuo de carbono.

Las micrografías SEM del residuo de carbono sólido para ensayos de un solo compuesto orgánico en la mezcla se muestran en la **Figura 4.17**. La micrografía SEM para la hidroxiacetona no se pudo realizar, debido a que el reformado de este compuesto no formó suficiente residuo de carbono sólido como para poder caracterizarse (menos de 0,3 g). En las **Figura 4.17a** y **b** correspondientes a la muestra sólida del reformado de ácido acético, se observa una gran cantidad de nanotubos formando estructuras helicoidales. Suelen ser frecuentes encontrarlas en residuos de carbono sólido en los que se ha reformado ácido acético, con altas concentraciones en la alimentación (superiores al 10,0 %p) y temperaturas de 700-800 °C [14, 91].

Las magnificaciones (distancias de enfoque) son de 1000 en la **Figura 4.17a** y de 2000 para la **Figura 4.17b**, pudiéndose observar con más detalle la estructura helicoidal en esta última. Las **Figura 4.17a, c** y **d** se encuentran con la misma distancia de enfoque (1000), para que sea posible comparar de manera visual la cantidad y

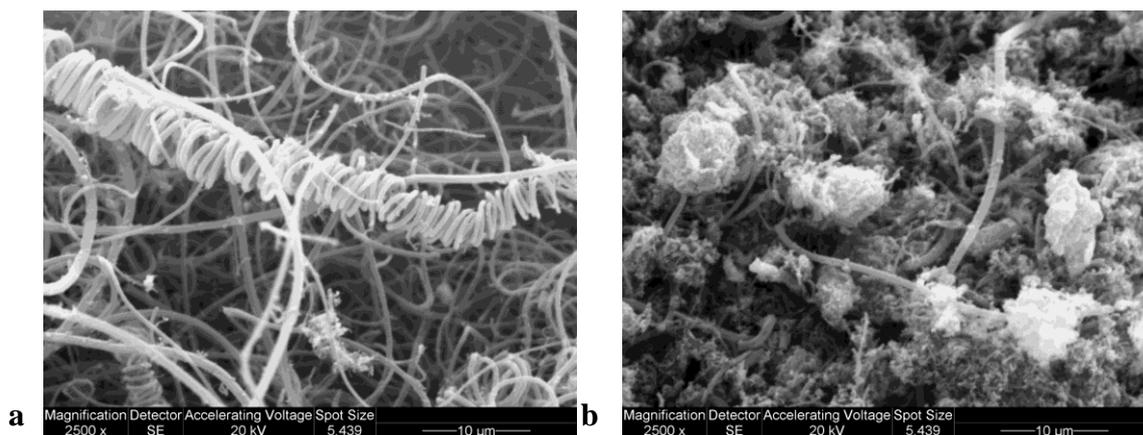
tamaños de los posibles nanotubos detectados en las muestras para los ensayos de reformado de ácido acético, glucosa y 1-butanol.



**Figura 4.17.** Microestructura del residuo sólido carbonoso en las muestras de ácido acético (con una magnificación de 1000 (a) y de 2000 (b)), glucosa (con una magnificación de 1000 (c)) y de 1-butanol (mismo aumento que en la glucosa (d)). Micrografías obtenidas con el microscopio SEM

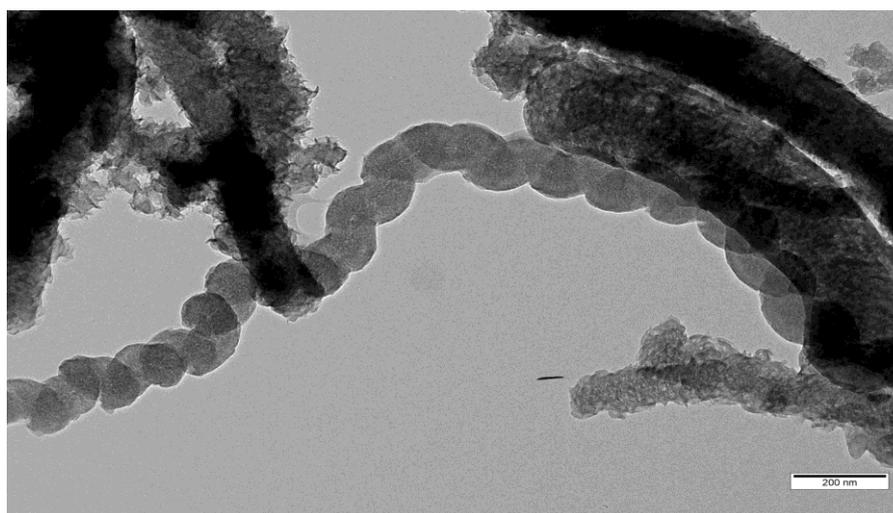
En la muestra sólida de reformado con glucosa (**Figura 4.17c**), se observa mucha homogeneidad y pequeños gránulos, y no se aprecian nanotubos. Esos gránulos de carbono, diferentes a los nanotubos, podrían provenir de la descomposición de la glucosa en compuestos furfural, fenólicos y aromáticos, pudiendo esos tipos de compuestos polimerizar y formar char (reacción 7 del apartado *Mecanismo de reacción*). La hidrogenación de fenol para formar benceno y ciclohexenos, el compuesto 5-HMF y otros productos líquidos del tipo aromático polimerizan para formar partículas de char insolubles en agua. Además, la presencia de ácidos carboxílicos (por ejemplo el ácido acético), favorecen que se produzcan dichas reacciones de polimerización [92].

En la muestra sólida del reformado de 1-butanol (**Figura 4.17d**) sí se aprecian nanotubos, pero no presentan estructuras helicoidales ni tan largas como en el caso de reformado con ácido acético. Además, la cantidad es significativamente menor, como ya se encontró en el reformado con vapor [91, 93]. En la **Figura 4.18** se muestran micrografías para ácido acético y 1-butanol con una magnificación de 2500.



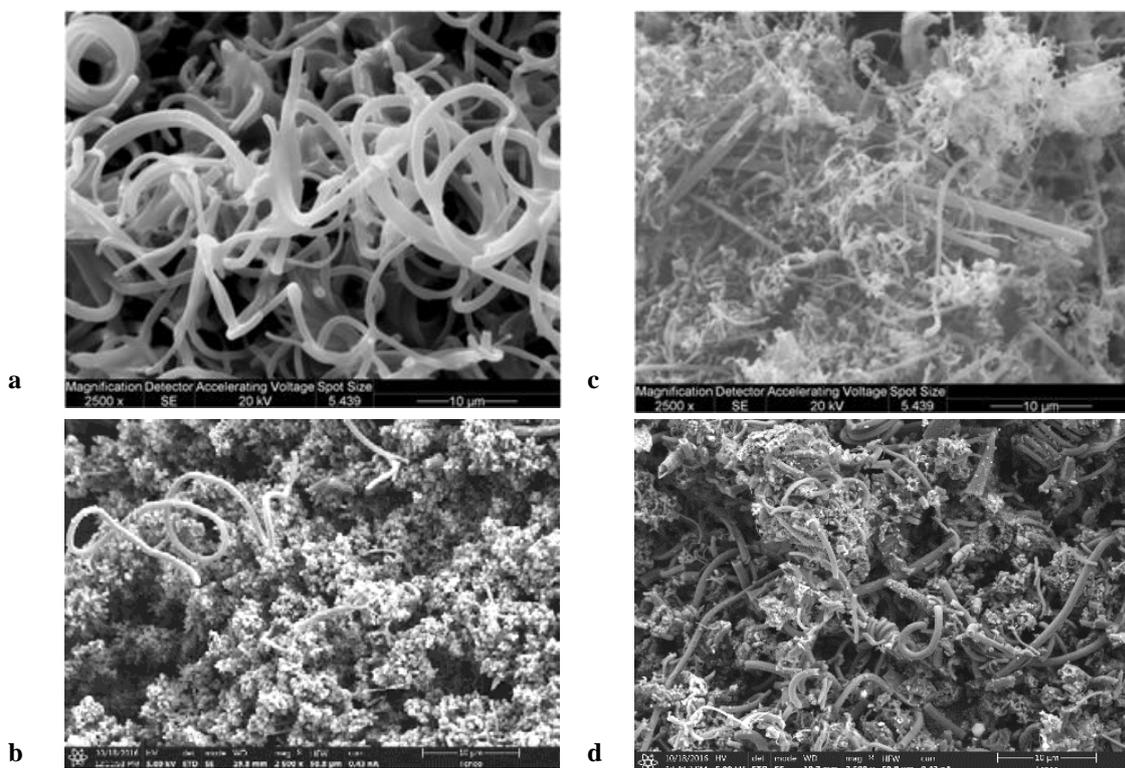
**Figura 4.18.** Microestructura del residuo sólido carbonoso con una magnificación de 2500, en las muestras de ácido acético (a) y 1-butanol (b). Micrografías obtenidas con el microscopio SEM

Con un análisis TEM se observó más claramente la estructura helicoidal de los nanotubos en el reformado con ácido acético. Estos análisis se realizaron en la escala del nanómetro (**Figura 4.19**).



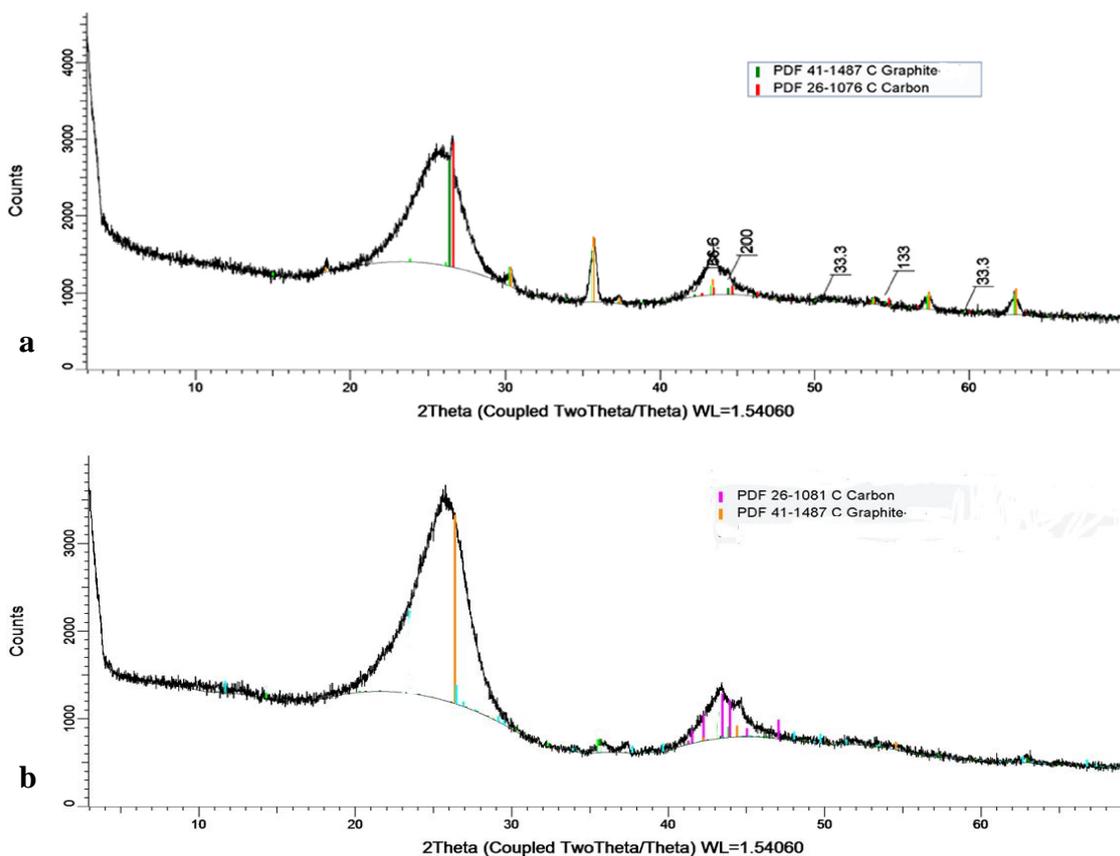
**Figura 4.19.** Microestructura de los nanotubos de carbono para la muestra sólida del reformado de ácido acético, con el microscopio TEM

En la **Figura 4.20**, se presentan micrografías de cuatro muestras de residuo carbonoso para mezclas de dos o más componentes en el reformado. Las estructuras de nanotubos de carbono se observan claramente en las cuatro micrografías, al alimentarse al proceso ácido acético y ser este compuesto el que genera mayores cantidades de esta forma de carbono. Las micrografías de las muestras sólidas representadas corresponden a mezclas binarias entre ácido acético y 1-butanol (a), ternarias para ácido acético/1-butanol/hidroxiacetona (b) y ácido acético/1-butanol/glucosa (c), y cuaternaria (d). En las micrografías (a) y (b), solo se observan nanotubos de carbono, presentando una estructura filamentosa más homogénea el caso (a) que el (b). Para los casos de mezclas con glucosa (c) y (d), se observan nanotubos pero también gránulos y otras formas de carbono que son diferentes a los nanotubos.



**Figura 4.20.** Microestructura del residuo sólido de carbono en el reformado SCW de mezclas de: (a) ácido acético/1-butanol, (b) ácido acético/1-butanol/hidroxiacetona, (c) ácido acético/1-butanol/glucosa, (d) todos los compuestos (cuaternaria). Micrografías obtenidas con el microscopio SEM

En la **Figura 4.21** se presenta el análisis XRD para las muestras sólidas correspondientes al reformado de ácido acético y 1-butanol por separado. Las fases cristalina y amorfa para la primera muestra (reformado de ácido acético) se cuantificaron en 60,6 y 39,4 % respectivamente, pudiéndose apreciar claramente en el difractograma que los compuestos mayoritarios en la muestra son el carbono y grafito. Para la segunda muestra sólida (reformado de 1-butanol), las fases cristalina y amorfa se cuantificaron en 63,3 y 36,7 % respectivamente con el análisis XRD. La fase amorfa es algo menor para el caso de 1-butanol que ácido acético, siendo de nuevo los compuestos mayoritarios en la muestra el carbono y grafito.



**Figura 4.21.** Difractograma de la muestra correspondiente al reformado de (a) ácido acético y (b) 1-butanol

En los análisis XRD para la mezcla ternaria ácido acético/1-butanol/glucosa y la mezcla cuaternaria (**Figura 4.22**), la fase cristalina es mayor que la amorfa (65,6/34,4)

para la primera muestra. Sin embargo, la relación grafito a carbono en la fase cristalina fue solo de 0,08. En la muestra cuaternaria, en cambio, se tuvo una fase cristalina de 56,9 % y amorfa de 43,1 %, con una relación de grafito a carbono en la fase cristalina de 1,10. La hidroxiacetona es el componente que no aparece en la mezcla ternaria y sí en la cuaternaria, por lo que, al reformarse este compuesto, se produce menos cantidad de carbono sólido, aunque la proporción en forma de grafito es mayor. Por el contrario, 1-butanol y glucosa tienden a generar mayores cantidades de carbono sólido pero menos en forma de grafito (la glucosa, incluso, puede no generar nanotubos, como se comentó antes).

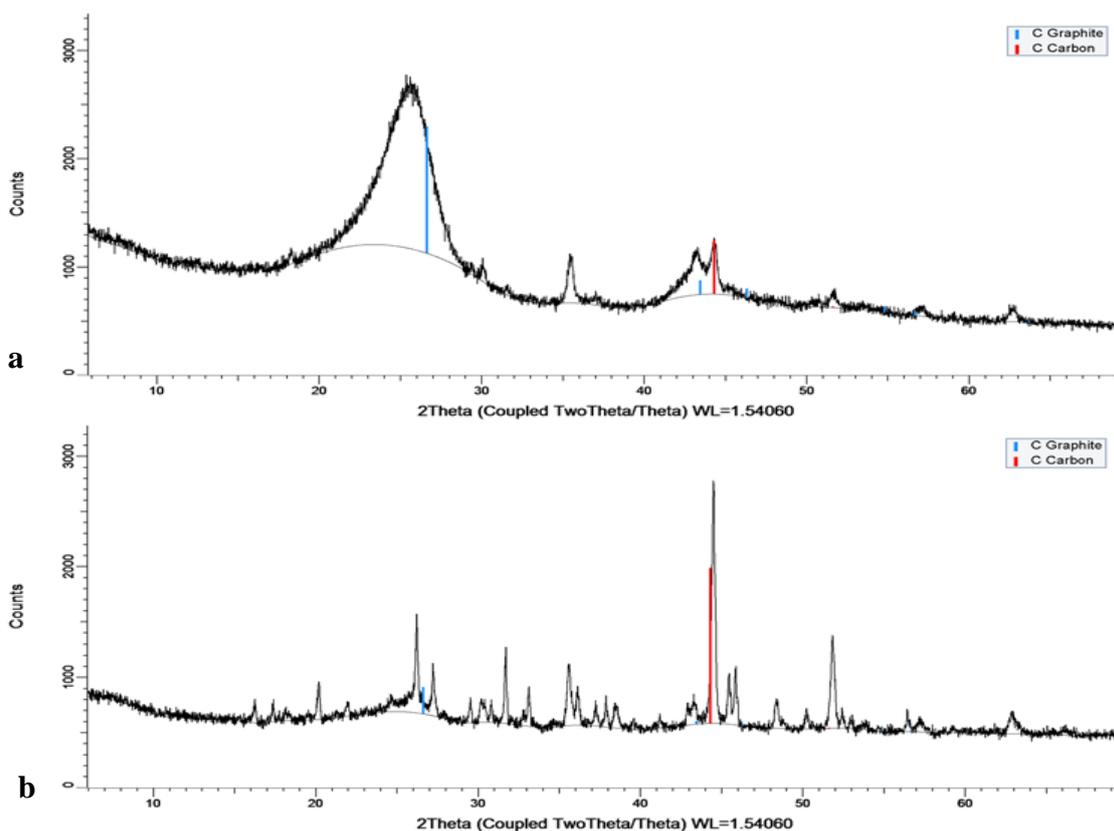


Figura 4.22. Difractograma de la muestra correspondiente al reformado de (a) ácido acético/1-butanol/glucosa y (b) ácido acético/1-butanol/hidroxiacetona/glucosa

## 4.2 Pruebas con catalizador

### 4.2.1 Estudios previos

En los estudios previos de reformado de glicerina con agua supercrítica se realizaron ensayos con catalizadores, caracterizándose los mismos. Algunos de los procesos catalíticos relativos a la conversión de glicerina, tratados en publicaciones previas, son el reformado de vapor [94, 95], reformado autotérmico [22, 96, 97] y reformado en fase acuosa [21, 98, 99]. Asimismo, hay estudios sobre gasificación de biomasa a partir del reformado con agua supercrítica, tanto sin catalizador [80, 100-103] como con catalizador [104-108].

Zhang et al. [108] estudiaron la gasificación en agua supercrítica de glucosa y de un residuo orgánico constituido por glucosa, ácido acético y guaiacol. El reactor usado fue de tipo tubular, con catalizador compuesto de rutenio y níquel en alúmina, siendo el rango de temperaturas de entre 600 y 750 °C y velocidades espaciales de 6-24 h<sup>-1</sup>. Así, la mayor producción molar específica de hidrógeno obtenida para la gasificación de glucosa fue de 53,9 mol/kg de hidrógeno, para 24 MPa y 750 °C. Además, la eficiencia de carbono a gas en la gasificación fue de 99,6 %. Un valor muy parecido de eficiencia de hidrógeno (54,3) se tuvo en la gasificación del residuo constituido por glucosa, ácido acético y guaiacol, para la misma temperatura y presión.

Viegler et al. [109] ensayaron catalizadores compuestos por iridio, platino y níquel con diferentes proporciones de cada metal, en un estudio sobre reformado catalítico de etilenglicol en agua supercrítica. Las condiciones de operación fueron de 450 °C, 250 bar y concentraciones de 5-15 %p. Para dichas condiciones de temperatura y presión, con un 5 %p de etilenglicol, velocidad espacial de 5,9 h<sup>-1</sup> y catalizador de Pt-

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 1,5 % en peso de platino, el rendimiento de producción de hidrógeno fue de 4,24 mol/mol de orgánico alimentado y la eficiencia de carbono a gas de 100 %.

El reformado catalítico (níquel) de glicerina en agua supercrítica también fue estudiado por Pairojpiriyakul et al. [110]. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tubular de Inconel 625, a una presión de 25 MPa y un rango de temperaturas de 450-575 °C. Debido a la pérdida de actividad del catalizador, al depositarse sobre la superficie residuos carbonosos generados del proceso de reformado, se ensayaron diferentes soportes (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>). El soporte de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presentó esos problemas en el rango de temperaturas mencionado, siendo el catalizador de Ni/ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el que presentó mayores producciones molares específicas de hidrógeno (4,26 mol/mol) y conversión casi completa. Estos resultados se obtuvieron para una velocidad espacial de 6,45 h<sup>-1</sup> y concentración de glicerina de 5 %p.

En otros estudios, el ácido acético, la hidroxiacetona, y el 1-butanol (compuestos modelo de la fracción acuosa del bio-oil) se han tratado en el proceso de reformado catalítico con vapor [91, 93, 111, 112]. Sin embargo, las eficiencias de carbono a gas para temperaturas de entre 500 y 650 °C han sido bajas. Para el reformado de hidroxiacetona en un reactor de lecho fijo a 550 °C, concentración y caudal en la alimentación de 19,7 %p y 0,17 mL/min, respectivamente, y 30 mg de catalizador de níquel, la eficiencia de carbono a gas fue de 11,84 % [93].

En general, casi todos estos estudios concluyen que el uso de catalizadores mejora significativamente la conversión de carbono a gas, e incluso que el proceso solo puede funcionar en presencia de un catalizador. Sin embargo, algunos de los inconvenientes recogidos en esos estudios son la formación de subproductos (por ejemplo, el monóxido de carbono) y la desactivación del catalizador. Esta desactivación

se produce por la deposición de coke, provocando una disminución de la actividad catalítica de manera gradual. La formación de coke puede reducirse utilizando bajas concentraciones en la alimentación al proceso [75]. Sin embargo, en nuestro estudio se consideró que no era de interés el uso de concentraciones de compuestos orgánicos demasiado bajas en la alimentación, ya que se requieren altas concentraciones (alrededor del 20 %p) de glicerina para que el proceso de reformado con agua supercrítica sea energéticamente autosuficiente. Este proceso, además, debe implementarse de manera energéticamente integrada, debido a los altos consumos energéticos por altas temperaturas. No obstante, el uso de un catalizador permite reducir la temperatura de operación al disminuir la energía de activación de las reacciones de reformado, aunque no debe reducirse demasiado para evitar que la eficiencia de carbono a gas disminuya en exceso y la posible desactivación del catalizador se produzca. Por tanto, en los estudios en los que se usa catalizador, la temperatura de operación puede ser menor que en el caso de no usarse y, desde un punto de vista energético, esto resulta muy interesante.

Previamente a las pruebas realizadas con los compuestos modelo de la fracción acuosa del bio-oil, se hicieron ensayos de reformado de glicerina con agua supercrítica usándose dos tipos de catalizadores, teniendo en cuenta para estos ensayos las ventajas e inconvenientes mencionadas anteriormente en los ensayos catalíticos. Con estos ensayos se publicaron tres artículos [40-42]. Los catalizadores que se podrían usar en el reformado de compuestos orgánicos en condiciones de agua supercrítica son variados: níquel, cobalto, níquel-cobre y metales nobles (paladio, platino, rodio). El catalizador de níquel es uno de los más usados, por presentar un precio más económico que los anteriores y proporcionar buenos resultados en la producción molar específica de hidrógeno [113].

De esta forma, el primer catalizador que se usó en los citados estudios previos fue el de níquel en base alúmina ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ). Las pruebas se realizaron a 240 bar, con una carga de catalizador de 20 gramos, un caudal de 1,0 L/h y concentraciones de alimentación de glicerina entre 5,0 y 30,0 %p. Se alcanzaron conversiones de glicerina prácticamente completas (mayor a 99,0 %) y altas eficiencias de carbono-gas (superiores a 80,0 %) para temperaturas entre 550 y 800 °C. En la **Tabla 4.15** se muestran algunos resultados obtenidos con este catalizador a 1,0 L/h y diferentes temperaturas y concentraciones de glicerina, observándose que la producción molar específica de hidrógeno y conversión de glicerina aumentan conforme la temperatura aumenta y la concentración disminuye.

**Tabla 4.15.** Algunos resultados obtenidos en el reformado de glicerina con agua supercrítica para el catalizador de níquel (temperaturas de 550-800 °C y concentraciones de 20,0 y 30,0 %p)

Temperatura (°C)	Concentración glicerina (%p)	Composición de los gases en base seca (%v)				Rendimiento $\text{H}_2$ (mol/mol glicerina)	Conversión de glicerina (%)	Eficiencia carbono-gas (%)
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	CO			
550	30,0	14,6	39,0	46,4	0,0	0,41	90,1	80,0
600	30,0	22,7	37,1	38,9	1,3	0,77	96,8	87,4
700	20,0	42,1	33,2	22,3	2,4	2,14	99,8	98,1
	30,0	32,9	34,3	29,3	3,5	1,35	98,2	91,8
800	20,0	53,7	28,4	12,7	5,2	3,36	99,9	96,6
	30,0	46,6	29,1	17,8	6,5	2,37	99,0	90,5

El segundo tipo de catalizador que se estudió en el reformado de glicerina con agua supercrítica fue de tipo rutenio en base alúmina ( $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De nuevo, el rango de temperaturas estuvo entre 500 y 800 °C, con el objetivo de tener el menor consumo energético posible en el proceso. Además, la presión fue de 240 bar, la carga de catalizador de 10 gramos, el caudal estuvo fijo en 0,5 L/h y el rango de concentraciones estuvo comprendido entre 5,0 y 25,0 %p, para alcanzar un proceso energéticamente autosuficiente. La glicerina se convirtió casi completamente a temperaturas entre 600 y 800 °C al obtenerse conversiones superiores a 99,3 %. Además, la eficiencia de carbono

a gas estuvo en el rango de 93,0 y 98,0 % para 600 °C, y superiores a 98,0 % para 800 °C. De esta manera, las eficiencias de carbono a líquido y sólido fueron muy bajas.

A pesar de las conversiones de glicerina y eficiencias de carbono a gas tan altas obtenidas para este catalizador, los rendimientos molares de los gases estuvieron más lejos del equilibrio que los obtenidos para el catalizador de níquel, siendo el metano el principal producto en lugar del hidrógeno. En general, con el catalizador de rutenio se obtuvieron producciones molares específicas de hidrógeno considerablemente más bajas que con el catalizador de níquel.

En la **Tabla 4.16** se muestran las composiciones de los gases y la producción molar específica de hidrógeno a 800 °C y 5,0 %p sin y con catalizador, tanto para níquel como rutenio. Se observa que los rendimientos molares de hidrógeno son parecidos usando catalizador de rutenio y sin usar catalizador alguno.

**Tabla 4.16. Resultados de ensayos sin/con catalizador (níquel y rutenio), para 800 °C y 5,0 %p de glicerina**

Composición de los gases en base seca (%v)				Rendimiento de H <sub>2</sub> (mol/mol)	Catalizador	Referencia
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO			
48,5	31,7	17,5	2,3	2,8	-	[39]
71,0	29,0	0,0	0,0	6,5	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	[40]
51,6	33,6	14,8	0,0	3,1	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[41]

#### 4.2.2 Diseño de experimentos

Teniendo en cuenta el mejor comportamiento, en general, del catalizador de níquel respecto al de rutenio [42], los ensayos catalíticos del proceso SCWR realizados con ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa se llevaron a cabo con el primero de ellos. En estas pruebas con catalizador, el caudal de alimentación se dejó fijo en 1,0 L/h y la presión en 240 bar. Las variables de operación, en cambio, fueron la temperatura (800, 600 y 500 °C), masa de catalizador (20 y 10 g) y concentración de la

alimentación al proceso. La concentración total varió entre 5,0 y 22,5 %p, y las individuales lo hicieron de la siguiente forma:

- Compuestos por separado:

- Ácido acético: 5,0 y 15,0 %p.
- Hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa: 5,0 %p.

- Mezclas de compuestos:

- Ácido acético: 5,0 y 15,0 %p.
- Hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa: 2,5 y 5,0 %p.

Con la variación de la temperatura en las pruebas, se pretendía disminuir la misma con valores por debajo de la mínima con el que el proceso era capaz de funcionar en las pruebas sin catalizador (700 °C). En cuanto al cambio de carga de catalizador en los ensayos, se estudió el efecto de la velocidad espacial. Con esto, para ensayos de menor temperatura y carga de catalizador, se buscaban los valores óptimos entre ambas variables según la mezcla reformada que tuviera el menor consumo energético y de masa catalítica posible.

No pudieron realizarse todos los ensayos que formaban este diseño de experimentos, debido a la limitación de recursos disponibles y a problemas en la operación en pruebas donde la glucosa se alimentó al proceso. Estos problemas daban lugar a atascos en el reactor y eficiencias de carbono a gas muy bajas, donde apenas se generaba gas de síntesis. Así, el reformado de glucosa solo pudo realizarse para las temperaturas de 800 y 600 °C, y con una concentración de 2,5 %p si se encontraba en una mezcla de dos o más compuestos orgánicos, y de 5,0 %p cuando se alimentaba al proceso por separado. No obstante, muchos de los ensayos del diseño experimental original se hicieron por duplicado, e incluso por triplicado. El número de ensayos válidos con diferentes condiciones de concentración total, compuestos alimentados,

temperatura y carga de catalizador fue de 104 (la mitad de los ensayos usando 20 g y el resto empleando 10 g de catalizador).

### 4.2.3 Definiciones

Las variables que permiten evaluar el comportamiento del proceso SCWR para los compuestos modelo de la fracción acuosa del bio-oil son los mismos que se definieron para las pruebas sin catalizador. Estas variables son las conversiones de compuestos orgánicos, producción molar específica (rendimiento molar) de los gases, y eficiencias de carbono a gas, sólido y líquido. Sin embargo, en el caso de ensayos con el uso de catalizador, se considerarán también las siguientes definiciones:

1) Velocidad espacial (*WHSV*):

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{C_nH_mO_k,alimentado}}{m_{cat}} \quad (4.8)$$

2) Turnover frequency (*TOF*):

$$TOF(H_2) = \frac{\dot{N}_{H_2}}{N_{SMR}} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4.9)$$

donde  $\dot{m}_{C_nH_mO_k,alimentado}$  es el caudal másico de compuesto/s orgánico/s alimentado/s, y  $m_{cat}$  es la masa de catalizador introducida en el reactor. El *TOF* mide la actividad catalítica en el reformado con agua supercrítica de los compuestos orgánicos alimentados al proceso, siendo  $\dot{N}_{H_2}$  el caudal molar de hidrógeno producido y  $N_{SMR}$  el número de moles metálicos (níquel) sobre la superficie del catalizador dispuesto en el reactor. Este parámetro (número de sitios activos del catalizador) tiene en cuenta el contenido total másico de metal en el catalizador y la dispersión en el mismo (fracción metálica en la superficie con respecto al total de átomos metálicos en el catalizador). Además, en la Ec. (4.9) el *TOF* sigue la ecuación de Arrhenius, donde *A* es el factor pre-

exponencial,  $E_a$  es la energía de activación aparente,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura de reformado. Teniendo en cuenta la velocidad espacial ( $WHSV$ , con unidad de  $g_{orgánico} \cdot g_{catalizador}^{-1} \cdot h^{-1}$ ), el rendimiento molar de hidrógeno ( $\eta_{H_2}$ , con unidad de  $mol H_2/mol orgánico$ ) y el peso molecular de la mezcla ( $PM_{org}$ , con unidad de  $g/mol orgánico$ ), el porcentaje de metal en el catalizador (% metal), dispersión del metal activo (% disp.) y el peso atómico del metal activo ( $PA_{Ni}$ , con unidad de  $g/mol de níquel$ ), el  $TOF$  puede calcularse como se indica en la Ec. (4.10):

$$TOF = WHSV \cdot \eta_{H_2} \cdot \frac{1}{PM_{org}} \cdot \frac{PA_{Ni}}{\frac{\% metal}{100} \cdot \frac{\% disp}{100}} \quad (4.10)$$

#### 4.2.4 Resultados y discusión

En las **Tablas 4.17-4.20** se muestran los resultados de los ensayos experimentales con catalizador de níquel en cuanto a composición de los gases y producción molar específica de hidrógeno (experimental y considerando equilibrio, con el método de simulación PSRK). En las **Tablas 4.17** y **4.18**, los resultados mostrados corresponden a ensayos con una carga de 20 g de catalizador, y las **Tablas 4.19** y **4.20** recogen los resultados de ensayos con 10 g de catalizador.

En las pruebas realizadas usando 20 g de catalizador, las eficiencias de carbono a gas a 800 °C fueron, en muchos casos, casi del 100 %, y superiores al 95 % en casi todos los ensayos; con 10 g, estos valores se redujeron hasta el 90 %. A 600 °C, estas eficiencias también fueron muy altas, disminuyendo en no más de un 5 % con respecto a los correspondientes valores a 800 °C. A 500 °C, se alcanzaron eficiencias de carbono a gas del 85 %, si bien hubo pruebas en las que se situó entre el 70-75 % y el 80 %.

**Tabla 4.17. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de ácido acético, hidroxiacetona y 1-butanol por separado y mezclados entre sí, con carga de catalizador de 20 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar**

T (°C)	AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición de los gases producto (%v) (base seca)				Rendimiento experimental (mol H <sub>2</sub> /mol)	Rendimiento equilibrio (mol H <sub>2</sub> /mol)
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
500	5,0			35,2	40,8	24,0	0,0	0,86	1,09
	15,0			14,2	46,9	38,9	0,0	0,27	0,43
		5,0		35,6	35,9	28,5	0,0	1,34	1,51
			5,0	35,8	28,4	35,8	0,0	1,77	1,84
	5,0	2,5		24,2	41,7	34,0	0,0	0,59	0,87
	15,0			10,9	46,7	42,4	0,0	0,27	0,39
	5,0		2,5	30,5	37,9	32,0	0,0	0,85	0,95
	15,0			25,3	42,3	32,4	0,0	0,33	0,41
		2,5	2,5	38,4	31,4	30,2	0,0	1,68	1,67
		5,0	5,0	22,3	33,6	44,0	0,0	0,88	0,93
	5,0	2,5	2,5	24,1	40,7	35,2	0,0	0,66	0,76
	15,0				13,8	44,6	41,7	0,0	0,37
600	5,0			50,9	36,2	12,9	0,0	1,92	2,32
	15,0			27,8	43,7	28,4	0,0	0,74	0,96
		5,0		50,7	32,6	16,7	0,0	2,80	3,32
			5,0	47,5	24,4	28,1	0,0	3,48	4,15
	5,0	2,5		37,5	38,3	24,2	0,0	1,37	1,94
	15,0			27,8	42,0	30,0	0,0	0,72	0,88
	5,0		2,5	40,9	33,0	26,2	0,0	1,54	2,15
	15,0			26,8	39,6	33,5	0,0	0,78	0,91
		2,5	2,5	52,5	27,4	20,1	0,0	3,54	3,77
		5,0	5,0	29,1	29,7	41,2	0,0	1,39	2,14
	5,0	2,5	2,5	36,9	34,5	28,6	0,0	1,50	1,74
	15,0				19,1	41,1	39,8	0,0	0,68
800	5,0			65,3	32,7	0,0	2,0	3,68	3,51
	15,0			56,7	34,5	8,8	0,0	2,48	2,49
		5,0		66,2	29,0	4,9	0,0	5,60	5,99
			5,0	67,3	22,8	10,0	0,0	8,07	9,33
	5,0	2,5		58,4	33,0	8,5	0,0	2,83	3,93
	15,0			54,5	31,7	9,0	4,8	2,29	2,38
	5,0		2,5	67,6	29,4	0,0	3,0	5,10	4,84
	15,0			55,8	29,4	9,9	4,9	2,70	2,55
		2,5	2,5	74,5	25,5	0,0	0,0	8,20	7,78
		5,0	5,0	55,4	26,5	18,1	0,0	4,08	5,74
	5,0	2,5	2,5	63,2	28,8	5,9	2,0	4,49	4,37
	15,0				45,5	34,5	20,0	0,0	1,89

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol

**Tabla 4.18. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de diferentes mezclas que contienen glucosa con carga de catalizador de 20 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar**

T (°C)	AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Composición de los gases producto (%v) (base seca)				Rendimiento experimental (mol H <sub>2</sub> /mol)	Rendimiento equilibrio (mol H <sub>2</sub> /mol)
					H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
600				5,0	57,3	35,0	7,8	0,0	4,93	6,98
	15,0			2,5	29,6	43,0	27,4	0,0	0,84	0,93
		2,5		2,5	55,6	33,6	10,8	0,0	3,55	4,43
			2,5	2,5	52,6	29,2	18,2	0,0	3,46	5,15
	15,0	2,5		2,5	27,4	42,8	29,9	0,0	0,78	0,84
	15,0		2,5	2,5	23,0	41,5	35,6	0,0	0,67	0,87
		2,5	2,5	2,5	39,3	32,7	28,0	0,0	2,39	3,20
	15,0	2,5	2,5	2,5	23,2	40,8	36,0	0,0	0,67	0,79
800				5,0	67,0	33,0	0,0	0,0	11,02	10,58
	15,0			2,5	56,4	31,6	6,9	5,1	2,62	2,50
		2,5		2,5	68,3	29,7	0,0	2,0	7,81	7,37
			2,5	2,5	73,7	26,3	0,0	0,0	10,58	10,08
	15,0	2,5		2,5	52,1	32,0	9,6	6,3	2,41	2,35
	15,0		2,5	2,5	46,0	34,9	19,1	0,0	1,99	2,48
		2,5	2,5	2,5	67,9	26,7	5,4	0,0	7,43	7,45
	15,0	2,5	2,5	2,5	50,6	34,2	13,2	2,0	2,30	2,31

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa

**Tabla 4.19. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de diferentes mezclas que contienen glucosa con carga de catalizador de 10 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar**

T (°C)	AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Composición de los gases producto (%v) (base seca)				Rendimiento experimental (mol H <sub>2</sub> /mol)	Rendimiento equilibrio (mol H <sub>2</sub> /mol)
					H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
600				5,0	56,4	34,9	8,7	0,0	4,30	6,98
	15,0			2,5	30,8	42,9	26,4	0,0	0,79	0,93
		2,5		2,5	58,1	33,1	8,8	0,0	3,49	4,43
			2,5	2,5	54,7	28,9	16,3	0,0	3,42	5,15
	15,0	2,5		2,5	17,3	45,4	37,3	0,0	0,43	0,84
	15,0		2,5	2,5	20,7	42,0	37,3	0,0	0,56	0,87
		2,5	2,5	2,5	46,8	31,6	21,6	0,0	1,99	3,20
	15,0	2,5	2,5	2,5	20,8	42,0	37,1	0,0	0,51	0,79
800				5,0	68,0	32,0	0,0	0,0	10,86	10,58
	15,0			2,5	55,1	32,5	8,1	4,4	2,35	2,50
		2,5		2,5	69,1	28,9	0,0	2,0	7,52	7,37
			2,5	2,5	74,7	25,3	0,0	0,0	10,40	10,08
	15,0	2,5		2,5	34,5	40,8	24,7	0,0	1,14	2,35
	15,0		2,5	2,5	40,8	36,9	22,3	0,0	1,53	2,48
		2,5	2,5	2,5	65,0	27,3	7,8	0,0	6,15	7,45
	15,0	2,5	2,5	2,5	37,9	37,1	25,0	0,0	1,37	2,31

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa

**Tabla 4.20. Resultados experimentales y de simulación para el reformado SCW de ácido acético, hidroxiacetona y 1-butanol por separado y mezclados entre sí, con carga de catalizador de 10 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h y 240 bar**

T (°C)	AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	Composición de los gases producto (%v) (base seca)				Rendimiento experimental (mol H <sub>2</sub> /mol)	Rendimiento equilibrio (mol H <sub>2</sub> /mol)
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
500	5,0			35,3	41,1	23,7	0,0	0,82	1,09
	15,0			16,6	46,3	37,0	0,0	0,31	0,43
		5,0		37,0	35,5	27,5	0,0	1,35	1,51
			5,0	37,2	29,3	33,5	0,0	1,81	1,84
	5,0	2,5		27,8	40,9	31,3	0,0	0,55	0,87
	15,0			15,8	45,5	38,7	0,0	0,23	0,39
	5,0		2,5	27,6	39,3	33,0	0,0	0,60	0,95
	15,0			23,4	44,4	32,2	0,0	0,23	0,41
		2,5	2,5	41,1	33,3	25,7	0,0	1,67	1,67
		5,0	5,0	24,8	35,2	40,0	0,0	0,85	0,93
	5,0	2,5	2,5	28,2	39,6	32,2	0,0	0,67	0,76
	15,0				20,8	43,0	36,3	0,0	0,31
600	5,0			46,5	37,7	15,9	0,0	1,50	2,32
	15,0			26,9	43,3	29,8	0,0	0,69	0,96
		5,0		42,4	34,1	23,5	0,0	1,95	3,32
			5,0	36,9	25,1	38,1	0,0	2,19	4,15
	5,0	2,5		43,1	37,0	19,9	0,0	1,18	1,94
	15,0			17,4	44,7	37,9	0,0	0,39	0,88
	5,0		2,5	41,6	33,0	25,4	0,0	1,40	2,15
	15,0			26,5	39,9	33,7	0,0	0,72	0,91
		2,5	2,5	53,6	27,4	19,0	0,0	3,34	3,77
		5,0	5,0	27,3	30,0	42,6	0,0	1,17	2,14
	5,0	2,5	2,5	37,3	34,3	28,4	0,0	1,50	1,74
	15,0				25,6	39,8	34,6	0,0	0,52
800	5,0			63,2	32,3	4,4	0,0	3,29	3,51
	15,0			51,0	34,4	12,0	2,6	1,86	2,49
		5,0		59,3	30,5	10,2	0,0	4,20	5,99
			5,0	58,6	23,4	18,0	0,0	5,48	9,33
	5,0	2,5		52,8	34,5	12,7	0,0	2,27	3,93
	15,0			35,3	40,0	24,6	0,0	1,02	2,38
	5,0		2,5	67,8	26,7	2,0	3,5	5,08	4,84
	15,0			55,5	29,8	10,2	4,5	2,56	2,55
		2,5	2,5	75,7	24,3	0,0	0,0	8,08	7,78
		5,0	5,0	48,9	27,3	23,8	0,0	2,88	5,74
	5,0	2,5	2,5	65,0	26,2	5,4	3,5	4,33	4,37
	15,0				45,4	34,6	20,0	0,0	1,75

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol

Al igual que en las pruebas sin catalizador, el gas producto estaba constituido fundamentalmente de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano (la suma de concentraciones en volumen de estos compuestos es superior al 98 %). En algunos casos (ensayos a 500 °C, fundamentalmente), se detectaron pequeñas concentraciones de compuestos con dos átomos de carbono (menor al 2 % en volumen), identificados como etano y/o etileno. Las eficiencias de carbono a sólido para las pruebas catalíticas fue menor al 0,6 % (eficiencia máxima obtenida en una prueba con catalizador a 500 °C), aunque dicho valor podría aumentar de manera notable si se reformaba la glucosa con temperaturas por debajo de 600 °C. Cuando se alimentó glucosa al reactor operando a 500-550 °C, la eficiencia de carbono a gas fue muy baja (menor a 20,0 %), formándose un líquido muy viscoso, probablemente, tar.

En las **Figuras 4.23** y **4.24**, se representan las evoluciones de la producción molar específica de gases durante el reformado con SCW de los compuestos alimentados al reactor por separado a 240 bar, diferentes temperaturas (500-800 °C) y velocidades espaciales (dependientes de las cargas de catalizador, 20 ó 10 g, y la concentración de orgánico alimentado). En la **Figura 4.23**, aparecen velocidades espaciales de 2,5 y 5,0  $\text{g}_{\text{ácido acético}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  en el caso de 5,0 %p (20 y 10 g, respectivamente), y de 7,5 y 15,0  $\text{g}_{\text{ácido acético}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  para 15,0 %p (20 y 10 g, respectivamente). Del mismo modo, las evoluciones para las mezclas de hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa por separado se pueden observar en la **Figura 4.24**, con una concentración de 5,0 %p y velocidades espaciales de 2,5 y 5,0  $\text{g}_{\text{orgánico}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , correspondiente a 20 y 10 g de catalizador, respectivamente.

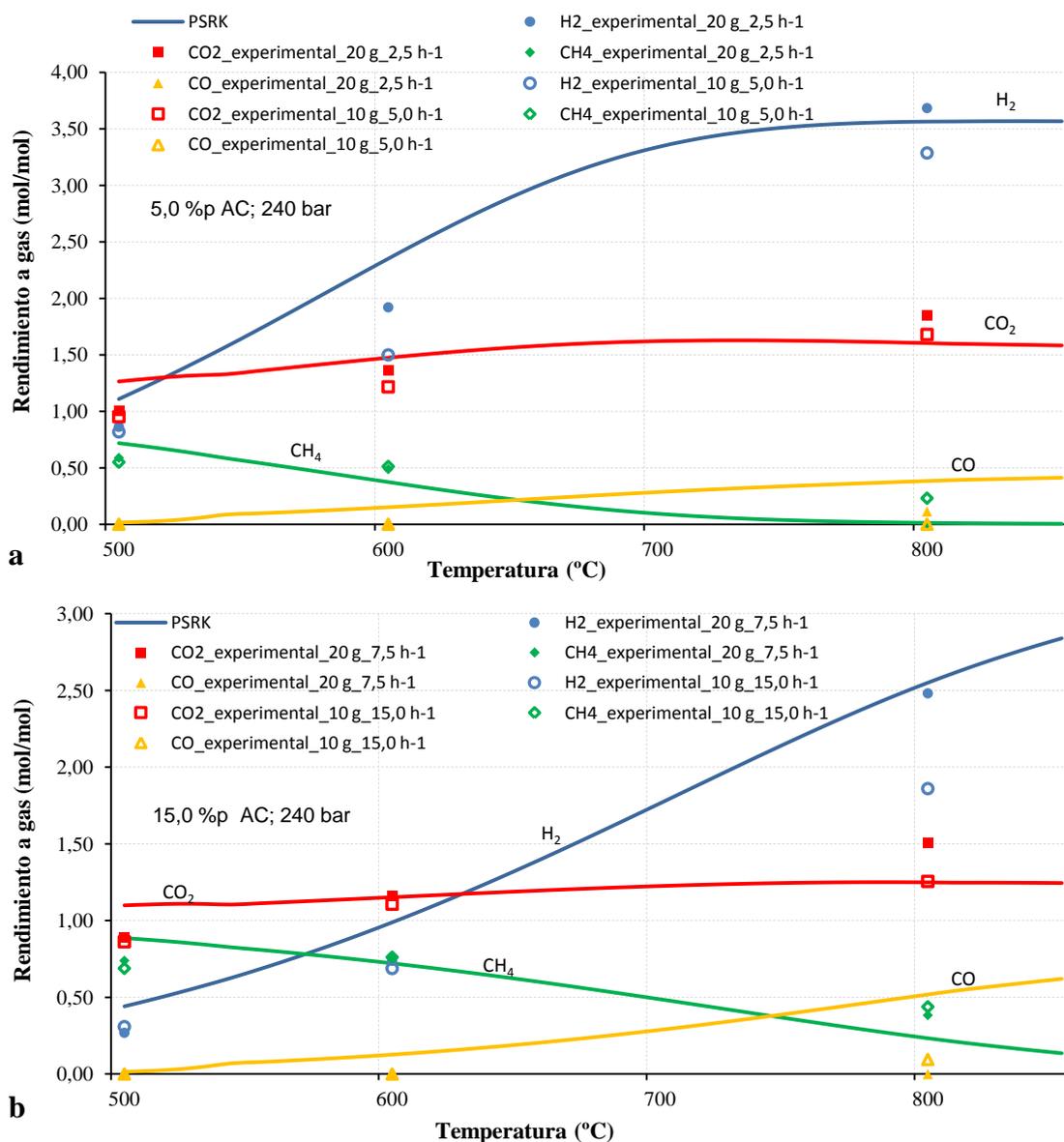


Figura 4.23. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW de ácido acético con concentración de alimentación de (a) 5,0 %p y (b) 15,0 %p, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

En las Figuras 4.25-4.29, se ilustran los rendimientos molares de gases a diferentes temperaturas (500-800 °C, según los compuestos alimentados) para mezclas binarias, ternarias y cuaternarias. Las velocidades espaciales se encuentran comprendidas entre 3,75 y 22,5  $\text{g}_{\text{mezcla orgánicos}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  para las pruebas a 7,5 %p de concentración orgánica total con 20 g de catalizador y la prueba cuaternaria con 10 g de catalizador, respectivamente.

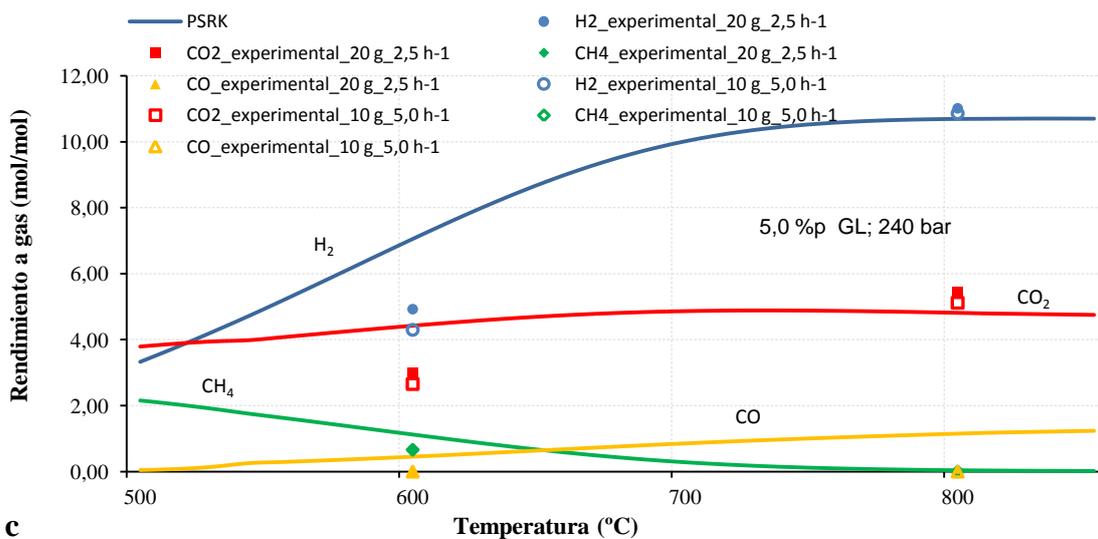
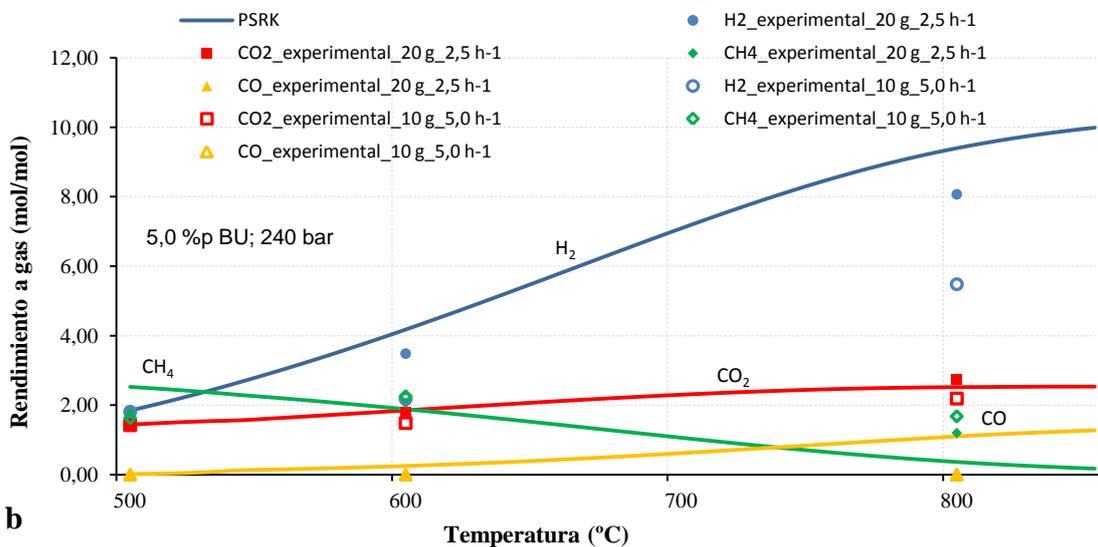
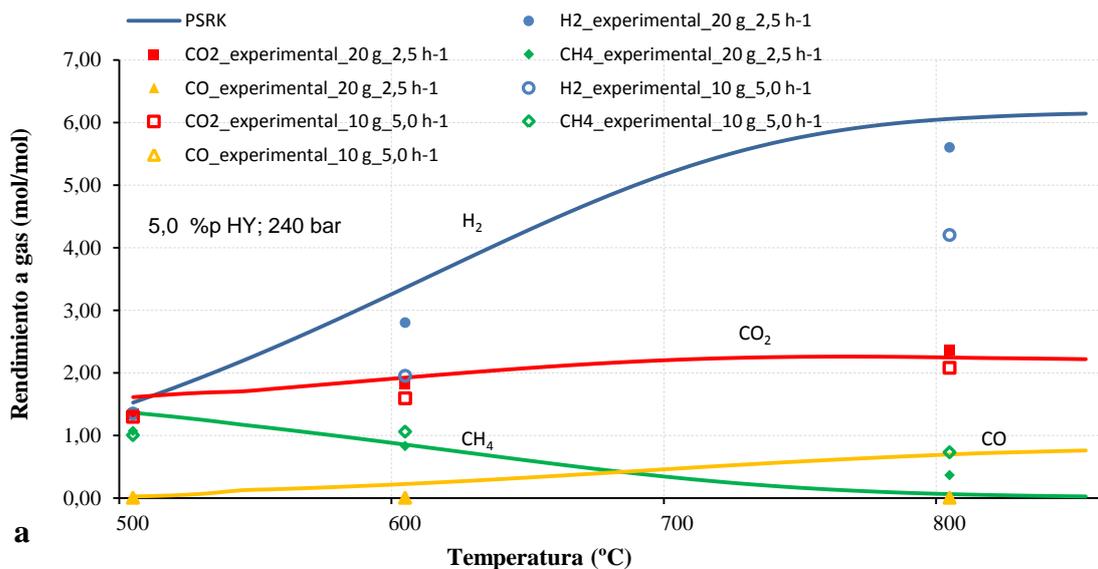


Figura 4.24. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW de compuestos por separado con 5,0 %p de (a) hidroxiacetona, (b) 1-butanol, (c) glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

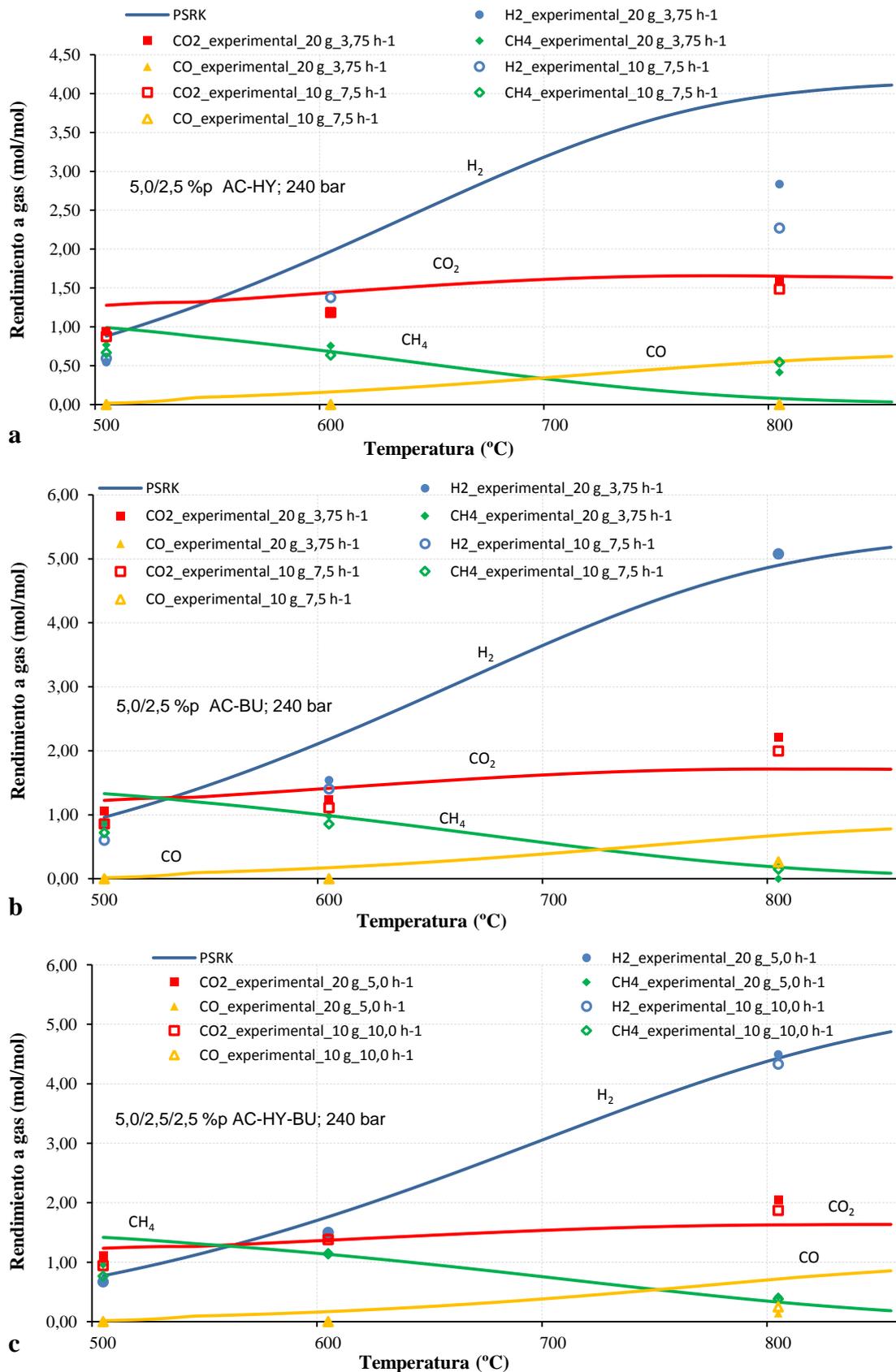


Figura 4.25. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW con mezcla 5,0 %p de ácido acético y 2,5 %p de (a) hidroxiaetona, (b) 1-butanol, (c) ambos compuestos (2,5 %p), para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

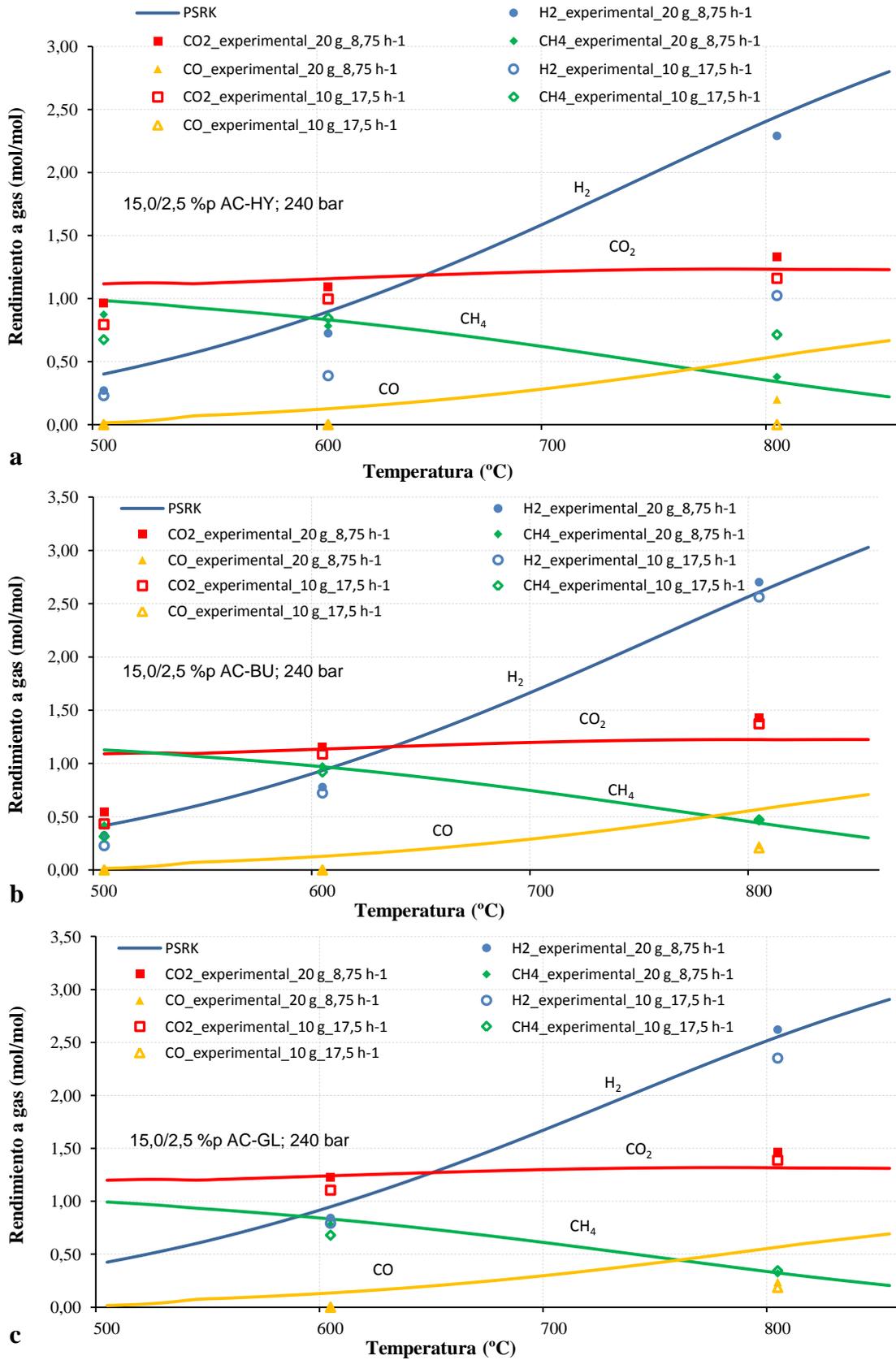


Figura 4.26. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW con mezclas binarias de 15,0/2,5 %p de ácido acético y (a) hidroxiaetona, (b) 1-butanol, (c) glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

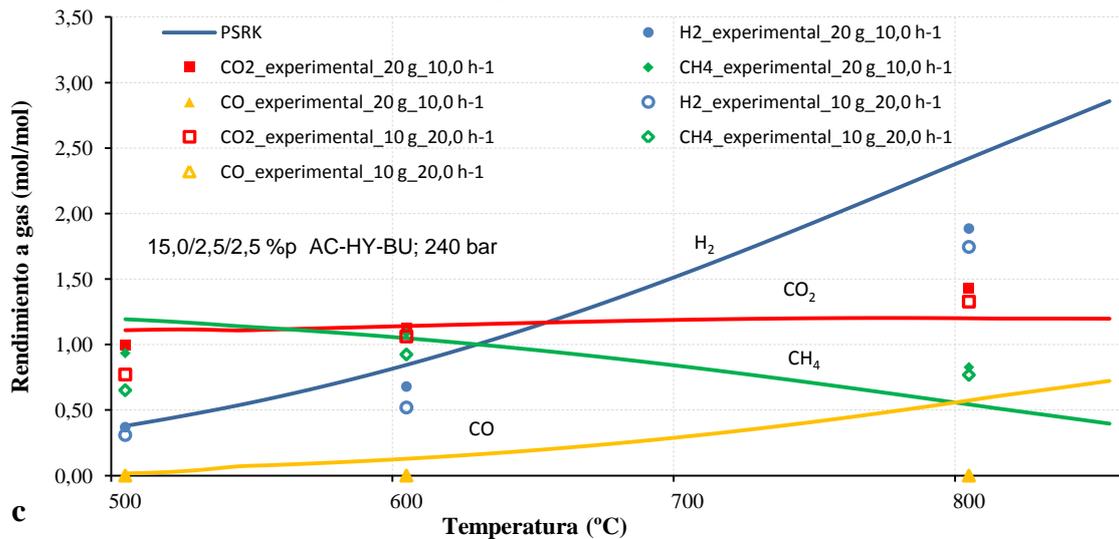
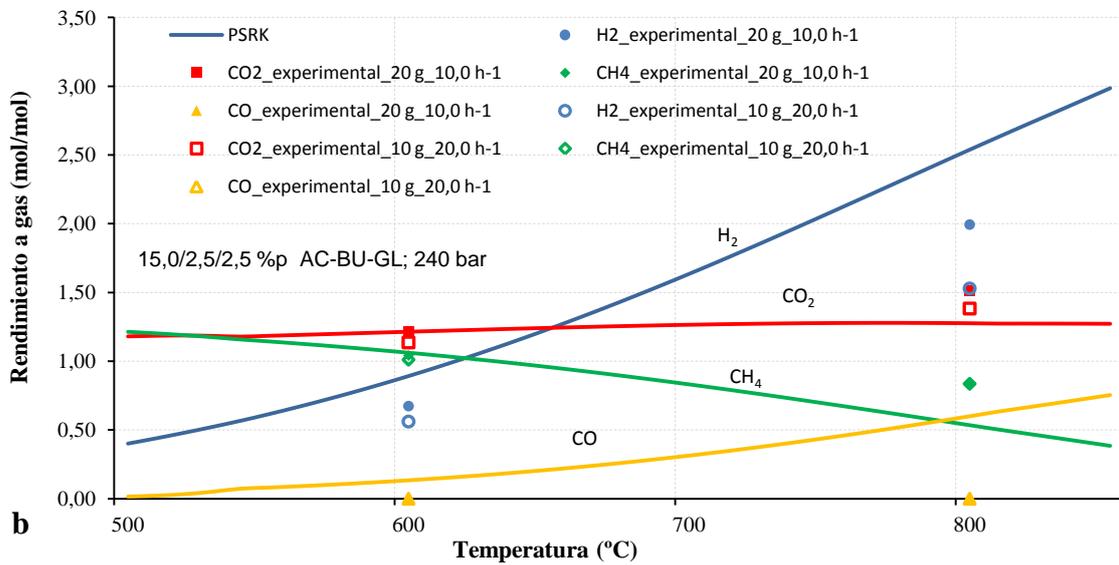
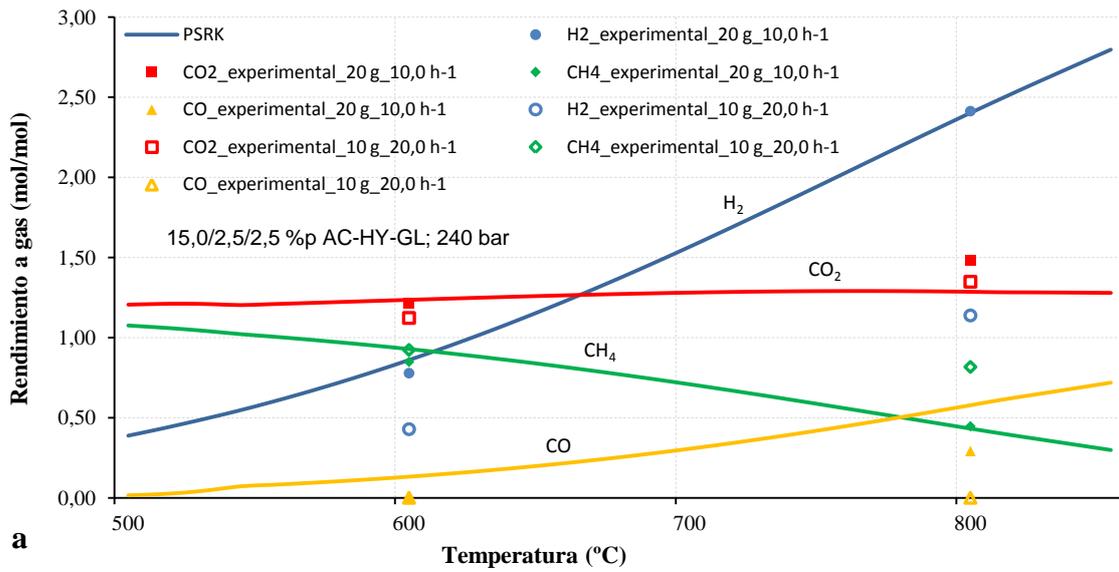


Figura 4.27. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW con mezclas ternarias 15,0/2,5/2,5 %p de ácido acético con (a) hidroxiaetona/glucosa, (b) 1-butanol/glucosa, (c) hidroxiaetona/1-butanol, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

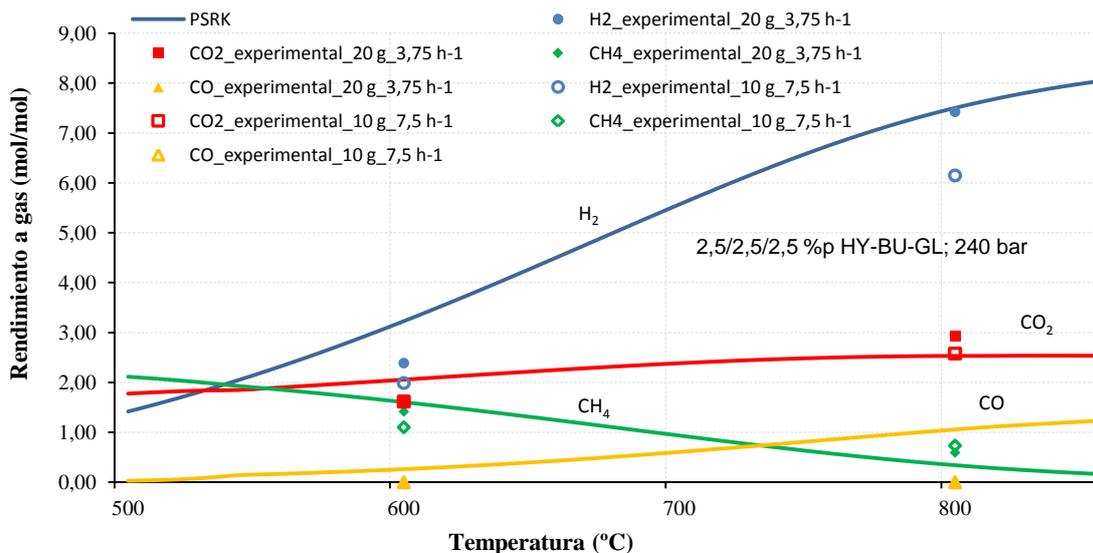


Figura 4.28. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW con mezcla ternaria 2,5/2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

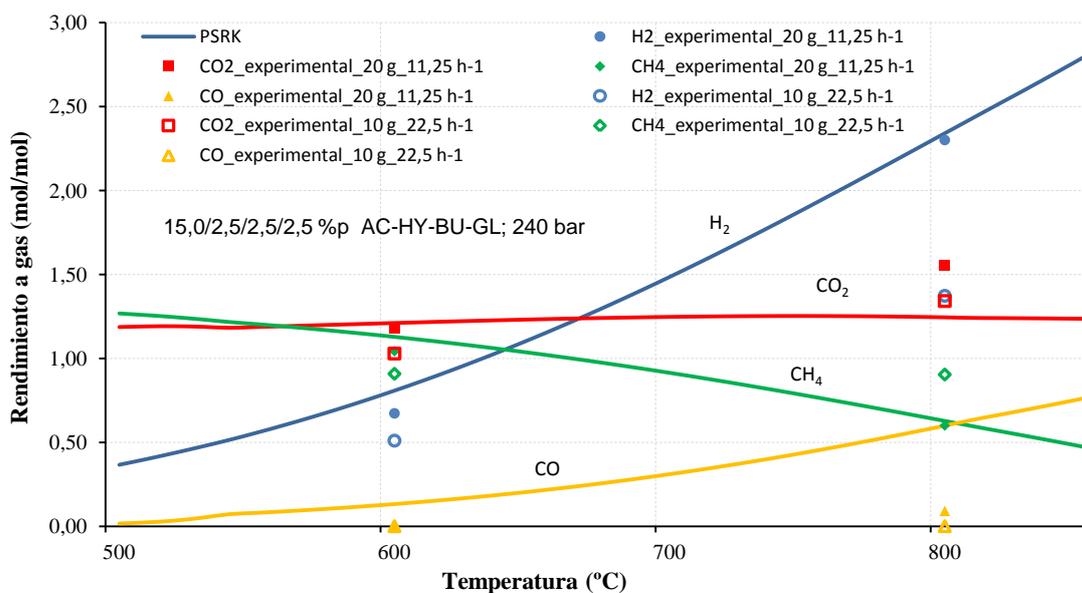


Figura 4.29. Efecto de la temperatura en la producción molar específica de gases para el reformado SCW con la mezcla cuaternaria 15,0/2,5/2,5/2,5 %p de ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol/glucosa, para dos cargas de catalizador (20 y 10 g) [H<sub>2</sub>: azul, CO<sub>2</sub>: rojo, CH<sub>4</sub>: verde, CO: naranja]

Las sustancias orgánicas detectadas en las muestras líquidas fueron, principalmente, ácido acético y glucosa no convertidos para ensayos a 500 y 600 °C. A 800 °C, en cambio, las conversiones de los compuestos orgánicos fueron mayores al 99,9 % en todas las pruebas para cualquier carga de catalizador. A partir de los análisis

de carbono orgánico total (TOC), la eficiencia de carbono a líquido fue menor que el 0,15 % para pruebas a 800 °C, incrementándose a 1,0-4,3 % para 600 °C y 8-15 % a 500 °C. De la misma forma que los valores de eficiencia de carbono a líquido (y, por tanto, de TOC) aumentan al disminuir la temperatura de reformado, los resultados de ambos parámetros son mayores para 10 g de catalizador que para la carga de 20 g. El valor más alto de TOC a 800 °C se registró para la mezcla 15,0/2,5 %p ácido acético/1-butanol con 10 g de catalizador, siendo de 84 mg/L. Para 600 °C, el valor más alto se dio para la mezcla cuaternaria con 10 g de catalizador (4242 mg/L), mientras que a 500 °C fue para la mezcla 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol (10592 mg/L) con la misma cantidad de catalizador que el caso anteriormente expuesto a 600 °C.

Como ocurre con los ensayos sin catalizador, la mezcla de compuestos orgánicos en solución acuosa alimentada empieza a sufrir una descomposición térmica cerca de la entrada al reactor, dándose reacciones intermedias en las que se generan pequeños compuestos orgánicos del tipo ácidos, alcoholes y aldehídos (como acetaldeído o glicolaldehído, entre otros). Estos compuestos, a su vez, se transforman en gases, y las cantidades de metano en un inicio son mayores que las de hidrógeno, incrementándose éste último a medida que el metano se reforma en agua supercrítica para altas temperaturas de operación. En dichas condiciones SCW y de alta temperatura, las reacciones de radicales libres se ven favorecidas y permiten la rotura de enlaces C-C, O-H y C-H [80], actuando el agua en dichas condiciones como reactivo y presentando un efecto significativo en la cinética de muchas reacciones que tienen lugar en el proceso. Además, los átomos de hidrógeno liberados en el proceso SCWR aceleran la ruptura de enlaces C-C de reactivos y productos intermedios, por lo que las altas cantidades de CH<sub>4</sub> generadas provienen de la rotura de dichas moléculas. El reformado de metano es

una reacción endotérmica y, a pesar de la alta temperatura usada en los ensayos sin catalizador (800 °C), se ha podido comprobar que es una reacción relativamente lenta. En este sentido, es necesaria la presencia de un catalizador que permita una alta conversión de los compuestos orgánicos alimentados en gases, incluso el reformado de metano. El catalizador de níquel usado en este estudio ha sido eficaz para lograr estos objetivos, al permitir la rotura del enlace C-H en condiciones SCW.

Por otra parte, la producción molar específica de hidrógeno se incrementa si tiene lugar en el proceso la reacción de *water-gas shift* (WGS). Las concentraciones tan bajas de CO obtenidas en los ensayos podrían explicarse si la reacción de WGS fuera más rápida que la reacción de reformado de metano, pero las cantidades de CO generadas estuvieron por debajo de los valores de equilibrio para todas las pruebas, tanto se usara o no catalizador. De esta forma, una explicación adicional a la anterior podría ser que el SCW, al ser un fuerte oxidante (especialmente a altas temperaturas), el oxígeno procedente de los radicales hidroxilo del agua supercrítica pueden dirigirse hacia los átomos de carbono de pequeñas moléculas de compuestos intermedios, favoreciéndose la oxidación en CO<sub>2</sub> de manera irreversible. Así, durante la conversión de pequeños ácidos, aldehídos y alcoholes en gases, el proceso de descarboxilación (rotura del grupo carboxilo en CO<sub>2</sub>) debe ocurrir con más frecuencia que la descarboxilación (descomposición, fundamentalmente, de aldehídos en alcanos y CO), generándose menos CO. El producido, además, debe convertirse en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> mediante WGS, explicándose las bajas cantidades de CO obtenidas en los ensayos. A continuación, se explicarán los efectos encontrados en la temperatura, velocidad espacial y concentración de los compuestos orgánicos alimentados en ensayos catalíticos.

#### 4.2.4.1 Efecto de la temperatura

En general, las desviaciones en las cantidades de gases producidas con respecto al equilibrio son menores si la temperatura aumenta, a pesar de que la evolución no es la misma para todos los compuestos orgánicos ensayados. Los rendimientos de producción de gases procedentes del reformado de ácido acético se encuentran muy cercanos al equilibrio con el uso del catalizador, tanto para 20 como para 10 g de carga. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el reformado de 1-butanol, donde las desviaciones son mayores. El comportamiento del reformado de la hidroxiacetona se encuentra en medio de los dos compuestos orgánicos anteriores, mientras que, en el caso de la glucosa, depende de la temperatura de reformado. Así, el proceso no funciona de manera adecuada por debajo de 600 °C, y a dicha temperatura las desviaciones respecto al equilibrio son significativas, mientras que a 800 °C, la aproximación a la temperatura de equilibrio es casi perfecta (desviaciones entre resultados de simulación y experimentales muy pequeñas).

Las producciones molares específicas de CO<sub>2</sub> a 800 °C se encuentran muy cercanas a las predichas por el equilibrio, estando incluso los resultados experimentales por encima de los simulados en Aspen Plus. Probablemente, esto ocurra por la oxidación irreversible que sufre parte del carbono, como se mencionó anteriormente. Las desviaciones con respecto al equilibrio para hidrógeno y metano se encuentran claramente relacionadas, ya que si el metano se reformara completamente, los rendimientos de hidrógeno serían mayores y estarían muy cercanos al equilibrio. Esto es más evidente para ensayos con 10 g de carga de catalizador y baja temperatura de reformado (500-600 °C) siendo, en algunas pruebas (dependiendo de los constituyentes de la mezcla y concentraciones), las producciones molares específicas experimentales

de metano mayores que las predichas en el equilibrio. Sin embargo, también debe añadirse que, para lograr el máximo rendimiento posible de hidrógeno procedente del reformado de metano, este gas debe formarse a partir de la conversión completa de los compuestos orgánicos alimentados al proceso y los intermedios, algo que no ocurre en su totalidad a bajas temperaturas de reformado en muchos ensayos.

#### 4.2.4.2 Efecto de la velocidad espacial

En las **Figuras 4.23-4.29**, las producciones molares específicas de gases (moles gases/mol orgánico/s alimentado/s) se incrementan al disminuir la velocidad espacial (*WHSV*), llegando a estar cerca del equilibrio los resultados experimentales en muchos ensayos. Así, en general, las producciones molares específicas son mayores con 20 g de catalizador y baja concentración total de fase orgánica. Sin embargo, el caudal molar total de gases (moles de gases/h), aumenta con *WHSV* usando la misma carga de catalizador, debido a la mayor concentración de orgánico alimentando. Del mismo modo, si la concentración total alimentada es la misma, el caudal de gases es mayor para valores de *WHSV* más bajos, correspondientes a una mayor carga de catalizador.

Las desviaciones entre las producciones molares específicas de gases experimentales y las de equilibrio aumentan con la velocidad espacial. Así, aunque para el reformado de ácido acético, la velocidad espacial de  $7,5 \text{ g}_{\text{ácido acético}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  presente mayor desviación que la de 2,5, las diferencias son aceptables. Para el 1-butanol, en cambio, es más adecuado usar una velocidad espacial de  $2,5 \text{ g}_{\text{butanol}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , para evitar que se tengan desviaciones más significativas que para el caso del ácido acético. En el reformado de hidroxiacetona, puede usarse la mayor velocidad espacial estudiada ( $5,0 \text{ g}_{\text{hidroxiacetona}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), y las desviaciones no son tan considerables como en el caso del 1-butanol. Para la glucosa, los dos valores de *WHSV* ensayados (2,5 y  $5,0 \text{ g}_{\text{glucosa}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )

son igualmente adecuados, pero a 800 °C. Para mezclas entre dos y cuatro compuestos orgánicos, se puede usar un  $WHSV$  de  $10 \text{ g}_{\text{mezcla orgánicos}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  sin que haya grandes desviaciones en las producciones de gases, excepto si el 1-butanol aparece en dichas mezclas. En ese caso, el valor de  $WHSV$  debe ser menor que  $10 \text{ g}_{\text{mezcla orgánicos}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , para lograr una conversión casi completa en la reacción de reformado de metano.

#### 4.2.4.3 Efecto en la concentración de alimentación

El descenso en las producciones molares específicas de gases y, en especial, la referida al hidrógeno al aumentar la concentración total de alimentación en las mezclas sigue la misma evolución que en el equilibrio. El efecto de la concentración se encuentra unido a la velocidad espacial y los compuestos orgánicos que constituyen las mezclas estudiadas. Esto puede observarse para mezclas de un solo compuesto (ácido acético) y de dos ó tres (mezclas de ácido acético con hidroxiacetona y/o 1-butanol, y mezcla hidroxiacetona/1-butanol).

Con respecto a los rendimientos molares de gases, para 5,0 %p y dos cargas de catalizador, el reformado de ácido acético y glucosa por separado presentó menores desviaciones que en los casos de hidroxiacetona y 1-butanol. La glucosa es el compuesto orgánico que produce mayores cantidades de hidrógeno a 800 °C, mientras que el 1-butanol es el que más metano genera a esa temperatura. Para ensayos de mezclas muy diluidas (5,0 %p de concentración total) a una temperatura determinada, la diferencia entre ensayos con 10 y 20 g de carga de catalizador es poco significativa.

También, pueden ser poco significativas las interacciones que se producen durante el proceso de reformado entre compuestos alimentados y/o intermedios, en especial a 800 °C con mezclas de 5,0 %p de concentración total. Así, con una carga de 20 g de catalizador, los resultados en la producción molar específica de hidrógeno en el

reformado de 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/1-butanol son, prácticamente, idénticos al reformado de 5,0 %p 1-butanol, pero mayores que 5,0 %p hidroxiacetona, como se obtiene suponiendo equilibrio. Lo mismo se obtiene, con 20 g, para las mezclas 2,5/2,5 %p hidroxiacetona/glucosa y 1-butanol/glucosa, al compararse los reformados en solitario de dichos compuestos. Para estos casos, la producción molar específica de hidrógeno es mayor en el reformado de glucosa por separado, le siguen las mezclas binarias antes mencionadas y, finalmente, los reformados por separado de 1-butanol e hidroxiacetona, como ocurre en las simulaciones. Por tanto, gracias a la alta actividad del catalizador, a bajas concentraciones totales de fase orgánica y 800 °C de temperatura, las interacciones entre compuestos en los reformados de componentes por separado y formando mezclas de dos a cuatro compuestos se minimizan.

En cuanto a las mezclas ternarias en las que el ácido acético se alimentó a alta concentración, aquéllas en las que aparece el 1-butanol fueron las que presentaron mayor desviación respecto al equilibrio. Además, el reformado de la mezcla 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona/glucosa presentó una mayor producción molar específica de hidrógeno que las otras dos mezclas ternarias con alta concentración de ácido acético, mientras que para las mismas concentraciones y cambiando la glucosa por 1-butanol, se tuvieron mayores rendimientos molares de metano. Estas evoluciones coinciden con las que se tienen sin catalizador, y también con las de los compuestos reformados por separado (hidroxiacetona y glucosa son los compuestos con mayores producciones molares específicas de hidrógeno, mientras que 1-butanol genera más metano). Finalmente, la producción molar específica de gases en la mezcla cuaternaria es similar a las obtenidas para las binarias 15,0/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona y ácido acético/glucosa, además de la ternaria entre estos tres compuestos orgánicos.

#### 4.2.4.4 Caracterización y actividad del catalizador

En los ensayos catalíticos del proceso SCWR, se estudió y evaluó la actividad del catalizador de níquel alimentándose los compuestos orgánicos modelo, haciendo uso del *TOF* (*turnover frequency*), basado en los sitios activos del catalizador. Esta medida cuantitativa de la actividad catalítica es muy importante para la comparación de catalizadores, pudiéndose además obtener los parámetros de Arrhenius (factor pre-exponencial y energía de activación aparente).

En primer lugar, a partir de los análisis de quimisorción con hidrógeno, se calcularon los valores medios de dispersión, áreas de superficie activa y tamaños de partícula (cristalitos) para el catalizador. Estos análisis se realizaron con el catalizador en el estado virgen, es decir, sin tratamiento alguno. En la **Tabla 4.21**, se muestran los valores de los parámetros anteriormente citados, mostrándose los tamaños de partícula a partir de los datos de quimisorción y XRD (longitud de onda en los rayos X de 1,5406 Å). Con la ecuación de Scherrer, Ec. (4.11), se calculó el tamaño de cristalito para el níquel:

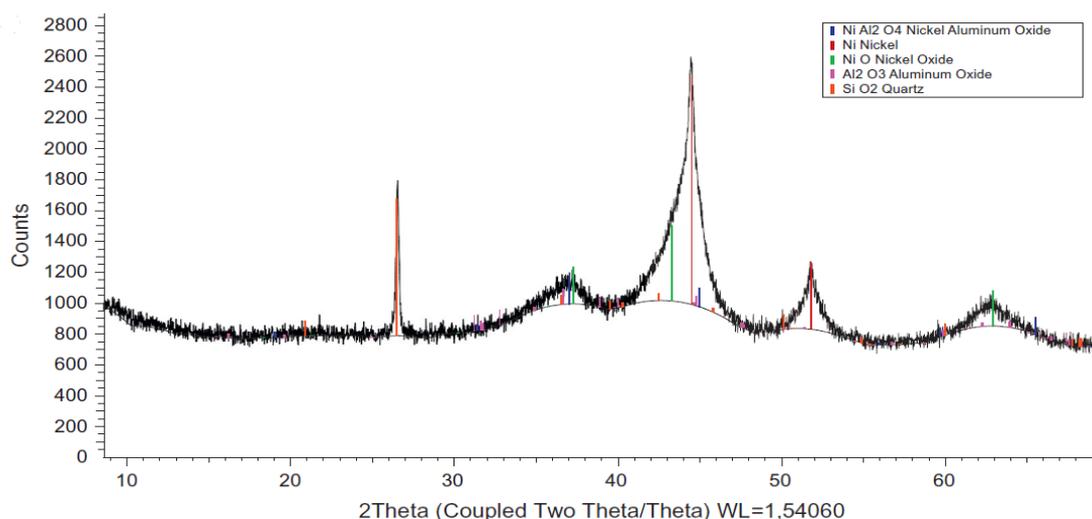
$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.11)$$

siendo  $\tau$  el tamaño del cristalito,  $K$  el factor de forma del mismo (adimensional, con un valor típico de 0,9),  $\lambda$  la longitud de onda de rayos X,  $\beta$  el ancho a la altura media del pico de difracción en radianes (combinación entre los ensanchamientos originados por el tamaño de cristal en una muestra y por el instrumento) y  $\theta$  el ángulo de Bragg (en grados). El tamaño fue de 51,90 nm para el metal Ni en el plano (1 1 1) con el pico de difracción en  $2\theta = 44,52^\circ$ . En la **Figura 4.30**, se puede observar el difractograma del catalizador, donde se observa la aparición de este metal en parte como NiO y otra

fracción como níquel metálico. Estos análisis se complementaron con los de XPS, averiguándose el estado de oxidación.

**Tabla 4.21. Valores de dispersión, área de superficie activa y tamaños de partícula obtenidos mediante quimisorción y ecuación Scherrer (XRD)**

Catalizador	Dispersión (%)	Área de superficie activa ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{metal}}$ )	Tamaños de partícula (quimisorción)	Tamaños de partícula (XRD)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,05	32,98	49,49	51,90



**Figura 4.30. Difractograma de catalizador virgen de níquel**

Teniendo de nuevo en cuenta el análisis XRD, se identificaron los planos de reflexión del catalizador, que presenta una estructura cúbica. Se detectaron el plano (2 0 0) para  $2\theta = 51,8^\circ$  [41, 42] y el plano (1 1 1), que es el más común para este catalizador. El área superficial ocupada por un átomo de níquel (media entre las áreas procedentes de los planos anteriores) sería 39,6 % mayor que el considerado solo para el plano más común, que sería (1 1 1) con valor de área de  $0,0649 \text{ nm}^2$ . Por tanto, cuantos más planos detectados por XRD sean considerados, el área superficial ocupada por un átomo de níquel será mayor y, por tanto, los diámetros de partícula activa serán menores ( $35,67 \text{ nm}$  para Ni). En cambio, si solo se considerara el plano más común, el área superficial sería menor y el diámetro mayor (**Tabla 4.21**).

En todos los ensayos de reformado en condiciones SCW, el catalizador sin reducir se introdujo en el reactor antes de empezar el arranque de la instalación. Así, antes de alimentar la mezcla, el agua supercrítica a una presión de 240 bar y temperatura de 500-800 °C, atravesaba el catalizador durante aproximadamente dos horas. Estas condiciones, sin embargo, no pueden ser reproducidas por el equipo de quimisorción (condiciones de temperatura y presión ambiente en los ensayos). Por tanto, para evaluar de una manera más representativa la actividad del catalizador, se sometió a condiciones de agua supercrítica durante aproximadamente dos horas en la instalación de SCWR, a 600 y 800 °C, y 240 bar. Posteriormente, el catalizador se analizó mediante quimisorción, y las principales características se muestran en la **Tabla 4.22**.

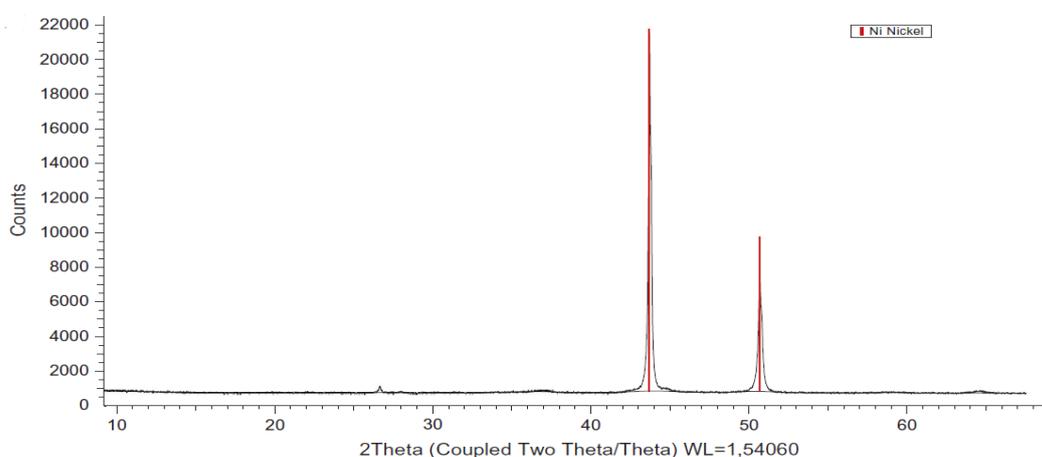
**Tabla 4.22. Principales características del catalizador Ni virgen, y expuesto en condiciones SCW sin proceso de reformado (no se alimentó la mezcla de orgánicos disueltos en agua)**

Catalizador	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Estructura cristalina		Volumen de poro específico (mL/g)	Diámetro de poro medio (nm)
		Amorfo (%)	Cristalino (%)		
Ni virgen	166,2	50,0	50,0	0,27	6,02
Ni, SCW (600 °C)	118,8	35,2	64,8	0,31	10,05
Ni, SCW (800 °C)	98,5	33,7	66,3	0,26	9,57

Se puede observar que las propiedades físicas del catalizador de níquel cambiaron después de exponerse a condiciones de agua supercrítica a 600 y 800 °C, produciéndose una redistribución de la porosidad, un cambio en el área superficial BET y un aumento de la fase cristalina. Por otra parte, una vez se alimenta una mezcla orgánica diluida en agua en condiciones SCW (es decir, empieza el proceso de reformado), las propiedades anteriormente expuestas no cambiaron, pero sí lo hizo el estado de oxidación del metal activo.

En este sentido, el níquel presente en el catalizador y expuesto a condiciones SCW se oxidó casi por completo debido a que el agua en condiciones SCW es un fuerte oxidante, pero éste se redujo completamente después del proceso de reformado SCW.

La reducción completa del níquel genera cristalitas de níquel metálico (con escala del nanómetro) dispersados en el soporte, que provoca un aumento en la interacción entre éste y el metal. Además, el catalizador mostró un considerable aumento en la intensidad del nivel básico Ni 2p<sub>3/2</sub> en el análisis realizado con XPS, promoviéndose un aumento de la exposición de la superficie metálica activa. Finalmente, con la reducción completa a níquel metálico, se tiene una mayor estabilidad térmica del catalizador y mejora en la resistencia de la fase activa a la sinterización [114]. Esto se observa claramente en la **Figura 4.31**, al detectarse solo níquel metálico después de la realización de un ensayo en condiciones de SCWR. Además, los planos de reflexión para el catalizador de níquel pueden identificarse en este difractograma, al igual que en el correspondiente al estado virgen. Todo esto se verificó mediante los análisis realizados para muestras sólidas procedentes de ensayos de reformado SCW, como son la difracción de rayos X, fisisorción y XPS (**Figura 4.32**).



**Figura 4.31. Difractograma del catalizador de níquel en un ensayo de SCWR (800 °C)**

Con los valores de porcentaje metálico y de dispersión del catalizador de níquel, se obtuvieron los valores de *TOF* a partir de las producciones molares específicas de hidrógeno y velocidades espaciales en los ensayos del proceso SCWR con catalizador. En dichos ensayos, al depender los moles de hidrógeno producidos de la temperatura,

concentración de compuesto/s orgánico/s alimentado/s y carga de catalizador, los valores de *TOF* también se encuentran en función de estos parámetros.

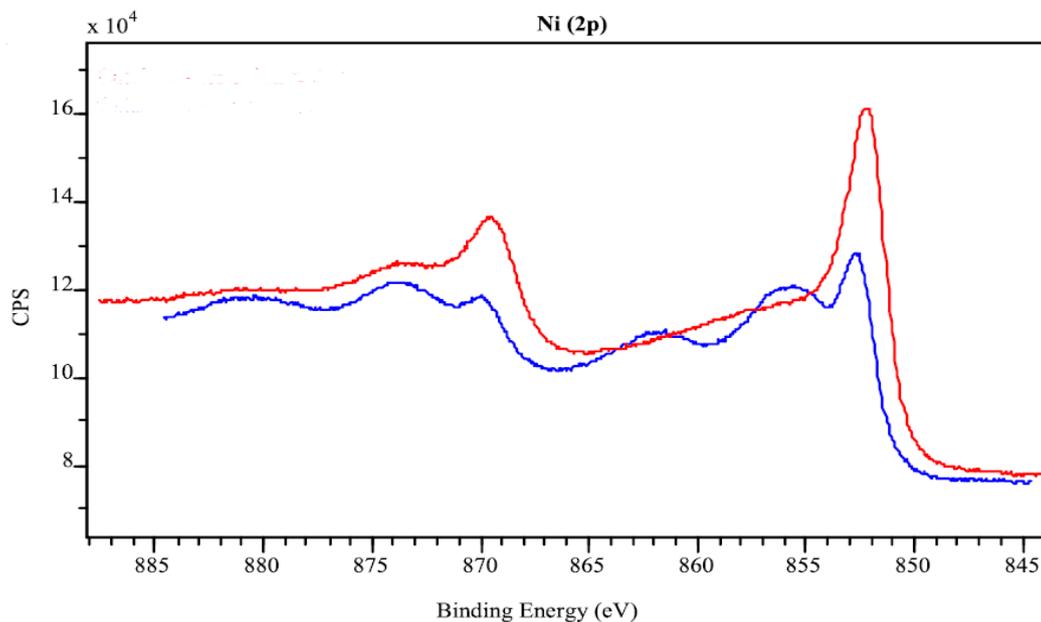


Figura 4.32. XPS de alta resolución para la zona Ni 2p del catalizador en un ensayo de SCWR a 800 °C (rojo) y en estado virgen (azul)

Además, esta medida de la actividad catalítica depende del tipo de catalizador empleado y de las condiciones en las que esté sometido [42]. En este sentido, para una producción molar específica de hidrógeno en un ensayo, los valores de *TOF* son diferentes dependiendo del estado considerado del catalizador al que se refieren dichos valores (virgen o expuesto a condiciones SCW). El valor de dispersión del metal para el catalizador de níquel en estado virgen fue de 2,05 % (**Tabla 4.21**), mientras que para el mismo catalizador expuesto a condiciones SCW los resultados de dispersión fueron de 1,19 % (600 °C) y 0,81 % (800 °C). De este modo, los valores de *TOF* a 600 °C se obtuvieron multiplicando los valores de *TOF* con catalizador en estado virgen por el factor 1,7, mientras que a 800 °C el factor de multiplicación fue de 2,5.

En la **Tabla 4.23** se muestran los valores de *TOF* a partir de la producción molar específica de hidrógeno en el reformado de estos cuatro compuestos (por separado o formando mezclas entre ellos), para diferentes concentraciones y cargas de catalizador. Los valores de *TOF* son calculados a partir de los datos obtenidos con el catalizador en estado virgen (con un asterisco en la **Tabla 4.23**) y expuesto a condiciones SCW (con dos asteriscos, 240 bar y temperaturas de 600-800 °C).

De los resultados mostrados se desprende que los valores de *TOF* aumentan con la temperatura de reformado. Esto ocurre para cualquier valor de *WHSV*, tanto para el catalizador en estado virgen como expuesto a SCW, teniendo la misma evolución al dejarse fija la temperatura y aumentar la velocidad espacial. Por otra parte, todos los valores de *TOF* referidos al catalizador virgen estuvieron comprendidos entre 0,04-0,67 s<sup>-1</sup>, valores algo mayores que los encontrados para otros catalizadores comerciales [115]. Al ser valores por debajo de 1,00 s<sup>-1</sup>, se puede asumir que no hubo limitaciones de difusión en el interior/exterior de los granos de catalizador [116].

A partir de los valores de *TOF* calculados, se obtuvieron la energía de activación aparente ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ) con la ecuación de Arrhenius, Ec. (4.9). En la **Figura 4.33**, se muestran las curvas de Arrhenius a partir de valores extrapolados de  $E_a$  y  $A$  (usando valores de ordenadas a  $1/RT = 0$ ) usando los valores de *TOF* referidos al catalizador en estado virgen, para mezclas de un solo compuesto orgánico y de varios. A partir de dichas curvas y las referidas al catalizador expuesto a condiciones de SCW, en la **Tabla 4.24** se muestran las energías de activación ( $E_a$ ), factores pre-exponenciales ( $A$ ) y coeficientes de determinación ( $R^2$ ), tanto para los ensayos referidos al catalizador en estado virgen ( $V$  en la **Tabla 4.24** y **Figura 4.33**), como referidos al catalizador expuesto en condiciones de SCW ( $E$  en la **Tabla 4.24**).

**Tabla 4.23. Producción molar específica de H<sub>2</sub> (mol/mol orgánico/s) y valores de TOF (s<sup>-1</sup>) a partir del catalizador de níquel (virgen (\*) y expuesto a SCW (\*\*)), referidos para cargas de 10 g (resultados entre paréntesis) y 20 g, para el proceso SCWR de diferentes mezclas entre uno y cuatro compuestos orgánicos**

Mezcla	Concentración (%p)	WHSV (g <sub>omc</sub> h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	Rendimiento (mol H <sub>2</sub> /mol)	TOF (s <sup>-1</sup> )*	TOF (s <sup>-1</sup> )**
AC	5,0	2,5 (5,0)	500	0,86 (0,82)	0,043 (0,083)	-
			600	1,92 (1,50)	0,097 (0,151)	0,164 (0,257)
			800	3,68 (3,29)	0,185 (0,331)	0,463 (0,828)
	15,0	7,5 (15,0)	500	0,27 (0,31)	0,041 (0,094)	-
			600	0,74 (0,69)	0,112 (0,208)	0,190 (0,354)
			800	2,48 (1,86)	0,374 (0,562)	0,936 (1,404)
HY	5,0	2,5 (5,0)	500	1,34 (1,35)	0,055 (0,110)	-
			600	2,80 (1,95)	0,114 (0,159)	0,194 (0,271)
			800	5,60 (4,20)	0,228 (0,343)	0,571 (0,857)
BU	5,0	2,5 (5,0)	500	1,77 (1,81)	0,072 (0,148)	-
			600	3,48 (2,19)	0,142 (0,179)	0,241 (0,304)
			800	8,07 (5,48)	0,329 (0,447)	0,823 (1,118)
GL	5,0	2,5 (5,0)	600	4,93 (4,30)	0,083 (0,144)	0,141 (0,245)
			800	11,02 (10,86)	0,185 (0,364)	0,462 (0,911)
AC-HY	5,0/2,5	3,75 (7,50)	500	0,59 (0,55)	0,039 (0,083)	-
			600	1,37 (1,18)	0,083 (0,195)	0,141 (0,332)
			800	2,83 (2,27)	0,200 (0,321)	0,500 (0,803)
	15,0/2,5	8,75 (17,5)	500	0,27 (0,23)	0,039 (0,093)	-
			600	0,72 (0,39)	0,123 (0,134)	0,210 (0,227)
			800	2,29 (1,02)	0,372 (0,380)	0,881 (0,894)
AC-BU	5,0/2,5	3,75 (7,50)	500	0,85 (0,60)	0,060 (0,085)	-
			600	1,54 (1,40)	0,109 (0,198)	0,185 (0,337)
			800	5,10 (5,08)	0,361 (0,719)	0,902 (1,796)
	15,0/2,5	8,75 (17,5)	500	0,33 (0,23)	0,057 (0,079)	-
			600	0,78 (0,72)	0,134 (0,247)	0,227 (0,419)
			800	2,70 (2,56)	0,463 (0,877)	1,157 (2,193)
AC-GL	15,0/2,5	8,75 (17,5)	600	0,84 (0,79)	0,134 (0,252)	0,228 (0,428)
			800	2,62 (2,35)	0,417 (0,749)	1,044 (1,872)
HY-BU	2,5/2,5	2,5 (5,0)	500	1,70 (1,67)	0,069 (0,136)	-
			600	3,54 (3,24)	0,144 (0,273)	0,246 (0,463)
			800	8,08 (8,20)	0,330 (0,669)	0,824 (1,673)
	5,0/5,0	5,0 (10,0)	500	0,88 (0,85)	0,069 (0,144)	-
			600	1,39 (1,17)	0,113 (0,191)	0,193 (0,325)
			800	4,08 (2,88)	0,333 (0,470)	0,832 (1,175)
HY-GL	2,5/2,5	2,5 (5,0)	600	3,55 (3,49)	0,102 (0,201)	0,174 (0,342)
			800	7,81 (7,52)	0,225 (0,433)	0,562 (1,082)
BU-GL	2,5/2,5	2,5 (5,0)	600	3,46 (3,42)	0,098 (0,199)	0,167 (0,339)
			800	10,58 (10,40)	0,305 (0,599)	0,761 (1,497)
HY-BU-GL	2,5/2,5/2,5	3,75 (7,50)	600	2,39 (1,99)	0,098 (0,235)	0,166 (0,400)
			800	7,43 (6,15)	0,365 (0,605)	0,914 (1,513)
AC-HY-BU	5,0/2,5/2,5	5,0 (10,0)	500	0,67 (0,66)	0,060 (0,122)	-
			600	1,50 (1,50)	0,137 (0,273)	0,232 (0,465)
			800	4,49 (4,33)	0,409 (0,844)	1,023 (2,109)
	15,0/2,5/2,5	10,0 (20,0)	500	0,37 (0,31)	0,071 (0,119)	-
			600	0,68 (0,52)	0,130 (0,199)	0,222 (0,339)
			800	1,89 (1,75)	0,362 (0,671)	0,906 (1,678)
AC-HY-GL	15,0/2,5/2,5	10,0 (20,0)	600	0,78 (0,43)	0,140 (0,155)	0,238 (0,263)
			800	2,41 (1,14)	0,423 (0,440)	1,043 (1,085)
AC-BU-GL	15,0/2,5/2,5	10,0 (20,0)	600	0,67 (0,56)	0,120 (0,201)	0,205 (0,342)
			800	1,99 (1,53)	0,358 (0,550)	0,894 (1,375)
AC-HY-BU-GL	15,0/2,5/2,5/2,5	11,25 (22,50)	600	0,67 (0,51)	0,134 (0,204)	0,228 (0,347)
			800	2,30 (1,37)	0,460 (0,548)	1,151 (1,371)

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa

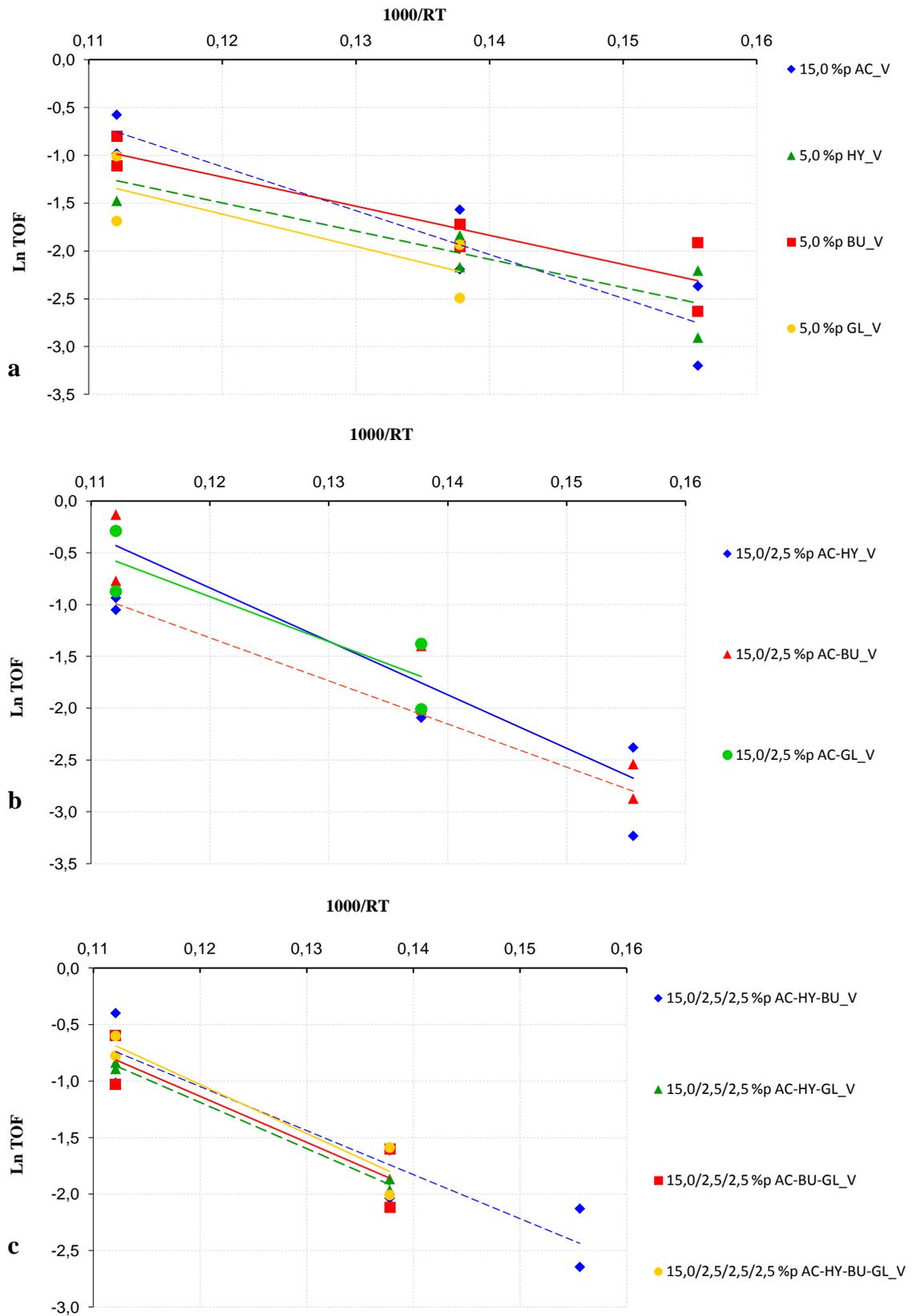


Figura 4.33. Curvas de Arrhenius para el proceso SCWR a partir del catalizador de níquel en estado virgen, diferentes concentraciones en la alimentación y *WHSV* para (a) mezclas de un solo compuesto, (b) mezclas binarias, (c) mezclas ternarias y cuaternaria de compuestos orgánicos

**Tabla 4.24. Parámetros de Arrhenius a partir del catalizador de níquel virgen (V) y expuesto a SCW (E), para el proceso SCWR de diferentes mezclas entre uno y varios compuestos orgánicos**

Mezcla	Concentración (%p)	WHSV (g <sub>omc</sub> h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)		$A$ (s <sup>-1</sup> )		$R^2$	
			V	E	V	E	V	E
AC	5,0	2,5/5,0	32,35	42,97	9,61	76,8	0,80	0,82
	15,0	7,5/15,0	45,89	57,87	80,12	752,20	0,86	0,89
HY	5,0	2,5/5,0	29,42	43,45	7,62	91,19	0,81	0,90
BU	5,0	2,5/5,0	30,46	49,25	11,34	239,61	0,84	0,96
GL	5,0	2,5/5,0	33,71	48,71	11,35	152,62	0,66	0,80
AC-HY	5,0/2,5	3,75/7,50	33,79	41,90	11,78	69,48	0,73	0,71
	15,0/2,5	8,75/17,50	41,65	56,26	39,61	507,76	0,90	0,99
AC-BU	5,0/2,5	3,75/7,50	45,37	53,42	80,64	1556,20	0,89	0,86
	15,0/2,5	8,75/17,50	51,64	63,89	212,30	2052,88	0,92	0,87
AC-GL	15,0/2,5	8,75/17,50	43,37	58,39	72,24	972,63	0,77	0,86
HY-BU	2,5/2,5	2,5/5,0	36,01	48,57	27,11	271,78	0,78	0,77
	5,0/5,0	5,0/10,0	42,13	53,52	13,83	398,62	0,80	0,91
HY-GL	2,5/2,5	2,5/5,0	30,29	45,31	9,31	125,34	0,58	0,75
BU-GL	2,5/2,5	2,5/5,0	43,41	48,43	55,42	746,20	0,72	0,83
HY-BU-GL	2,5/2,5/2,5	3,75/7,50	44,05	49,06	65,56	882,71	0,71	0,82
AC-HY-BU	5,0/2,5/2,5	5,0/10,0	44,18	48,30	83,68	1012,32	0,83	0,82
	15,0/2,5/2,5	10,0/20,0	48,99	58,54	37,70	873,06	0,87	0,89
AC-HY-GL	15,0/2,5/2,5	10,0/20,0	40,96	55,96	41,53	558,36	0,99	0,99
AC-BU-GL	15,0/2,5/2,5	10,0/20,0	40,78	55,78	42,84	575,94	0,83	0,90
AC-HY-BU-GL	15,0/2,5/2,5/2,5	11,25/22,50	43,27	58,27	64,14	862,64	0,92	0,96

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiaetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa

En la **Tabla 4.24** se observa que, en todos los ensayos, los valores de  $E_a$  y  $A$  aumentaron para el catalizador expuesto a condiciones de SCW con respecto al catalizador en estado virgen, al disminuir los valores de dispersión para 600 y 800 °C respecto al original. Los valores de  $R^2$  aumentaron, en general, para el caso de usar las dispersiones del catalizador expuesto a SCW, siendo más representativos los resultados de parámetros cinéticos obtenidos en estas condiciones ensayadas de reformado.

Para mezclas de un solo compuesto diluido en agua a 5,0 %p, la energía de activación aparente ( $E_a$ ) fue mínima para la hidroxiaetona y máxima para la glucosa, encontrándose en medio los valores para los compuestos ácido acético y 1-butanol. Esto se tuvo para los resultados referidos al catalizador virgen, obteniéndose una evolución

muy parecida en los resultados con el catalizador expuesto a SCW. Estos resultados son coherentes teniendo en cuenta la facilidad/dificultad del reformado para cada compuesto a diferentes condiciones ensayadas (**Figuras 4.23 y 4.24**).

En el ácido acético, además, se observó la diferencia entre valores de energía de activación para dos concentraciones diferentes ensayadas en las mezclas, incrementándose los parámetros de Arrhenius al aumentar la concentración (para ambos casos,  $V$  y  $E$ ). Al aumentarse dicha concentración, un mayor número de colisiones entre el compuesto orgánico y el agua puede darse, mayor número de moléculas de reactivos son adsorbidas en la superficie del catalizador y mayor es la probabilidad de reacción en dicha superficie. Sin embargo, este aumento en la concentración también conduce a una barrera energética mayor para las reacciones (aumento del valor de  $E_a$ ). La misma evolución puede encontrarse para las mezclas AC-HY y AC-BU, donde el ácido acético varía su concentración (5,0/2,5 y 15,0/2,5 %p). Finalmente, los parámetros de Arrhenius pueden o no aumentar en valor en mezclas en las que se incremente la concentración total mediante la adición de un nuevo compuesto orgánico. Por ejemplo, para el reformado de 15,0 %p de ácido acético, al añadir 2,5 %p de hidroxiacetona y pasar a ser la mezcla binaria AC-HY, los valores de parámetros cinéticos disminuyen a pesar de aumentar la concentración. Sin embargo, para la mezcla binaria AC-BU en esas mismas concentraciones individuales, los valores de los parámetros aumentan respecto al reformado de 15,0 %p de ácido acético. De esta manera, los resultados dependen del comportamiento que presenten cada compuesto orgánico en el proceso de reformado.

#### **4.2.4.5 Análisis de muestras sólidas de catalizador usado en el proceso SCWR**

En los análisis XRD de las muestras de catalizador, previamente usadas en el proceso de SCWR de los compuestos orgánicos, se observó un aumento considerable en

la fase cristalina respecto al catalizador en estado virgen. Así, los valores estuvieron comprendidos entre 78,9 y 84,5 % para todos los análisis de muestras sólidas provenientes de los reformados ensayados, mientras que, para el catalizador en estado virgen, el valor de la fase cristalina es del 50,0 % (**Tabla 4.22**). También, los valores de fase cristalina de las muestras del reformado son mayores que los del catalizador expuesto a condiciones de SCW, pero sin alimentar la mezcla (64,8 % para 600 °C y 66,3 % para 800 °C). Por tanto, respecto al catalizador en estado virgen, el porcentaje de fase cristalina en el catalizador aumenta al operar en condiciones de SCW y, también, al reformarse la mezcla orgánica alimentada. En la **Figura 4.34**, se muestran los difractogramas para la mezcla cuaternaria y alimentándose solo ácido acético a la misma, siendo los picos de mayor altura los correspondientes a la fase de níquel metálica (Ni(0)), con valores de ángulos de 44,4° y 51,8° [117]. Otros compuestos detectados con XRD en el catalizador usado son la alúmina ( $2\theta = 37,2^\circ\text{-}43,3^\circ$ ) y sílice ( $2\theta = 20,9^\circ$ ), variando las cantidades entre 6 y 13 % para la primera y 2-14 % para la segunda. Finalmente, se detectó el compuesto  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  con baja intensidad de los picos en algunos difractogramas, produciéndose a partir de la interacción entre las moléculas de NiO que no han sido reducidas a níquel metálico y la alúmina [41].

En la **Figura 4.35** se muestran micrografías SEM del residuo carbonoso encontrado en el catalizador de níquel después de usarse (240 bar, 1,0 L/h y 600 °C), para una magnificación (distancia de enfoque) de 2500. Con estas micrografías, también se realizaron análisis EDS (*energy dispersive spectrometer*), para la detección de los elementos encontrados en las muestras. Las micrografías mostradas corresponden a muestras de ensayos de SCWR con 10 g de catalizador y (a) 15,0 %p ácido acético, (b)

15,0/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona, (c) 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol y (d) mezcla cuaternaria con 20 g de catalizador.

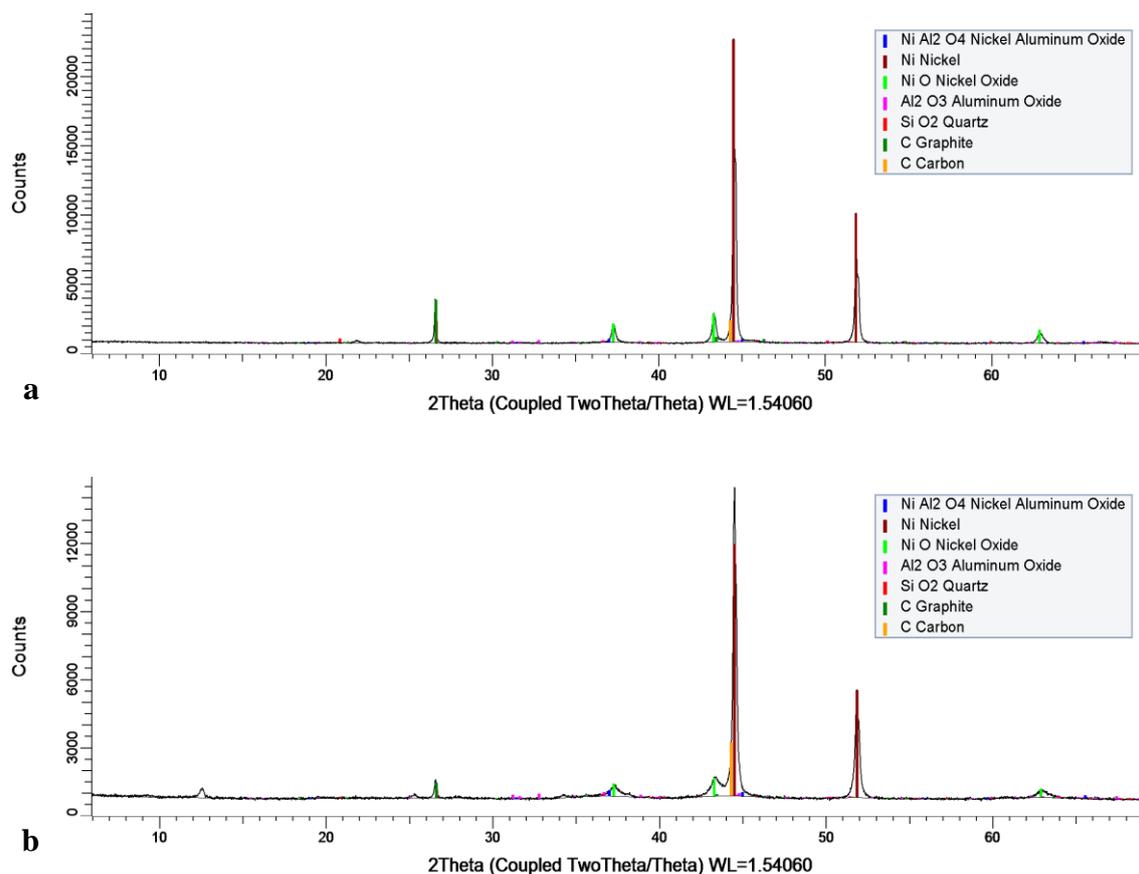


Figura 4.34. Difractogramas de ensayos SCWR a 800 °C con catalizador de níquel para (a) mezcla cuaternaria (22,5 %p y 20 g de catalizador), y (b) ácido acético con 15,0 %p y 10 g

Se pueden observar nanotubos de carbono en las micrografías, detectándose con más frecuencia en muestras de reformado a menor temperatura (igual o menor a 600 °C), alta concentración de ácido acético (15,0 %p) y 10 g de catalizador. En los ensayos sin catalizador, también se detectaba con más frecuencia la formación de nanotubos al reformarse ácido acético con 15,0 %p. Por otra parte, en las muestras además de encontrarse nanotubos de carbono y altas concentraciones de níquel (76,8-99,9 %p), se detectaron otros elementos como el oxígeno (2,0-16,9 %), aluminio (0,41-7,94 %) y silicio (0,27-2,21 %).

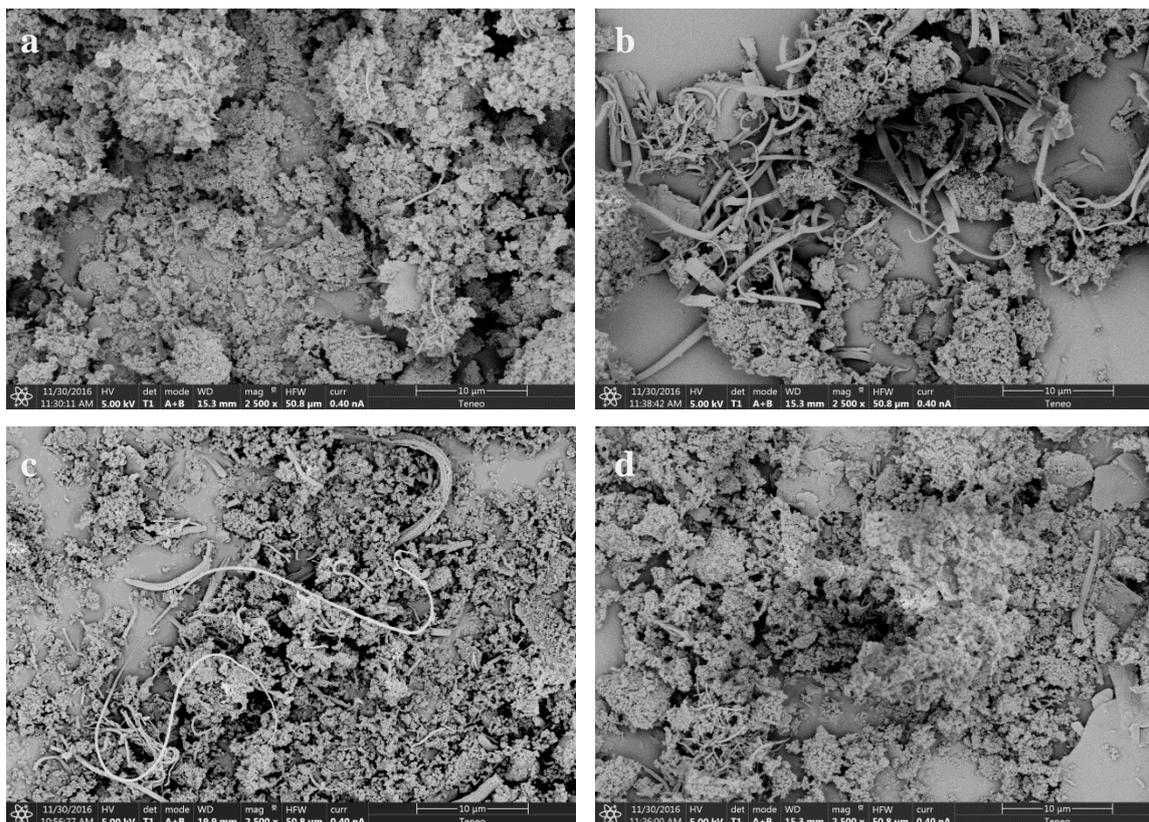


Figura 4.35. Microestructura de la muestra de catalizador de níquel (10 g) con residuo de carbono sólido en las muestras de (a) 15,0 %p ácido acético, (b) 15,0/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona, (c) 15,0/2,5/2,5 %p ácido acético/hidroxiacetona/1-butanol, (d) mezcla cuaternaria con 20 g. Ensayos realizados a 240 bar, 1,0 L/h y 600 °C. Micrografías obtenidas con el microscopio SEM y magnificación de 2500

### 4.3 Comparación entre ensayos catalíticos y no catalíticos

En la **Tabla 4.25**, se muestran los resultados del proceso sin y con catalizador (utilizando 10 y 20 g), a 1,0 L/h, 240 bar y 800 °C. Para una misma concentración total e individual de los compuestos alimentados al proceso, el rendimiento molar de hidrógeno al usarse 20 g de catalizador es mayor que para 10 g y, a su vez, mucho mayor que en ausencia del catalizador. Así, el tiempo de residencia (y la longitud del reactor) necesario en el proceso disminuye a medida que se aumenta la carga de catalizador, gracias a la alta actividad catalítica que presenta.

**Tabla 4.25. Resultados en ensayos experimentales sin y con catalizador de níquel, con cargas de 10 y 20 g. Condiciones de operación: 1,0 L/h, 240 bar y 800 °C**

AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Composición de los gases producto (%v) (base seca)				Rendimiento experimental H <sub>2</sub> (mol/mol)	Carga de catalizador (g)	WHSV (h <sup>-1</sup> )
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO			
5,0				20,6	45,4	34,0	0,0	0,50	-	-
				63,2	32,3	4,4	0,0	3,29	10	5,0
				65,3	32,7	0,0	2,0	3,68	20	2,5
15,0				16,3	45,1	35,6	2,9	0,37	-	-
				51,0	34,4	12,0	2,6	1,86	10	15,0
				56,7	34,5	8,8	0,0	2,48	20	7,5
	5,0			52,8	33,7	13,5	0,0	3,24	-	-
				59,3	30,5	10,2	0,0	4,20	10	5,0
				66,2	29,0	4,9	0,0	5,60	20	2,5
		5,0		51,1	25,0	23,9	0,0	3,72	-	-
				58,6	23,4	18,0	0,0	5,48	10	5,0
				67,3	22,8	10,0	0,0	8,07	20	2,5
			5,0	52,2	36,4	11,4	0,0	6,07	-	-
				68,0	32,0	0,0	0,0	10,86	10	5,0
				67,0	33,0	0,0	0,0	11,02	20	2,5
5,0	2,5			37,3	39,1	23,6	0,0	1,23	-	-
				52,8	34,5	12,7	0,0	2,27	10	7,5
				58,4	33,0	8,5	0,0	2,83	20	3,75
5,0		2,5		19,6	36,0	44,4	0,0	0,64	-	-
				67,8	26,7	2,0	3,5	5,08	10	7,5
				67,6	29,4	0,0	3,0	5,10	20	3,75
	5,0	5,0		33,2	30,5	36,3	0,0	1,34	-	-
				48,9	27,3	23,8	0,0	2,88	10	10,0
				55,4	26,5	18,1	0,0	4,08	20	5,0
15,0	2,5	2,5		14,2	43,1	42,8	0,0	0,35	-	-
				45,4	34,6	20,0	0,0	1,75	10	20,0
				45,5	34,5	20,0	0,0	1,89	20	10,0
	2,5		2,5	55,1	33,1	11,8	0,0	3,31	-	-
				69,1	28,9	0,0	2,0	7,52	10	5,0
				68,3	29,7	0,0	2,0	7,81	20	2,5
		2,5	2,5	55,8	28,5	15,7	0,0	4,28	-	-
				74,7	25,3	0,0	0,0	10,40	10	5,0
				73,7	26,3	0,0	0,0	10,58	20	2,5
15,0	2,5		2,5	17,4	46,0	36,6	0,0	0,41	-	-
				34,5	40,8	24,7	0,0	1,14	10	20,0
				52,1	32,0	9,6	6,3	2,41	20	10,0
15,0		2,5	2,5	15,0	42,1	39,7	3,2	0,36	-	-
				40,8	36,9	22,3	0,0	1,53	10	20,0
				46,0	34,9	19,1	0,0	1,99	20	10,0
	2,5	2,5	2,5	51,0	30,6	18,5	0,0	3,32	-	-
				65,0	27,3	7,8	0,0	6,15	10	7,5
				67,9	26,7	5,4	0,0	7,43	20	3,75
15,0	2,5	2,5	2,5	19,1	42,6	38,3	0,0	0,51	-	-
				37,9	37,1	25,0	0,0	1,37	10	22,5
				50,6	34,2	13,2	2,0	2,30	20	11,25

Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa

También, los rendimientos de producción de gases son más cercanos a los resultados de simulaciones (equilibrio) al usarse una mayor cantidad de catalizador (20 g) y, por tanto, menor velocidad espacial *WHSV*. Por otra parte, al compararse ensayos de diferentes cargas de catalizador (20 y 10 g), existen mayores diferencias en la producción molar específica de gases para altas concentraciones de fase orgánica total alimentada. Esto ocurre, en especial, para los ensayos en los que se alimentan ácido acético y glucosa en la misma mezcla. En cambio, para ensayos de baja concentración de fase orgánica total (en especial, 5,0 %p para los compuestos puros ácido acético y glucosa, además de 2,5/2,5 %p 1-butanol/glucosa), puede usarse tanto 20 como 10 g de catalizador sin apenas diferencia en los rendimientos de gases producidos.

En la **Tabla 4.26**, se comparan algunos casos de resultados experimentales sin catalizador (800 °C de temperatura de reformado) y con cargas de 20 g (600 °C) y 10 g (500-600 °C) de catalizador. Se observa que las composiciones y rendimientos molares de hidrógeno en pruebas sin catalizador son similares a los obtenidos con su uso, en las condiciones de operación citadas. Esta comparación demuestra que es posible reducir la temperatura del proceso SCWR, usando catalizador de níquel, en 200-300 °C respecto a 800 °C, que es la máxima temperatura que debe usarse si no se usara catalizador para maximizar las producciones molares específicas de gases. Así, pueden alcanzarse unas condiciones de operación óptimas entre la temperatura y la velocidad espacial, teniendo en cuenta diferentes factores del proceso como el consumo energético y costes asociados al catalizador (compra, mantenimiento, etc.). Sin embargo, independientemente de la velocidad espacial usada, a menores temperaturas de reformado, las producciones molares específicas de hidrógeno disminuyen y las de metano aumentan. Por tanto, si se desea obtener altas producciones molares específicas

de hidrógeno, es necesario incrementar la temperatura y disminuir la velocidad espacial. Cabe destacar que a 800 °C, se produce la rotura del enlace C-C incluso para ensayos sin catalizador [56, 57], como se comprobó en los análisis de muchas muestras líquidas en los bajos valores de TOC obtenidos. También, la rotura del enlace O-H tiene lugar en este medio, generándose altas cantidades de CO<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub>, pero el proceso de rotura del enlace C-H en el reformado de metano es lento si no se usa un catalizador que promueva esta reacción, siendo probablemente el paso cinético limitante.

**Tabla 4.26. Resultados en ensayos experimentales sin catalizador (800 °C) y con catalizador (cargas de 10-20 g y temperaturas de 500-600 °C, según mezcla considerada)**

AC (%p)	HY (%p)	BU (%p)	GL (%p)	Composición de los gases producto (%v) (base seca)				Rendimiento experimental H <sub>2</sub> (mol/mol)	Temperatura (°C)	Carga de catalizador (g)
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO			
15,0				16,3	45,1	35,6	2,9	0,37	800	-
				16,6	46,3	37,0	0,0	0,31	500	10
		5,0		51,1	25,0	23,9	0,0	3,72	800	-
				47,5	24,4	28,1	0,0	3,48	600	20
5,0	2,5			37,3	39,1	23,6	0,0	1,23	800	-
				37,5	38,3	24,2	0,0	1,17	600	20
5,0		2,5		19,6	36,0	44,4	0,0	0,64	800	-
				27,6	39,3	33,0	0,0	0,60	500	10
	5,0	5,0		33,2	30,5	36,3	0,0	1,34	800	-
				29,1	29,7	41,2	0,0	1,39	600	20
15,0	2,5	2,5		14,2	43,1	42,8	0,0	0,35	800	-
				20,8	43,0	36,3	0,0	0,31	500	10
	2,5		2,5	55,1	33,1	11,8	0,0	3,31	800	-
				58,1	33,1	8,8	0,0	3,49	600	10
15,0	2,5		2,5	17,4	46,0	36,6	0,0	0,41	800	-
				17,3	45,4	37,3	0,0	0,43	600	10
15,0		2,5	2,5	15,0	42,1	39,7	3,2	0,36	800	-
				20,7	42,0	37,3	0,0	0,56	600	10
15,0	2,5	2,5	2,5	19,1	42,6	38,3	0,0	0,51	800	-
				20,8	42,0	37,1	0,0	0,51	600	10

*Nota: AC: ácido acético; HY: hidroxiacetona; BU: 1-butanol; GL: glucosa*

## 4.4 Conclusiones

Este capítulo recoge el conjunto de ensayos y resultados experimentales sobre el reformado de compuestos modelo por separado y mezclados con agua supercrítica, con y sin catalizador, cumpliéndose el primero de los dos objetivos principales de la Tesis Doctoral. Además, el análisis y discusión de los resultados ha permitido hacer contribuciones específicas en este campo de conocimiento.

Así, se ha comprobado que el reformado sin catalizador es posible, aunque se requiere una alta temperatura de reformado, sobre 800 °C, alcanzándose eficiencias de carbono a gas superiores al 90% aunque con producciones molares específicas de gases lejanas a las de equilibrio. También, se ha propuesto una serie de reacciones intermedias que originan compuestos intermedios, los cuales pueden interactuar entre sí en el caso de que haya más de un compuesto modelo alimentado al proceso. Igualmente, los compuestos finales gaseosos sufren reacciones de *water-gas shift* y reformado de metano. El insuficiente tiempo de residencia para reformar el metano, minorado en el caso de mezclas por la formación de compuestos intermedios que continúan reaccionando, conduce a los bajos rendimientos a gas, por lo que es necesario el uso de un reactor con mayor tamaño y/o de un catalizador. En efecto, con un catalizador de níquel en base alúmina y sílice las producciones molares específicas de los gases aumentan, llegando a ser muy próximas al equilibrio a 800 °C, con los valores ensayados de concentración de fase orgánica y caudal alimentado, y empleando velocidades espaciales de 2,50-11,25  $\text{g}_{\text{org}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Además, es posible disminuir la temperatura de reformado óptima usada en ensayos sin catalizador hasta en 200 °C, lo que conduce a menores consumos de energía y materiales más convencionales y baratos para la fabricación del reactor, aunque la producción de H<sub>2</sub> a 600 °C es inferior a 800 °C.

## **CAPÍTULO 5**

### **APLICACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS: PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**



En este quinto capítulo se estudia una aplicación del gas de síntesis del proceso SCWR que lo transforma en biocombustibles (gasolina, jet fuel (queroseno) y diesel). Esto se consigue mediante una síntesis de Fischer-Tropsch. En primer lugar, se ha simulado y diseñado material y energéticamente integrado, con la restricción de alcanzar la autosuficiencia energética y el objetivo de maximizar la producción de biocombustibles y electricidad. En segundo lugar, se ha realizado un análisis tecno-económico del proceso SCWR-FT, estimándose el coste total de inversión, los costes de producción y el precio de venta de los biocombustibles para la evaluación de la viabilidad de la tecnología estudiada. Este estudio de conversión y valorización de la fase acuosa del bio-oil a biocombustibles ha sido publicado en dos artículos en la revista *Energy Conversion and Management* [118, 119].

## **5.1 Estudios previos**

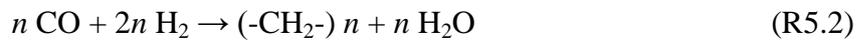
En este apartado, se estudiarán las reacciones químicas y catalizadores propios de la síntesis Fischer-Tropsch, además de los reactores usuales, mencionando aspectos de las principales plantas industriales existentes en el mundo.

### **5.1.1 Reacciones químicas y catalizadores en el reactor Fischer-Tropsch**

El proceso de conversión de gas de síntesis en hidrocarburos alifáticos sobre la superficie de catalizadores metálicos (hierro, cobalto y níquel) fue descubierta por Franz Fischer y Hans Tropsch en 1923, Müllheim (Alemania) [120, 121]. Las condiciones ensayadas fueron una temperatura de 180-250 °C y presión atmosférica, observándose una etapa inicial de adsorción y disociación del reactivo CO en la superficie del catalizador, seguida de un proceso de hidrogenación que permite la producción de monómeros -CH<sub>2</sub>- acorde a la siguiente reacción (R5.1):



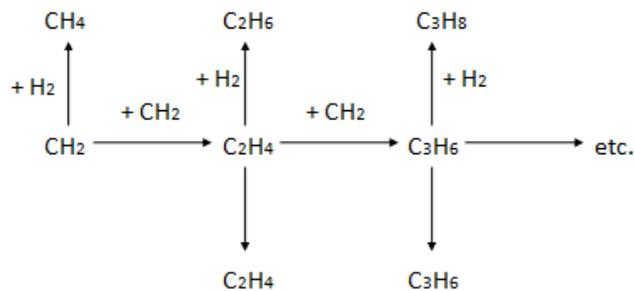
Si un monómero de  $-\text{CH}_2-$ , permanece unido a la superficie catalítica, éste puede polimerizar con otro monómero de  $-\text{CH}_2-$  y/o grupo alquilo previamente formado en dicha superficie, participando en el crecimiento de la cadena y formando una molécula de hidrocarburos cada vez mayor con un número  $n$  de monómeros. De esta forma, mediante la combinación de monómeros  $-\text{CH}_2-$  que pueden polimerizar, tiene lugar la siguiente reacción general del proceso (R5.2):



Después de cada etapa de polimerización, existen diferentes opciones que pueden darse en el agregado producido:

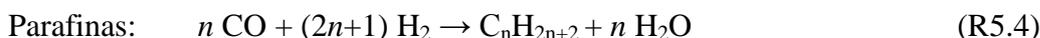
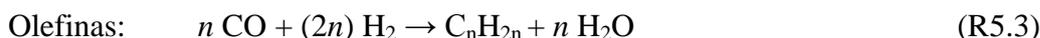
1. Continuación del proceso de crecimiento de la cadena y, por tanto, ésta permanece en la superficie a la espera de que se añadan más monómeros.
2. Se finaliza el proceso de crecimiento de la cadena, que se desprende de la superficie catalítica como una olefina (alqueno).
3. Se finaliza el proceso de crecimiento de la cadena como en la opción anterior pero se produce la hidrogenación (se agrega otra molécula de  $\text{H}_2$  al hidrocarburo), desprendiéndose de la superficie como una parafina.

En la **Figura 5.1**, se muestra gráficamente el mecanismo de formación de hidrocarburos FT.



**Figura 5.1. Mecanismo de formación hidrocarburos FT**

Por tanto, las reacciones químicas que describen los pasos finales son la formación de:



En la Ec. (5.1) se muestra que la producción de olefinas (*O*) con respecto a la de parafinas (*P*) varía exponencialmente con el número de átomos de carbono en la molécula producida (*n*) [122]

$$O/P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT} n\right) = e^{-cn} \quad (5.1)$$

donde *O/P* es el ratio molar olefina-parafina, *R* es la constante de los gases ideales, *T* es la temperatura y  $\Delta E$  es el cambio en la energía de activación para el paso de desorción de olefina por cada grupo  $-\text{CH}_2-$ , causado por las fuerzas de Van der Waals.

Los catalizadores que pueden usarse en el proceso de Fischer-Tropsch son los metales hierro, níquel, rutenio y cobalto, siendo el de hierro y cobalto los más usados. En cuanto a los costes, éstos suelen referirse al catalizador de hierro, al ser el de menor coste en comparación con otros metales activos. En la **Tabla 5.1**, puede observarse que el catalizador de cobalto cuesta 230 veces más que el de hierro, siendo el de rutenio, 31.000 veces [123].

**Tabla 5.1. Precios relativos de metales usados en la síntesis de Fischer-Tropsch [124]**

Metal del catalizador	Hierro	Cobalto	Níquel	Rutenio
Precio (ratio respecto al precio del hierro)	1	230	250	31.000

En un estudio realizado por Dry [123], se describen las ventajas e inconvenientes de los cuatro catalizadores que pueden usarse en el proceso de síntesis de FT. El catalizador de níquel no se recomienda debido a la alta selectividad que presenta hacia el metano. El catalizador de cobalto, a pesar de ser más caro que el de hierro, presenta

una mayor actividad (puede llegar hasta una conversión por paso de 50-70 % [125]), selectividad hacia parafinas e hidrocarburos de mayor peso molecular (diesel y wax [126, 127]) y vida útil que el de hierro [127]. Al presentar una mayor actividad y vida útil, la cantidad usada puede ser menor que en el caso de uso de catalizador de hierro.

El catalizador de rutenio presenta una muy alta selectividad hacia el wax, que está compuesto de hidrocarburos de elevado peso molecular (mayor que 240 g/mol). Por tanto, el uso de este catalizador podría ser viable en plantas con baja capacidad por ser menor la carga de catalizador necesaria (aunque el precio de venta de los biocombustibles sea mayor debido a la economía de escala, como se verá más adelante). Sin embargo, una desventaja importante de este metal es la dificultad de encontrarlo en grandes cantidades.

Una ventaja adicional que presentan los catalizadores de cobalto y de rutenio es que no se oxidan ni se producen depósitos de carbono durante las condiciones normales de operación del proceso de síntesis FT. Esto no ocurre con el catalizador de hierro, que sí se oxida a óxido de hierro [128], y en el que pueden producirse depósitos de carbono que provocarían el bloqueo en los sitios activos del catalizador. De hecho, en los reactores de lecho fluido las partículas de catalizador de hierro están en suspensión en el gas de síntesis, que al reaccionar producen agua, provocando la oxidación de estas partículas. Además, la actividad de la reacción de WGS es alta para el catalizador de hierro, pero poco significativa para los catalizadores de cobalto y rutenio. Por ello, cuando se usa un catalizador de hierro hay que bajar el ratio molar  $H_2/CO$  a la entrada del reactor FT, porque parte del CO se convierte en  $H_2$  y  $CO_2$ . De esta manera, en los catalizadores de cobalto la relación molar se encuentra comprendida en 2,0-2,2, bajando a 1,5-1,7 en los catalizadores de hierro (dependiendo de la temperatura de operación) [129].

Algo común que presentan todos estos catalizadores es la susceptibilidad al envenenamiento por azufre, siendo seguramente más económico el uso del catalizador de hierro en estos casos si éste se envenena con frecuencia. Sin embargo, si el objetivo es producir de manera mayoritaria hidrocarburos de los cortes diesel y wax, a pesar del posible envenenamiento del azufre, es necesario el uso del catalizador de cobalto para cumplir con la selectividad requerida en el proceso. Finalmente, otros catalizadores basados en cromo y molibdeno han sido ensayados [130], pero las actividades en ambos catalizadores fueron significativamente menores que las del catalizador de hierro.

La selectividad de los productos FT suele describirse mediante un modelo de distribución estadística conocido como ley de distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta ley de distribución está dada por la Ec. (5.2), y proporciona la fracción molar de hidrocarburos producidos ( $\alpha_{Cn}$ ) en la síntesis de FT en función del número de átomos de carbono de los hidrocarburos producidos ( $n$ ) partiendo de uno (que corresponde al metano) [31]. Además, mediante la Ec. (5.3) se obtienen las fracciones en peso ( $w_{Cn}$ ) de los hidrocarburos formados.

$$\alpha_{Cn} = \alpha^{n-1} (1 - \alpha) \quad (5.2)$$

$$w_{Cn} = \alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2 n \quad (5.3)$$

La selectividad, por tanto, puede describirse a partir del parámetro de probabilidad de crecimiento de la cadena ( $\alpha$ ), variando entre un valor de cero (no existe crecimiento de la cadena) y uno (crecimiento infinito). La ecuación de Song (2004, [131]) se usa con frecuencia para obtener dicho parámetro de probabilidad para catalizador de cobalto y reactor tipo slurry. En esta ecuación, se obtiene  $\alpha$  en función de la temperatura de operación del reactor (en Kelvin) y de las fracciones molares de los

gases CO y H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación ( $y_{CO}$  e  $y_{H_2}$ , respectivamente) [131], como puede verse en la Ec. (5.4):

$$\alpha = \left( A \frac{y_{CO}}{y_{H_2} + y_{CO}} + B \right) (1 - 0,0039(T - 523)) \quad (5.4)$$

El valor constante de  $-0,0039$  se obtiene con el ajuste de la ecuación con datos experimentales obtenidos por Van der Vaan y Beenackers (1999) [132], mientras que  $A$  y  $B$  son coeficientes con valores de  $0,2332 \pm 0,0740$  y  $0,6330 \pm 0,0420$ , respectivamente. De la expresión anterior, se observa que con una reducción de la temperatura en el reactor FT se aumenta la producción de hidrocarburos más pesados. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no se debe bajar en exceso la temperatura de operación (límite inferior de 180 °C) para evitar que la conversión del gas de síntesis disminuya de manera notable, ya que las reacciones necesitan de una cierta cantidad de energía de activación para que éstas se inicien y se mantengan en el reactor. Por otra parte, el rango de valores de  $\alpha$  depende del tipo de catalizador. En catalizadores de hierro, los valores se encuentran comprendidos entre 0,50 y 0,70, mientras que el rango es de 0,85-0,95 para catalizadores de cobalto y de rutenio [133, 134]. De hecho, las plantas más recientes que usan un catalizador de cobalto presentan valores mínimos de  $\alpha$  igual a 0,90 [135].

En cuanto a la cinética, la complejidad del mecanismo de reacción FT y la gran cantidad de especies involucradas son los principales problemas a la hora de modelar y diseñar el reactor. Sin embargo, y a pesar de esto, existen numerosos modelos con diferentes estructuras que predicen las velocidades de reacción del proceso de síntesis FT. La mayoría solo tienen en cuenta la velocidad de consumo del CO en el reactor ( $-R_{CO}$ , expresado en mol de CO·kg<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>), aunque algunos describen también la formación de hidrocarburos como son los casos de Ermolaev et al. (2015) [136] y el de

Yang et al. (2016) [137], ambos para catalizadores de cobalto en reactores de lecho fijo. En cuanto a los modelos que solo tienen en cuenta el consumo de CO, Wojciechowski et al. (1988) [138] desarrolló uno, a 190 °C y  $P_{H_2}$  que variaba de 0,07 a 0,68 MPa y  $P_{CO}$  entre 0,003 y 0,93 MPa, Ec. (5.5)

$$-R_{CO} = \frac{k P_{H_2}^a P_{CO}^b}{(1 + \sum K_i P_{CO}^{c_i} P_{H_2}^{d_i})^2} \quad (5.5)$$

donde  $k$  es la constante cinética,  $a$  y  $b$  son los órdenes de reacción,  $K_i$  es la constante de adsorción para el compuesto adsorbido  $i$ , mientras que  $c_i$  y  $d_i$  son términos relativos a los reactivos adsorbidos. También, existen modelos como los de Yang et al. (1979) [139], Wang (1987) [140] o Zennaro et al. (2000) [141], que consisten en expresiones simples del tipo Ec. (5.6):

$$-R_{CO} = k P_{H_2}^a P_{CO}^b \quad (5.6)$$

Sin embargo, Zennaro et al. (2000) [141] y otros autores dejaron constancia de que el mejor ajuste se consigue para un modelo con ecuación del tipo Langmuir-Hinshelwood, parecido al propuesto por Yates y Satterfield (1991), que estudiaron la cinética del catalizador de cobalto (Co/MgO) en un reactor de tipo slurry [142]:

$$-R_{CO} = \frac{k P_{H_2} P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2} \quad (5.7)$$

calculándose los parámetros  $k$  y  $K_1$  como sigue:

$$k = 8,8533 \times 10^{-3} \exp \left[ 4494,41 \left( \frac{1}{493,15} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ (mol s}^{-1} \text{ kg}_{cat}^{-1} \text{ bar}^{-2}) \quad (5.8)$$

$$K_1 = 2,226 \times \exp \left[ -8236 \left( \frac{1}{493,15} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ (bar}^{-1}) \quad (5.9)$$

donde  $T$  es la temperatura en Kelvin; los ensayos se realizaron en el rango de temperaturas 220-240 °C.

También, existen modelos en los que se incluye la presión parcial del agua, como es el caso del modelo de Bathelia et al. (2011) [143] y Ma et al. (2014) [144], a pesar de que Dalai y Davis (2008) [145] revisaron los efectos del comportamiento del agua de los catalizadores de cobalto (sin y con soporte), concluyendo que los efectos positivos o negativos del agua en la síntesis de FT son complejos de determinar y dependen de la carga del metal, soporte y naturaleza del mismo.

De esta manera, y teniendo en cuenta que para catalizadores de cobalto no se da la reacción de WGS, en este estudio no se ha considerado el efecto del agua y se ha usado el modelo cinético de Yates y Satterfield [142], y la ecuación de Song para la determinación del parámetro de probabilidad de crecimiento de la cadena [131]. Ambas ecuaciones sirven para un catalizador de cobalto y un reactor de tipo slurry (modalidad de baja temperatura en el reactor FT), siendo la elegida para este proceso de producción de biocombustibles en esta Tesis Doctoral.

### **5.1.2 Reactores de síntesis Fischer-Tropsch**

Los reactores de síntesis de FT pueden clasificarse por su temperatura de operación y tipo de catalizador usado. Los reactores de baja temperatura de operación (denominados LTFT, *low temperature FT*) operan entre 200 y 250 °C [146]. En este caso, el catalizador puede ser de hierro o cobalto, referido a Fe-LTFT (generan hidrocarburos pesados con apreciable contenido en olefinas) y Co-LTFT (también generan hidrocarburos pesados pero con bajo contenido en olefinas) [147]. En ambos casos, los hidrocarburos de cortes más pesados (diesel y wax) son los deseados. En cambio, los reactores que operan a alta temperatura (HTFT, *high temperature FT*, 320 a 350 °C), usan catalizador de hierro y producen hidrocarburos más ligeros (de menor peso molecular) con gran contenido en olefinas, siendo el corte de gasolina el producto deseado [146, 147]. También, se pueden obtener con esta modalidad otros productos

químicos de valor, como son alcoholes, aromáticos y cetonas, ya que la producción de este tipo de compuestos orgánicos aumenta con la temperatura de operación [147]. Por otra parte, el catalizador de cobalto no se usa para la modalidad HTFT porque la selectividad hacia el CH<sub>4</sub> aumentaría y se produciría más cantidad en comparación con el uso del catalizador de hierro para alta temperatura de síntesis FT.

De esta manera, la elección del tipo de reactor dependerá de manera directa de la distribución de productos que se desee alcanzar, además de las características de dicho equipo que permitirán una mayor o menor eficiencia energética global y de producción de biocombustibles [148]. No obstante, cabe destacar que sea cual sea la tecnología de reactor FT elegida, es necesaria una eliminación rápida del calor en el sistema para evitar que las partículas de catalizador puedan sobrecalentarse y perder efectividad. Las tecnologías de reactores de FT pueden ser de tres tipos [148]: lecho fluidizado (el catalizador se mantiene en suspensión por el gas de síntesis), lecho fijo (el catalizador se aloja dentro de los tubos) y tipo slurry (reactor de tres fases con gas de síntesis, productos líquidos y catalizador sólido). En la **Tabla 5.2**, se muestra un resumen de los compuestos que pueden obtenerse a partir de cada tipo de operación (alta o baja temperatura) y de la destilación del petróleo en combustibles convencionales [148].

**Tabla 5.2. Compuestos obtenidos a partir del proceso FT (modalidades HTFT y LTFT) y de la destilación del petróleo [148]**

Propiedad	HTFT (Alta T <sup>a</sup> -FT)	LTFT (Baja T <sup>a</sup> -FT)	Dest. Petróleo
Alcanos	> 10 %	Producto principal	Producto principal
Cicloalcanos	< 1 %	< 1 %	Producto principal
Alquenos	Producto principal	> 10 %	Ninguno
Aromáticos	5-10 %	< 1 %	Producto principal
Oxigenados	5-15 %	< 1 %	< 1 % de oxígeno
Especies con azufre	Ninguno	Ninguno	0,1-5 % de azufre
Especies con nitrógeno	Ninguno	Ninguno	< 1 % nitrógeno
Agua	Principal subproducto	Principal subproducto	0-2 %

En la operación de un reactor de lecho fluidizado (pueden ser circulante, CFB, o burbujeante, BFB) [31, 148-150], el catalizador puede extraerse sin problemas para su

regeneración, sin interrumpir la operación. Sin embargo, al operar en fase gaseosa, se restringe mucho la selectividad hacia productos líquidos FT en gran parte debido a la producción de hidrocarburos gaseosos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que puede llegar a ser superior al 50 % a 350 °C (HTFT, con  $\alpha = 0,70$ ). Con esta tecnología, se obtienen productos valiosos como gasolina, olefinas y otros productos químicos (alcoholes, cetonas, etc.). Como principal desventaja de este reactor, la vida útil del catalizador es de solo 40-45 días por desactivación del mismo al depositarse residuos carbonosos generados [31, 148].

En los reactores de lecho fijo multitubulares [31, 148-150], el gas de síntesis atraviesa los lechos catalíticos alojados en los tubos, mientras que el agua de refrigeración circula a través de la estructura del equipo, eliminándose así el calor proveniente de las reacciones exotérmicas. Los productos FT de mayor peso molecular (parafinas que constituyen, fundamentalmente, los cortes FT-diesel y FT-jet fuel) se encuentran en fase líquida en las condiciones de operación del reactor y descienden por las paredes de los tubos [148]. Esta tecnología presenta la ventaja de que no necesita un sistema de separación entre el catalizador (sólido) y fase líquida (compuesta por hidrocarburos y agua). Sin embargo, tiene la limitación de que la operación en el reactor debe interrumpirse para cambiar la carga de catalizador, por las impurezas que pueda tener el gas de síntesis y el consiguiente posible envenenamiento del catalizador [149, 150]. También, esta desactivación puede ocurrir por la presencia de compuestos orgánicos de alto peso molecular (waxes y coke) en los poros del catalizador, siendo necesaria una limpieza del lecho cada cierto tiempo para la eliminación de estos depósitos [149].

La tecnología del reactor de tipo slurry (SBCR, *slurry bubble column reactor*) LTFT con catalizador de cobalto para destilados medios (queroseno, diesel), gasolina y waxes se desarrolló en los años 20 del pasado siglo. Es la tecnología de reactor FT más

prometedora en términos de actividad, selectividad hacia productos líquidos y flexibilidad operativa del catalizador [31, 148-150]. Las reacciones tienen lugar en un medio en el que confluyen tres fases, estando el gas de síntesis mezclado con los hidrocarburos líquidos producidos y en contacto con el catalizador sólido (el catalizador suspendido en el líquido FT). El gas de síntesis se alimenta por el fondo del reactor y pasa a través de un distribuidor, de tal manera que las burbujas de gas ascienden a través de la mezcla de fases y el calor de reacción se elimina a través del agua de refrigeración que circula por el interior de los tubos [149]. Los productos obtenidos son los mismos que en el caso del reactor de lecho fijo (principalmente, FT-diesel ultra-limpio) y, en comparación con este tipo de reactor, el SBCR presenta las siguientes ventajas [31, 147, 149, 151]:

- Mayor capacidad por cada reactor (reactores de hasta 10 m de diámetro) que para reactores de lecho fijo multitubular.
- Fácil operación isoterma en el reactor, ya que la transferencia de calor se incrementa por el movimiento constante de la mezcla líquida-sólida (lechada, en inglés *slurry*).
- Posibilidad de tratamiento y extracción en continuo del catalizador por problemas de desactivación y/o envenenamiento del mismo, permitiendo que en ningún momento se requiera parar la operación en el reactor.
- Menor coste capital (hasta un 60 % menos) con respecto al reactor multitubular que necesita un gran número de tubos (hasta 100.000) para una correcta transferencia de calor en el equipo [152].
- Baja caída de presión (menor a 1 bar) al usarse partículas de catalizador con tamaño de 2-3 mm, traduciéndose en un menor coste de operación [148, 153].

Parte del producto gaseoso y los reactivos no convertidos son recirculados de nuevo al reactor. La mezcla de fases líquida-sólida es extraída lateralmente del reactor, siendo necesaria una efectiva separación de la corriente líquida (hidrocarburos y agua) y la masa sólida de catalizador, con el objetivo de minimizar las pérdidas de hidrocarburos y catalizador en ambas corrientes [31].

En la **Tabla 5.3** se muestran varias tecnologías de reactores FT usadas en diferentes plantas de producción hidrocarburos FT. Las tecnologías SMDS (*Shell Middle Distillate Synthesis*) y SSPD (*Sasol Slurry Phase Distillate*, que sustituyó al reactor de lecho fijo multitubular ARGE de la planta Sasol 1) son las que más se han comercializado, instalándose en plantas de empresas diferentes a las que desarrollaron esas tecnologías (Shell y Sasol, respectivamente) [154].

**Tabla 5.3. Diferentes tecnologías de reactores FT con sus condiciones de operación, características, principales productos y plantas donde se encuentran [150, 155, 156]**

Reactor	Condiciones de operación	Características	Productos	Planta (producción en bbl/día)
<b>SASOL Advanced Synthol (SAS) HT-FT</b>	Temperatura: 330–350 °C Presión: máximo 40 bar Catalizador: hierro	Lecho fluidizado burbujeante (BFB)	Componentes ligeros (hasta C <sub>20</sub> ) Gasolina y otros químicos	Sasol 2 y 3, Secunda, Sudáfrica: 160.000
<b>Synthol HT-FT (Sasol)</b>	Temperatura: 340 °C Presión: 20 bar Catalizador: hierro	Lecho fluido circulante (CFB) Recirculación del catalizador (ciclones)	Principalmente gasolina y olefinas	Mossel Bay, Sudáfrica: 45.000
<b>Sasol Slurry Phase Distillate (SSPD) LT-FT</b>	Temperatura: 220-240 °C Presión: 20-30 bar Catalizador: cobalto	Reactor slurry 2500 bbl/día por reactor Diámetro: 5 m	Principalmente wax y parafinas para producir diesel	ORYX GTL, Qatar: 34.000 Sasol 1, Sasolburg, Sudáfrica: 5.600
<b>Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) LT-FT</b>	Temperatura: 220-240 °C Presión: 20-30 bar Catalizador: cobalto	Reactor de lecho fijo multitubular.	Parafinas de larga cadena (alto número de carbono)	Pearl, Qatar: 140.000 Bintulu, Malasia: 12.500
<b>Gasel (Axens)</b>	Baja temperatura Catalizador: cobalto	Reactor slurry	Diesel	Sannazzaro, Italia (planta piloto): 20
<b>BP</b>	Baja temperatura Catalizador: cobalto	Reactor multitubular lecho fijo	Diesel	Nikiski, Alaska (planta piloto): 250

Nota: 1 barril (bbl USA) equivale a 158,987 L.

En la actualidad, se están investigando nuevas modalidades de reactores a escala piloto para mejorar las desventajas que presentan tanto los reactores multitubulares de lecho fijo como los de tipo slurry. Estos son los reactores de membrana (MR) y monolíticos (MLR) que, a pesar de requerir bajos tiempos de residencia en el reactor que reducen la carga de catalizador, conllevan dificultades relacionadas con los microcanales del reactor aun no resueltas, como el atasco en los mismos, la dificultad para reemplazar el catalizador, etc. [147].

### **5.1.3 Plantas de conversión a combustibles líquidos a partir de Fischer-Tropsch**

Se pueden obtener combustibles líquidos sintéticos a partir del proceso de síntesis Fischer-Tropsch (FT) de un gas de síntesis, que puede obtenerse a partir de la gasificación de gas natural, carbón o biomasa (procesos XTL). La alimentación elegida para su gasificación, en muchas ocasiones, depende del enclave donde se implemente la instalación [157]. Por ejemplo, en zonas de gran abastecimiento de gas natural, como es el caso Qatar y Malasia, se encuentran las plantas de Shell Bintulu y Pearl GTL que usan la tecnología GTL y que producen más de 100.000 bbl/día de destilados entre las dos [157, 158]. En China, en cambio, las plantas son principalmente de tecnología CTL al disponer de mucho carbón, como es el caso de la planta Sinopec/Syntroleum [157, 159]. En Sudáfrica, existen plantas tanto con tecnología CTL como GTL, mientras que en el Norte de Europa existen plantas BTL (por ejemplo, Choren en Alemania) [160]. En la **Tabla 5.4**, se presentan diferentes plantas XTL (carbón, gas natural y biomasa) con proceso de síntesis FT existentes en el mundo.

La compañía Sasol construyó un reactor de tipo slurry a escala comercial (*Sasol Slurry Phase Distillate* (SSPD), **Tabla 5.3**) con un diámetro de 5 m, una altura de 22 m

y una capacidad de 2.500 bbl/día, aproximadamente, que se usa en la actualidad en las plantas de Sasol 1 (sustituyó al reactor ARGE), Oryx GTL y Escravos GTL [31, 148].

**Tabla 5.4. Diferentes plantas XTL (carbón, gas natural y biomasa) en el mundo con reactores FT [148, 157-162]. Producción en barriles por día (1 bbl USA/día equivale a 158,987 L/día). Nota: Datos encontrados en literatura abierta y pública**

Nombre de la planta (empresa)	Lugar	Fecha	Tecnología FT	Alimentación para la planta (Tecnol. XTL)	Producto primario y producción
Sasol 1 (Sasol)	Sasolburg, Sudáfrica	1955-actualidad	Fe-HTFT CFB (hasta 1990), Co-LTFT SBC (1993-actualidad) en paralelo con reactor lecho fijo Fe-LTFT (hasta 1993)	Carbón hasta 2005 (CTL); Gas natural de 2005-actualidad (GTL)	Gasolina (diseño inicial), waxes y químicos en la actualidad 5.600 bbl/día
Sasol 2 y 3 (Sasol)	Secunda, Sudáfrica	Sasol 2: 1980-actualidad; Sasol 3: 1983-actualidad	Fe-HTFT CFB (hasta 1995); Fe-HTFT BFB (1995-actualidad)	Carbón (CTL)	Gasolina y otros químicos 160.000 bbl/día
Mossgas (PetroSA)	Mossel Bay, Sudáfrica	1993 -actualidad	Fe-HTFT CFB	Gas natural (GTL)	Gasolina y Diesel 45.000 bbl/día
Shell Bintulu (Shell)	Bintulu, Malasia	1993 -actualidad	Co-Lecho fijo LTFT	Gas natural (GTL)	Destilado 12.500 bbl/día
Pearl GTL (Shell)	Ras Laffan, Qatar	2011-actualidad	Co-Lecho fijo LTFT	Gas natural (GTL)	Destilado 140.000 bbl/día
Oryx GTL (Qatar Petroleum/Sasol)	Ras Laffan, Qatar	2007-actualidad	Co-LTFT SBC	Gas natural (GTL)	Destilado 34.000 bbl/día (diseño); 24.000 bbl/día (2008-actualidad)
Escravos GTL (Chevron)	Escravos, Nigeria	2013-actualidad	Co-LTFT SBC	Gas natural (GTL)	Destilado 34.000 bbl/día
Sinopec/Syntroleum (planta demostración) (Sinopec/Syntroleum)	Zhenhai, China	2011-actualidad	Desconocido (confidencial)	Carbón (CTL), coke, asfalto	Químicos 80 bbl/día
Syntroleum Catoosa (planta demostración) (Syntroleum)	Catoosa, EEUU	2003-2006	SBC	Gas natural (GTL)	Diesel 70 bbl/día
Rentech PDU (Rentech)	Commerce City, EEUU	2008-actualidad	Fe-LTFT SBC	Gas natural (GTL) y coke de petróleo	Jet fuel y diesel 1000 bbl/día
Choren BTL (Choren)	Friburgo, Alemania	2007-actualidad	Co-LTFT SBC	Biomasa (BTL) humedad < 40 %	300 bbl/día diesel (43,2 t/día)

La planta Oryx GTL, que pertenece a las compañías de Qatar Petroleum (51%) y Sasol (49%), produce destilados de hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> correspondientes a los cortes queroseno y diesel, y presenta una eficiencia energética global de 52 %. El reactor utilizado en el proceso de síntesis FT es el SSPD (*Sasol Slurry Phase Distillate*, también

usado en las plantas de Sasol 1 y Escravos GTL [31, 148]) y cabe destacar el uso de algunos equipos que en el proceso estudiado en esta Tesis Doctoral se han tenido en cuenta, como se verá en los próximos apartados de este capítulo [161, 162]:

1. Reactor de WGS. Parte del hidrógeno alimentado al reactor LTFT se genera en esta unidad.
2. Sistemas de adsorción PSA, donde se produce la separación del hidrógeno del resto de gases.
3. Reactor hydrocracker, donde la corriente de wax reacciona para maximizar los destilados medios FT-jet fuel y FT-diesel.

La planta GTL en Bintulu (Malasia) usa reactores de tipo multitubular (SMDS, *Shell Middle Distillate Synthesis* [31, 151, 163]) para la producción de parafinas con alto peso molecular. El catalizador es de tipo cobalto y la relación molar  $H_2/CO$  es de 1,8 a la entrada del reactor FT. El wax se separa y se procesa, con una corriente de hidrógeno, en un reactor de hydrocracking con catalizador de metal noble, dando lugar a una producción de 12.500 bbl/día y una eficiencia energética global (conversión de gas natural a líquido) del 54 %.

La planta Choren BTL [160] produce diesel a partir del proceso de síntesis FT y, previamente, generación de gas de síntesis a partir de gasificación de biomasa. Esta planta presenta una producción de 1,8 t/h (13.000 t/año) de combustible diesel, y una eficiencia global de aproximadamente 45 % [164]. Además, la alimentación de biomasa es de 10,5 t/h (65.000 t/año, se suministra la cantidad necesaria cada cinco días), estando constituida por astillas y residuos de madera y paja. Una vez producido el gas de síntesis, éste se dirige a la unidad de síntesis FT, que tiene lugar a 200 °C y 20 bar y usa un catalizador de cobalto.

## 5.2 Objeto del proceso propuesto

Como alternativa a las diferentes modalidades de producción de combustibles sintéticos, así como de otras rutas de producción de biocombustibles, en esta Tesis Doctoral se propone un proceso de conversión de la fracción acuosa del bio-oil a biocombustibles líquidos (LTL). La idea de este proceso, denominado SCWR-LTFT (por elegirse la modalidad de baja temperatura en el reactor FT), se muestra a partir del diagrama de bloques de la **Figura 5.2**.

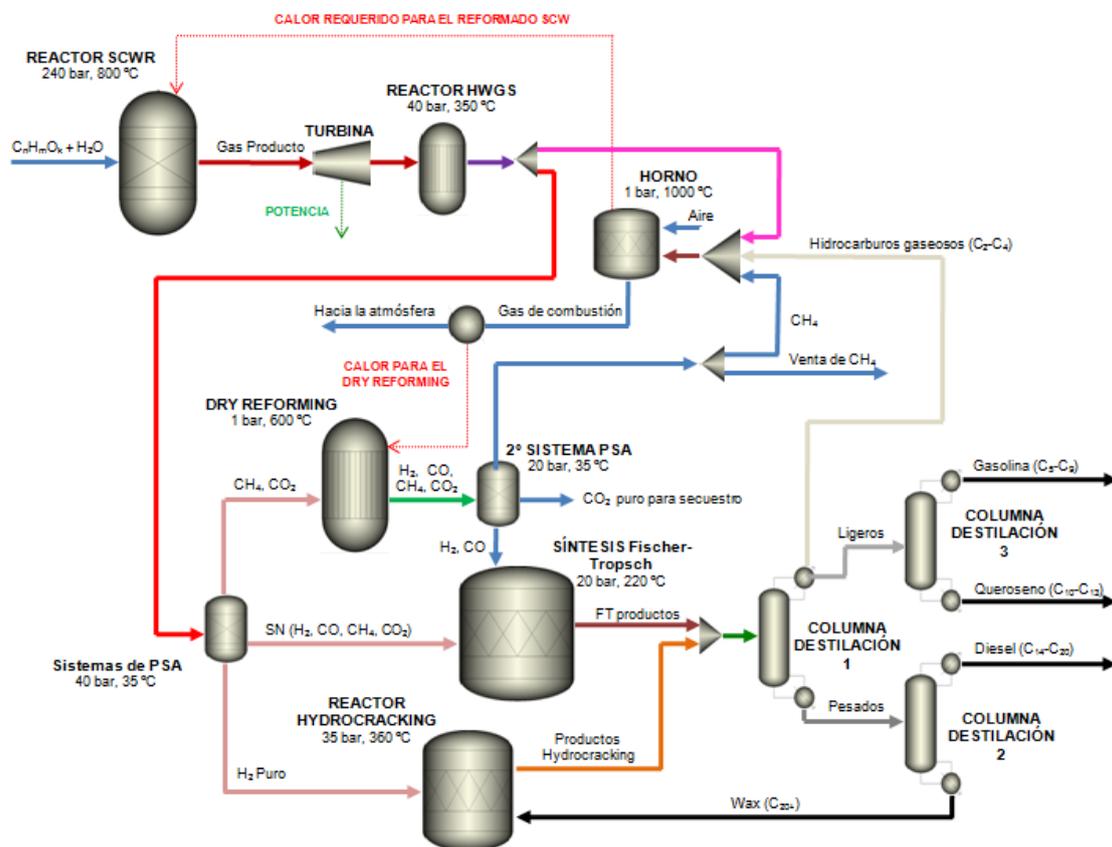


Figura 5.2. Diagrama de bloques del proceso estudiado (SCWR-LTFT)

La fracción acuosa del bio-oil se reforma en condiciones supercríticas para la generación del gas de síntesis, que se expande en la turbina para generar energía eléctrica. El aumento de los caudales molares de  $H_2$  y  $CO$ , manteniéndose la relación molar  $H_2/CO$  adecuada en la corriente de entrada al reactor LTFT, se realiza mediante reactores de WGS y Dry reforming, además de los dos sistemas de PSA. El sistema del

reactor LTFT cuenta con un lazo de recirculación para aumentar la conversión global del CO en biocombustibles, y una purga para evitar la acumulación de inertes en el sistema. Finalmente, los hidrocarburos FT son separados en diferentes cortes a partir del tren de destilación, aumentándose la producción de FT-diesel y FT-queroseno gracias a la alta reactividad que presentan las parafinas de alto peso molecular (corriente wax) al alimentarse al reactor de hydrocracking [165]. La disposición del reactor LTFT, seguido del tren de destilación y reactor hydrocracking, puede encontrarse en plantas industriales [126]. En cuanto a la energía térmica necesaria para que pueda tener lugar la operación en la planta propuesta, proviene de la combustión de diferentes corrientes que contienen hidrocarburos ligeros, metano y parte del gas de síntesis (si es necesario). De esta forma, la planta se ha diseñado para ser energéticamente autosuficiente y no es necesario el aporte de un combustible adicional como fuente de energía térmica en condiciones estacionarias. Tampoco se consumirá energía eléctrica de red.

Este proceso, que permite una valorización eficiente del residuo de fracción acuosa del bio-oil, ha sido diseñado y simulado para obtener las condiciones que maximizan la eficiencia de carbono (cantidad usada en la producción de biocombustibles dividido por el total alimentado al sistema) y la eficiencia energética global del proceso. Maximizándose dichas eficiencias, el primer objetivo es la obtención de las mayores cantidades posibles de biocombustibles líquidos, seguido de la generación de potencia eléctrica neta y, en tercer y cuarto lugar, el aprovechamiento del agua de cogeneración y de la corriente pura de CO<sub>2</sub>. Este proceso presenta un balance negativo de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, porque el CO<sub>2</sub> es capturado y podría valorizarse según algunos estudios encontrados, por ejemplo, mediante hidrogenación del CO<sub>2</sub> produciéndose compuestos de valor como el metanol y DME [166, 167]. De hecho, algunos investigadores del ICQ (Instituto Catalán de Investigación Química) han

demostrado que es posible convertir CO<sub>2</sub> (conversión del 95 %) en metanol (selectividad del 98 %), usando un catalizador compuesto de cobre, zinc y aluminio (temperatura y presión de 260 °C y 360 bar, respectivamente) [168]. Esto, también se ha conseguido por parte de investigadores estadounidenses [169]. Sin embargo, no se ha tenido en cuenta esta posible valorización en este estudio, puesto que en la actualidad no es una aplicación comercial y se encuentra en fase de demostración. No obstante, si se tuviera en cuenta en un futuro próximo, podría ser una fuente de ingresos secundaria la venta de CO<sub>2</sub> y haría aun más interesante el proceso.

Posteriormente, una vez diseñado, simulado y analizado el proceso de estudio, se realizará una evaluación tecno-económica del mismo analizándose diferentes escenarios. Para cada uno de ellos, se estimará la inversión total y costes de producción que permiten la obtención del valor actualizado o presente neto (*net present value*, en inglés), período de retorno de la inversión (*payback period*) y precio mínimo de venta de los biocombustibles (FT-gasolina, FT-diesel y FT-jet fuel) con el que se tiene un valor neto presente nulo (este precio, en inglés, se denomina *break-even price*), considerando la venta de electricidad. Además, se abordará un análisis de sensibilidad para investigar el efecto de algunos factores, como son la capacidad de la planta y la incertidumbre de la inversión de capital o precio de alimentación de biomasa en el precio mínimo de venta de los biocombustibles.

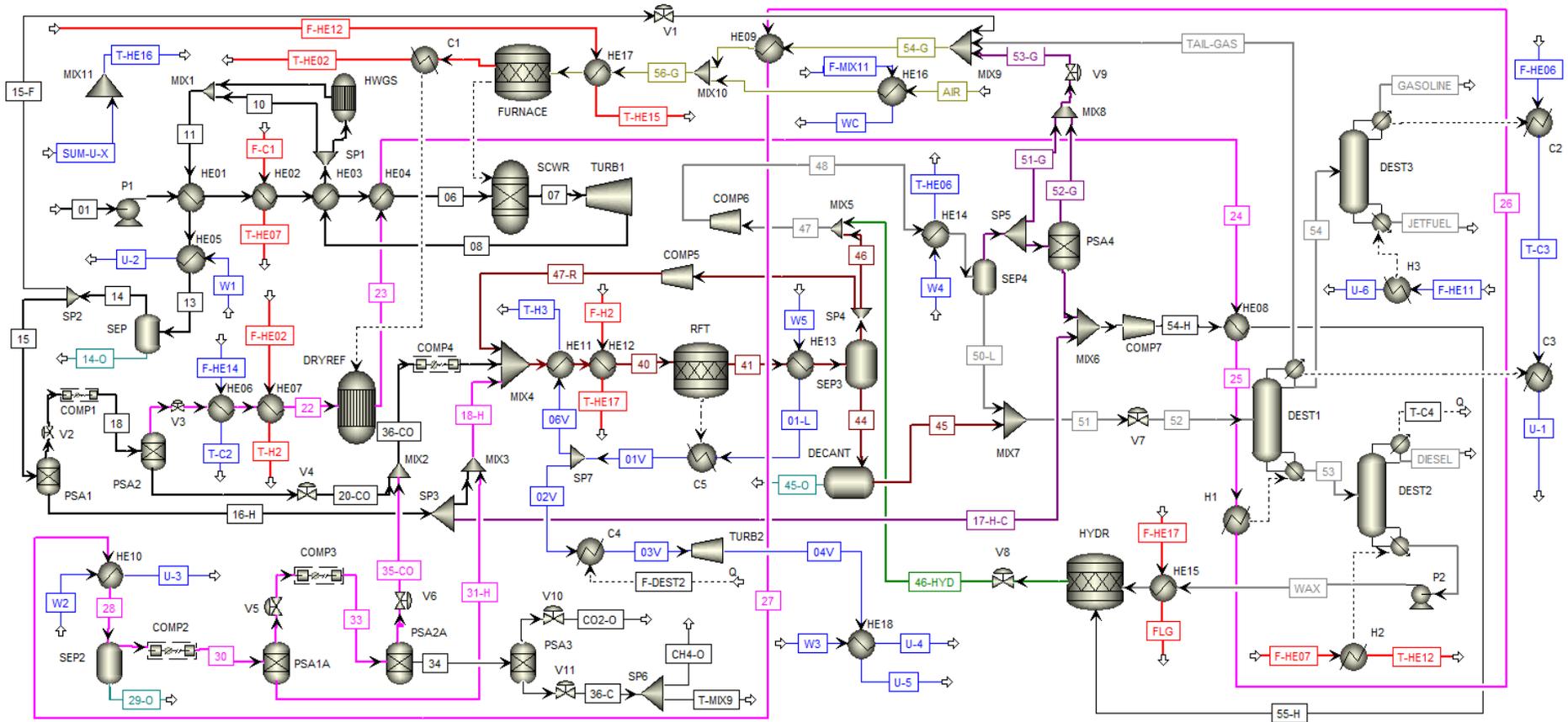
Finalmente, cabe destacar que no se han encontrado otros estudios que realicen el diseño y análisis tecno-económico para la disposición del proceso propuesto (combinación de las tecnologías SCWR y Fischer-Tropsch), y sí varios sobre conversiones CTL [170, 171-173], GTL [170, 171] y BTL [6, 153, 174, 175]. Las consideraciones y detalles tenidos en cuenta en el desarrollo del proceso SCWR-LTFT pretenden que sea lo más próximo posible al de una planta industrial real. Además, el

diseño ha tenido en cuenta la sostenibilidad ambiental, al reducirse las emisiones totales de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y valorizarse una corriente residual en la producción de bio-oil.

### 5.3 Descripción detallada del proceso SCWR-LTFT

En la **Figura 5.3** se ilustra el diagrama de flujo del proceso SCWR-LTFT, indicándose en el pie de la figura el significado de los distintos colores usados en las corrientes y las etiquetas en algunos equipos de transferencia de calor. Este proceso se divide en cuatro secciones: (1) reformado con agua supercrítica (SCWR) de la fracción acuosa del bio-oil, (2) zona de tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis, (3) reactor de síntesis de Fischer-Tropsch, unido al lazo de recirculación correspondiente, y (4) tratamiento y separación de productos Fischer-Tropsch. En la segunda sección, el objetivo es aumentar el flujo molar de hidrógeno y monóxido de carbono, además de alcanzar la relación molar H<sub>2</sub>/CO adecuada a la entrada del reactor. Esto se consigue mediante el reactor de *water-gas shift* (WGS), reactor de reformado de metano seco (dry reforming, DR) y dos sistemas de PSA (pressure swing adsorption). En la cuarta sección, en cambio, la separación de productos se realiza a través de las columnas de destilación y reactor de hidrocracking.

A continuación, se explican estas cuatro zonas de manera más detallada, refiriéndose al diagrama de flujo de la **Figura 5.3** y a figuras parciales del mismo que se irán indicando con el objeto de facilitar la interpretación del diagrama de flujo completo. Por otro lado, en la **Tabla 5.5**, se presentan las especificaciones técnicas de los principales equipos de la planta, mostrándose en la **Tabla 5.6** las correspondientes a equipos de transferencia de calor y auxiliares (divisores de corrientes que hacen las veces de válvulas, bombas de refrigeración, etc.).



**Figura 5.3. Diagrama de flujo con la integración energética del proceso SCWR-LTFT.**

Las líneas de colores corresponden a las corrientes de: gases de combustión procedentes del horno (rojo), fracción acuosa del bio-oil y gas de síntesis producido en el reactor SCWR (negro), gases de entrada-salida del reactor DR y tratamiento de gases producidos con SEP2, PSA1A y PSA2A (rosa), síntesis de FT (marrón), entrada y salida de los equipos que forman la zona de separación y refinado de biocombustibles líquidos (gris), salida del reactor de hidrocracking (verde), agua de refrigeración (azul). En los intercambiadores de calor en los que uno de los fluidos es agua de refrigeración o gas de combustión procedente del horno, el nombre en la etiqueta de la corriente correspondiente se simplifica indicándose "F-..." ("de procedencia") en la entrada y "T-..." ("a destino") a la salida.

**Tabla 5.5. Especificaciones de las principales unidades en las simulaciones del sistema SCWR-LTFT**

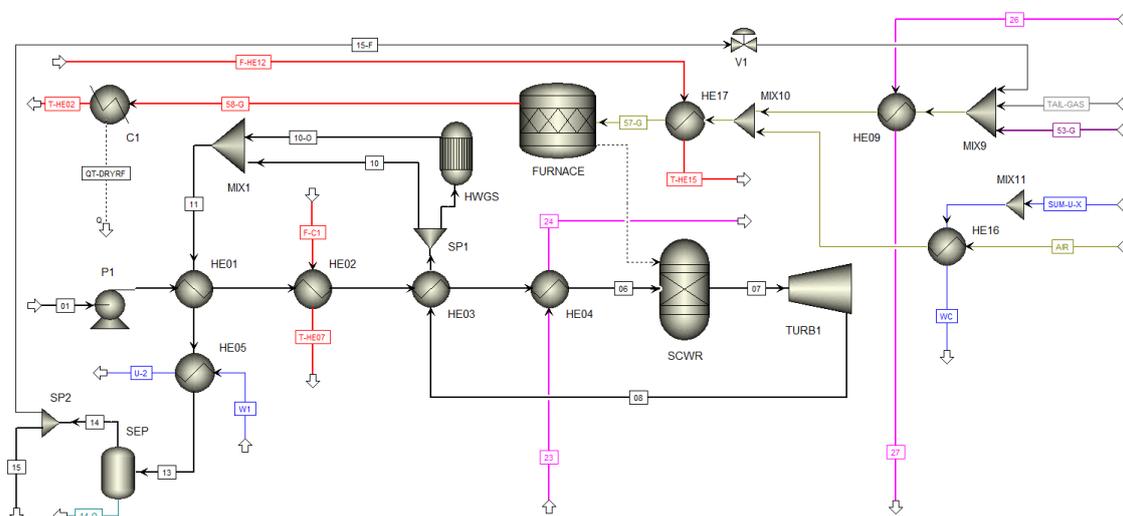
Código	Equipos y especificaciones
P1	Bomba - Eficiencia: 0,80; Presión de salida: 240 bar
P2	Bomba - Eficiencia: 0,70; Presión de salida: 35 bar
COMP1	Trenes de compresión; Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,76; Eficiencia mecánica: 0,98; Dos enfriadores intermedios y uno final a 35 °C; Presión de salida: 15 bar (Ratio de compresión por etapa: 2,47)
COMP3	
COMP2	Trenes de compresión; Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,76; Eficiencia mecánica: 0,98; Dos enfriadores intermedios y uno final a 35 °C; Presión de salida: variable (3,43 ratio compresión como máximo)
COMP4	
COMP5	Compresor - Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,70; Eficiencia mecánica: 0,98; Presión de salida: 20-40 bar
COMP6	Compresor - Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,70; Eficiencia mecánica: 0,98; Presión de salida: 20-35 bar
COMP7	Compresor - Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,75; Eficiencia mecánica: 0,98; Presión de salida: 35 bar
TURB1	Turbina - Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,85; Presión de salida: variable.
TURB2	Turbina - Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,85; Presión de salida: 1 bar
HWGS	Alta temperatura reactor <i>Water-Gas Shift</i> ; REquil; Temperatura de operación: 350 °C; Caída de presión: 0,1 bar; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
DRYREF	Reactor dry reforming (reformado seco de metano); REquil; Reactor isoterma: 600 °C; Presión de operación: 1,1 bar; $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$
HYDR	Reactor de hydrocracking (hidrocraqueo, RStoic); Temperatura de operación: 360 °C; Presión: 35 bar; Corriente 46-HYD: 26 %p, C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> ; 42 %p, C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub> ; 32 %p C <sub>20+</sub> [176]
RFT	Reactor de Fischer-Tropsch de baja temperatura ( <i>Low-Temperature</i> , LTFT); RStoic; Temperatura de operación: 220 °C; Presión de operación: 20 bar.
SEP-SEP4	Cuatro unidades de separación gas-líquido (tipo flash); Temperatura: 35 °C; Caída de presión: 0,1 bar
DECANT	Separador líquido-líquido (Decantador); Temperatura: 35 °C.; Caída de presión: 0,1 bar
PSA1	Unidad de adsorción en el primer sistema de PSA (simulado como separador ideal); separa la mayoría del H <sub>2</sub> (95 %) respecto a los otros gases [177]; Presión de salida: variable (corriente de H <sub>2</sub> , 16-H), 1,1 bar (resto de gases)
PSA2	Unidad de adsorción en el primer sistema de PSA (simulado como separador ideal); corriente rica en CO (zona inferior): 98 % CO, 1 % de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> [177]; Presión de salida: 1,1 bar (zona superior e inferior de la unidad)
PSA1A	Unidad de adsorción en el segundo sistema de PSA (simulado como separador ideal); separa la mayoría del H <sub>2</sub> (95 %) a partir de otros gases [177]; Presión de salida: variable (corriente de H <sub>2</sub> , 31-H), 1,1 bar (resto de gases)
PSA2A	Unidad de adsorción en el segundo sistema de PSA (simulado como separador ideal); corriente rica en CO (zona inferior): 98 % CO, 1 % para CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> [177]; Presión de salida: 15 bar (corriente 34), 1,1 bar (corriente 35-CO)
PSA3	Unidad de adsorción en el segundo sistema de PSA (simulado como separador ideal); corriente rica en CO <sub>2</sub> (zona inferior): 90 % CO <sub>2</sub> , 9 % CH <sub>4</sub> , 0,5 % CO y H <sub>2</sub> [177]. Presión de salida: 1,1 bar (zona superior e inferior de la unidad)
PSA4	Unidad de adsorción (simulado como separador ideal); separa la mayoría del H <sub>2</sub> (95 %) respecto a los otros gases [177]; Presión de salida: la misma que la unidad SEP4
DEST1	Columna de destilación (pesado-ligero); recuperación del C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> (corriente de destilado): 90 %, recuperación del C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> (corriente de fondo): 99%; Relación de reflujo: 1,2R <sub>min</sub> ; Presión de operación: 1,3 bar (condensador), 1,5 bar (hervidor)
DEST2	Columna de destilación 2 (wax-diesel); recuperación del C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> (corriente de destilado): 90 %, recuperación del C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> (corriente de fondo): 90 %; Relación de reflujo: 1,2R <sub>min</sub> ; Presión de operación: 1,3 bar (condensador), 1,5 bar (hervidor)
DEST3	Columna de destilación 3 (jet fuel-C <sub>10</sub> .); recuperación del C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> (corriente de destilado): 95 %, recuperación del C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> (corriente de fondo): 95%; Relación de reflujo: 1,2R <sub>min</sub> ; Presión de operación: 1,2 bar (condensador), 1,3 bar (hervidor)
SCWR + FURNACE	Reactor de reformado con agua supercrítica (tipo RGibbs, temperatura de operación: 800 °C; caída de presión: 0.0 bar) + Horno-combustor (tipo RStoic, Combustión de todo lo que pueda oxidarse; 1000 °C y 1 bar; Corriente de calor del horno dirigida al SCWR)

**Tabla 5.6. Especificaciones de los intercambiadores de calor y otras unidades auxiliares del proceso en las simulaciones del sistema SCWR-LTFT**

Código	Equipos y especificaciones
SP1	Divisor de corriente con fracción especificada en 10: variable para alcanzar el flujo molar de hidrógeno requerido y ajustar el ratio molar H <sub>2</sub> /CO en la entrada al reactor RFT
SP2	Divisor de corriente con fracción especificada en 15: variable para alcanzar la autosuficiencia energética del proceso.
SP3	Divisor de corriente con fracción especificada en 17-H-C: variable según H <sub>2</sub> requerido para reactor de hydrocracking.
SP4	Divisor de corriente con fracción especificada en 46: variable, con el objetivo de alcanzar la máxima conversión total de CO posible en el lazo de síntesis Fischer-Tropsch
SP5	Divisor de corriente con fracción especificada en 51-G: variable para enviar el H <sub>2</sub> requerido al hydrocracker
SP6	Divisor de corriente con fracción especificada en CH <sub>4</sub> -O: variable porque el metano podría venderse si se alcanza la autosuficiencia energética en el proceso
SP7	Divisor de corriente con fracción especificada en 06V: variable. Tiene el objetivo de precalentar la corriente de entrada al reactor LTFT, y producir energía eléctrica a partir de la turbina de vapor con el resto de corriente de vapor (corriente 02V)
C1-C5	Intercambiadores de calor. La unidad C1 proporciona al reactor DR la corriente de calor necesaria (procedente del gas de combustión de salida del horno) para que se puedan dar las reacciones endotérmicas. La unidad C5, en cambio, recibe un flujo de calor procedente del reactor RFT por las reacciones exotérmicas, generándose vapor saturado (presión: variable (20-40 bar), temperatura: variable (220-240 °C))
C2-C3-C4	Intercambiadores de calor; Corrientes de calor procedentes de los condensadores de las columnas de destilación DEST3, DEST1, DEST2, respectivamente
H1-H2-H3	Intercambiadores de calor; Corrientes de calor enviadas a los hervidores de las columnas de destilación DEST1, DEST2, DEST3, respectivamente
HE01	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable
HE02	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 700 °C
HE03	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 350 °C
HE04	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable
HE05	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C
HE06	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable
HE07	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: 600 °C
HE08	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: 360 °C
HE09	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable
HE10	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C
HE11	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable (210-215 °C)
HE12	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable (220-240 °C)
HE13	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C
HE14	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C
HE15	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 360 °C
HE16	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: 98 °C
HE17	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable
HE18	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 99 °C
P3-P4	Bomba - Eficiencia: 0,75; Presión de salida: 20 bar (Corrientes W4, W5; no mostradas en <b>Figura 5.3</b> )
P5-P7	Bomba - Eficiencia: 0,70; Presión de salida: 1,1 bar (Corrientes W1, W2, W3; no mostradas en <b>Figura 5.3</b> )
FAN1	Ventilador - Tipo: Isentrópico; Eficiencia isentrópica: 0,76; Eficiencia mecánica: 0,98; Presión de salida: 1,1 bar (corriente AIR, no mostrado en <b>Figura 5.3</b> )
V1-V6; V9-V11	Válvulas; Presión a la salida: 1,1 bar
V7	Válvula; Presión a la salida: 1,5 bar
V8	Válvula; Presión a la salida: variable

### 5.3.1 Reformado con agua supercrítica de la fracción acuosa del bio-oil

Esta zona (**Figura 5.4**) de la planta SCWR-LTFT presenta mucha similitud al diagrama de flujo de la **Figura 2.4** presentado en el segundo capítulo.



**Figura 5.4.** Sección de reformado con agua supercrítica (SCWR) de la fracción acuosa del bio-oil

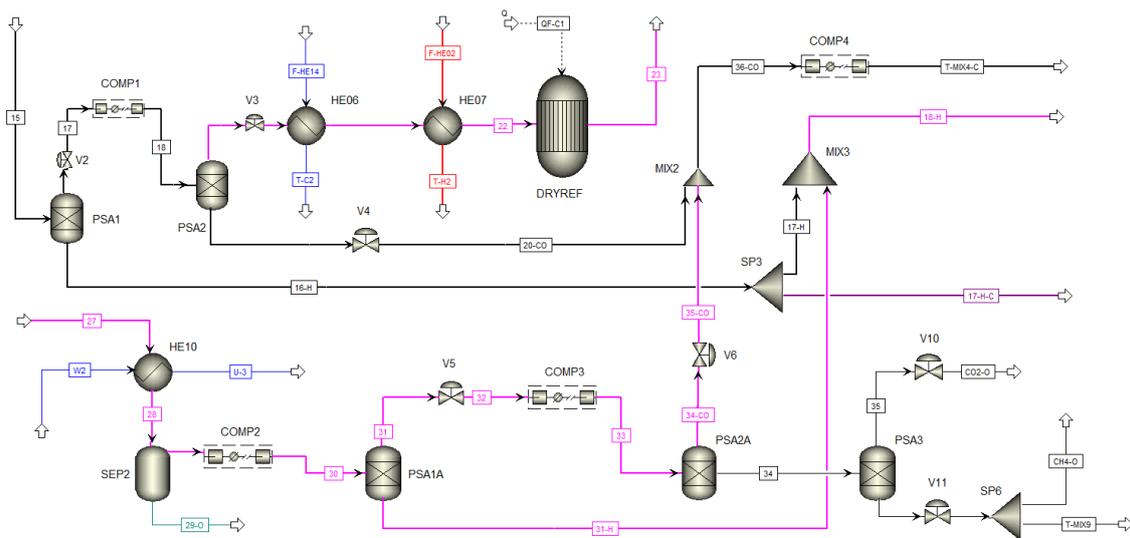
Una mezcla de compuestos orgánicos representativos de la fracción acuosa del bio-oil [15] se bombea a 240 bar y se calienta todo lo posible mediante cuatro intercambiadores de calor (equipos HE01-04). La mezcla entra al reactor de reformado en condiciones supercríticas (SCWR), en las mismas a las que opera el mismo (240 bar y 800 °C), con el objetivo de maximizar las cantidades generadas de H<sub>2</sub> y CO. Este reactor se simula como un reactor RGibbs, calculándose los rendimientos de gases producidos bajo las condiciones que minimizan la energía libre de Gibbs. Además, al igual que ocurría en la planta experimental SCWR según la **Figura 2.2**, el reactor SCWR se encontraría dentro de un horno (FURNACE), que le proporciona la energía necesaria para que la alimentación entre al reactor a 800 °C y se den las reacciones endotérmicas en el proceso. El horno opera a 1000 °C y presión atmosférica, siendo los compuestos (en estado gaseoso) que entran al mismo para quemarse: (1) hidrocarburos ligeros provenientes de la sección cuarta (columnas de destilación), (2) gases no

convertidos procedentes del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch e hydrocracking (PSA4), (3) exceso de biometano proveniente del reactor de dry reforming (PSA3) y (4) cierta fracción de gases productos ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ ) procedentes de los reactores SCWR y WGS. El horno se ha simulado como un reactor estequiométrico (RStoic), usándose la herramienta de calculadora Fortran que dispone Aspen Plus para calcular la cantidad de aire necesaria a aportar al horno, como se comentó en sección 2.5.1. Además, la corriente de gas de combustión procedente del horno (agua y dióxido de carbono), al encontrarse a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , puede proporcionar energía calorífica en otras zonas de la planta. Así, con esta medida y otras que se comentarán más adelante, se consigue que el proceso sea energéticamente autosuficiente. Finalmente, el gas producto que deja el reactor SCWR, se expande a 40 bar (presión de operación de la primera unidad de PSA) mediante la turbina TURB1 para generar energía eléctrica. Esta es una de las grandes ventajas del proceso SCWR estudiado en esta Tesis Doctoral, siendo posible la producción de energía eléctrica renovable mediante el aprovechamiento de la elevada energía desprendida de la corriente expandida, ya que la corriente de entrada a la turbina se encuentra a 240 bar y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.3.2 Tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis

En esta sección (**Figura 5.5**), se busca aumentar los flujos molares de  $H_2$  y  $CO$  manteniendo una relación de 2,0 entre el primero y segundo. En primer lugar, una fracción del gas de síntesis procedente de la salida de la turbina TURB1 (separada mediante la unidad SP1 en **Figura 5.4**) entra al reactor de alta temperatura de *water-gas shift* (HWGS), para lograr incrementar la cantidad de  $H_2$  en los casos que el ratio molar  $H_2/CO$  a la entrada al reactor FT sea insuficiente. Esto ocurre a altas concentraciones de fase orgánica en la mezcla alimentada (superiores a 25,0 %p), siendo la cantidad de gas dirigida al reactor HWGS cada vez mayor al aumentar la concentración en la corriente

de alimentación. La reacción de WGS a alta temperatura es moderadamente exotérmica, con un rango de temperaturas entre 350 y 450 °C para favorecer la cinética del proceso, y usándose un catalizador de Fe-Cr [178]. En las simulaciones llevadas a cabo en esta Tesis Doctoral, el reactor HWGS opera a 350 °C (isotermo) y se ha simulado como un reactor de equilibrio (Requil). La corriente de gas de salida del reactor HWGS se mezcla con la corriente de gas que no entró a dicho reactor, enfriándose hasta 35 °C para condensar el vapor de agua y separarse de la corriente gaseosa en un separador de fases SEP. De esta forma, se elimina la gran cantidad de agua procedente del proceso de reformado, evitándose la saturación de los lechos de equipos de adsorción (PSA), mayor dimensionamiento de equipos y gastos de compresión innecesarios aguas abajo.



**Figura 5.5. Zona de tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis con sistemas PSA y reactor DR**

La cantidad de gas de síntesis no enviada al horno se procesa, en primer lugar, en un sistema de PSA con el que se obtiene una corriente de hidrógeno pura (en la zona superior de la primera unidad de PSA, aunque en la **Figura 5.5** esta corriente es la 16-H y sale por la zona inferior de la unidad PSA1), una corriente de CO puro (zona inferior de la segunda unidad de PSA), y una corriente rica en la mezcla de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (parte superior de la segunda unidad de PSA). Estas unidades consisten en lechos adsorbentes

capaces de capturar impurezas a media presión, desorbiéndose éstas a una presión parcial inferior en el proceso de regeneración. Se consideran separadores ideales en este estudio, pero con rendimientos de recuperación y purificación reales, a 35 °C y a la presión de salida de la turbina TURB1, simulándose los pasos de despresurización de estas unidades mediante válvulas. De ahí que en algunas corrientes de salida de estas unidades se tengan válvulas y, en las corrientes de entrada a estas unidades, trenes de compresión en los casos en los que sea necesario aumentar la presión en dichas unidades (rango de operación entre 15-40 bar). Pueden encontrarse los detalles en [177]. Se simulan para producir una corriente de hidrógeno con una alta pureza (99 %) y con alta recuperación (90 %) [177], y una corriente de CO con una pureza mayor al 90 % y recuperación del 98 %. Esta tecnología comercial suele usarse en plantas de pequeña y mediana escala [38, 179]. Una fracción de la corriente rica en hidrógeno que sale de la unidad PSA1 es derivada en el divisor de corrientes SP3 y enviada al hydrocracking; el resto se conduce al lazo de síntesis FT. La corriente rica en CO, por su parte, se comprime a la presión de operación del reactor FT mediante el tren de compresión COMP4, y se mezcla con la corriente de hidrógeno, y esta corriente mezclada se introduce en el reactor FT.

La corriente rica de metano y dióxido de carbono procedente de la unidad PSA2, con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> y CO, se despresuriza a 1 bar y se calienta hasta 600 °C mediante los intercambiadores de calor HE06-07 antes de entrar al reactor de dry reforming (DR), simulado como REquil. En este reactor se usa un catalizador de níquel, y se logra aumentar los flujos molares de H<sub>2</sub> y CO lo que, unido al reactor de WGS, permite alcanzar la relación molar 2,0 requerida a la entrada del reactor de síntesis FT. El reactor de DR también permite reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas en el proceso SCWR (primera sección) que puedan emitirse a la atmósfera (ventaja

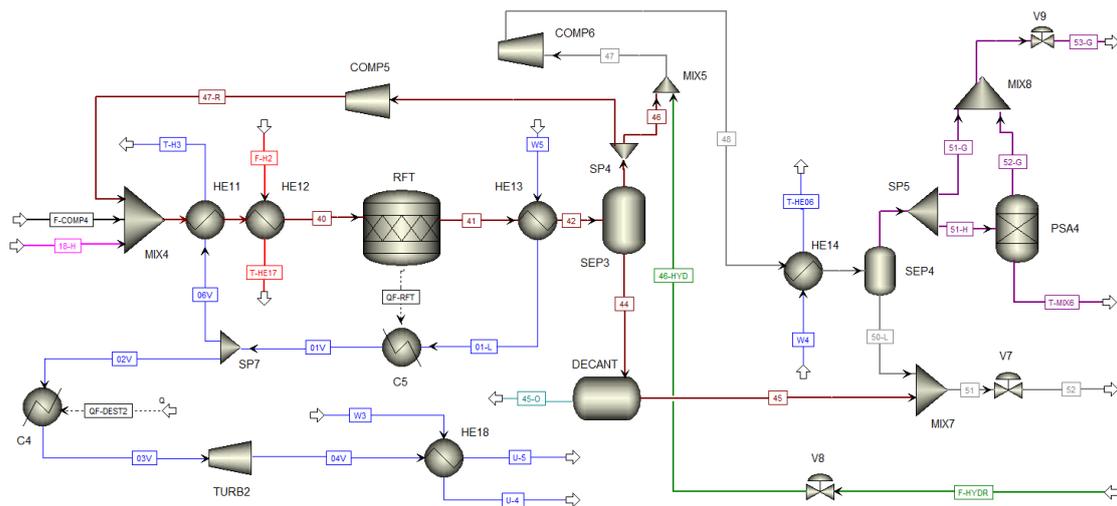
medioambiental). Esta es una de las novedades respecto a otros estudios que también producen biocombustibles pero que, al mismo tiempo, generan grandes cantidades de CO<sub>2</sub> [6, 146]. Sin embargo, la reacción de reformado de metano (dry reforming) es altamente endotérmica y temperaturas de 600 °C o superiores [180] son necesarias para incrementar la conversión de los reactivos y minimizar la deposición de carbono en el catalizador. Una temperatura igual a la usada en el reactor SCWR (800 °C) aumentaría la conversión de reactivos, pero la energía requerida para alcanzar esa temperatura más la necesaria para que se den las reacciones endotérmicas en el proceso es demasiado alta respecto al beneficio que se obtendría produciendo mayores cantidades de H<sub>2</sub> y CO. De esta forma, la temperatura óptima de compromiso entre requerimientos energéticos y producción de H<sub>2</sub> y CO se establece en 600 °C, en este estudio. En cuanto a la presión en el reactor DR, se estableció en 1 bar para favorecer la producción de CO y H<sub>2</sub>, siguiendo la recomendación de otros autores [181, 182], que se verificó mediante simulación. En estas condiciones de operación, se asumió que la conversión de metano es del 50 %, cercana al límite inferior del rango que se puede alcanzar [182].

La corriente de gas procedente del reactor DR es enfriada a 35 °C mediante una serie de intercambiadores de calor (HE04, HE08-10), para eliminar el condensado (principalmente, agua) a través del separador SEP2. Después, el gas se comprime a la presión de operación del reactor de FT mediante el tren de compresión COMP2, entrando, posteriormente, al segundo sistema de unidades PSA. Al igual que en el primer sistema, las unidades PSA1A y PSA2A permiten la separación de las corrientes ricas de H<sub>2</sub> y CO, que se conducen a la entrada del lazo de síntesis FT. Previamente a la entrada a dicho reactor, la corriente de CO procedente de la unidad PSA2A es mezclada con la corriente que sale de la unidad PSA2, comprimiéndose la mezcla de ambas corrientes mediante el tren de compresión COMP4.

Por otra parte, la corriente rica en metano y dióxido de carbono entra en la unidad PSA3, para obtener una corriente de CO<sub>2</sub> con una pureza mayor al 95 % (indicada a través de las especificaciones de transporte y secuestro de CO<sub>2</sub> [183]), y una corriente rica en metano. Este biometano se alimenta al horno como aporte para lograr la autosuficiencia térmica en el proceso global aunque, para ciertas condiciones de operación, una fracción podría ser vendida como combustible biometano. Esto puede darse siempre que exista un exceso de energía en el proceso y se alcance la autosuficiencia energética, pudiéndose retirar una fracción del biometano para su venta mediante la unidad SP6.

### 5.3.3 Lazo de síntesis Fischer-Tropsch

Las corrientes de H<sub>2</sub> y CO, a la presión de operación del reactor de Fischer-Tropsch (comprimidas mediante los trenes COMP2 y COMP4), son mezcladas y calentadas (mediante los intercambiadores de calor HE11-12) a la temperatura en la que se darán las reacciones químicas en dicho reactor (unidad RFT en **Figura 5.6**).



**Figura 5.6. Zona de síntesis Fischer-Tropsch y lazo de recirculación correspondiente**

En el proceso de síntesis Fischer-Tropsch, la probabilidad de crecimiento de la cadena en la superficie del catalizador ( $\alpha$ ) se obtuvo mediante la ecuación de Song, Ec.

(5.4), al elegirse un catalizador de cobalto y un reactor tipo slurry. Se obtuvo un valor de 0,90 para el parámetro  $\alpha$  usando los valores más altos de los coeficientes  $A$  y  $B$  en la Ec. (5.4) en las condiciones de 220 °C de temperatura, 20 bar de presión y relación molar  $H_2/CO$  de 2,0 (caso base de este estudio). Además, en lo referido a los productos de la síntesis FT a baja temperatura, se asumieron que estaban compuestos únicamente por parafinas y olefinas, usándose la Ec. (5.1) que relaciona de manera exponencial las cantidades de ambos tipos de hidrocarburos [165]. El valor para  $\Delta E$  es 1,1 kJ/mol átomo de carbono, que conduce a un valor de  $c$  de 0,268 para 220 °C [122, 184]. Por otra parte, para el cálculo de la selectividad de los productos FT se utilizaron las ecuaciones (5.2) y (5.3). En la **Figura 5.7** se muestra la evolución de la distribución en peso de los hidrocarburos generados frente al número de átomos de carbono de cada molécula producida, para valores típicos del parámetro  $\alpha$  en el proceso LTFT y que se han obtenido a partir de la Ec. (5.4) variando las condiciones de temperatura, presión y relación molar consideradas en esta Tesis Doctoral [125, 147]. Puede observarse en la gráfica como con valores mayores de  $\alpha$ , se obtienen cantidades más altas de biocombustibles líquidos, incrementándose la selectividad de los productos hacia moléculas de cadena lineal y alto peso molecular wax y diesel [146, 147].

La distribución de productos Fischer-Tropsch se encuentra directamente relacionada con las conversiones fraccionales de CO relativas a cada hidrocarburo producido en el reactor FT, que depende de los valores del parámetro  $\alpha$  y la relación de parafinas a olefinas. Además, los valores de  $\alpha$  dependen de la temperatura y ratio molar  $H_2/CO$ , variables que también influyen en las conversiones fraccionales de CO y conversión por paso de CO. Por otra parte, la presión debe afectar a los valores del parámetro  $\alpha$  y conversiones fraccionales de CO, pero la Ec. (5.4) no considera el efecto de la presión y no se han encontrado ecuaciones que tengan una relación entre la presión

y el parámetro  $\alpha$ . Sin embargo, se han encontrado valores de  $\alpha$  para diferentes presiones [125], usándose dichos valores con el objetivo de evaluar el comportamiento del reactor FT variándose dicho parámetro.

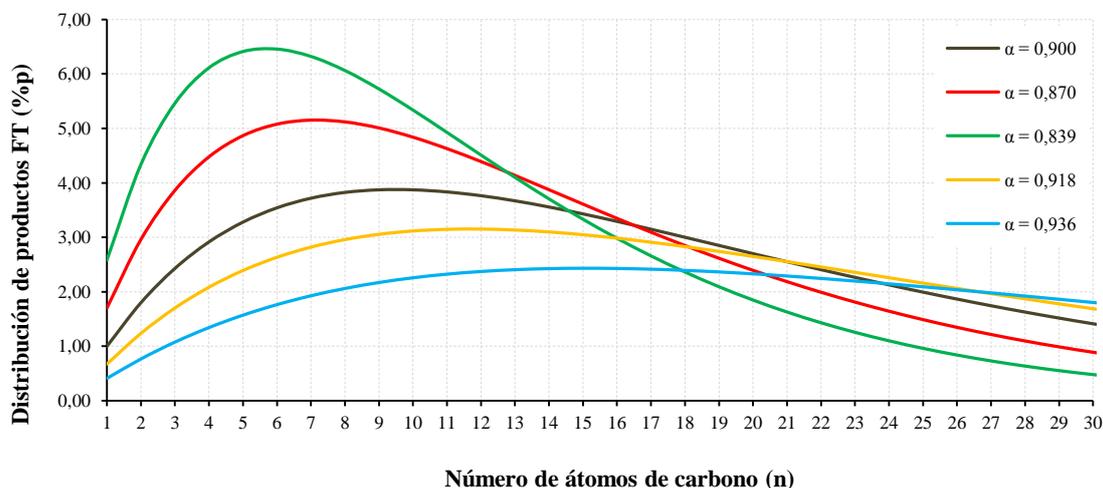


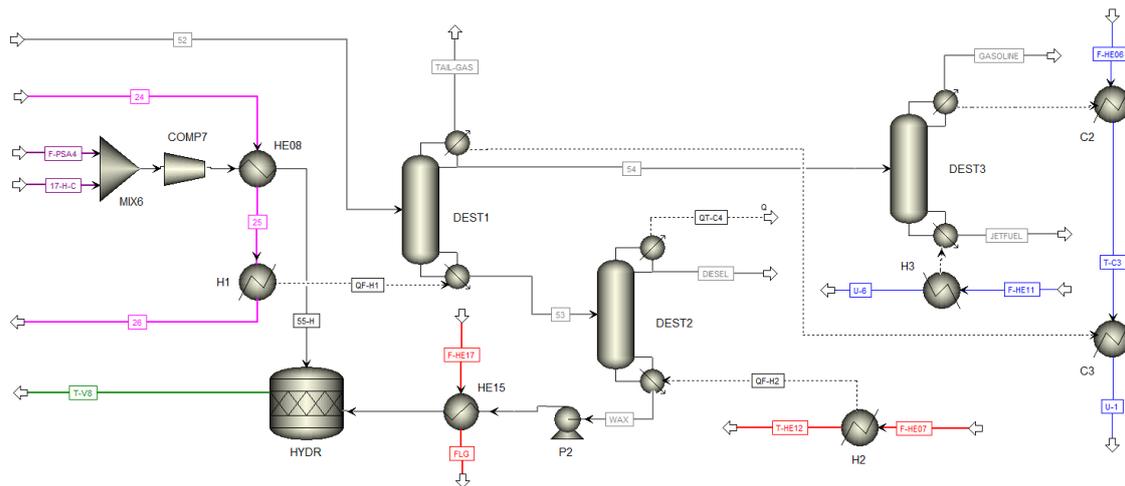
Figura 5.7. Evolución de la distribución en peso de productos LTFT frente al número de átomos de carbono para diferentes valores del parámetro  $\alpha$

En las condiciones del caso base (20 bar, 220 °C y relación molar en la entrada  $H_2/CO$  de 2,0) que permite una producción de hidrocarburos de cadena larga de átomos de carbono con catalizador de cobalto [147], la conversión por paso de CO fue establecida en 50 %, como en otros estudios [147, 185], y un valor de 0,90 para el parámetro  $\alpha$  mediante la Ec. (5.4). La corriente de salida del reactor LTFT se enfría mediante el intercambiador de calor HE13, por lo que los hidrocarburos más pesados son condensados y separados de la fase gas mediante el separador SEP3, enviándose de nuevo los compuestos gaseosos (hidrocarburos, reactivos no convertidos y trazas de agua, metano y dióxido de carbono) a la entrada del reactor mediante un lazo de recirculación. Con esta configuración, se consigue maximizar la conversión global del CO (aproximadamente, un 87 %, como puede encontrarse también en [186]) e incrementar la producción específica de biocombustible líquido. Sin embargo, para evitar acumulación de los gases inertes en el proceso de síntesis FT, la corriente con

fase gaseosa es dividida en dos mediante la unidad SP4, encontrándose la corriente de recirculación del lazo de síntesis FT (se añade el compresor COMP5 al considerarse posibles pérdidas de carga en la línea) y una corriente de purga (número 46 en la **Figura 5.6**). La fase líquida separada en la unidad SEP3, en cambio, es conducida a un decantador para separar el agua de los hidrocarburos más pesados [174], expandiéndose y enviándose a la sección de refinado de productos FT.

### **5.3.4 Refinado y separación de productos Fischer-Tropsch**

La corriente de purga procedente del proceso LTFT y la de salida del reactor de hydrocracking son mezcladas y enfriadas a 35 °C mediante el intercambiador de calor HE14, separándose la fase gas ( $H_2$  y CO no convertidos, además de  $CO_2$ ,  $CH_4$  e hidrocarburos ligeros,  $C_2$ - $C_5$ ) de la líquida (contiene trazas de compuestos gaseosos), mediante la unidad SEP4 (**Figura 5.6**). Esta corriente, mayoritariamente líquida, entra a la columna de destilación DEST1, saliendo por la parte inferior una corriente de hidrocarburos pesados compuesta por FT-diesel y FT-wax (**Figura 5.8**). Estos dos cortes pesados son separados en la segunda columna de destilación DEST2, obteniéndose por la parte superior la corriente FT-diesel y por la inferior los FT-wax, que son enviados al reactor de hydrocracking. En la parte superior de la columna DEST1, hidrocarburos ligeros ( $C_2$ - $C_4$ , con algo de  $C_5$ ), trazas de agua y gases no condensables ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y CO) son separados del líquido destilado (hidrocarburos  $C_5$ - $C_{13}$  con algo de  $C_{14}$ ) mediante un condensador parcial, enviándose la corriente de hidrocarburos ligeros, trazas de agua y gases no condensables al horno. El líquido destilado es alimentado a la tercera columna, DEST3, para obtener FT-jet fuel (fondo) y FT-gasolina (destilado).



**Figura 5.8. Zona de tratamiento y separación de productos Fischer-Tropsch con columnas de destilación y reactor de hydrocracking**

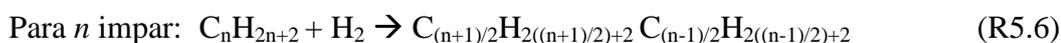
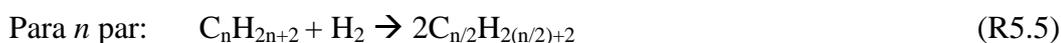
El proceso de hidrocrqueo de largas cadenas de átomos de carbono de la corriente FT-wax (parafinas más pesadas con un punto de ebullición superior a 370 °C [176]), es una ruta efectiva para maximizar la producción de los destilados medios de alta calidad (cortes de FT-diesel y FT-jet fuel) en la síntesis LTFT. El hidrógeno no convertido en el proceso de síntesis LTFT y, si es necesario, una fracción de la corriente rica en H<sub>2</sub> que deja la unidad de PSA1, se usa como reactivo para las reacciones de hidrogenación en el proceso de hydrocracking. La cantidad de hidrógeno necesaria que se debe alimentar al reactor de hydrocracking, se calcula mediante una especificación de diseño impuesta en Aspen Plus para la unidad SP5 (divisor de corriente), siendo necesario conocer el ratio kg H<sub>2</sub>/kg FT-wax y la cantidad másica de wax que entra al reactor. La cantidad de hidrógeno calculada se separa de los demás compuestos gaseosos procedentes del reactor LTFT mediante la unidad PSA4, comprimiéndose y calentándose a la presión y temperatura de operación del hydrocracker mediante los equipos COMP7 y HE08, respectivamente. Esta configuración, en la que se calcula previamente la cantidad de hidrógeno necesario para que se puedan dar las reacciones en el hydrocracker, es la más óptima al lograrse una disminución del tamaño y cantidad

de adsorbente en la unidad PSA4 respecto a la opción de realizar el cálculo de H<sub>2</sub> necesario, posteriormente.

Solo se consideraron en este estudio para el proceso de hydrocracking compuestos del tipo alcanos, con un número de carbono en las moléculas igual o superior a 20 para reaccionar, siendo los productos del proceso de hydrocracking moléculas de alcanos con un número de átomos de carbono entre 10 y 15. La temperatura en el reactor de hydrocracking debe ser superior a 280 °C [187] para maximizar la selectividad de la fracción C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, para un catalizador bifuncional de platino [188]. El agua y el monóxido de carbono presentes podrían envenenar y desactivar el catalizador de metal noble usado en el proceso [189]. De ahí, la importancia de que solo entren al reactor de hydrocracking las corrientes de hidrocarburos tipo FT-wax y de hidrógeno con una pureza superior al 99 %. Además, la tasa de producción de olefinas respecto a la de parafinas podría incrementarse con la concentración de CO alimentada al reactor de hydrocracking, reduciéndose también la selectividad del combustible líquido.

Las reacciones consideradas en esta Tesis Doctoral, que pueden darse en el proceso de hydrocracking, dependen de si la molécula a craquear (reactivo) tiene un número de átomos de carbono par o impar. En cualquier caso, la distribución del número de carbono de los compuestos FT-wax craqueados se asume totalmente simétrica y centrada alrededor de la mitad de la molécula que se rompe en el proceso [190]. Así, para una molécula de tipo FT-wax con número de átomos de carbono par, pueden formarse dos moléculas idénticas (reacción R5.5); mientras que para una impar, pueden formarse dos moléculas con un átomo de carbono de diferencia entre las mismas (R5.6). Esta distribución hace que los productos más frecuentes que se originen en el

reactor de hydrocracking sean los correspondientes a los cortes de FT-diesel y FT-jet fuel [191].



Para simular el hydrocracker se usó un reactor tipo estequiométrico, especificándose las conversiones fraccionales de los hidrocarburos pertenecientes a la corriente de FT-wax acorde a los resultados encontrados en la literatura [176]. De esta forma, la corriente de salida tiene una composición en peso de 32,90 % de reactivos (fracción másica de  $C_{20+}$ ) y 67,10 % de productos (fracción másica comprendida entre  $C_{10}$  y  $C_{20}$ , siendo la concentración de 25,30 % para FT-jet fuel y 41,80 % para FT-diesel). Las condiciones de operación del reactor de hydrocracking son 360 °C, 35 bar y 0,06 kg  $H_2$ /kg FT-wax, estando dentro de los rangos encontrados en otros estudios [165, 176] para alcanzar altas conversiones en las reacciones de craqueo y maximizar la producción de hidrocarburos de los cortes FT-diesel y FT-jet fuel.

Las reacciones que se dan en el reactor de hydrocracking pueden ser altamente exotérmicas (reacciones de hidrogenación) y endotérmicas (reacciones de craqueo), por lo que la cantidad de calor eliminado en las reacciones de hidrogenación podría ser más alto o más bajo que el calor requerido para que se den las reacciones endotérmicas de craqueo. Aunque en otras publicaciones se han encontrado valores de calor neto ligeramente negativos (exotérmico) [192], todos los casos de este estudio presentaron un calor neto ligeramente positivo (endotérmico). Además, este calor neto se incrementa a medida que la cantidad de hidrógeno alimentado al reactor aumenta, porque el  $H_2$  absorbe parte del calor eliminado siendo, para este estudio, casi isoterma. Finalmente, la

corriente de salida del reactor de hydrocracking se expande a la presión de purga de la sección tercera de la planta (síntesis de FT) mediante la válvula V8 (**Figura 5.6**).

## **5.4 Consideraciones para la simulación del proceso SCWR + LTFT**

Teniendo en cuenta la complejidad del proceso estudiado, es necesario hacer una serie de consideraciones que conduzcan a una simulación del proceso lo más realista posible, así como una correcta elección de la integración energética del proceso y de los métodos termodinámicos. También, se consideraron las composiciones y los caudales industriales de la fracción acuosa del bio-oil, así como una serie de compuestos químicos necesarios para completar las simulaciones. En los siguientes apartados, se tratan estas consideraciones de manera más detallada.

### **5.4.1 Integración de la energía térmica en el proceso**

En las biorrefinerías termoquímicas, donde los consumos energéticos son muy elevados, para lograr las máximas eficiencias en el proceso se requiere una adecuada integración energética que permita precalentar la alimentación antes de llegar al reactor y recuperar la energía térmica procedente de la corriente de salida del mismo.

En la **Figura 5.3**, se incluye la integración energética a través de la red de intercambiadores de calor localizados en el proceso, para un mejor y óptimo uso de la energía térmica, mostrándose las especificaciones de los equipos de transferencia de calor en la **Tabla 5.6**. La estrategia seguida para el diseño de esta red consiste en que las corrientes cercanas a otras con altos niveles térmicos entre ellas, son las primeras en ponerse en contacto; mientras que las corrientes con bajos niveles térmicos son las últimas en ponerse en contacto con otras. De esta forma, las corrientes de fluido caliente con alto nivel térmico calientan las corrientes de fluido frío, también con un alto nivel térmico. Los reactores SCWR y DR son los puntos de la instalación donde se tienen las

máximas temperaturas. Por otra parte, aunque podría haber más alternativas en la redistribución de intercambiadores de calor para este proceso, el diagrama de flujo final proporciona la mejor opción de integración energética posible. Gracias a la opción elegida, se minimiza el uso de servicios auxiliares externos (*utilities*, en inglés), como el agua de refrigeración, y se aprovechan al máximo los flujos de calor en el sistema.

El calor requerido para mantener las reacciones endotérmicas en el reactor DR se transfiere a partir de la corriente de gases de combustión, procedente del horno y que se encuentra a 1000 °C, como se dijo anteriormente. De manera similar, una corriente de calor sale del horno hacia el reactor SCWR para calentar la alimentación de este reactor hasta 800 °C y poder mantener la energía necesaria para que se den las reacciones químicas endotérmicas.

En cuanto al calor proveniente de las reacciones altamente exotérmicas de FT (aproximadamente, 150 kJ por mol de CO convertido [146]), debe eliminarse de una manera adecuada para evitar la desactivación del catalizador a partir de la sinterización del mismo y formación de metano. Además, con la formación de este compuesto, la selectividad hacia los productos deseados (biocombustibles líquidos) disminuiría, por lo que la generación de metano y otros hidrocarburos gaseosos entre C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> es indeseable. En este estudio, el reactor LTFT se encuentra equipado con un evaporador (equipo denominado C5 en la **Figura 5.6**), entrando el agua de refrigeración en estado líquido a 212 °C y 20 bar y saliendo como vapor saturado en las mismas condiciones. Esta corriente de agua de refrigeración procede del intercambiador de calor localizado a la salida del reactor LTFT (HE13 en el diagrama de flujo), que enfría la corriente de productos FT. Mediante el divisor de corrientes SP7, una fracción del vapor saturado (corriente 01V en **Figura 5.6**) se usa para precalentar la corriente de entrada al reactor

FT (intercambiador HE11), mientras que el resto se expande hasta 1 bar y 99 °C en la turbina de vapor TURB2 para producir electricidad adicional en el proceso.

Teniendo en cuenta el alto nivel térmico que se tiene en el reactor DR, es necesario el uso de dos intercambiadores de calor (HE06-HE07) para calentar la alimentación hasta la temperatura de operación del reactor (600 °C), aprovechándose así la energía térmica contenida en las diferentes corrientes de gas de combustión, líneas principales del proceso y agua de refrigeración. Lo mismo ocurre para el reactor LTFT, siendo necesario el uso de dos intercambiadores de calor (HE11-HE12) para que la temperatura de la corriente de alimentación a dicho reactor sea la misma que la de operación. También, las corrientes de gases de combustión y de productos de salida del reactor DR transfieren calor a los hervidores de las columnas de destilación DEST1 y DEST2, mediante las unidades H1 y H2, respectivamente. La energía térmica liberada en los condensadores de las columnas de destilación, en cambio, es aprovechada para calentar diferentes líneas de agua de refrigeración y vapor, según los niveles térmicos.

Por otro lado, todas las corrientes de agua de refrigeración (condiciones de presión atmosférica y temperatura de 99 °C) son recogidas a partir de la unidad de mezclado MIX11, usándose para precalentar la corriente de aire que se alimenta al horno mediante el intercambiador de calor HE16. Posteriormente, esta corriente de agua en esas condiciones puede usarse como agua de cogeneración (por ejemplo, como agua caliente para aprovechamiento en oficinas y/u otras instalaciones cercanas a la planta estudiada), lográndose un mayor aprovechamiento de la energía y un aumento en la eficiencia global del proceso. Por último, la corriente de gas de combustión proveniente del horno, una vez ha cedido energía térmica a otras corrientes que necesitaban calentarse, es emitida a la atmósfera a una temperatura aproximada de 120 °C.

#### 5.4.2 Otras configuraciones posibles de las principales unidades de proceso

Existen otras configuraciones posibles en la disposición de equipos y corrientes de unidades principales del proceso. Estas configuraciones fueron estudiadas, analizadas y comparadas con el diagrama de flujo finalmente elegido (**Figura 5.3**).

Una primera alternativa consiste en suprimir el divisor de corrientes SP2, que envía parte del gas de síntesis al horno, entrando toda la corriente procedente de la primera zona de la planta en la unidad PSA1. El H<sub>2</sub> es separado de esta unidad y el gas restante entra a la unidad PSA2, separándose el CO del CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Esta corriente rica en metano y dióxido de carbono, en lugar de llevarse al reactor DR en su totalidad, se envía parte de la misma a la unidad PSA3, derivándose metano puro al horno y secuestrándose dióxido de carbono. De esta forma, se alimenta menos CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> al reactor DR para producir H<sub>2</sub> y CO. En el punto 5.6.7, se mostrarán los resultados obtenidos considerándose esta configuración, mediante un análisis de sensibilidad para los casos de 25,0 y 30,0 %p. Aunque los resultados sean similares a la configuración elegida (combustión de una fracción del gas de síntesis antes de entrar a la unidad PSA1), la producción de biocombustibles es menor si se elige quemar el metano puro.

Otra variante al diagrama de flujo seleccionado es la posible venta de vapor de baja presión (8 bar) procedente de la turbina de vapor TURB2, en lugar de expandir esta corriente hasta 1 bar de presión, para generar mayor producción eléctrica. La opción de venta del vapor saturado podría ser interesante si la instalación se encontrara cerca de otras plantas industriales que demanden vapor para su operación, teniendo la ventaja adicional a nivel medioambiental de que se requeriría una menor cantidad de agua de refrigeración porque no se tendría que condensar el vapor que se expande a 1 bar. Sin embargo, la potencia eléctrica en la segunda turbina se reduce de manera considerable (hasta un 37 %) respecto al caso de no producir vapor saturado y, en consecuencia, el

beneficio que puede generar la venta de electricidad en cualquier emplazamiento. En el punto 5.6.7, también se indicarán algunos resultados de esta opción.

### 5.4.3 Composición y caudal másico de la fracción acuosa del bio-oil

En la **Tabla 5.7**, se muestra la composición de la corriente de alimentación al proceso estudiado para diferentes casos, todos ellos representativos de la fracción acuosa del bio-oil y procedente ésta, a su vez, del proceso de *fast pyrolysis* de la madera de pino y sus correspondientes residuos [15]. Esta mezcla (desde el primero hasta el séptimo caso considerado en la **Tabla 5.7**) se encuentra formada por 14 compuestos orgánicos oxigenados con diferentes grupos funcionales (ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes, aldehídos, etc.).

**Tabla 5.7. Casos estudiados para distintas composiciones y concentraciones totales de fracciones acuosas del bio-oil**

Compuesto	Fórmula	Casos estudiados (composiciones de la corriente en %p)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,00	6,86	5,72	3,58	3,58	4,57	3,43	10,00	10,00
Hidroxiacetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5,00	4,29	3,58	5,72	3,58	2,86	2,14	5,00	5,00
1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	3,00	2,57	2,14	2,14	2,14	1,71	1,29	5,00	5,00
Acetaldehído	CH <sub>3</sub> CHO	1,00	0,86	0,71	0,71	0,71	0,57	0,43	-	-
Ácido fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,00	2,57	2,14	2,14	2,14	1,71	1,29	-	-
Ácido butírico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2,00	1,71	1,44	1,44	1,44	1,14	0,86	-	-
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	1,50	1,28	1,07	1,07	1,07	0,86	0,64	-	-
Guaiacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,00	0,86	0,71	0,71	0,71	0,57	0,43	-	-
Glioxal	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,00	0,86	0,71	0,71	0,71	0,57	0,43	-	-
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,00	0,86	0,71	0,71	0,71	0,57	0,43	-	-
1,4-Hidroxibenceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,00	0,86	0,71	0,71	0,71	0,57	0,43	-	-
Ácido propiónico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,00	0,86	0,71	0,71	0,71	0,57	0,43	-	-
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	1,50	1,28	1,07	1,07	1,07	0,86	0,64	-	-
Levoglucosan	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	5,00	4,28	3,58	3,58	5,72	2,86	2,14	5,00	-
Glucosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00
<b>TOTAL</b>		<b>35,00</b>	<b>30,00</b>	<b>25,00</b>	<b>25,00</b>	<b>25,00</b>	<b>20,00</b>	<b>15,00</b>	<b>25,00</b>	<b>25,00</b>

Las concentraciones totales de la corriente de alimentación al proceso SCWR-LTFT varían en el rango de 15,0-35,0 %p, estudiándose cinco casos diferentes con una variación de ± 5,0 %p entre los mismos. El valor base para este estudio corresponde a la concentración intermedia dentro del rango anteriormente citado (25,0 %p). Además, teniendo en cuenta que en los ensayos experimentales la concentración máxima fue de

22,5 %p, resulta interesante a modo de comparativa entre ensayos experimentales y de simulación del proceso SCWR la elección de 25,0 %p como concentración total para el caso base (caso 3, en la **Tabla 5.7**). En dicho caso, el compuesto orgánico con mayor concentración individual en la corriente es el ácido acético (5,72 %p), ya que este compuesto es el que frecuentemente se encuentra con mayor concentración individual en la fracción acuosa del bio-oil. Sin embargo, para esta concentración total de 25,0 %p, también se usaron mezclas en las que hidroxiacetona y levoglucosan se encuentran con el valor máximo de concentración individual (5,72 %p, casos 4 y 5, respectivamente) en diferentes simulaciones [13, 193, 194].

Por otra parte, teniendo en cuenta que ácido acético, hidroxiacetona y 1-butanol son los compuestos representativos pertenecientes a los grupos funcionales ácido carboxílico, cetona y alcohol, respectivamente, en la fase acuosa del bio-oil, además del levoglucosan del grupo aldehído, se estudió el caso número 8 con una concentración total de 25,0 %p para su simulación. Además, al usarse los tres primeros compuestos indicados en la **Tabla 5.7**, junto con la glucosa en lugar de levoglucosan en los ensayos experimentales [56, 57], se simuló el caso 9 que presenta similitud en cuanto a composiciones individuales de los compuestos orgánicos alimentados al proceso experimental SCWR se refiere. Así, también para una concentración total de 25,0 %p, se pudo simular el proceso SCWR-LTFT para los cuatro compuestos orgánicos usados en las pruebas experimentales de esta Tesis Doctoral [56, 57], comparándose los resultados con los que se tienen para los demás casos con 25,0 %p de concentración total.

Finalmente, se simularon tres valores distintos de caudales máxicos (20, 60 y 100 t/h) que se encuentran dentro del rango utilizado en otros estudios y plantas

industriales [2, 195, 196]. El caudal másico seleccionado como valor base corresponde a 60 t/h.

#### 5.4.4 Métodos termodinámicos y compuestos químicos

Las simulaciones en este capítulo para el proceso de estudio SCWR-LTFT se realizaron con el software Aspen Plus versión 8.0 (Aspen Technology, Inc., USA) [51], descrito en el capítulo 2 y también usado para otras simulaciones con resultados en los capítulos 3 y 4. Con este software, se han podido calcular y obtener los balances de materia y energía para diferentes condiciones de operación en el proceso. Los métodos termodinámicos usados han sido el PSRK (predictive Soave-Redlich-Kwong [36]) para la primera sección de la planta (producción del gas de síntesis a partir de la tecnología SCWR), UNIQUAC para las columnas de destilación, STEAM-NBS para la turbina de vapor (TURB2) y la ecuación de estado de Peng-Robinson para el resto de la planta. El uso de esta EoS es recomendable para procesos con hidrocarburos, como es el caso de los sistemas de PSA y reactores de dry reforming, Fischer-Tropsch e hydrocracking.

Las conversiones fueron siempre del 100 %, tanto para los compuestos orgánicos alimentados al reactor SCWR (RGibbs) como para los gases producidos y el agua en exceso en el reactor HWGS (REquil), no ocurriendo lo mismo para el reactor DR que también opera en condiciones de equilibrio (REquil). Los compuestos químicos que aparecen en las simulaciones del proceso SCWR-LTFT para este capítulo son en total 66, que son: los cuatro gases fundamentales del gas de síntesis ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ), agua, aire ( $O_2$  y  $N_2$ ), todos los compuestos orgánicos oxigenados indicados en la **Tabla 5.7** (incluida la glucosa) y los hidrocarburos lineales producidos en el proceso de síntesis FT. En este estudio, solo se han tenido en cuenta hidrocarburos lineales del tipo parafinas ( $C_2$ - $C_{30}$ ) y olefinas ( $C_2$ - $C_{16}$ ) al producirse de manera mayoritaria [147, 165], siendo poco representativos los hidrocarburos saturados.

Los cortes de los productos FT considerados en el proceso estudiado son similares a los encontrados en otras publicaciones [153, 197]: C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> para el corte de gases ligeros (combustible), C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> corresponde al corte FT-gasolina, C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> para el FT-jet fuel, C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> es el corte FT-diesel y los hidrocarburos con número de átomos de carbono mayor a 20 (C<sub>20+</sub>) se considera corte FT-wax. Las columnas de destilación se simularon con el método riguroso de destilación Radfrac, aunque previamente se tuvo que realizar la simulación del proceso con el método DSTWU (Winn-Underwood-Gilliland). Con este método, para la columna DEST1, no fue posible usar la opción de condensador parcial que sí dispone Radfrac y que permitiría la separación de los hidrocarburos ligeros y trazas de gases no condensables del líquido destilado (hidrocarburos de los cortes gasolina-jet fuel). Por tanto, todos estos compuestos salieron por la parte superior de la primera columna y se alimentaron a la tercera columna del proceso (DEST3), separándose el corte jet fuel por la zona inferior y la corriente de gases ligeros y gasolina por la superior. Ésta última corriente entra a un separador flash (SEP5), obteniéndose por la zona inferior la corriente de gasolina y por la superior los gases ligeros (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con algo de C<sub>5</sub>) que son enviadas al horno [118]. El diseño de las columnas se verá, con más detalle, en la sección 5.10.1.

Por otro lado, las fracciones de recuperación de hidrocarburos para cada columna de destilación se presentan en la **Tabla 5.5**, siendo estos valores elegidos para alcanzar las especificaciones técnicas requeridas en los biocombustibles líquidos (densidad, viscosidad, número de cetano, etc.), y para minimizar el número de etapas en cada columna de destilación [197].

## 5.5 Variables de operación. Condiciones óptimas

El objetivo del proceso propuesto es maximizar el comportamiento del mismo en términos de eficiencia de carbono, así como de producción de biocombustibles y electricidad, para un caudal y concentración total de la fase acuosa del bio-oil alimentado al proceso. La eficiencia de carbono puede referirse a la obtenida a la salida del proceso de síntesis de FT (carbono convertido en hidrocarburos parafinas-olefinas desde  $C_1$ - $C_{30}$ , respecto al carbono alimentado a la planta mediante los compuestos contenidos en la fase acuosa), o a la salida de las columnas de destilación, es decir, a la salida de la planta (carbono contenido en los hidrocarburos de los cortes gasolina, jet fuel y diesel, respecto al carbono alimentado a la planta). Como restricción se impone que el proceso debe ser energéticamente autosuficiente. Así, en lo referido a energía térmica, los hidrocarburos en fase gaseosa y la cantidad de gases combustibles necesaria ( $H_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$ ) con energía química, son enviados al horno. Para la energía eléctrica, en cambio, la potencia total neta es la diferencia entre la suma de potencias generadas por las turbinas (TURB1 y TURB2) y la suma de todos los equipos que tengan consumo eléctrico (bombas, ventiladores y compresores).

Se fijaron algunas variables de optimización, tales como la presión de reformado a 240 bar, porque afecta muy poco en el rango de 200-300 bar para la producción de los gases  $H_2$  y  $CO$ , como se demostró en estudios previos de simulación del proceso SCWR [36]. La presión de salida de la turbina en la zona del reformado con agua supercrítica (TURB1 en **Figura 5.4**) es de 40 bar, siendo la mínima para lograr que el proceso sea energéticamente autosuficiente y se pueda producir la máxima cantidad de biocombustible líquido y electricidad. Por otra parte, la presión de salida de la turbina es prácticamente la misma que la presión de operación en la unidad PSA1 (la diferencia corresponde a la pérdida de carga, 0,1 bar aproximadamente), siendo en este caso de 40

bar y permite la separación del hidrógeno prácticamente puro del resto de gases, como se describió en el apartado 5.3.2.

Otra variable de optimización es la temperatura de reformado, para la que se debe buscar el valor de compromiso que permita producir la máxima producción molar específica de gas de reformado ( $\text{mol (H}_2 + \text{CO)}/\text{mol de orgánicos alimentados}$ ), con el menor consumo energético posible (se tiene que cumplir la restricción de proceso energéticamente autosuficiente). También, entraría en dicho compromiso el coste y durabilidad del material del reactor SCWR, ya que operar a temperaturas muy elevadas requiere que los materiales de construcción sean especiales y más caros. De esta manera, el rango de temperaturas que permite llegar a un compromiso entre todos estos aspectos se encuentra próxima a 800 °C, ya que temperaturas mayores a 800 °C conducen a aumentos poco significativos en la producción de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , y a mayores requerimientos energéticos así como a la necesidad de equipos fabricados con un material aun más caro. Por tanto, la temperatura en el reactor SCWR elegida y fijada en este estudio es 800 °C.

De manera similar, la presión y temperatura de los reactores HWGS (igual a la presión de salida de la primera turbina), DR e hydrocracking fueron elegidas con el objetivo de que estos equipos permitan alcanzar un buen comportamiento general del proceso, manteniéndose fijas por tanto. Además, las condiciones usadas son similares a las encontradas en otras publicaciones.

La fracción de caudal recirculado (o purgado) del proceso de síntesis FT también es una variable a optimizar, a partir de un valor menor a la unidad en el divisor de corrientes SP4. Una mínima purga es necesaria para evitar la acumulación de gases inertes en el lazo del proceso de síntesis FT. No obstante, si el ratio de purga se

incrementa, la conversión global del CO y la producción de biocombustibles decrece aunque, al mismo tiempo, un mayor caudal de gases (hidrocarburos ligeros y gases no convertidos) procedentes del lazo puede enviarse al horno. Esto hace que una menor fracción de gas de síntesis procedente del proceso SCWR deba enviarse al horno, a través de la unidad SP2. Por tanto, la opción de enviar una mayor fracción de gas de síntesis al horno y que el ratio de purga en el lazo de síntesis FT sea menor, puede presentar resultados similares a los que se tienen si se considera justo lo contrario (menos gas de síntesis al horno y mayor ratio de purga). Estos resultados similares en cuanto a eficiencia de carbono y producción de biocombustibles y electricidad se han corroborado mediante dos simulaciones, una para cada opción. Sin embargo, desde un punto de vista conceptual, es preferible quemar antes la cantidad necesaria de gas de síntesis (combustible de valor, pero su finalidad en este proceso es servir de reactivo para producir la máxima cantidad posible de biocombustibles), que enviar al horno mayores cantidades de productos (hidrocarburos) obtenidos del proceso de síntesis FT. De esta forma, la opción más conveniente es enviar la fracción necesaria al horno para lograr la autosuficiencia energética, y maximizar el ratio recirculación-purga (lo más cercano posible a la unidad). La conversión global del CO, para una relación máxima de recirculación-purga en el proceso de síntesis FT que permite producir la máxima cantidad de biocombustibles, fue de 87 %.

Otras variables independientes de optimización son la concentración orgánica total de fase acuosa del bio-oil en la alimentación, y las condiciones de operación en el reactor de FT. En cuanto a la primera variable, concentraciones totales entre 15,0 y 35,0 %p son valores realistas para la fracción acuosa del bio-oil, siendo interesante precisamente la tecnología SCWR para mezclas con agua como componente mayoritario en las mismas. Concentraciones menores a 15,0 %p (es decir, más diluidas)

implican mayores requerimientos energéticos en el proceso, siendo mayor la demanda de energía térmica para el calentamiento de la gran cantidad de agua que la proporcionada por el propio sistema. De esta forma, para concentraciones inferiores a 15,0 %p podría no cumplirse la restricción de proceso energéticamente autosuficiente, además de producir una cantidad escasa de biocombustibles. Sin embargo, concentraciones más altas de 35,0 %p, además de que no suele ser habitual encontrarlas en la fase acuosa del bio-oil, permitiría que otros procesos de reformado puedan tratar este tipo de corriente y ser, por tanto, más adecuado su procesamiento en otras instalaciones.

Finalmente, las condiciones de operación del reactor de FT son referidas a la presión, temperatura y ratio molar  $H_2/CO$ , siendo los rangos de valores adecuados para reactores LTFT con catalizador de cobalto (presión entre 20-40 bar, temperatura en el rango de 220-240 °C y relación molar  $H_2/CO$  de 1,7-2,3).

## **5.6 Análisis termoquímico del proceso. Resultados y discusión**

El caso base corresponde a un caudal de 60 t/h y concentración total de fracción acuosa del bio-oil de 25,0 %p. En este caso, el reactor de FT opera a 220 °C, 20 bar y una relación molar  $H_2/CO$  de 2,0, siendo los valores de conversión por paso de CO y de  $\alpha$  de 50 % y 0,90, respectivamente. En la **Tabla 5.8** se presentan los resultados de las principales corrientes del proceso obtenidas en la simulación del caso base, mientras que en la **Tabla 5.9** se muestra el balance energético global y las potencias térmicas en los intercambiadores de calor para ese caso. Algunos de los resultados mostrados en la **Tabla 5.8** son los flujos máxicos de componentes individuales, cortes de biocombustibles y totales de las corrientes, además de temperaturas y presiones.

**Tabla 5.8. Resultados de simulaciones para las corrientes de proceso principales del caso base (caso 3 en la Tabla 5.7): alimentación de 60 t/h; reformado SCW a 800 °C y 240 bar; reformado seco (dry reforming) de metano a 600 °C y 1 bar; síntesis de FT (baja temperatura) a 220 °C, 20 bar y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 2,0; proceso de hydrocracking a 360 °C, 35 bar y 0,06 kg H<sub>2</sub>/kg wax**

Corriente		06	07	10	14	15	16-H	17-H-C	20-CO	22	23	30	31-H	35-CO	T-MIX9
Procedente de		HE04	SCWR	SP1	SEP	SP2	PSA1	SP3	V4	HE07	DRYREF	COMP2	PSA1A	V6	SP6
Dirigido a		SCWR	TURB1	MIX1	SP2	PSA1	SP3	MIX6	MIX2	DRYREF	HE04	PSA1A	MIX3	MIX2	MIX9
H <sub>2</sub> O	kg/h	45.000	39.926,9	39.926,9	41,7	33,5	0	0	0	33,5	33,5	7,8	0	0	0
Compuestos orgánicos totales	kg/h	15.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub>	kg/h	0	968,6	968,6	967,5	776,9	738,1	8,1	0	38,8	328,4	328,4	312,0	0	16,3
CO <sub>2</sub>	kg/h	0	12.344,6	12.344,6	11.980,9	9.620,7	0	0	96,8	9.524,5	6.364,1	6.364,1	0	63,8	567,0
CH <sub>4</sub>	kg/h	0	2.895,0	2.895,0	2.890,3	2.320,9	0	0	23,2	2.297,7	1.145,6	1.145,6	0	11,5	1.089,9
CO	kg/h	0	3.864,1	3.864,1	3.859,7	3.099,3	0	0	3.037,3	62,0	4.084,9	4.084,9	0	4.003,2	81,3
Flujo másico	kg/h	60.000	60.000	60.000	19.740,5	15.851,3	738,1	8,1	3.157,3	11.956,5	11.956,5	11.930,8	312,0	4.078,5	1.754,5
Temperatura	°C	374	800	350	35,0	35,0	35,0	35,0	32,0	600	600	35,0	35,0	32,0	32,0
Presión	bar	240	240	40,0	39,9	39,9	39,9	39,9	1,0	1,0	1,0	20,1	20,1	1,0	1,0
Corriente		40	41	44	45	47-R	WAX	46-HYD	50-L	51-G	52-G	56-G	T-HE02	52	54
Procedente de		HE12	RFT	SEP3	DECANT	COMP5	P2	V8	SEP4	SP5	PSA4	MIX10	C1	V7	DEST1
Dirigido a		RFT	HE13	DECANT	MIX7	MIX4	HE15	MIX5	MIX7	MIX8	MIX8	HE17	HE02	DEST1	DEST3
H <sub>2</sub> O	kg/h	11,1	3.925,4	3.912,7	4,1	11,1	0	0	1,9	0,1	0	8,8	7376,9	6,0	6,0
H <sub>2</sub>	kg/h	1.758,3	843,1	0,4	0,4	716,3	0	92,1	0	123,8	4,7	335,8	0	0,4	0,4
CO <sub>2</sub>	kg/h	660,6	660,6	71,6	71,3	500,0	0	0	1,1	49,3	37,8	3.086,7	11633,4	72,4	72,4
CH <sub>4</sub>	kg/h	381,8	416,7	8,3	8,3	347,1	0	0	0,2	34,6	26,5	1.728,9	0	8,5	8,5
CO	kg/h	12.173,8	6.087,3	48,1	48,1	5.133,3	0	0	0,9	512,6	392,4	1.795,9	0	49,2	49,2
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>	kg/h	254,2	479,7	180,8	180,8	254,2	0	0	2,3	24,0	18,4	207,2	0	183,2	183,2
C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> <sup>(2)</sup>	kg/h	10,4	571,8	559,6	559,6	10,4	0	0	1,1	0,4	0,3	114,5	0	560,7	560,7
C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> <sup>(3)</sup>	kg/h	0	461,8	461,8	461,8	0	0	436,2	435,8	0,2	0,2	0,4	0	897,6	875,4
C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub> <sup>(4)</sup>	kg/h	0	687,1	687,1	687,1	0	15,8	685,8	685,8	0	0	0	0	1.372,9	21,9
C <sub>20+</sub> <sup>(5)</sup>	kg/h	0	1.116,7	1.116,7	1.116,7	0	1.619,7	519,2	519,2	0	0	0	0	1.635,9	0
O <sub>2</sub>	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13.987,2	2.255,1	0	0
N <sub>2</sub>	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45.975,0	45.975,0	0	0
Flujo másico	kg/h	15.250,2	15.250,2	7.047,1	3.138,2	6.972,4	1.635,5	1.733,3	1.648,3	745,0	480,3	67.240,4	67.240,4	4.786,8	1.777,7
Temperatura	°C	220	220	35,0	35,0	37,1	427,4	353,5	35,0	35,0	35,0	112,1	791,3	35,7	99,1
Presión	bar	20,0	20,0	19,9	19,7	20,0	35,0	20,0	20,0	20,0	20,0	1,0	1,0	1,5	1,3

El corte en cuestión (según número entre paréntesis) tiene algo de: C<sub>5</sub> (1); C<sub>4</sub> y C<sub>10</sub> (2); C<sub>9</sub> y C<sub>14</sub> (3); C<sub>13</sub> y C<sub>21</sub> (4); C<sub>20</sub> y C<sub>20+</sub> (5)

**Tabla 5.9. Balance energético global para el reformado de fracción acuosa del bio-oil usando SCW y síntesis de FT, y potencias térmicas transferidas en los intercambiadores de calor. Todos los resultados están referidos al caso base (caso 3 en Tabla 5.7)**

Potencia suministrada (kWe)		Entalpía de entrada (kW)		Equipo	Q (kW)	Equipo	Q (kW)
P1	687,5	O1	-223.497,5	HE01	18.058,2	C1	5.178,3
P2	5,6	Air	-3,6	HE02	4.640,4	C2	112,3
P3-P4	22,9	W1	-859.707,5	HE03	5.598,8	C3	322,1
P5-P7	1,5	W2	-17.635,0	HE04	1.317,0	C4	138,2
FAN1	185,7	W3	-397.229,1	HE05	19.163,4	C5	9.804,3
COMP1-COMP4	5.010,3	W4	-11.991,8	HE06	762,7	H1	1.013,7
COMP5-COMP7	29,4	W5	-95.229,2	HE07	2.093,1	H2	223,9
<i>TOTAL</i>	<i>5.942,9</i>			HE08	100,1	H3	253,0
Potencia obtenida (kWe)		Entalpía de salida (kW)					
TURB1	-9.995,7	14-O	-176.284,5	HE09	552,9	HE14	626,0
TURB2	-1.674,8	29-O	-112,4	HE10	109,3	HE15	103,0
		45-O	-17.344,2	HE11	2.435,9	HE16	1.061,8
		WC	-1.353.956,6	HE12	111,8	HE17	8.396,7
		CO <sub>2</sub> -O	-14.331,8	HE13	4.731,7	HE18	7.642,4
		Tail gas	-54.514,5				
<i>TOTAL</i>	<i>-11.670,4</i>						

En la **Tabla 5.10** se comparan propiedades características en los biocombustibles, observándose que los resultados obtenidos a partir de la simulación del caso base son parecidos a los datos encontrados en bibliografía y normativas.

**Tabla 5.10. Propiedades de biocombustibles obtenidas en las simulaciones (este estudio) y encontradas en normativas y referencias bibliográficas**

Análisis elemental y propiedades	En este estudio			Refinerías de EEUU típicas [198]			UNE-EN-ISO 3675, UNE-EN-ISO 12185, ASTM D 4052, ASTM D 1298		ASTM D 1655	Refinería Shell Bintulu LTFT [197]		
	Gas.	Diesel	Jet Fuel	Gas.	Diesel	Jet Fuel	Gas.	Diesel	Jet Fuel	Gas.	Diesel	Jet Fuel
C (% p)	85,2	85,9	86,6	85-88	84-87	87,0	-	-	-	-	-	-
H (% p)	14,8	14,0	13,3	15-17	16-33	12,3	-	-	-	-	-	-
O (% p)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	-	-	-	-	-	-
H/C molar	2,2	2,1	2,1	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-
MW (g/mol)	99	211	153	100	200	-	-	-	-	-	-	-
Densidad (g/cc) a 15 °C	0,70	0,81	0,76	0,75	0,85	-	0,72-0,78	0,82-0,89	0,78-0,84	0,69	0,78	0,74
Viscosidad (cP) a 15 °C	0,42	3,46	1,24	0,37-0,44	2,6-4,1	-	-	-	-	-	-	-
Aromáticos (%p)	0	0	0	31	-	< 22	35 % (Max)	-	25 % (Max)	0	< 0,05	< 0,1
Índice de cetano	-	97	80	-	40-55	-	-	51 (Min)	-	-	76	58

Nota: Gas.: gasolina

En la **Tabla 5.11** se ilustran los resultados de variar diferentes parámetros de operación mediante análisis de sensibilidad, observándose cómo afecta la producción de bioproductos FT, electricidad y agua de cogeneración. También, para cada caso analizado, se muestra el CO<sub>2</sub> secuestrado y la eficiencia de carbono a la salida del reactor de FT y en las columnas de destilación (ambas eficiencias a partir del carbono alimentado a la planta). La principal pérdida de carbono que se alimenta al proceso se halla en la generación de CO<sub>2</sub> (parte es usado en el reactor DR y la fracción restante es separado con alta pureza para su secuestro), e hidrocarburos ligeros (CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), que son quemados para alcanzar la autosuficiencia energética en el proceso.

Cabe destacar que en todos los casos de análisis de sensibilidad, salvo aquellos en los que se hayan variado las condiciones de operación del reactor de FT (temperatura, presión y relación H<sub>2</sub>/CO), los valores de conversión por paso de CO y de  $\alpha$  (50 % y 0,90, respectivamente) no han cambiado. Esto se debe a que en todos los casos considerados en los que no existe variación alguna en las condiciones del reactor FT, el ratio molar H<sub>2</sub>/CO, presión y temperatura son constantes, pudiéndose asumir también constante la conversión por paso del CO, a pesar de que el caudal de gas que entra en el reactor LTFT varíe en los casos estudiados en los análisis de sensibilidad. Sin embargo, si el reactor FT se dimensionara, la conversión por paso dependería de los caudales molares de los gases que entran al reactor y afectaría al comportamiento de la unidad de proceso.

### **5.6.1 Efecto de la concentración de la fase acuosa del bio-oil**

La demanda energética global del proceso se incrementa de manera significativa al disminuir la concentración total de fase orgánica en la alimentación, por lo que la corriente de gas de síntesis derivada al horno debe incrementarse para alcanzar la autosuficiencia energética del proceso.

**Tabla 5.11. Resultados del análisis de sensibilidad (biocombustibles, producción neta de potencia eléctrica, eficiencias de carbono, caudal másico de CO<sub>2</sub> y agua de cogeneración) variando la fase acuosa del bio-oil en (1) concentración total, (2) caudal másico total, (3) composición (AC: ácido acético, HY: hidroxiacetona, BU: 1-butanol, LV: levoglucosan, GL: glucosa)**

<b>Análisis de sensibilidad variando la fracción acuosa de bio-oil</b>										
<b>60 t/h; condiciones en el reactor LTFT: 220 °C; 20 bar; H<sub>2</sub>/CO = 2,00 y conversión por paso de CO: 50 %</b>										
Fracción total (%p)	Presión en la turbina (bar)	FT-diesel (kg/h)	FT-jet fuel (kg/h)	FT-gasolina (kg/h)	Biometano (kg/h)	Eficiencia de carbono sin refinado (%)	Eficiencia de carbono con refinado (%)	Electricidad (kWe)	CO <sub>2</sub> secuestrado (kg/h)	Agua de cogeneración (t/h)
35,0 ( <i>Caso 1</i> )	18,5	2.174	1.420	737	91	40,99	36,84	5.441	10.720	366,8
35,0 ( <i>Caso 1</i> )	17,0	2.174	1.420	737	-	40,99	36,31	5.656	10.720	366,8
30,0 ( <i>Caso 2</i> )	40,0	1.818	1.188	593	-	40,01	35,26	4.030	8.265	355,7
25,0 ( <i>Caso 3</i> )	40,0	1.374	898	467	-	36,26	32,18	5.728	5.786	314,1
20,0 ( <i>Caso 6</i> )	40,0	824	538	268	-	27,19	23,95	7.253	4.009	301,2
15,0 ( <i>Caso 7</i> )	40,0	255	167	81	-	11,22	9,85	8.682	1.540	273,3
<b>Análisis de sensibilidad variando el caudal másico</b>										
<b>25,0 %p; condiciones en el reactor LTFT: 220 °C; 20 bar; H<sub>2</sub>/CO = 2,00 y conversión por paso de CO: 50 %</b>										
Caudal másico total (t/h)	Presión en la turbina (bar)	FT-diesel (kg/h)	FT-jet fuel (kg/h)	FT-gasolina (kg/h)	Biometano (kg/h)	Eficiencia de carbono sin refinado (%)	Eficiencia de carbono con refinado (%)	Electricidad (kWe)	CO <sub>2</sub> secuestrado (kg/h)	Agua de cogeneración (t/h)
60,0	40,0	1.374	898	467	-	36,26	32,18	5.728	5.786	314,1
100,0	40,0	2.289	1.496	779	-	36,26	32,18	9.566	9.643	502,2
20,0	40,0	458	299	156	-	36,26	32,18	1.908	1.911	108,0
<b>Análisis de sensibilidad variando las composiciones individuales de compuestos presentes en la fracción acuosa del bio-oil</b>										
<b>60 t/h; 25,0 %p; condiciones en el reactor LTFT: 220 °C; 20 bar; H<sub>2</sub>/CO = 2,00 y conversión por paso de CO: 50 %</b>										
5,71 % (max)	3,57 % (min)	Presión en la turbina (bar)	FT-diesel (kg/h)	FT-jet fuel (kg/h)	FT-gasolina (kg/h)	Eficiencia de carbono sin refinado (%)	Eficiencia de carbono con refinado (%)	Electricidad (kWe)	CO <sub>2</sub> secuestrado (kg/h)	Agua de cogeneración (t/h)
AC	LV-HY	40,0	1.374	898	467	36,26	32,18	5.728	5.786	314,1
LV	AC-HY	40,0	1.397	913	470	36,59	32,41	5.680	5.863	320,7
HY	AC-LV	40,0	1.435	938	483	37,31	33,06	5.618	5.893	325,0
<b>Análisis de sensibilidad variando compuestos individuales de la fracción acuosa del bio-oil (10,0/5,0/5,0/5,0 %p AC-HY-BU-LV (GL))</b>										
<b>60 t/h; 25,0 %p; condiciones en el reactor LTFT: 220 °C; 20 bar; H<sub>2</sub>/CO = 2,00 y conversión por paso de CO: 50 %</b>										
Caso de estudio	Presión en la turbina (bar)	FT-diesel (kg/h)	FT-jet fuel (kg/h)	FT-gasolina (kg/h)	Biometano (kg/h)	Eficiencia de carbono sin refinado (%)	Eficiencia de carbono con refinado (%)	Electricidad (kWe)	CO <sub>2</sub> secuestrado (kg/h)	Agua de cogeneración (t/h)
Caso base	40,0	1.374	898	467	-	36,26	32,18	5.728	5.786	314,1
AC-HY-BU-LV	40,0	1.429	933	470	-	38,04	33,57	5.724	5.657	321,2
AC-HY-BU-GL	40,0	1.378	901	451	-	37,38	32,96	5.873	5.500	320,1

Así, para 15,0 %p de concentración total, un 73,5 % del gas de síntesis debe quemarse; para 25,0 %p esa fracción disminuye hasta 18,9 % y para 35,0 %p no hay necesidad de quemar gas de síntesis producido en la zona de reformado con SCW. Por tanto, a bajas concentraciones, la producción específica de biocombustibles (en relación a la alimentación) se reduce claramente, y las eficiencias de carbono después del proceso de refinado y separación de productos FT son bajas. Esto ocurre, en especial, para 15,0 %p, donde solo el 9,85 % del carbono total alimentado a la planta aparece en los cortes de biocombustibles que salen de la instalación y pueden venderse.

Para el caso base, la eficiencia de carbono después de la etapa de refinado es el 32,18 %, similar a las que se tienen en procesos de síntesis CTL-FT (carbono a líquido para la tecnología de Fischer-Tropsch) [197], y la máxima eficiencia de carbono se alcanza con una concentración del 35,0 %p en la fracción acuosa (36,84 % de eficiencia incluyendo el biometano puro que podría venderse; 36,31 % si solo se contabiliza la eficiencia para biocombustibles líquidos). La tendencia opuesta a la expuesta para la eficiencia del carbono se tiene para la electricidad neta generada, siendo mayor para los casos de alimentaciones a la instalación de fracciones acuosas más diluidas (8682 kWe frente a 4030 kWe para 15,0 y 30,0 %p, respectivamente). Esto ocurre a pesar de que se obtienen potencias eléctricas mayores en la turbina de vapor (TURB2) cuando la producción de biocombustibles es mayor (para alta concentración total en la alimentación), ya que el caudal másico de vapor generado se incrementa al ser mayor la cantidad de calor a eliminar del reactor LTFT (reacciones altamente exotérmicas). Por otra parte, el incremento de la potencia generada en la turbina TURB1 (salida del reactor SCWR) para mayores fracciones acuosas diluidas es casi irrelevante. De esta forma, las mayores potencias eléctricas netas obtenidas para concentraciones más diluidas se deben a la menor potencia eléctrica consumida en equipos de compresión (en

especial, los compresores COMP1-COMP4), ya que los caudales de gas de síntesis en la zona de tratamiento del mismo y los de recirculación en las zonas de síntesis FT e hydrocracking son menores para fases acuosas más diluidas (por derivar mayores cantidades de gases al horno).

Para un 35,0 %p de concentración orgánica en la corriente de alimentación, existe un exceso de energía calorífica global en el proceso, por lo que ninguna fracción de gas de síntesis es enviada al horno y su totalidad se dirige a la segunda sección de la planta (tratamiento y ajuste de la relación molar  $H_2/CO$ ). Esto ocurre a pesar de la mayor demanda energética necesaria que se tiene en el reactor DR, y en los hervidores de las columnas de destilación en la zona de separación de productos FT (principalmente, en las columnas DEST1 y DEST2). Además, este exceso de energía provoca que la presión de salida en la turbina TURB1 pueda reducirse hasta 17,0-18,5 bar, pudiéndose vender 91 kg/h de biometano en el caso de que la presión sea de 18,5 bar. Sin embargo, para esta presión, la producción eléctrica neta es de 5441 kWe frente a 5656 kWe para 17,0 bar; la diferencia entre ambos casos es poco significativa.

Por último, la concentración total de fase orgánica en la alimentación también influye en el ajuste de la relación molar  $H_2/CO$  en la entrada al reactor LTFT, porque varía la composición y caudal del gas de síntesis procedente del reactor SCWR. De esta forma, para fracciones acuosas más diluidas en la alimentación, el caudal de hidrógeno procedente del reactor SCWR es mayor y, para mantener la relación  $H_2/CO$  a la entrada del reactor LTFT en 2,0, una fracción de hidrógeno procedente de la unidad PSA1 es enviada al hydrocracker. Además, el gas de síntesis procedente del reactor SCWR no entra en el reactor HWGS para los casos en los que la concentración total de fase acuosa se encuentra en el rango de 15,0-25,0 %p ya que, para este rango de concentraciones, se tiene un mayor caudal molar de hidrógeno que de monóxido de carbono, siendo este

último compuesto el que determina la producción de biocombustibles líquidos FT. Sin embargo, para 30,0 y 35,0 %p, una fracción de CO debe convertirse en H<sub>2</sub> a través del reactor HWGS, por lo que la cantidad de gas de síntesis que no entra en dicho reactor disminuye hasta el 78,0 y 57,5 %, respectivamente. Para estos casos con concentración total superior a 25,0 %p, la corriente de hidrógeno procedente de la unidad PSA1 se envía en su totalidad al reactor LTFT y ninguna fracción al hydrocracker. En cuanto al CO<sub>2</sub> secuestrado y el agua de cogeneración, ambos parámetros aumentan con la concentración total de fase orgánica. El caudal molar de CO<sub>2</sub> generado del proceso SCWR aumenta con la concentración en la alimentación, como se pudo comprobar en el capítulo 4 en los ensayos experimentales. La cantidad de agua de cogeneración aumenta con la concentración porque los caudales molares de H<sub>2</sub> y CO a la entrada del reactor FT se incrementan, requiriéndose mayores cantidades de agua de refrigeración.

### **5.6.2 Efecto del caudal másico y composición de la fase acuosa del bio-oil**

Para el análisis de sensibilidad en la variación del caudal másico de fase acuosa, se consideraron los valores de 20, 60 y 100 t/h (valores industriales reales). Como se podía prever, la producción de biocombustibles, electricidad, agua de cogeneración y CO<sub>2</sub> secuestrado varían de manera proporcional, siendo las eficiencias de carbono con y sin refinado de productos las mismas para las simulaciones con los tres caudales ensayados. Esto ocurre al no estar dimensionada la planta, aunque los resultados obtenidos son interesantes puesto que los valores de caudales másicos usados son reales en la industria. Además, la capacidad de la planta adquiere importancia cuando se aplica la economía de escala, lográndose una reducción en los costes de inversión con una mayor escala.

También, en los análisis de sensibilidad se variaron las composiciones individuales de los compuestos orgánicos más representativos (ácido acético, hidroxiacetona y levoglucosan). Como puede verse en la **Tabla 5.11**, se alcanzan mayores eficiencias de carbono con refinado y producción de biocombustibles (33,06 % y 2856 kg/h, respectivamente) que en otros casos (32,18 % y 2739 kg/h, para el caso base) si la concentración de hidroxiacetona, en lugar de ácido acético, es la máxima (5,71 %p, que es el valor de la concentración de ácido acético en el caso base) en la corriente de alimentación a la planta. La razón es el mayor número de átomos de carbonos alimentados al proceso, conducentes a una mayor producción de gas de síntesis en el reactor SCWR (mayores caudales de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, mientras que el CO se mantiene prácticamente invariable con respecto al caso base). Esta mayor cantidad de gases es procesada en la zona de tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis, alimentándose los caudales molares de H<sub>2</sub> y CO a la entrada del reactor LTFT con la relación de 2,0. La mayor cantidad de CO a la entrada del reactor LTFT respecto al caso base se debe a que los caudales molares de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> que entran en el reactor DR son mayores. En este reactor se consigue aumentar las cantidades de H<sub>2</sub> y CO sean cuales sean las concentraciones totales e individuales de las fases acuosas del bio-oil alimentadas al proceso. Los valores de producción de electricidad y agua de cogeneración, en cambio, son similares a los que se tienen con el caso base (5618 kWe y 325 t/h cuando la hidroxiacetona se alimenta con la máxima concentración (5,71 %p), frente a 5728 kWe y 314 t/h si es el ácido acético en lugar de la hidroxiacetona). Sin embargo, la cantidad de agua de cogeneración aumenta ligeramente para el caso de máxima concentración de hidroxiacetona porque los caudales molares de H<sub>2</sub> y CO a la entrada del reactor FT aumentan, requiriéndose una mayor cantidad de agua de refrigeración. La cantidad de CO<sub>2</sub> secuestrado también es mayor con respecto al caso

base (100 kg/h, aproximadamente). Por otra parte, si la máxima concentración en la fracción acuosa la presentara el levoglucosan, los resultados serían intermedios a los comentados anteriormente para los casos de ácido acético (base) e hidroxiacetona.

Otra fracción acuosa que se simuló consistió en la mezcla de los cuatro compuestos orgánicos más representativos de dicha fase procedente del bio-oil. Estos compuestos son el ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y levoglucosan, con unas concentraciones individuales de 10,0 %p para el primero y 5,0 %p para los demás. También, se simuló el proceso para estas mismas concentraciones individuales la fracción acuosa que, en lugar de levoglucosan, presenta la glucosa, coincidiendo con los cuatro compuestos orgánicos y en concentraciones individuales similares a las ensayadas experimentalmente [56, 57], como se vio en el capítulo 4. Los resultados de las simulaciones de estos casos, en comparación con los obtenidos para el caso base, son similares en producción de biocombustibles y de electricidad, así como en las eficiencias de carbono con refinado. Sin embargo, se obtiene la mayor producción de biocombustibles cuando se alimenta el levoglucosan, respecto a los dos casos anteriores (**Tabla 5.11**).

### **5.6.3 Efecto de la temperatura en el reactor LTFT**

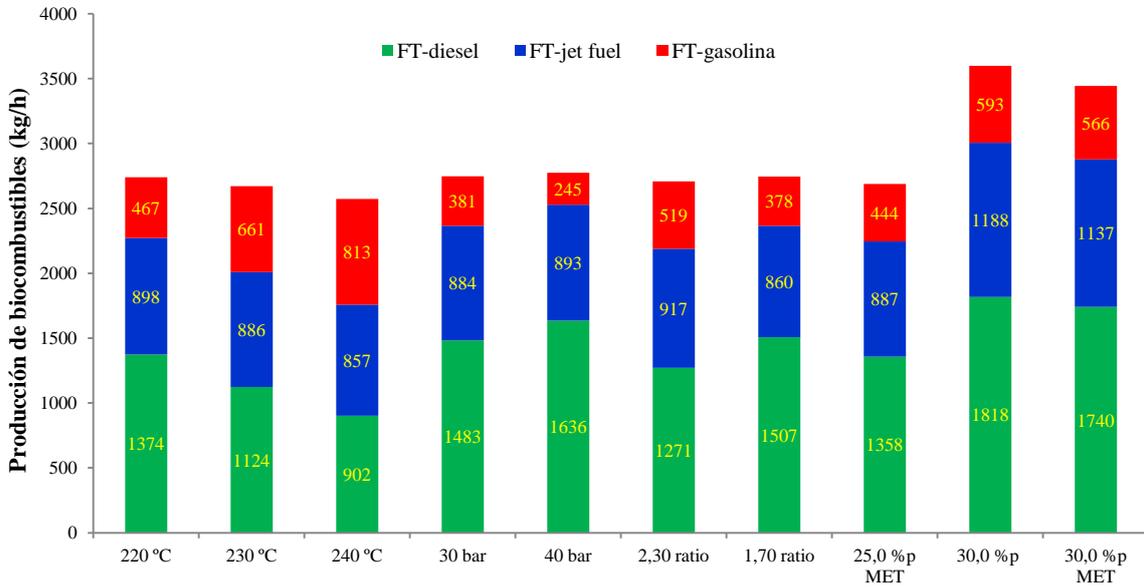
Cuando se aumenta la temperatura en el reactor LTFT (en este estudio, desde 220 °C hasta 230 y 240 °C), la conversión por paso del CO se incrementa (desde 50 % hasta 60 y 70 %, respectivamente, considerándose los datos y resultados encontrados en otras publicaciones para este tipo de reactor [147, 199, 200]) y, en consecuencia, la eficiencia del carbono sin refinado (carbono a la salida del reactor FT, contenido en todos los hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) también se incrementa. Sin embargo, la eficiencia global del carbono en el proceso, contabilizando solamente el carbono de los biocombustibles líquidos, disminuye de manera gradual desde 32,18 % (caso base) a

31,38 y 30,19 % para 230 y 240 °C, respectivamente. La comparación de resultados en cuanto a producción de biocombustibles con el cambio de temperaturas, puede observarse en la **Figura 5.7**. La explicación sobre estas tendencias opuestas en las eficiencias sin y con refinado tiene que ver con la probabilidad de crecimiento de la cadena (parámetro  $\alpha$ ), ya que ésta decrece desde 0,900 (caso base) a 0,870 (230 °C) y 0,839 (240 °C). Así, la formación de hidrocarburos de mayor longitud de cadena (mayor número de átomos de carbono) que forman los cortes wax y diesel disminuye mientras que la producción de hidrocarburos más ligeros (hidrocarburos gaseosos y gasolina) se incrementa. Asimismo, la producción del corte intermedio (jet fuel) disminuye muy ligeramente con la temperatura (898, 886 y 857 kg/h para 220, 230 y 240 °C, respectivamente). Además, cuando la temperatura aumenta se requiere un mayor caudal de agua de refrigeración para la refrigeración del reactor LTFT, obteniéndose mayores caudales máxicos de agua de cogeneración (314, 324 y 334 t/h para 220, 230 y 240 °C, respectivamente). A pesar de la mayor producción de vapor generada en el reactor LTFT, la producción de electricidad disminuye ligeramente, por lo que puede concluirse que el aumento de la temperatura en el proceso de síntesis FT no es beneficioso. Por tanto, la temperatura de 220 °C es la más recomendable. Los resultados de estos parámetros de medida del comportamiento del proceso SCWR-LTFT, junto con el de dióxido de carbono secuestrado, se muestran en las **Figuras 5.9-5.12**.

#### **5.6.4 Efecto de la presión en el reactor LTFT**

El aumento de la presión en el reactor LTFT implica mayores presiones parciales de H<sub>2</sub> y CO y, por tanto, un incremento en la conversión por paso del CO. Este incremento se estimó usando la cinética de Arrhenius, con órdenes de reacción para el H<sub>2</sub> y CO en la ecuación cinética de consumo de CO (+3/4 y -1/4, respectivamente) a partir de Zennaro et al. (2000) [141] y Ma et al. (2014) [144]. Con todo esto, las

conversiones por paso del CO fueron 50, 54 y 57 % para 20, 30 y 40 bar, respectivamente.

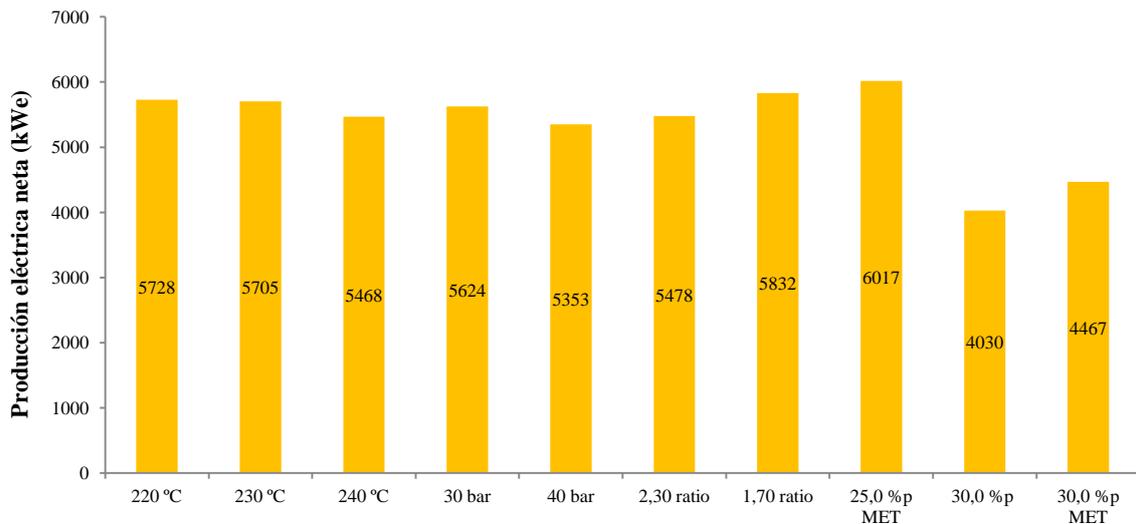


*Caso base:* 220 °C, 20 bar, relación H<sub>2</sub>/CO de 2,0 y 25,0 %p (en cualquier caso simulado, un parámetro es cambiado)

*MET:* alternativa de quemar metano en lugar de gas de síntesis en el horno

Todas estas notas también deben aplicarse a las *Figuras 5.10-5.12*

**Figura 5.9. Producción de biocombustibles (kg/h) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)**



**Figura 5.10. Producción eléctrica neta (kWe) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)**

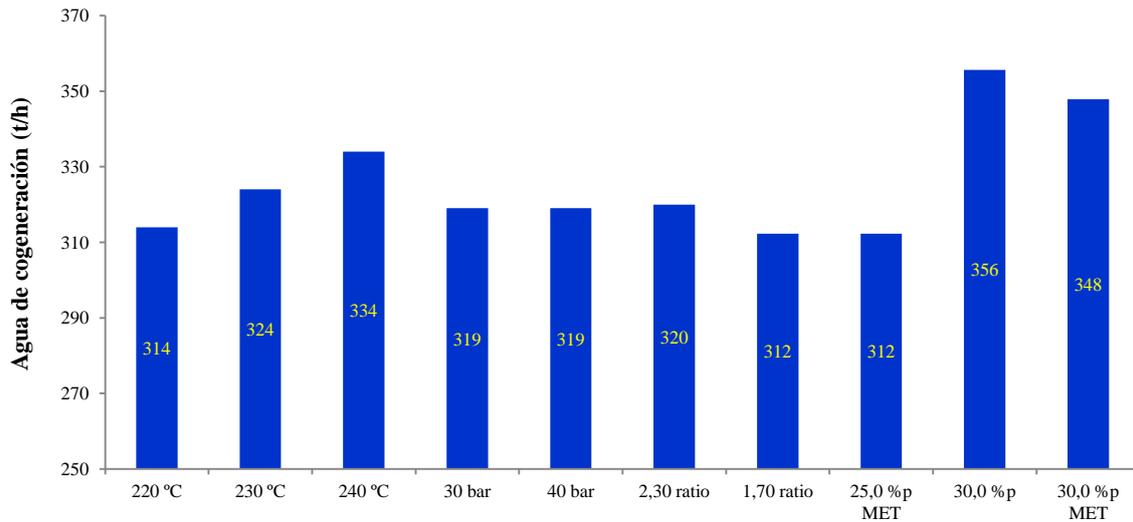


Figura 5.11. Agua de cogeneración (t/h) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)

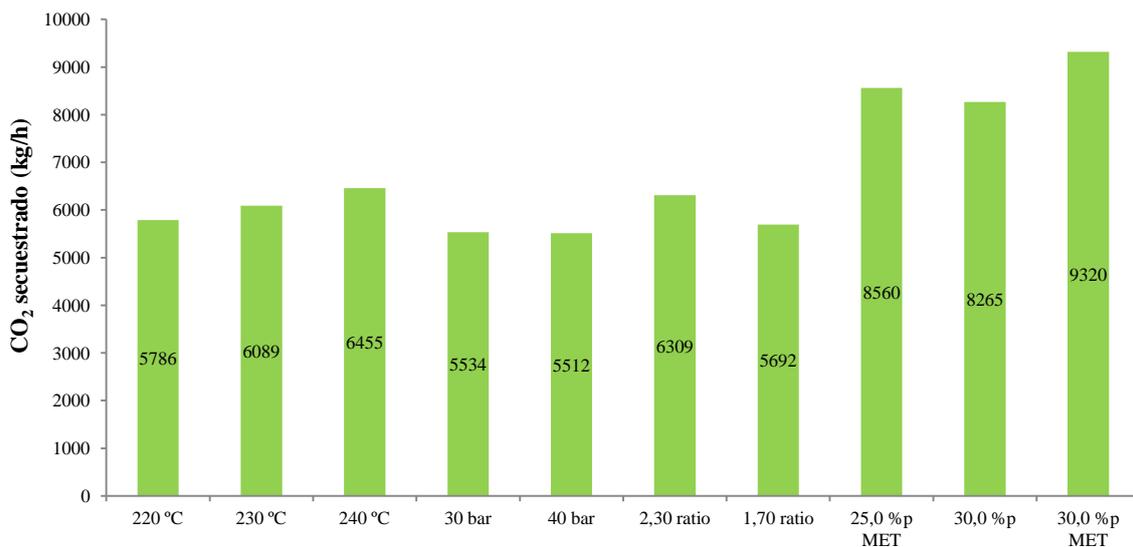


Figura 5.12. CO<sub>2</sub> secuestrado (kg/h) para el caso base (220 °C en esta figura, caso 3 en Tabla 5.7); temperatura, presión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 230-240 °C, 30-40 bar y 2,30-1,70, respectivamente; caso 2 (30,0 %p en Tabla 5.7) y casos de derivación de metano al horno (25,0-30,0 %p)

Por otra parte, la Ec. (5.4) no proporciona una relación entre la presión y los valores de  $\alpha$ . De esta forma, a partir de bibliografía [125], se obtuvieron los siguientes valores de  $\alpha$ : 0,918 y 0,936 para 30 y 40 bar, respectivamente. Estos valores conducen a mayores producciones de wax y diesel (1483 y 1636 kg/h a 30 y 40 bar,

respectivamente, frente a 1374 kg/h de FT-diesel a 20 bar), como se muestra en **Figura 5.9**.

A diferencia del comportamiento del sistema cuando la temperatura del reactor LTFT aumenta, una mayor presión conduce a una mayor selectividad de productos FT en estado líquido (en especial de wax y diesel), incrementándose la probabilidad de crecimiento de la cadena en las moléculas de hidrocarburos. De esta forma, la eficiencia de carbono con refino aumenta ligeramente con la presión (32,18 % para el caso base, 32,28 y 32,47 % para 30 y 40 bar, respectivamente), pero la eficiencia de carbono relativa al proceso de síntesis FT disminuye. Al aumentar la presión en el reactor LTFT, se producen menores caudales molares de hidrocarburos ligeros (estado gaseoso) y, en consecuencia, una mayor fracción de gas de síntesis debe enviarse al horno para lograr la autosuficiencia energética en el proceso. Finalmente, la potencia eléctrica neta y el agua de cogeneración presentan resultados similares en todos los casos (**Figuras 5.10-5.11**), siendo algo mayor la cantidad necesaria de agua de refrigeración en el reactor LTFT para los casos de mayor presión (30 y 40 bar). Por tanto, en términos referidos a la máxima producción de biocombustibles líquidos FT, la más favorable es 40 bar.

#### **5.6.5 Efecto de la relación molar $H_2/CO$ a la entrada del reactor LTFT**

Al aumentar la relación molar  $H_2/CO$  en la corriente de entrada al reactor LTFT, la reacción de equilibrio entre monóxido de carbono e hidrógeno se desplaza hacia los productos, incrementándose también la conversión por paso del CO. La evolución opuesta se tiene si dicha relación molar disminuye, siendo menor en este caso la conversión por paso del CO. Usando el mismo procedimiento para la obtención de las conversiones por paso de CO al variar la presión en el reactor LTFT (indicado en el punto anterior), se obtuvieron valores de conversión por paso de 52,0 y 47,5 % para las

relaciones molares  $H_2/CO$  de 2,30 y 1,70, respectivamente. Los valores de  $\alpha$  obtenidos a partir de la Ec. (5.4), en cambio, son 0,912 y 0,888 para las relaciones molares 1,70 y 2,30, respectivamente. Por tanto, cuando se incrementa la relación molar  $H_2/CO$ , la selectividad de hidrocarburos ligeros (estado gaseoso) se incrementa, disminuyendo la correspondiente a hidrocarburos más pesados en estado líquido. Si se usa una relación molar de 2,30, se necesita más hidrógeno en el proceso de síntesis FT y, en consecuencia, debe convertirse más CO procedente del reactor SCWR en hidrógeno en el reactor HWGS. Esto provoca un exceso de caudal másico de  $CO_2$  que, a pesar de que una fracción del mismo se introduce en el reactor DR, debe aumentar la cantidad que debe secuestrarse para esta relación de 2,30, en comparación con los casos de 2,00 (base) y 1,70, pudiéndose observar esto en la **Figura 5.12**.

Si se comparan los dos casos extremos de relación molar (2,30 y 1,70), al producirse mayores cantidades de hidrocarburos ligeros para el caso de relación 2,30, se envía un mayor caudal de este tipo de hidrocarburos al horno y se reduce la fracción de gas de síntesis dirigida al horno. Esto hace que los caudales molares de  $H_2$  y CO que entran en el reactor LTFT sean mayores, aumentando los gastos de compresión en la zona de tratamiento y acondicionamiento del gas de síntesis con respecto al caso de relación molar 1,70. En consecuencia, la producción de electricidad neta disminuye para el caso de 2,30 y es menor que la obtenida con una relación de 1,70 (5478 kWe frente a 5832 kWe para los casos de 2,30 y 1,70, respectivamente), como puede verse en la **Figura 5.10**. Esto ocurre a pesar de que es necesario un mayor caudal de agua de refrigeración en el reactor LTFT al operar con una mayor relación molar  $H_2/CO$ , generándose una mayor cantidad de vapor saturado que puede expandirse en la segunda turbina y producir electricidad. Este mayor aporte de agua de refrigeración para la

relación de 2,30 respecto a 1,70, se traduce en un mayor caudal de agua de cogeneración producido (**Figura 5.11**).

Por otro lado, la eficiencia de carbono sin refinado (proceso de síntesis de FT) aumenta con el incremento de la relación molar, al introducirse mayores caudales de gases al reactor LTFT, no ocurriendo lo mismo con la eficiencia de carbono global de la planta (con separación de productos). Así, una eficiencia de carbono global de la planta de 31,82 % se obtiene para la relación molar de 2,30, mientras que para 1,70 la eficiencia es de 32,29 %, como puede verse en la **Figura 5.9**. Esto ocurre porque, aunque los caudales molares de los reactivos del proceso de síntesis FT alimentados al reactor LTFT son mayores, una elevada proporción se convierte en hidrocarburos ligeros (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) que, posteriormente, son enviados al horno.

#### **5.6.6 Condiciones que maximizan la producción de combustibles y electricidad**

A partir de los resultados procedentes del análisis de sensibilidad, las condiciones óptimas que maximizan la producción de biocombustibles (FT-diesel, FT-jet fuel, FT-gasolina) y de electricidad (acorde a la producción de biocombustibles, que es el principal objetivo de operación de esta planta), corresponden a:

1. Máxima concentración de fase acuosa del bio-oil (35,0 %p).
2. Mínima temperatura en el reactor LTFT (220 °C).
3. Máxima presión en el reactor LTFT (40 bar).
4. Mínima relación molar H<sub>2</sub>/CO a la entrada del reactor LTFT (1,70).

En estas condiciones, para un caudal másico de 60 t/h de fase acuosa del bio-oil, la producción de biocombustibles fue de 4596 kg/h (2804 kg/h FT-diesel, 1491 kg/h FT-jet fuel y 301 kg/h FT-gasolina), una eficiencia de carbono con separación de

productos del 38,53 % (sin refinado es del 43,50 %), y potencia neta de 5297 kWe. Además, los caudales máxicos de CO<sub>2</sub> para secuestro y de agua de cogeneración presentan valores de 0,50 kg/kg y 17,5 kg/kg de fase orgánica alimentada a la planta, respectivamente.

### **5.6.7 Resultados usando configuraciones alternativas**

En el apartado 5.4.2 se describieron dos posibles configuraciones en la disposición de equipos y corrientes de unidades principales del proceso alternativas a las seleccionadas. En este punto, se analizan los resultados obtenidos, comparándose con los de la configuración elegida (**Figura 5.3**).

La primera alternativa consiste en enviar al horno metano puro (procedente de la unidad PSA3) en lugar de gas de síntesis. El análisis de sensibilidad para esta configuración se llevó a cabo con las concentraciones totales de 25,0 y 30,0 %p, mostrándose los resultados en las **Figuras 5.9-5.12**. Puede observarse que los resultados para la derivación de metano al horno son parecidos a los que se obtienen en la configuración elegida, cuando la fase acuosa es de 25,0 %p. La cantidad de biocombustibles total producida es algo mayor para la configuración elegida (2739 kg/h y 2689 kg/h para la derivación de gas y metano, respectivamente), la producción eléctrica neta es mayor en la disposición de envío de metano al horno (6017 kWe frente a 5724 kWe) y la cantidad de agua de cogeneración es prácticamente la misma para ambas configuraciones (diferencia de 2 t/h). La principal diferencia entre estas dos configuraciones se tiene en el caudal máxico de CO<sub>2</sub> secuestrado, siendo de 5786 kg/h para la configuración elegida y 8560 kg/h para la opción de derivar metano al horno. Estas diferencias se acentúan más para la fase acuosa de 30,0 %p, siendo en la producción de biocombustibles y electricidad neta la diferencia de 156 kg/h y 437 kWe

para esta concentración total, y de 50 kg/h y 293 kWe para 25,0 %p. La cantidad de CO<sub>2</sub> secuestrada, en cambio, presenta una menor diferencia entre ambas configuraciones para 30,0 %p (1055 kg/h frente a 2774 kg/h para 25,0 %p). La razón es que la fracción de gas de síntesis derivada al horno al incrementarse la concentración total disminuye, llegando mayor cantidad de CO<sub>2</sub> para alta concentración a la unidad PSA3 con esta configuración.

La configuración elegida presenta dos ventajas importantes con respecto a la opción de derivar metano puro:

1. La producción de biocombustibles es mayor; en especial, para un 30,0 %p en la alimentación.
2. Se quema una fracción del gas de síntesis antes de que pueda tratarse en la sección de acondicionamiento del mismo.

La opción de venta de vapor saturado a 8 bar de presión podría ser interesante si la planta se encontrase cerca de otras instalaciones que demanden este vapor. Además, se tendría un ahorro de agua de refrigeración (ventaja medioambiental) puesto que no habría que condensar el vapor a 1 bar y 100 °C, como ocurre en la configuración elegida. Sin embargo, si se elige esta opción de venta de vapor saturado, disminuirá la producción de electricidad en la segunda turbina de manera significativa con respecto a la configuración elegida. La opción de venta de vapor saturado, por tanto, podría ser más interesante si se procesan fracciones acuosas con concentraciones totales altas, para seguir produciendo electricidad en la segunda turbina (aunque sea mucho menor que en el caso de no vender vapor). Así, la cantidad de vapor saturado producido para 30,0 %p sería de 19460 kg/h, y de 9300 kg/h si la fracción acuosa fuese del 20,0 %p. Por otra parte, para una concentración total de fase acuosa del 30,0 %p, la producción eléctrica

neta sería de 2524 kWe si se considerase la venta de vapor a 8 bar, frente a los 4030 kWe que se obtienen si el vapor se expande hasta 1 bar y, por tanto, no se vende.

## 5.7 Comparación de las eficiencias energéticas con otros estudios

En la **Tabla 5.12** se puede ver una comparación en términos de eficiencia de energía térmica, definida a partir de la Ec. (5.10) para diferentes casos estudiados. La Ec. (5.10) tiene en cuenta los caudales másicos ( $\dot{m}_i$ ) y el poder calorífico inferior (*LHV*, lower heat value) de todos los hidrocarburos líquidos FT (biocombustibles, subíndice *Biocomb-i*) después del proceso de separación de los mismos, y de los compuestos en la corriente de alimentación (subíndice *alim-j*). Si a esta ecuación se le añade la potencia eléctrica neta en el numerador ( $\dot{W}_{neto}$ ), se obtiene la Ec. (5.11) de cálculo de la eficiencia energética global.

$$\text{Eficiencia de energía térmica: } \eta_{En-Term} = \frac{\sum_i \dot{m}_{Biocomb-i} LHV_{Biocomb-i}}{\sum_j \dot{m}_{alim-j} LHV_{alim-j}} \quad (5.10)$$

$$\text{Eficiencia energética global: } \eta_{En-Glob} = \frac{\dot{W}_{neto} + \sum_i \dot{m}_{Biocomb-i} LHV_{Biocomb-i}}{\sum_j \dot{m}_{alim-j} LHV_{alim-j}} \quad (5.11)$$

En este estudio, la eficiencia energética global varió, principalmente, con la concentración total de la fracción acuosa del bio-oil, siendo el valor mínimo de 34,77 % (para 15,0 %p) y el máximo de 59,38 % (para 35,0 %p, cuando una fracción de biometano puede venderse). El valor mínimo se encuentra dentro del rango propuesto por Tijmensen et al. (2002) [201] para sistemas de gasificación operando a 1 bar en procesos BTL (33-40 %). Al compararse la eficiencia energética global en el caso base (55,10 %) con las obtenidas al variarse la presión y relación H<sub>2</sub>/CO en el reactor LTFT (misma concentración total, 25,0 %p), se obtuvieron resultados similares en el rango

comprendido entre 54,25 y 55,45 %. Sin embargo, al incrementarse la temperatura en el reactor LTFT, la eficiencia disminuye (53,97 y 51,96 % para 230 °C y 240 °C, respectivamente). Cabe destacar que todas estas eficiencias son mayores que el valor máximo del rango indicado en [201] para sistemas de gasificación presurizado (42-50 %). En cuanto a la eficiencia de carbono después de las columnas de destilación (salida de la planta), para el caso base (25,0 %p de concentración total) ésta fue de 32,18 %, típico en procesos de conversión CTL con síntesis FT [197].

**Tabla 5.12. Resultados de eficiencias energéticas y producción de biocombustibles para diferentes casos estudiados**

<b>Análisis de sensibilidad a 60 t/h variando la concentración total de fracción acuosa del bio-oil:</b>						
<b>Condiciones del reactor LTFT: 220 °C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO de 2,0 y 50 % de conversión por paso de CO</b>						
	15,0 %p	20,0 %p	25,0 %p	30,0 %p	35,0 %p (17,0 bar)	35,0 %p (18,5 bar)
Eficiencia energética global (%)	34,77	47,75	55,10	56,24	58,76	59,38
Eficiencia de energía térmica (%)	14,39	34,99	47,02	51,51	53,07	53,95
Eficiencia en la producción de biocombustibles (%)	14,39	34,99	47,02	51,51	53,07	53,07
<b>Análisis de sensibilidad a 60 t/h y 25,0 %p (caso base), variando en el reactor LTFT:</b>						
<b>Temperatura (230-240 °C), presión (30-40 bar) y relación molar H<sub>2</sub>/CO (1,70-2,30)</b>						
	230 °C	240 °C	30 bar	40 bar	1,70	2,30
Eficiencia energética global (%)	53,97	51,96	55,00	55,45	55,33	54,25
Eficiencia de energía térmica (%)	45,94	44,26	47,08	47,23	47,12	46,53
<b>Análisis de sensibilidad a 60 t/h y 25,0 %p variando la concentración individual de compuestos orgánicos de la fracción acuosa del bio-oil y configuraciones de diseño de la planta:</b>						
<b>Condiciones del reactor LTFT: 220 °C; 20 bar; H<sub>2</sub>/CO = 2,0 y conversión por paso del CO: 50 %</b>						
	Caso 4	Caso 5	Caso 8	Caso 9	25,0 %p MET (*)	30,0 %p MET (*)
Eficiencia energética global (%)	55,13	58,58	57,39	48,97	54,66	54,94
Eficiencia de energía térmica (%)	47,47	50,17	48,24	41,63	46,18	49,29

(\*): 25,0 y 30,0 %p MET: casos donde el CH<sub>4</sub> se deriva al horno cuando la fracción acuosa es de 25,0 y 30,0 %p, respectivamente

Siew et al. (2011) [6], usando una solución acuosa de ácido acético, hidroxiacetona y guaiacol (69,85 %p) y operando el reactor LTFT a 240 °C y 25 bar, obtuvieron una máxima eficiencia global del 58,2 %, considerándose todos los hidrocarburos con cinco o más átomos de carbono y la recuperación de calor con bajo

nivel térmico (usado como agua caliente para instalaciones e infraestructuras cercanas). En el estudio realizado por Selvatico et al. (2016) [146], la eficiencia energética global fue de 43,7 %, siendo la alimentación gas de síntesis con previo tratamiento y las condiciones de operación en el reactor LTFT de 220 °C, 25 bar y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 2,0. Sin embargo, estos investigadores no tuvieron en cuenta el posible aprovechamiento del vapor saturado generado a partir de las reacciones exotérmicas del reactor LTFT, ni tampoco la posible conversión de CO<sub>2</sub> para aumentar los caudales másicos de H<sub>2</sub> y CO en el proceso de síntesis FT. Tampoco se trataron de disminuir las cantidades de CO<sub>2</sub> producidas en el proceso propuesto por Xiang et al. (2016) [202], integrándose en dicho proceso las tecnologías de conversión de carbón a gas de síntesis y, posteriormente, de gas de síntesis a olefinas, siendo la eficiencia energética global de 33,9-48,4 %. Por su parte, Sudiro et al. (2009) [170] alcanzaron una eficiencia energética global de 56,4 %, en un proceso de producción de combustibles sintéticos a partir de dos tipos de alimentaciones diferentes (carbón y gas natural), usando 240 °C y 15 bar en el reactor LTFT. Finalmente, Leibbrandt et al. (2013) [203] obtuvieron una eficiencia global del 59 % en la producción de biocombustibles líquidos FT y electricidad, a partir de la gasificación de biomasa (a 40 bar y 1700 K) y la síntesis de FT (260 °C, 23,2 bar y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 2,0).

En cuanto a los diferentes cortes de biocombustibles líquidos (gasolina, diesel y jet fuel), el diesel y el jet fuel corresponden a la corriente de destilado en otros estudios, mientras que la gasolina a veces es referida como nafta. Selvatico et al. (2016) [146] obtuvieron rangos de fracciones de productos en su proceso de 11,49-17,96 % para nafta (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), 71,25-77,86 % para destilado (C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>) y 11,05-11,40 % para wax (C<sub>22+</sub>), siendo el resto hidrocarburos gaseosos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Considerando los mismos cortes, los resultados conseguidos en este estudio son parecidos, aunque algo mayores para el

destilado (78,01 %) y la nafta (21,99 %). En otra publicación, Er-rbib et al. (2012) [186] concluyeron que su proceso podía producir combustibles sintéticos compuestos por 72 % de diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), 26 % de gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) y 2 % de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Considerando estos cortes, los resultados logrados en este estudio son muy parecidos al operar el reactor LTFT a 30 bar (70,48 % para diesel y 29,52 % para gasolina).

## 5.8 Procedimiento de estimación de costes en el proceso SCWR-LTFT

Al obtenerse los balances de materia y energía en el punto 5.6, es posible abordar el análisis tecno-económico del proceso SCWR-LTFT. En primer lugar, los costes de compra de algunas unidades (unidad PSA y todos los reactores) se estimaron a partir de informes de libre acceso, escalándolos a la nueva capacidad por el procedimiento descrito en la Ec. (5.12) [55]

$$\frac{\text{Coste del equipo a escalar}}{\text{Coste de referencia del equipo}} = (Z)^g \quad (5.12)$$

donde  $Z$  es la relación entre la capacidad del equipo a escalar y la del usado como referencia de valor conocido (las unidades pueden ser m<sup>2</sup>, kg/h, kW, etc.). Por otra parte,  $g$  es el factor de escalado que puede variar entre 0,2 y 1,0, asumiéndose un valor de 0,6 si este factor no se encuentra en la literatura para un equipo concreto (regla de los seis décimos (6/10) [53, 55]).

Los costes de adquisición de los demás equipos fueron estimados por el software CAPCOST [53] y la página web de Peters and Timmerhaus [54]. El software CAPCOST se basa en el método factorial de Guthrie, que consiste en la estimación de los costes directos e indirectos a partir de factores aplicados a los costes de compra de los equipos. Este método aplicado por Guthrie [53] proporciona más exactitud que el de Lang [53], porque aplica factores de instalación para cada tipo de equipo (a través del

factor de módulo desnudo o base) y es aplicable a plantas nuevas y ampliaciones de existentes. Además, los distintos costes de la planta se calculan por separado (agrupados en módulos), siendo necesaria la introducción de la capacidad del equipo, presión y material de construcción para la evaluación del coste total del equipo instalado en un proceso.

En primer lugar, se estima el coste del módulo en condiciones base ( $C_{BM}^0$ ), que engloba los costes directos e indirectos involucrados en la instalación de cada equipo con material de acero al carbono y operando a presión atmosférica. A continuación, para aquellos equipos con material diferente del acero al carbono y presión de operación diferente a la atmosférica, se calculan los costes de módulo simple ( $C_{BM}$ ) que corresponden, para cada equipo, al producto entre el coste del módulo desnudo ( $C_{BM}^0$ ) y un factor de multiplicación ( $F_{BM}$ ) que tiene en cuenta el material de construcción y la presión de operación con respecto a las condiciones base. Este factor de multiplicación, propuesto inicialmente por Guthrie, fue corregido por Turton et al. [53] para considerar las variaciones en el coste de tuberías e instrumentación debido al material de construcción y a la presión de operación. Por otra parte, en el coste del módulo simple  $C_{BM}$  se incluye la mano de obra y material necesario para la instalación del equipo (soportes estructurales, tuberías, aislamiento y sistemas de control e instrumentación), además de gastos indirectos (seguros, impuestos, gastos generales y costes asociados a trabajos de ingeniería).

Finalmente, el coste total de inversión (TIC, *Total inversion cost* en inglés) se calcula mediante la suma de los costes base totales de los equipos que componen la instalación. Estos costes se calculan sumando los costes de instalaciones auxiliares (asumidos iguales al 50% de los costes de módulo en condiciones base,  $C_{BM}^0$ ) y el coste del módulo total ( $C_{TM}$ ). Este último, a su vez, corresponde a la suma del coste del

módulo simple ( $C_{BM}$ ) y a los costes asociados a contingencias y costes de honorarios (asumidos con valores de 15% y 3% del  $C_{BM}$ , respectivamente).

Cabe destacar que los costes totales de inversión se actualizaron al año 2016 a partir del índice de costes de plantas de ingeniería química (CEPCI), teniendo en cuenta el efecto de la inflación con la Ec. (5.13):

$$\text{Coste actual} = \text{Coste Original} \times \left( \frac{\text{CEPCI}_A}{\text{CEPCI}_B} \right) \quad (5.13)$$

siendo  $\text{CEPCI}_A$  el índice actual y  $\text{CEPCI}_B$  el usado en años anteriores cuando se estimó el coste original del equipo en cuestión. El valor de CEPCI es 541,7 para el año 2016, mientras que el CEPCI correspondiente a otros años son 397,0 (año 2001), 390,4 (enero de 2002, usado en [54]), 585,7 (año 2011), 576,1 (en 2014) y 556,8 (en 2015) [204]. Los valores de CEPCI de otros años son, por tanto, necesarios para tenerlos en cuenta en los costes de equipos estimados a partir de CAPCOST (el software se basa en ofertas de proveedores comprendidas entre mayo y septiembre de 2001), la web de Peters y Timmerhaus (enero de 2002) y otras fuentes para el escalado a partir de informes de libre acceso. Cabe destacar que todos los costes se computaron en dólares y actualizados al año 2016, aunque se presentarán en euros a lo largo del documento (a día 11 de Octubre de 2017, 1 € equivale 1,183 \$).

En cuanto al coste total de producción (asociado a la operación de la planta), éste puede dividirse en costes de producción (o de operación) fijos y variables. El coste de operación fijo (independiente de la tasa de producción de la planta) se estimó en este trabajo a partir de los costes totales de inversión, descontándose los costes asociados a contingencias y honorarios (TICr). Los costes de operación variables, en cambio, corresponden al consumo de materias primas y servicios necesarios para una

determinada producción (en este estudio, se consideraron el agua de refrigeración, tratamiento de aguas residuales y catalizadores en los reactores). Para el agua de refrigeración y el tratamiento de aguas residuales se asumió un precio de 0,010 €/t [205], pudiéndose usar como agua caliente en la calefacción de oficinas y hogares cercanos a la planta, y 0,304 €/m<sup>3</sup> [174], respectivamente. El coste total (€/año) de los catalizadores usados en los diferentes reactores se estimó asumiendo que corresponden al 1 % del coste total de inversión [206], asumiéndose que la vida útil de estos catalizadores corresponde a tres años [206]. El coste de materia prima alimentada al proceso normalmente es alto y podría ser esencial en la estimación de los precios de venta de los biocombustibles. Sin embargo, en este estudio se ha considerado que el coste de adquisición de la fracción acuosa del bio-oil es nulo al estar la planta SCWR-LTFT instalada junto a una planta de producción de bio-oil permitiendo, además, que el coste de compra del terreno tampoco se considere al ser propiedad de dicha planta de bio-oil. En cuanto al coste de electricidad y combustible externo, tampoco se tiene en cuenta porque la planta SCWR-LTFT es energéticamente autosuficiente.

En los ingresos del proyecto, los biocombustibles (FT-diesel, FT-jet fuel y FT-gasolina) y la electricidad son los principales productos a vender, además del biometano para el caso de 35,0 %p de fase acuosa si la presión en la turbina es de 18,5 bar. Los precios de la electricidad y del biometano se consideraron iguales a 0,17 €/kWh [205] y 0,05 €/kWh [207], respectivamente.

Una vez estimados los costes de capital y operación, para el estudio de la viabilidad económica de la planta se realizó un análisis de flujo de caja descontado [53], calculándose el precio mínimo de venta de los tres biocombustibles producidos. Como restricción, se tuvo en cuenta que el valor neto presente (VAN), que mide los beneficios generados en un proyecto por encima de una mínima rentabilidad exigida (una vez

recuperada la inversión), es igual a cero al finalizar el tiempo de vida útil de la planta (no existen pérdidas ni ganancias). Así, se asumió una tasa de rentabilidad anual deseada (mínima aceptable por la empresa que pretenda acometer el proyecto) del 10 %, además de financiación completa por parte de los accionistas (recursos propios de la empresa, no pidiéndose préstamo alguno al banco). Se consideró que el 50 % del capital total se paga al principio del proyecto (año cero), y el resto más el capital de trabajo (o circulante) justo cuando la planta empieza a operar. Este capital es el necesario para afrontar los costes iniciales de operación de la planta, estimándose en este trabajo en un 5 % del total de costes de inversión para un mes de operación (tiempo empleado en cobrar los productos una vez la planta empieza a generar beneficios de los que mantenerse).

Para el cálculo de los flujos de caja, se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros:

1. Beneficio Bruto (BB)

$$BB = \text{Ventas (V)} - \text{Coste Total de Producción (CTP)} \quad (5.14)$$

2. Beneficio Neto Antes de Impuestos (BNAI)

$$BNAI = \text{Beneficio Bruto (BB)} - \text{Depreciación (D)} \quad (5.15)$$

3. Beneficio Neto Después de Impuestos (BNDI)

$$BNDI = BNAI \times (1 - \text{Tasa de impuesto}) \quad (5.16)$$

4. Flujo de Caja (FC)

$$FC = BNDI + \text{Depreciación (D)} \quad (5.17)$$

5. Flujo de Caja Neto Acumulado: suma de los flujos de caja anuales generados hasta la fecha.

La depreciación (D) es un coste que se contabiliza para calcular los beneficios netos antes y después de impuestos, y está asociado a la pérdida de valor de los activos materiales (equipos, maquinaria, edificios) por su uso y desgaste con el tiempo. La depreciación puede ser acelerada o lineal a lo largo de la vida de la planta, siendo el coste de depreciación anual el coste en capital fijo (excluyendo terreno) dividido por el número de años de amortización de los equipos. En este estudio, se considera depreciación del tipo lineal de 15 años y un valor del coste residual de los activos de la planta (equipos) despreciable, además de una tasa del 30 % sobre los beneficios para el cálculo de los impuestos. Otras consideraciones son un tiempo de vida de la planta de 20 años, una capacidad de trabajo de 8000 horas por año y un período de construcción de un año, por lo que la producción en la planta tiene lugar durante 19 años.

Con todo lo anterior, los precios de venta de los biocombustibles FT-gasolina y FT-jet fuel se computaron usando la misma relación de precios de venta que los encontrados en la actualidad entre gasolina y queroseno respecto al diesel, proveniente de combustibles fósiles [208]. Por tanto, el precio de venta del biocombustible FT-diesel fue la variable a optimizar.

## **5.9 Casos de estudio en el análisis tecno-económico**

En esta Tesis Doctoral y para el proceso SCWR-LTFT, el análisis tecno-económico se llevó a cabo con cinco casos en los que se varía la concentración de alimentación total de la fracción acuosa del bio-oil (15,0-35,0 %p), usándose el valor de 25,0 %p como caso base para una capacidad en la planta de 60 t/h. En el caso de 35,0 %p, las opciones de venta íntegra de electricidad (17,0 bar la presión a la salida de la turbina) o de biometano junto con electricidad (18,5 bar) se estudiaron, aunque la diferencia es poco significativa. Para la concentración total de 25,0 %p, también se

analizó el efecto de la capacidad de la planta, considerándose caudales máxicos en el rango de 20 a 200 t/h. Además, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad para inspeccionar el efecto de algunos factores, tales como la incertidumbre en la estimación de los costes totales de inversión y el precio de la fracción acuosa del bio-oil. Este precio, aunque para el escenario base se considere igual a cero, puede ser relevante si la planta no se construyera junto a una planta de producción de bio-oil (coste de adquisición de la materia alimentada a la planta, además del coste asociado al transporte).

No se han considerado otros casos analizados en los apartados 5.6 y 5.7 para un caudal alimentado de 60 t/h y concentración total de 25,0 %p, como la variación de las condiciones de operación del reactor FT (temperatura, presión y relación H<sub>2</sub>/CO) o de las composiciones individuales de la fase acuosa del bio-oil, ni el caso de la configuración alternativa. La razón se debe a que los rangos de eficiencias energéticas globales y de producción de biocombustibles obtenidos son muy similares (53,97-55,45 % y 45,94-47,23 %, respectivamente), salvo para el caso en que la temperatura en el reactor LTFT es de 240 °C (eficiencia energética global y de producción de biocombustibles son, respectivamente, 51,96 y 44,26 %).

Finalmente, cabe recordar que los resultados de balances de masa y energía se encuentran en las **Tablas 5.8, 5.9 y 5.11**, y que la composición de la alimentación (fase acuosa del bio-oil) es la mostrada en la **Tabla 5.7** para diferentes concentraciones totales.

## **5.10 Evaluación tecno-económica del proceso: Resultados y discusión**

En este apartado, se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos del diseño y de los costes de las unidades de proceso y el análisis de flujo de caja, así como el efecto de la capacidad de la planta y de algunos parámetros en la evaluación tecno-económica.

### **5.10.1 Diseño y coste de las unidades de proceso**

Para la estimación de los costes de compra de los equipos en el caso base y otros estudiados, es necesario realizar un diseño previo de las unidades de proceso a partir de los balances de material y energía. En la **Tabla 5.13** se muestran las principales características de diseño (algunas especificaciones de simulaciones deben buscarse en las **Tablas 5.5 y 5.6**) y capacidades para el caso base (25,0 %p) de los equipos que constituyen la planta. En la **Tabla 5.14** se incluyen los costes de compra de los equipos para todos los casos analizados.

Los costes de los separadores gas-líquido colocados en posición vertical y el decantador en horizontal fueron estimados usando CAPCOST. Estas unidades cilíndricas se diseñaron para lograr un tiempo de residencia de 10 minutos para la fase líquida [209], calculándose el diámetro de los separadores gas-líquido a partir del caudal de vapor y la velocidad de sedimentación de las gotas de líquido. El decantador, en cambio, presenta una relación altura/diámetro de 3,0 y consiste en un separador líquido-líquido, donde la fase más densa (agua) se separa de los hidrocarburos por gravedad. En este equipo se considera que también se separa el catalizador de cobalto usado en el reactor LTFT (tipo slurry) de los hidrocarburos, volviéndose a introducir este catalizador en el reactor LTFT.

**Tabla 5.13. Características de diseño de las unidades del proceso SCWR-LTFT (algunas especificaciones de las simulaciones no aparecen en esta tabla y sí en Tablas 5.5-5.6) y capacidades para el caso base**

Código	Equipos y características de diseño <sup>(1),(2)</sup>	Capacidad <sup>(2)</sup>
P1	Bomba - Eficiencia: 0,80; Presión de salida: 240 bar, AISI 316; Doble pistón	687,5 kWe
P2	Bomba - Eficiencia: 0,70; Presión de salida: 35 bar; acero al carbono; centrífuga	5,6 kWe
P3	Bomba - Eficiencia: 0,75; Presión de salida: 20 bar; acero al carbono; centrífuga	20,2 kWe
P4	Bomba - Eficiencia: 0,75; Presión de salida: 20 bar; acero al carbono; centrífuga	2,7 kWe
P5-P7	Bomba - Eficiencia: 0,70; Presión de salida: 1,1 bar; acero al carbono; centrífuga	1,0 kWe
COMP1	Trenes de compresión; Dos enfriadores intermedios y uno final a 35 °C; Presión de salida: 15 bar (Ratio de compresión por etapa: 2,47); acero al carbono; centrífugo	1.391,6 kWe
COMP3		1.062,2 kWe
COMP2	Trenes de compresión; Dos enfriadores intermedios y uno final a 35 °C; Presión de salida: variable (3,43 ratio compresión como máximo); acero al carbono; centrífugo	1.697,7 kWe
COMP4		858,7 kWe
COMP5	Compresor - Presión de salida: 20-40 bar; acero al carbono; rotatorio	20,5 kWe
COMP6	Compresor - Presión de salida: 20-35 bar; acero al carbono; rotatorio	21,1 kWe
COMP7	Compresor - Presión de salida: 35 bar; acero al carbono; rotatorio	29,4 kWe
TURB1	Turbina - Presión de salida: variable; aleación de níquel; axial	3.332 kWe <sup>(3)</sup>
TURB2	Turbina - Presión de salida: 1 bar; AISI 316; Turbina de vapor	1.674,8 kWe
FAN1	Ventilador - Presión de salida: 1,1 bar; acero al carbono; centrífugo	14,3 m <sup>3</sup> /s
HE01	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; CS-CS; Múltiples tubos	151,5 m <sup>2</sup> <sup>(4)</sup>
HE02	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 700 °C; Ni-CS; Doble tubo	5,9 m <sup>2</sup>
HE03	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 350 °C; Ni-Ni; Múltiples tubos	67,4 m <sup>2</sup>
HE04	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; Ni-Ni; Múltiples tubos	18,5 m <sup>2</sup>
HE05	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C; CS-CS; Cabezal flotante	491,7 m <sup>2</sup>
HE06	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; CS-CS; Cabezal flotante	51,5 m <sup>2</sup>
HE07	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: 600 °C; Ni-Ni; Múltiples tubos	11,4 m <sup>2</sup>
HE08	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: 360 °C; Ni-Ni; Doble tubo	2,4 m <sup>2</sup>
HE09	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; CS-CS; Múltiples tubos	34,1 m <sup>2</sup>
HE10	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C; CS-CS; Múltiples tubos	19,1 m <sup>2</sup>
HE11	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; CS-CS; Múltiples tubos	65,7 m <sup>2</sup>
HE12	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; Ni-CS; Doble tubo	1,0 m <sup>2</sup>
HE13	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C; CS-CS; Cabezal flotante	596,7 m <sup>2</sup>
HE14	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 35 °C; Ni-CS; Múltiples tubos	40,3 m <sup>2</sup>
HE15	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 360 °C; Ni-Ni; Doble tubo	1,0 m <sup>2</sup>
HE16	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: 98 °C; CS-CS; Cabezal flotante	81,3 m <sup>2</sup>
HE17	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido frío: variable; CS-CS; Cabezal flotante	865,2 m <sup>2</sup> <sup>(5)</sup>
HE18	Intercambiador de calor – Temperatura de salida fluido caliente: 99 °C; CS-CS; Cabezal flotante	356,2 m <sup>2</sup>
DRYREF	Reactor dry reforming (reformado seco de metano); Reactor isoterma; Temperatura de operación: 600 °C; Presión de operación: 1,1 bar	3,4 kg/s
HYDR	Reactor de hydrocracking (hidrocraqueo, RStoic); Temperatura de operación: 360 °C; Presión: 35 bar; Corriente 46-HYD: 26 %p, C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> ; 42 %p, C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub> ; 32 %p C <sub>20+</sub> [176]	0,49 kg/s
RFT	Reactor de Fischer-Tropsch tipo slurry LTFT; 1214 tubos; 3,35 m ID; 6,70 m altura; 50 mm ID para cada tubo; velocidad superficial del gas: 0,25 m/s; Concentración de catalizador: 20 %v	60,0 m <sup>3</sup>
SCWR + FURNACE	Reactor de reformado con agua supercrítica (240 bar y 800 °C) + Horno-combustor (Combustión de todo lo que pueda oxidarse; 1000 °C y 1 bar; transfiere calor al SCWR)	60.000 kg/h

(1) Los materiales considerados para los intercambiadores de calor son: CS-CS (acero al carbono para ambas corrientes), Ni-CS (aleación de níquel-acero al carbono), Ni-Ni (aleación de níquel para ambas corrientes); (2) Para el caso de 25,0 %p de fase acuosa; Se necesitan (3) tres unidades; (4) dos unidades; (5) cuatro unidades para alcanzar 3.460,9 m<sup>2</sup>. (ID: diámetro interior)

**Tabla 5.13 (cont.). Características de diseño de las unidades del proceso SCWR-LTFT (algunas especificaciones de las simulaciones no aparecen en esta tabla y sí en las Tablas 5.5-5.6) y capacidades para el caso base**

Código	Equipos y características de diseño <sup>(1)</sup>		Capacidad <sup>(1)</sup>
SEP	Separadores gas-líquido (Flash); Cilíndrico, vertical; Temperatura: 35 °C; Caída de presión: 0,1 bar	2,00 m ID; 6,25 m altura; acero al carbono	19,6 m <sup>3</sup>
SEP2		3,70 m ID; 5,90 m altura; acero al carbono	5,9 m <sup>3</sup>
SEP3		1,90 m ID; 3,25 m altura; acero al carbono	1,4 m <sup>3</sup>
SEP4		0,80 m ID; 2,50 m altura; acero al carbono	1,3 m <sup>3</sup>
DECANT	Separador liquido-líquido (Decantador); Temperatura: 35 °C; Caída de presión: 0,1 bar Cilíndrico, horizontal; 0,90 m ID; 2,70 m altura; acero al carbono		1,9 m <sup>3</sup>
PSA1	Unidad de adsorción en el primer sistema de PSA; separa la mayoría del H <sub>2</sub> (95 %) <sup>(2)</sup>		18.259 Nm <sup>3</sup> /h
PSA2	Unidad de adsorción en el primer sistema de PSA; corriente rica en CO con 98 % <sup>(2)</sup>		10.942 Nm <sup>3</sup> /h
PSA1A	Unidad de adsorción en el segundo sistema de PSA; separa la mayoría del H <sub>2</sub> (95 %) <sup>(2)</sup>		12.179 Nm <sup>3</sup> /h
PSA2A	Unidad de adsorción en el segundo sistema de PSA; corriente rica en CO con 98 % <sup>(2)</sup>		9.347 Nm <sup>3</sup> /h
PSA3	Unidad de adsorción en el segundo sistema de PSA; corriente rica en CO <sub>2</sub> con 90 % <sup>(2)</sup>		5.371 Nm <sup>3</sup> /h
PSA4	Unidad de adsorción; separa la mayoría del H <sub>2</sub> (95 %) <sup>(2)</sup>		1.631 Nm <sup>3</sup> /h
DEST1	Columna de destilación (pesado-ligero); 45 platos perforados; 1,67 m ID; 21,45 m de altura; el área del bajante es un 10 % de la superficie de la columna; condensador parcial (1,3 bar; 44,5 °C); hervidor tipo kettle (1,5 bar; 319,5 °C); acero al carbono		47,0 m <sup>3</sup>
DEST2	Columna de destilación 2 (wax-diesel); 44 platos perforados; 1,23 m ID; 21,00 m de altura; el área del bajante es un 10 % de la superficie de la columna; condensador total (1,3 bar; 284,6 °C); hervidor tipo kettle (1,5 bar; 420,1 °C); acero al carbono		24,9 m <sup>3</sup>
DEST3	Columna de destilación 3 (jet fuel-C <sub>10</sub> ); 36 platos perforados; 1,26 m ID; 17,40 m de altura; el área del bajante es un 10 % de la superficie de la columna; condensador total (1,2 bar; 25,9 °C); hervidor tipo kettle (1,3 bar; 211,2 °C); acero al carbono		21,7 m <sup>3</sup>

(1) Para el caso de 25,0 %p de fase acuosa. (ID: diámetro interior); (2) Para el diseño y evaluación tecno-económica se ha tenido en cuenta que una unidad está constituida por un conjunto de lechos y válvulas para la separación del gas en cuestión

**Tabla 5.14. Costes de módulo simple de las unidades de proceso a diferentes concentraciones alimentadas**

Equipos de proceso	COSTE (k€ a partir de (k\$) <sub>2016</sub> )					
	35 (Caso 1)*	35 (Caso 1)**	30 (Caso2)	25 (Caso 3)	20 (Caso 4)	15 (Caso 5)
Bomba de alta presión P1	47,54	47,54	47,62	47,67	47,72	47,76
SCWR + FURNACE	16.141,44	16.141,44	16.141,44	16.141,44	16.141,44	16.141,44
Turbina TURB1	12.075,54	12.075,54	9.070,52	9.090,99	9.108,99	9.122,67
Reactor HWGS	741,72	741,72	491,00	0,00	0,00	0,00
Separadores SEP1-4	1.184,34	1.184,34	821,73	579,95	387,41	218,41
Decantador DECANT	22,31	22,31	19,58	17,08	14,80	12,72
Sistemas PSA + PSA4	20.392,06	20.392,06	17.044,41	14.169,63	10.514,25	5.882,19
Compresores COMP1-4	6.723,73	6.727,22	5.225,36	4.065,31	2.764,73	1.574,86
Reactor DR	13.011,75	13.011,75	10.852,94	8.405,78	6.095,83	2.938,64
Compresores COMP5-7	130,56	130,73	121,05	110,24	67,59	66,08
Reactor LTFT	6.555,28	6.555,28	5.787,92	4.805,73	3.464,92	1.643,92
Columnas DEST1-3	4.725,24	4.725,24	4.212,11	3.730,70	2.920,33	2.311,70
Bomba P2	17,78	17,78	16,74	15,43	13,57	11,57
Reactor HYDR	4.699,24	4.699,24	4.145,30	3.425,14	2.464,16	1.196,89
Bombas (P3-7) + FAN1	71,34	71,20	68,45	64,27	58,82	52,89
Turbina vapor TURB2	1.216,82	1.216,86	1.161,28	1.066,22	907,11	526,69
Int. Calor HE01-18	6.898,15	6.845,08	5.482,88	4.002,15	2.512,00	1.922,23
H1-H3 y C1-C5	2.002,54	2.002,54	1.718,22	1.370,02	957,28	417,27
<b>Total</b>	<b>96.657,39</b>	<b>96.607,87</b>	<b>82.428,54</b>	<b>71.107,74</b>	<b>58.440,95</b>	<b>44.087,93</b>

Notas: (\*) la presión de salida de la turbina TURB1 es de 18,5 bar (caso de venta de biometano); (\*\*) la presión de salida en la turbina TURB1 es de 17,0 bar (solo se vende electricidad)

El tren de destilación está compuesto por una primera columna (DEST1) que separa la corriente de destilado (compuesta por FT-jet fuel, FT-gasolina, hidrocarburos ligeros ( $C_2$ - $C_4$  con algo de  $C_5$ ) y trazas de agua,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ ); una segunda (DEST2) que separa el FT-diesel (destilado,  $C_{14}$ - $C_{20}$ ) de los FT-wax (colas,  $C_{20+}$ , se dirigen al hydrocracking); y una tercera (DEST3) en el que se obtiene FT-jet fuel (fondo,  $C_{10}$ - $C_{13}$ ) y FT-gasolina (destilado,  $C_5$ - $C_9$ ).

El diseño de las columnas de destilación se realizó mediante el módulo de Aspen Plus *Sizing and Rating*, para obtener el diámetro asumiendo que la velocidad del vapor es igual al 80 % de la velocidad a la que se produciría la inundación en los platos. Para las tres columnas, se consideró una altura adicional de 1,2 m (0,6 m en el fondo y parte superior de la misma), un espaciado entre platos de 0,45 m y área del bajante igual al 10 % del área de la sección transversal de la columna. En las columnas DEST2 (44 platos) y DEST3 (36 platos) se usaron condensadores totales, mientras que en la columna DEST1 (45 platos) se usó un condensador parcial para eliminar trazas de gases no condensables e hidrocarburos ligeros ( $C_2$ - $C_4$  con algo de  $C_5$ ), enviándose esta corriente al horno. El coste de estas unidades se calculó mediante CAPCOST.

El coste de las unidades de adsorción (PSA) se estimó a partir del procedimiento de escalado, usando la Ec. (5.12) e informes de libre acceso [173], asumiéndose que las unidades del proceso estudiado tienen el mismo material, y operan a la misma temperatura y presión de operación que las de dichos informes. El coste relativo a la regeneración de los lechos adsorbentes en las unidades de PSA no se ha considerado, aunque este precio no es demasiado alto y, también, la vida útil esperada de los adsorbentes en las unidades de PSA puede ser mayor de 12 años [205].

En la sección de la instalación que funciona en condiciones de agua supercrítica (SCW), los costes de los intercambiadores de calor se estimaron por CAPCOST y pueden ser de doble tubo (si el área de intercambio es menor a  $10 \text{ m}^2$ ) o de múltiples tubos (si el área de intercambio es superior a los  $10 \text{ m}^2$ ). Estos intercambiadores pueden operar hasta 300 bar mientras que, en las zonas de la planta con presiones inferiores a 150 bar, se seleccionaron intercambiadores de calor de carcasa y tubo con cabezal flotante con áreas de intercambio de hasta  $1000 \text{ m}^2$  como máximo. Los factores de corrección asociados al material y a la presión se tuvieron en cuenta en la estimación de costes, siendo diferentes para cada unidad y concentración de alimentación total (varía según el caso estudiado). La aleación de níquel es el material seleccionado para las tuberías por las que circula por su interior el fluido a alta presión (240 bar) y a una temperatura superior a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . En los demás casos, el material seleccionado es acero al carbono.

Los hervidores y condensadores son unidades cilíndricas con tuberías en posición vertical, siendo el material seleccionado de acero al carbono o aleación de níquel, dependiendo de la temperatura y la presión de las corrientes. El coste para estas unidades se estimó a partir de la página web de Peters y Timmerhaus [54].

Para bombear la fracción acuosa del bio-oil hasta 240 bar (P1 en la **Figura 5.4**) se eligió una bomba de doble pistón, fabricada de acero inoxidable AISI 316, y su coste de compra se estimó a partir de la página web de Peters y Timmerhaus [54]. Las otras bombas que impulsan agua de refrigeración son centrífugas y sus costes se estimaron a partir de CAPCOST.

Se seleccionaron compresores de tipo centrífugo (COMP1-COMP4 en **Figura 5.3**) y rotativos (COMP5-COMP7 en **Figura 5.3**); los primeros comprimen a mayores

presiones (15-40 bar) las corrientes de gases y, por tanto, su consumo eléctrico es mayor. Los costes de estas unidades se calcularon a partir de CAPCOST, que también se usó para obtener el coste del ventilador (FAN1, no representado en **Figura 5.3**), fabricado en acero al carbono y que impulsa el aire necesario para la combustión en el horno. Los gases para dicha combustión son los procedentes de la columna DEST1, el divisor de corriente SP2 y las unidades PSA3 y PSA4.

En cuanto a las turbinas TURB1 (salida del reactor SCWR), se requieren tres o cuatro unidades según la concentración total de fase acuosa, porque la potencia eléctrica total es mayor que el máximo valor aceptado por CAPCOST. En el caso de 35,0 %p, se obtiene mayor potencia eléctrica en la turbina al ser la presión de salida de dicha unidad más baja que para concentraciones totales de alimentación diluidas (17,5-18,0 bar frente a 40 bar). Además, se usa una turbina de vapor (TURB2) en todos los casos para aprovechar el vapor de media presión (20-40 bar) generado en el reactor LTFT. El material en las turbinas es aleación de níquel (240 bar y temperatura superior a 250 °C).

Los costes de compra de los reactores se estimaron a partir de informes de libre acceso: Reactor SCWR-Horno [205], reactor HWGS [210], reactor DR [173], reactor hydrocracker [210] y reactor LTFT [154]. Los costes se escalaron utilizando la regla de los seis décimos con la Ec. (5.12), usando el caudal másico de la corriente de entrada/salida en los reactores SCWR, HWGS, DR e hydrocracking. En el caso del reactor LTFT (nomenclatura RFT en **Figura 5.6**), el factor de capacidad seleccionado fue el volumen del equipo. El volumen total en el reactor se calculó a partir de la suma de los volúmenes ocupados por el catalizador (exterior de los tubos) y las tuberías por cuyo interior circula agua a 212 °C y 20 bar (cambia de fase líquida a vapor saturado, eliminándose de esta manera el calor de las reacciones exotérmicas). El volumen de catalizador se estimó a partir de la Ec. (5.7), correspondiente al modelo cinético de

Yates y Satterfield [142] para un reactor LTFT tipo slurry. Para la densidad de la mezcla de fases (*slurry*) se asumió un valor de  $640 \text{ kg/m}^3$  [149, 153]. El cálculo del volumen ocupado por el total de tubos, se realizó según el procedimiento de Krishna y Sie [149], considerándose un diámetro para cada tubería de 50 mm, un espaciado entre tubos de 150 mm y una relación altura-diámetro de 2,0. Por otro lado, el reactor LTFT también se diseñó para que pudiera operar en unas condiciones similares a las usadas anteriormente [149] (240 °C, 30 bar y valor de  $\alpha$  igual a 0,9), con una velocidad superficial del gas de 0,25 m/s y una concentración del catalizador de cobalto (sólido) del 20 %v respecto a la mezcla de fases (líquido, gas y sólido, que forma el *slurry*), asumiendo una conversión por paso para el CO del 50 %. Estos resultados se encuentran dentro de los rangos de valores facilitados por Krishna y Sie [149].

Una vez calculados todos los costes de los equipos, estos se actualizaron al año 2016 mediante la Ec. (5.13) y el uso de índices CEPCI. Considerando los diferentes casos en los que se varía la concentración total de alimentación al proceso, se obtienen mayores volúmenes, áreas de intercambio de calor, caudales procesados y potencias eléctricas en las unidades correspondientes conforme aumenta la concentración total de la fracción acuosa del bio-oil. Esto implica mayores costes, en especial, en los compresores, turbinas, sistemas de PSA y reactores (excepto SCWR, donde todos los casos presentan el mismo caudal másico total). En la **Tabla 5.15** se muestran los costes de inversión estimados para todos los casos en los que se cambia la concentración total de fase acuosa, variando el coste desde 60,5 M€ a 15,0 %p hasta 134,3 M€ a 35,0 %p.

En este estudio, las secciones de reformado con agua supercrítica (reactor SCWR, intercambiadores de calor asociados a dicha sección, bomba de alta presión y turbinas) y de acondicionamiento del gas de síntesis (sistemas de PSA, intercambiadores de calor, compresores y reactores HWGS y DR) son las que presentan

mayores costes (la suma de ambas es el 72,6 % del total de costes de los equipos de la planta, para el caso de 35,0 %p). Después, le siguen las secciones de síntesis FT (18,7 % del total de costes) y la separación de productos (8,7 %).

**Tabla 5.15. Costes estimados de inversión y operación (asumiendo 8000 h por año) para todos los casos de variación en la concentración total de fase acuosa del bio-oil**

COSTES DE CAPITAL (k€ a partir de (k\$) <sub>2016</sub> )							
Fracción acuosa (%p)	35 (Caso 1)*	35 (Caso 1)**	30 (Caso 2)	25 (Caso 3)	20 (Caso 4)	15 (Caso 5)	
$C_{BM}^0$ (bajo condiciones del caso base)	40.415,96	40.416,33	34.618,61	29.294,63	23.596,58	16.934,73	
$C_{BM}$ (coste del modulo simple)	96.657,39	96.607,87	82.428,54	71.107,74	58.440,95	44.087,93	
Contingencias y honorarios	17.398,33	17.389,42	14.837,14	12.799,39	10.519,37	7.935,83	
Servicios auxiliares	20.207,98	20.208,17	17.309,30	14.647,31	11.798,29	8.467,37	
Coste base total	134.263,70	134.205,46	114.574,98	98.554,44	80.758,62	60.491,12	
<b>Coste total de inversión (TIC)</b>	<b>134.263,70</b>	<b>134.205,46</b>	<b>114.574,98</b>	<b>98.554,44</b>	<b>80.758,62</b>	<b>60.491,12</b>	
COSTES DE OPERACIÓN FIJOS (k€/año a partir de (k\$) <sub>2016/año</sub> )							
% TICr	Fracción acuosa (%p)	35 (Caso 1)*	35 (Caso 1)**	30 (Caso 2)	25 (Caso 3)	20 (Caso 4)	15 (Caso 5)
1,56	Mano de obra	1.823,10	1.822,33	1.555,91	1.337,78	1.095,73	819,86
1,50	Mantenimiento	1.752,98	1.752,24	1.496,07	1.286,33	1.053,59	788,33
3,07	Gastos generales	3.587,77	3.586,25	3.061,95	2.632,68	2.156,34	1.613,45
0,44	Gestión y operación	514,21	513,99	438,85	377,32	309,05	231,24
1,32	Marketing y logística	1.542,62	1.541,97	1.316,54	1.131,97	927,16	693,73
0,50	Seguros	584,33	584,08	498,69	428,78	351,20	262,78
8,39	<b>Total</b>	<b>9.805,00</b>	<b>9.800,87</b>	<b>8.368,01</b>	<b>7.194,85</b>	<b>5.893,07</b>	<b>4.409,39</b>
COSTES DE OPERACIÓN VARIABLES (k€ a partir de (k\$) <sub>2016</sub> )							
Precio	Fracción acuosa (%p)	35 (Caso 1)*	35 (Caso 1)**	30 (Caso 2)	25 (Caso 3)	20 (Caso 4)	15 (Caso 5)
0,010 €/t	Agua de refrigeración	29,77	29,77	28,86	25,49	24,44	22,18
0,304 €/m <sup>3</sup>	Tratamiento de aguas residuales	125,13	125,13	134,49	140,62	148,35	154,27
1 % TIC	Catalizadores ***	447,55	447,35	381,92	328,51	269,20	201,64
	<b>Total</b>	<b>602,45</b>	<b>602,25</b>	<b>545,27</b>	<b>494,63</b>	<b>441,99</b>	<b>378,08</b>

Notas: (\*) la presión de salida de la turbina TURB1 es de 18,5 bar (venta de biometano); (\*\*) la presión de salida de la turbina TURB1 es de 17,0 bar (solo se vende electricidad); (\*\*\*) después de 3 años, se cambian los catalizadores en los reactores

En un estudio realizado por Choi et al. [211], se obtuvieron proporciones similares a las alcanzadas en este estudio. Así, los costes de inversión asociados a la sección de producción y acondicionamiento del gas de síntesis de una planta GTL que produce 45.000 bbl/día (238,5 t/h) representaron el 66 % del coste total de inversión. En

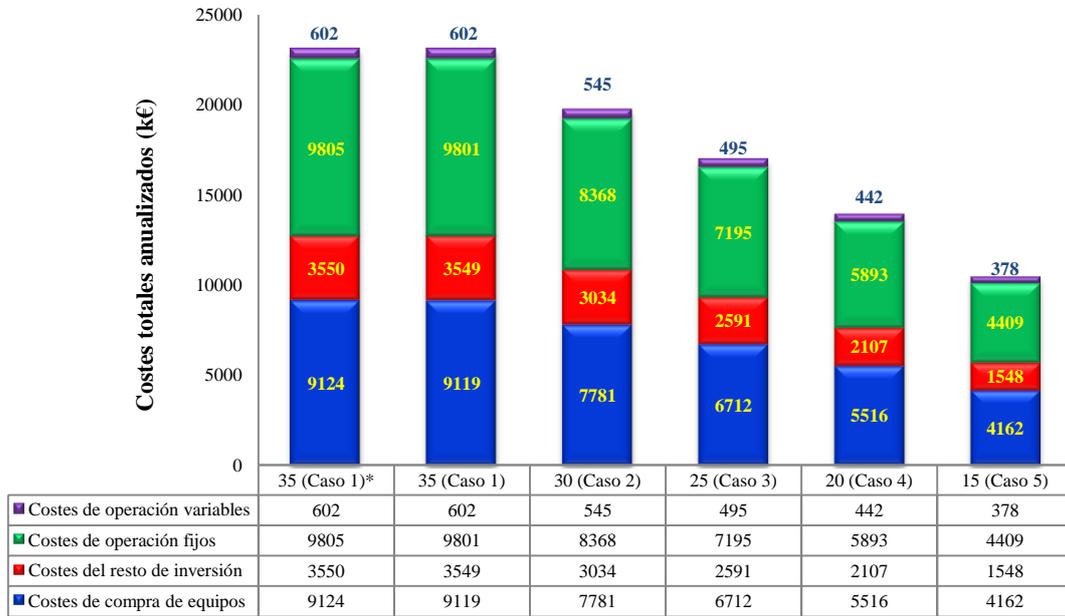
este mismo estudio, además, la sección de síntesis FT (compuesta por reactores slurry, compresión y recirculación del gas de síntesis, y recuperación de hidrógeno e hidrocarburos) supone el 22 % del coste total. Finalmente, la sección de separación de productos comprende un 12 % del coste total.

La **Tabla 5.15** también incluye los costes de operación para todos los casos en los que se varía la concentración total de alimentación, siendo los costes mayores para los casos con fracciones acuosas más concentradas. Esto se debe a que los costes de operación fijos se computan a partir de porcentajes de los costes de inversión (TICr), y los costes de operación variables implican mayores consumos (especialmente, las utilities) cuanto más concentrada sea la alimentación. En los costes de operación variables, el coste de compra de la fase acuosa de bio-oil se considera nulo.

La **Figura 5.13** muestra un desglose de los costes anuales totales del proceso SCWR-LTFT para todos los casos en los que se varía la concentración total de fase acuosa, considerándose que los costes totales de capital se anualizan a una tasa del 7% durante la vida útil del proyecto (20 años). En todos los casos, los costes de operación fijos y los costes de compra de las unidades instaladas son los más altos del total de costes anuales, siendo del mismo orden de magnitud. Ambos costes disminuyen si la concentración total en la alimentación decrece (a menos de la mitad desde el 35,0 hasta el 15,0 %p), ya que el tamaño de las unidades de proceso se reduce. Esto también ocurre con el resto de costes de inversión (contingencias, honorarios y servicios auxiliares), que dependen de los costes de compra de los equipos instalados. Los costes de operación variables son mucho menores que los costes anteriores.

Finalmente, la diferencia entre los casos de venta de biometano (más electricidad) o solo electricidad, ambos para 35,0 %p, es muy poco significativa, como

pudo verse en las **Tablas 5.14-5.15** y la **Figura 5.13**. Teniendo en cuenta esto, en los próximos apartados donde se evalúe el caso con una concentración total de 35,0 %p, solo se considerará la venta de electricidad.



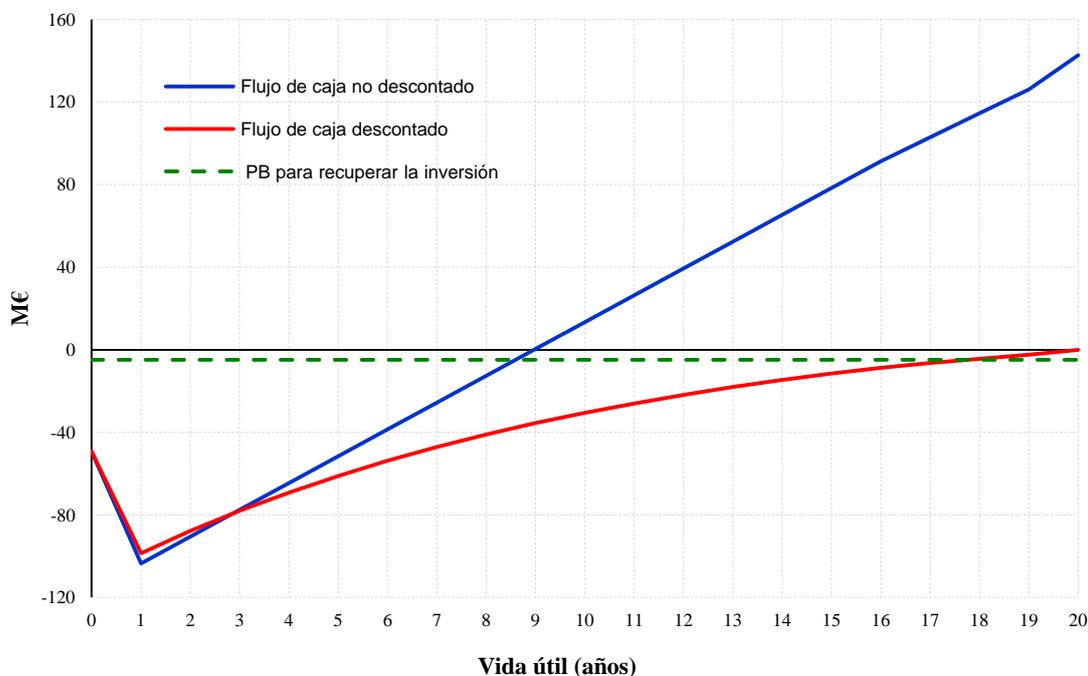
Nota: \* presión de salida de la turbina TURB1 es 18,5 bar (venta de biometano)

**Figura 5.13. Desglose del coste anual del proceso SCWR-LTFT a diferentes concentraciones de fase acuosa del bio-oil (15,0-35,0 %p) para 60 t/h**

### 5.10.2 Análisis de flujo de caja

Los análisis de flujo de caja se realizaron para todos los casos en los que se variaba la concentración total (%p) y el caudal (t/h) de la fase acuosa que entra en la planta, con el objetivo de calcular los precios mínimos de venta de los biocombustibles (FT-diesel, FT-jet fuel y FT-gasolina) por unidad másica, con especificaciones técnicas similares a las recogidas en **Tabla 5.10** [197] y normas tales como UNE-EN-ISO 12185 y ASTM D 4052. Los precios mínimos obtenidos de FT-diesel, FT-jet fuel y FT-gasolina son 0,93 €/kg, 0,26 €/kg y 1,20 €/kg (0,75, 0,20 y 0,84 €/L), respectivamente, para una concentración total en la alimentación del 25,0 %p.

La variación del flujo de caja acumulativo no-descontado y descontado (flujos de caja actualizados en el tiempo) a lo largo de la vida útil de la planta se muestra en la **Figura 5.14.**



**Figura 5.14. Diagramas de flujos de caja acumulativos descontado y no descontado a partir del tiempo de vida útil del proceso SCWR-LTFT, considerando 100 % de financiación a partir de recursos propios (caso base)**

Al principio (año cero en que la planta se construye), el flujo de caja es negativo al pagarse el 50 % de los costes totales de inversión. Al final del primer año, el proceso se encuentra listo para empezar a funcionar, aunque se pagan el resto de costes totales de capital (50 % TIC) y el capital de trabajo o circulante (5 % TIC), siendo éste el punto del proyecto con el flujo de caja más desfavorable en toda la vida útil de la planta. A partir del segundo año, se recibe dinero de las ventas (biocombustibles y electricidad) al empezar la producción, y la inversión empieza a recuperarse con una tasa de rentabilidad del 10 %. A partir del decimoséptimo año, el flujo de caja se recupera más lentamente debido a que los costes de depreciación en los bienes materiales ya no se contabilizan. En cuanto al número de años necesarios para recuperar la inversión inicial del proyecto (período de recuperación), descontando el capital circulante, son 8,5 (no

descontado) y 17,5 años (descontado) a partir del año cero. Como el período de recuperación es menor que el tiempo de vida útil del proyecto, éste es rentable y puede ser considerado para su ejecución.

Otro escenario posible sería la financiación mediante deuda (préstamo del banco) de una fracción del capital, considerándose la misma tasa de rentabilidad anual sobre los recursos de la empresa (10 %). En estos casos, el préstamo se considera un ingreso y las anualidades ( $A$ ) de la deuda junto al interés asociado a ella son pagos a realizar cada año, calculándose dichas anualidades a partir de la Ec. (5.18)

$$A = P \frac{i(1+i)^{n+j}}{(1+i)^n - 1} \quad (5.18)$$

siendo  $P$  el préstamo (determinada fracción de la inversión total inicial) recibido al inicio del proyecto, y que se tiene que devolver en  $n$  años a interés  $i$  con una carencia de  $j$  años (período de acumulación de los intereses al no pagarse aun la deuda). Para este proyecto, se han considerado anualidades fijas (la cuota es la misma todos los años), el porcentaje de inversión total prestado por el banco es 100 % con un interés real del 7 %, además de un período de devolución  $n$  de 15 años (coincidiendo con el tiempo de depreciación) y de carencia  $j$  de 1 año. De esta forma, a partir del segundo año, en el que la planta comienza a producir, se va haciendo frente al pago de los intereses y se reduce el principal de la deuda acumulada con el pago de la anualidad.

Teniendo en cuenta esta forma de financiación con deuda, el precio de venta requerido para el FT-diesel se reduciría (0,78 €/kg (0,63 €/L) frente a 0,93 €/kg, ambos a 25,0 %p). Esto se debe a que cuando se puede acceder a un crédito, el VAN se incrementa cuando la tasa de rentabilidad de la inversión (10 %) es mayor que la tasa de interés de la deuda (7 %), siendo el proyecto más rentable. Esto haría pensar que la manera de financiación más conveniente sería mediante 100 % de deuda, pero podría no

ser adecuada al aumentar el riesgo del proyecto y la salud financiera de la empresa al endeudarse. En este sentido, puede ocurrir que los prestamistas y la empresa no tengan confianza en un proyecto basado en deuda en su totalidad, por la incertidumbre en los flujos de caja y el impago de la deuda. De este modo, podría tenerse en cuenta una financiación de entre el 25-50 % de la deuda y, el resto, mediante recursos propios de la empresa. Los resultados serían de 0,87 €/kg (0,71 €/L) y 0,84 €/kg (0,68 €/L) de FT-diesel en los casos de financiación de 25 y 50 % de la deuda, respectivamente.

El CO<sub>2</sub> se produce en los reactores SCWR y HWGS, y una fracción se convierte en el reactor DR. El CO<sub>2</sub> sobrante se separa del CH<sub>4</sub> en la unidad PSA3, enviándose a secuestro. La producción de CO<sub>2</sub> aumenta cuando la concentración en la alimentación se incrementa (**Tabla 5.11**). Como el CO<sub>2</sub> procede de un recurso renovable, y es capturado y secuestrado, la economía del proceso mejoraría si estas emisiones de CO<sub>2</sub> pudieran venderse, pero en la actualidad esta tasa de venta no es común en la mayoría de países del mundo.

Con respecto a otras concentraciones totales en la alimentación, la **Figura 5.15** muestra el flujo de caja acumulado no descontado para los casos de 15, 25 y 35 %p, donde se obtienen primero valores negativos y luego positivos, de modo que se alcanza un flujo de caja positivo al final, cuando el proyecto finaliza. La amplitud es mayor cuando la concentración aumenta. Sin embargo, los precios mínimos de venta de biocombustibles para la concentración de alimentación más baja son mayores que los correspondientes a mayores concentraciones de alimentación (0,98 y 0,90 €/kg FT-diesel a 15,0 y 35,0 %p, respectivamente), a pesar de que los costes de inversión son menores para 15,0 %p.

Los resultados de este estudio muestran que los biocombustibles tienen precios de venta competitivos con respecto a los precios de mercado en España para los mismos productos que provienen del petróleo. Estos precios son de 1,41 €/kg (1,14 €/L) para el diesel, 1,83 €/kg (1,28 €/L) la gasolina y 0,40 €/kg (0,30 €/L) el queroseno [175, 208].

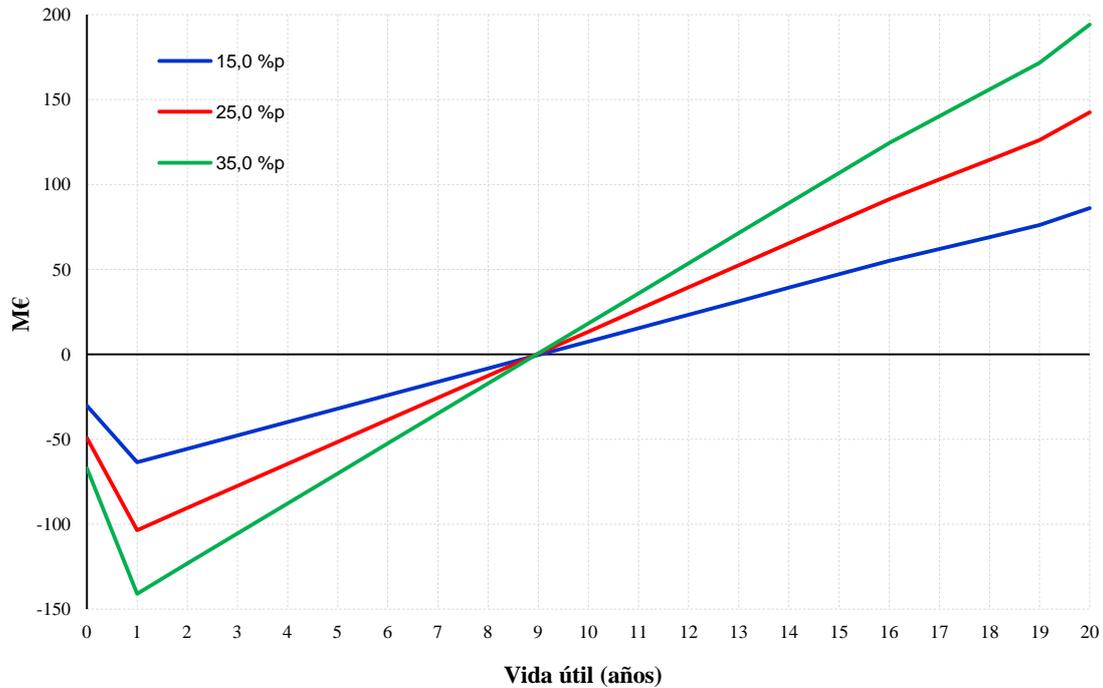


Figura 5.15. Diagramas de flujos de caja acumulativos no descontados a partir del tiempo de vida útil del proceso SCWR-LTFT, considerando 100 % de financiación a partir de recursos propios (caso base). Casos con concentraciones de 15,0, 25,0 y 35,0 %p de fase acuosa del bio-oil

### 5.10.3 Efecto de la capacidad en la planta SCWR-LTFT

Para analizar el efecto de la capacidad de la planta SCWR-LTFT en cuanto a costes de inversión y operación, además del precio mínimo de venta de los biocombustibles, los equipos se rediseñaron y el proceso se simuló para diferentes capacidades. Los siete casos corresponden a caudales máxicos de fase acuosa alimentada de 20, 40, 60, 80, 100, 150 y 200 t/h. En la **Tabla 5.16** se muestran las producciones de biocombustibles y de energía eléctrica neta para cada capacidad.

La **Tabla 5.17** y **Figura 5.16** dan la misma información que la **Tabla 5.15** y **Figura 5.13**, respectivamente, pero tratándose los diferentes casos de capacidades de la

planta con 25,0 %p de concentración total de fase acuosa. Para una determinada capacidad de la planta, si ésta aumenta, la relación coste total (capital más operación) dividido por la capacidad disminuye debido al efecto de economía de escala. Por tanto, la relación entre coste total anualizado (**Figura 5.16**) y capacidad de la planta disminuye conforme aumenta la capacidad.

**Tabla 5.16. Producción de biocombustibles y energía eléctrica neta para diferentes capacidades de la planta SCWR-LTFT (concentración total de 25,0 %p de fase acuosa del bio-oil)**

Capacidad de la planta (t/h alimentación)	20	40	60	80	100	150	200
FT-diesel (kg/h)	458	916	1.374	1.831	2.289	3.434	4.578
FT-jet fuel (kg/h)	299	598	898	1.197	1.496	2.244	2.992
FT-gasolina (kg/h)	156	312	467	623	779	1.169	1.558
Energía eléctrica neta (kWe)	1.908	3.816	5.728	7.653	9.566	14.349	19.132

La **Figura 5.17** muestra cómo los precios de venta de los biocombustibles varían dependiendo de la capacidad de la planta, considerándose los casos de financiación de manera íntegra a través de recursos propios (accionistas) o a partir de financiación por deuda (acreedores) con un interés del 7 %.

Teniendo en cuenta de nuevo el efecto de economía de escala, las instalaciones con una capacidad comprendida entre 20 y 40 t/h conducen a una disminución muy rápida del precio mínimo de venta de los biocombustibles. A partir de 100 t/h, en cambio, el precio mínimo de venta de biocombustibles decrece de manera cada vez más lenta. Así, cuanto mayor capacidad tenga la planta SCWR-LTFT, menor será el precio mínimo de venta de los biocombustibles, no siendo económicamente viables aquellas de pequeña escala (menor a 40 t/h).

**Tabla 5.17. Costes estimados de inversión y operación asumiendo 8000 h por año para todos los casos en los que se varía la capacidad de la planta (concentración total de 25,0 %p)**

COSTES DE CAPITAL (k€ a partir de (k\$) <sub>2016</sub> )								
Capacidad de la planta (t/h alimentación)	20	40	60	80	100	150	200	
$C_{BM}^0$ (bajo condiciones del caso base)	14.094,37	22.205,90	29.294,63	35.698,67	41.980,86	56.102,93	69.653,23	
$C_{BM}$ (coste del modulo simple)	34.221,06	55.640,04	71.107,74	85.486,79	100.809,76	140.299,29	179.395,59	
Contingencias y honorarios	6.159,79	10.015,21	12.799,39	15.387,62	18.145,76	25.253,87	32.291,21	
Servicios auxiliares	7.047,19	11.102,95	14.647,31	17.849,34	20.990,43	28.051,46	34.826,61	
Coste base total	47.428,04	76.758,20	98.554,44	118.723,75	139.945,95	193.604,62	246.513,41	
<b>Coste total de inversión (TIC)</b>	<b>47.428,04</b>	<b>76.758,20</b>	<b>98.554,44</b>	<b>118.723,75</b>	<b>139.945,95</b>	<b>193.604,62</b>	<b>246.513,41</b>	
COSTES DE OPERACIÓN FIJOS (k€/año a partir de (k\$) <sub>2016</sub> /año)								
% TICr	Capacidad de la planta (t/h alimentación)	20	40	60	80	100	150	200
1,56	Mano de obra	643,78	1.041,19	1.337,78	1.612,04	1.900,08	2.626,27	3.341,87
1,50	Mantenimiento	619,02	1.001,14	1.286,33	1.550,04	1.827,00	2.525,26	3.213,33
3,07	Gastos generales	1.266,94	2.049,01	2.632,68	3.172,42	3.739,27	5.168,37	6.576,62
0,44	Gestión y operación	181,58	293,67	377,32	454,68	535,92	740,74	942,58
1,32	Marketing y logística	544,74	881,01	1.131,97	1.364,04	1.607,76	2.222,23	2.827,73
0,50	Seguros	206,34	333,71	428,78	516,68	609,00	841,75	1.071,11
8,39	<b>Total</b>	<b>3.462,41</b>	<b>5.599,74</b>	<b>7.194,85</b>	<b>8.669,90</b>	<b>10.219,04</b>	<b>14.124,63</b>	<b>17.973,24</b>
COSTES DE OPERACIÓN VARIABLES (k€ a partir de (k\$) <sub>2016</sub> )								
Precio	Capacidad de la planta (t/h alimentación)	20	40	60	80	100	150	200
0,010 €/t	Agua de refrigeración	8,76	17,53	25,49	32,62	40,75	61,13	81,51
0,304 €/m <sup>3</sup>	Tratamiento de aguas residuales	46,78	93,80	140,62	175,72	234,37	351,55	468,74
1 % TIC	Catalizadores *	158,09	255,86	328,51	395,75	466,49	645,35	821,71
	<b>Total</b>	<b>213,63</b>	<b>367,18</b>	<b>494,63</b>	<b>604,08</b>	<b>741,61</b>	<b>1.058,03</b>	<b>1.371,96</b>

Nota: (\*) después de 3 años, los catalizadores se cambian en los reactores.

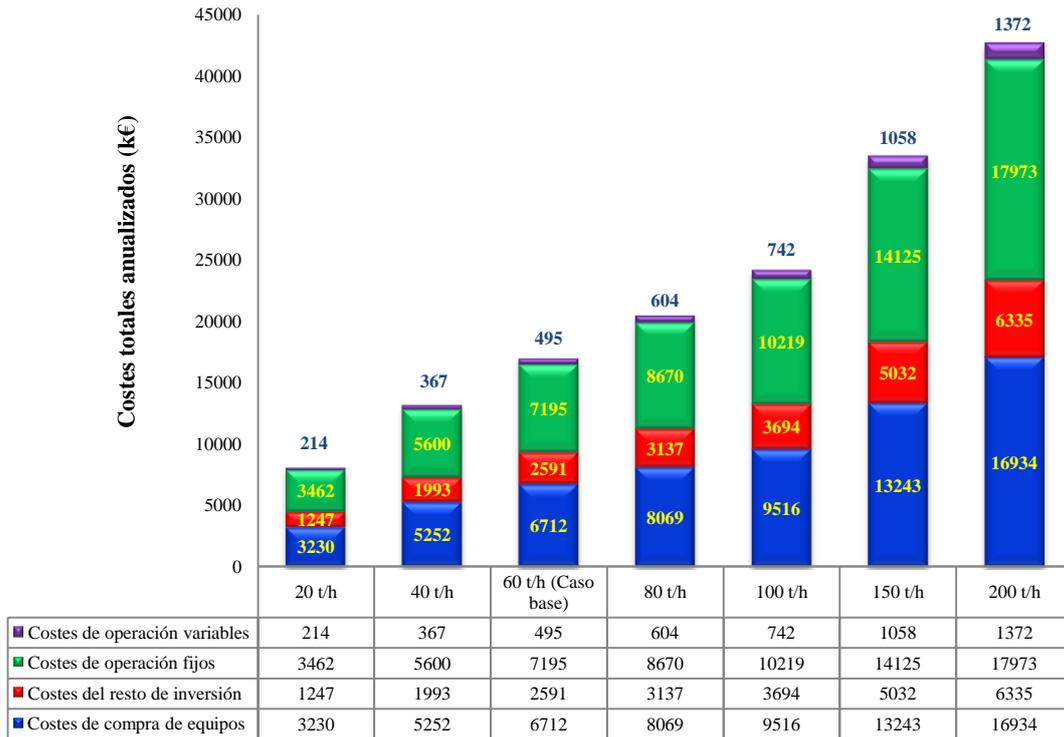


Figura 5.16. Desglose del coste anual del proceso SCWR-LTFT para diferentes capacidades (concentración total de 25,0 %p de fase acuosa del bio-oil)

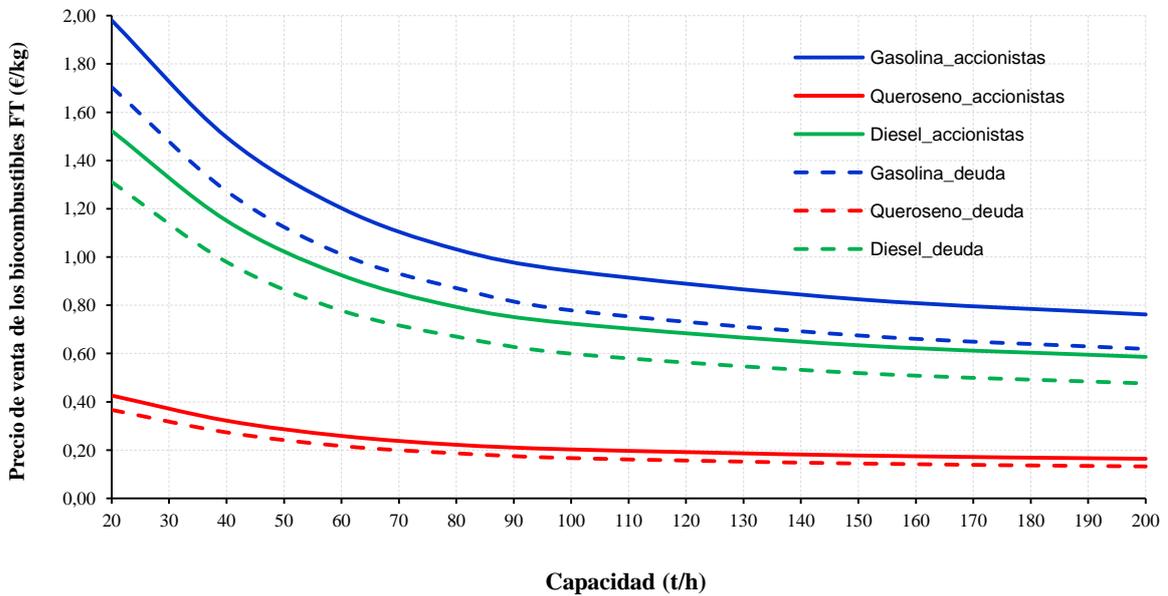


Figura 5.17. Precio de venta de los biocombustibles Fischer-Tropsch frente a la capacidad de la planta (25,0 %p de concentración total de fase acuosa del bio-oil) con 100 % de financiación a partir de recursos propios (accionistas, líneas continuas) y financiación a partir de una deuda con interés del 7 % (deuda, líneas a trazos)

Esto hace posible estimar una capacidad deseada de la planta, que sería de 200 t/h al tender las curvas a estabilizarse con capacidades elevadas (las curvas llegan a ser

casi horizontales). Sin embargo, en la actualidad, esta capacidad para la planta SCWR-LTFT podría ser demasiado elevada, porque no podría garantizarse la alimentación (fracción acuosa del bio-oil). De esta forma, un caudal másico de alimentación en la planta de 60 t/h sería viable y más realista, y 100 t/h podría considerarse como máximo [195, 196].

#### **5.10.4 Análisis de sensibilidad en la evaluación tecno-económica**

Algunos parámetros, tales como la vida útil del proyecto, número de horas de operación al año, costes totales de inversión, precio de venta de la electricidad o coste de adquisición de la fracción acuosa del bio-oil, entre otros, influyen en el valor presente o actualizado neto (VAN) y, por tanto, en la rentabilidad del proyecto. Además, la localización de la planta puede afectar a los costes asociados a la mano de obra, construcción, terreno y materiales de los equipos, además de los costes necesarios para la operación en la planta y sus correspondientes tareas de mantenimiento. Con la idea de investigar el efecto de algunos de los parámetros anteriormente citados que influyen en el valor del VAN y en el precio mínimo de venta de los biocombustibles, se realizó un análisis de sensibilidad considerando 100 % de financiación a partir de recursos propios, una vida del proyecto de 20 años (19 corresponden a la operación de la planta), una tasa de rentabilidad interna del 10 % y un precio de venta de la electricidad de 0,17 €/kWh.

##### **5.10.4.1 Costes de inversión total**

El coste de inversión total (TIC) es uno de los parámetros más influyentes en un proyecto, siendo la precisión esperada en la estimación de estos costes de un  $\pm 30\%$  [55]. Para evaluar el efecto en la incertidumbre del TIC ( $\pm 30\%$ ) se realizó un análisis de sensibilidad a partir del caso base (0), usando saltos del 15 % alrededor de este

último. La metodología de evaluación corresponde a la propuesta por Peters y Timmerhaus [55], analizándose los casos de concentraciones totales de fracción acuosa del bio-oil de 15, 25 y 35 %p. Usando el mismo precio de venta para la electricidad (0,17 €/kWh) y las mismas relaciones de precios diesel/queroseno y diesel/gasolina, la **Figura 5.18 (a)** proporciona una variación de 7 céntimos de €/kg para el precio mínimo de venta de FT-diesel entre 15,0 y 35,0 %p, cuando no se considera variación alguna en la incertidumbre de los costes de inversión. Sin embargo, la variación de precios entre las concentraciones totales extremas incrementa al aumentar un 15 % el coste total de inversión. De esta forma, para un coste del TIC incrementado en un 30 %, hay una diferencia de 0,85 €/kg entre los casos de 15,0 y 35,0 %p. Con este incremento y para concentraciones totales iguales o superiores a 15,0 %p, los precios de venta de los biocombustibles son más elevados y, además, no son competitivos con respecto a los precios actuales de combustibles de origen fósil. Sin embargo, para los casos con concentraciones totales de 25,0 y 35,0 %p, los precios de venta de los biocombustibles sí son competitivos incluso si el TIC aumentase en un 30 % (los resultados serían 1,23 y 1,16 €/kg de FT-diesel para los casos con concentraciones totales de 25,0 y 35,0 %p, respectivamente).

#### **5.10.4.2 Coste de compra de la fracción acuosa del bio-oil**

Usando un precio de venta del bio-oil procedente del proceso de *fast pyrolysis* de 70,16 €/t [196], y considerando que el precio de la fase acuosa del bio-oil varía entre 0 y 30 % con respecto al precio del bio-oil (por ser un residuo), puede asumirse un precio máximo de 21,05 €/t de fase acuosa del bio-oil. El escenario base corresponde a 0 (la fase acuosa es gratis, como se ha considerado a lo largo de este trabajo), observándose en la **Figura 5.18 (b)** que el coste de alimentación es un parámetro altamente sensible. De esta manera, una fracción acuosa con 15,0 %p de concentración total no debe

comprarse al mismo precio que aquellas que presentan concentraciones de 25,0 y 35,0 %p (alcanzan precios de venta de biocombustibles competitivos).

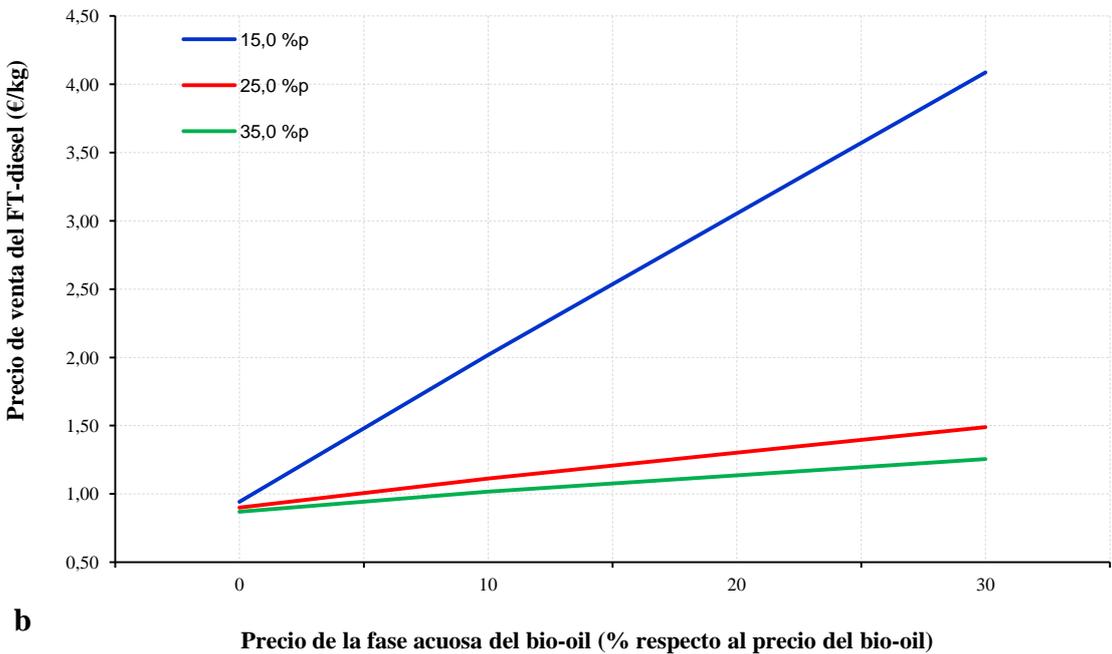
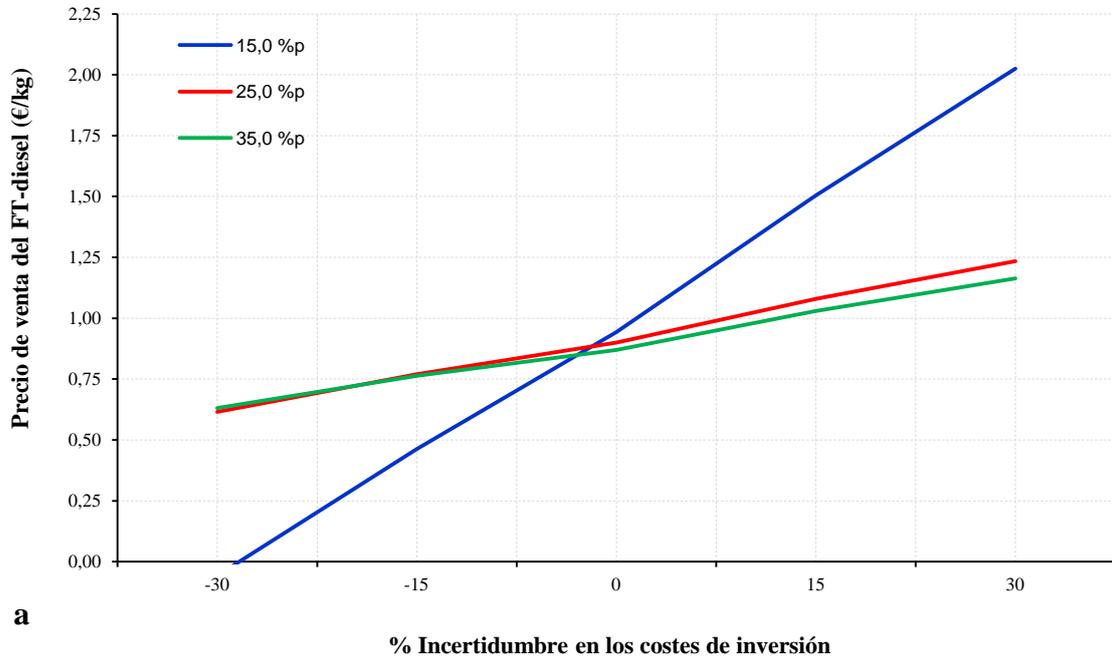


Figura 5.18. Análisis de sensibilidad de los precios mínimos de venta de FT-diesel en función de (a) incertidumbre de los costes totales de inversión y (b) precio de la fase acuosa del bio-oil (expresado como un porcentaje del precio del bio-oil). Casos estudiados para concentraciones totales de 15,0; 25,0 y 35,0 %p

El precio máximo de una tonelada de fase acuosa de bio-oil para una concentración total del 15,0 %p, que permita obtener el mismo precio de venta del

diesel procedente del petróleo, corresponde a 3,13 €/t. Sin embargo, para los casos con concentraciones totales de 25,0 y 35,0 %p, el precio máximo de adquisición de la fase acuosa del bio-oil sería de 18,19 €/t y 21,05 €/t (precio máximo que se podría pagar por una tonelada de fracción acuosa del bio-oil), respectivamente.

Considerando los efectos de la incertidumbre en el TIC y la variación en el coste de la fase acuosa, la sensibilidad en el precio de venta del FT-diesel disminuye al aumentar la concentración total de alimentación, como puede verse en las curvas de 25,0 y 35,0 %p, que se encuentran muy próximas entre ellas. Esta evolución tiene lugar por la significativa reducción en la producción de biocombustibles mientras la concentración total de fase acuosa disminuye, a pesar de que el coste de capital de una alimentación muy diluida es mucho menor que en los casos con concentraciones más altas, como pudo verse en la **Figura 5.13**.

Con respecto a la **Figura 5.18 (a)** se puede observar que si se redujera (o incrementara) el coste de capital en un determinado porcentaje respecto al escenario base (0), el precio de venta del FT-diesel disminuiría (aumentaría) rápidamente. Por otro lado, si el coste de adquisición de la alimentación al proceso se incrementara a partir del valor cero (escenario base elegido en este estudio), el precio de venta del FT-diesel aumentaría rápidamente para mantener un valor presente neto nulo ( $VAN = 0$ ) con cualquier coste de la fracción acuosa del bio-oil (**Figura 5.18 (b)**).

El precio de venta de la electricidad y las horas de operación por año son otros parámetros a considerar, aunque no se muestren en una gráfica de análisis de sensibilidad en esta Tesis Doctoral. Sin embargo, sí se ha estudiado el efecto que supone estos dos parámetros. Se ha comprobado que si el precio de venta de la electricidad se redujera a la mitad respecto al escenario base (de 17 c€/kWh a 8 c€/kWh,

aproximadamente), el precio de venta del FT-diesel seguiría siendo competitivo para los casos en los que la concentración total de fase acuosa es de 25,0 %p (1,14 €/kg (0,93 €/L)) y superiores, pero no para 15,0 %p (2,79 €/kg (2,26 €/L)).

En cuanto al caso de variar el número de horas de operación al año, cabe destacar que el número de horas al año usado en este estudio (8000) corresponde a aproximadamente once meses de operación. Los 30 días del año restantes se dedican a tareas de mantenimiento de la instalación, así como al arranque de ciertos equipos que necesitan tiempo para su funcionamiento en condiciones óptimas. Sin embargo, en la industria pueden darse eventualidades e imprevistos debido a maquinarias y equipos que empiezan a no funcionar como deberían, pudiendo ocasionar un retraso en la producción para un año o varios dentro del período de operación de la planta (19 años). En este sentido, se ha comprobado que si en lugar de un mes no dedicado a la operación fueran dos (para cada año de producción), el precio de venta del FT-diesel para el caso de usar una alimentación del 15,0 %p igualaría con el precio del diesel convencional, mientras que para los casos de 25,0 y 35,0 % p seguirían siendo competitivos (1,05 €/kg (0,85 €/L) y 1,01 €/kg (0,82 €/L), respectivamente). Para el caso de usar la concentración total base (25,0 %p), aproximadamente cuatro meses no dedicados a la producción por año sería el tiempo máximo que puede estar la planta sin producir biocombustibles y electricidad, al igualarse el precio de venta del FT-diesel con el del diesel de origen fósil. El caso de 35,0 %p en esas condiciones, presentaría un precio de venta del FT-diesel de 1,32 €/kg (1,07 €/L).

## 5.11 Conclusiones

En este capítulo se diseña, simula y evalúa la producción de biocombustibles líquidos mediante síntesis Fischer-Tropsch como aplicación del gas de síntesis obtenido en el reformado supercrítico de la fracción acuosa del bio-oil. De este modo, se cumple el segundo de los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral.

Además, la aplicación seleccionada permitiría la reducción progresiva del uso de combustibles fósiles, fomentando el uso de biocombustibles procedentes de residuos orgánicos, acorde con la Directiva Europea 2015/1513. De este modo, el reformado con agua supercrítica (SCWR) de la fracción acuosa del bio-oil permite valorizar este residuo. Debido a los altos consumos energéticos en algunos equipos, el proceso presenta una alta integración material y energética. También, es energéticamente autosuficiente (no necesita el aporte de un combustible externo) en condiciones estacionarias, se produce electricidad neta, se reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y se aprovecha el agua de refrigeración para la calefacción de oficinas. Las simulaciones realizadas han permitido encontrar las condiciones de operación que maximizan las eficiencias energéticas y de carbono, consiguiéndose mayores producciones de biocombustibles y electricidad. Estas condiciones corresponden a la mayor concentración total de fase acuosa (35 %p), máxima presión (40 bar) y mínima temperatura y relación molar H<sub>2</sub>/CO (220 °C y 1,70, respectivamente) en el reactor LTFT.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos en la evaluación técnico-económica del proceso se ha comprobado que esta aplicación presenta viabilidad técnica y económica para el caso base estudiado, 60 t/h de fracción acuosa de bio-oil y concentración de 25,0 %p, al ser los precios mínimos de venta de biocombustibles menores a los de los combustibles convencionales.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



Esta Tesis Doctoral ha proporcionado varias contribuciones en el campo del reformado con agua supercrítica, tanto a nivel experimental como de simulación. En este sexto capítulo se exponen las principales conclusiones de la investigación llevada a cabo, y se proponen algunas recomendaciones futuras.

La primera conclusión, desde un punto de vista cronológico, fue la verificación del modelo termodinámico con el que se simula el estado supercrítico del sistema objeto de estudio. Las ecuaciones de estado PSRK y SR-Polar son las que mejor lo simulan y permiten obtener valores de equilibrio para comparar los resultados experimentales.

## **6.1 Conclusiones del estudio experimental**

Se ha estudiado experimentalmente la conversión termoquímica de cuatro compuestos orgánicos representativos de la fracción acuosa del bio-oil (ácido acético, hidroxiacetona, 1-butanol y glucosa) en el proceso de reformado con agua supercrítica. Los ensayos se realizaron con alimentaciones de compuestos orgánicos por separado y mezclados entre sí, disueltos en agua. Las concentraciones totales en la alimentación estuvieron comprendidas entre 2,5 y 22,5 %p, que son similares a las que existen en una fracción acuosa del bio-oil procedente del proceso de *fast pyrolysis*. Las pruebas se realizaron sin y con catalizador (níquel con soporte de sílice y alúmina), y se obtuvo un gas seco compuesto, principalmente, de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, y CH<sub>4</sub> (mayor al 98 %v). Las principales conclusiones son:

### **6.1.1 Pruebas sin catalizador**

1. A 700 y 800 °C, y con tiempos de residencia de 40 y 20 s, es posible obtener conversiones de los compuestos orgánicos superiores al 99,5 %, si bien el ácido acético y la glucosa son más difíciles de convertir. Las eficiencias de carbono a gas, en general, fueron superiores al 90 %. Sin embargo, en algunas pruebas a

700 °C, disminuyó significativamente al ser la eficiencia de carbono a líquido superior a 5 %.

2. La producción molar específica de gases, y en especial de hidrógeno, estuvo lejos del equilibrio, aumentando conforme lo hace el tiempo de residencia y la temperatura.
3. Se ha propuesto una compleja red de posibles reacciones asociadas al proceso estudiado, que explica los resultados experimentales y está soportada por los resultados analíticos de las muestras líquidas y sólidas. La producción del gas total puede explicarse en base a las reacciones de WGS y reformado de metano como últimas etapas una vez formada la fase gas.
4. El uso de una aproximación a la temperatura de equilibrio permite una buena concordancia con los resultados experimentales, que puede ser de utilidad para desarrollar ecuaciones de predicción en lo que a producciones molares específicas de gases se refiere.

### **6.1.2 Pruebas con catalizador de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>**

1. Se ensayaron temperaturas de 800, 600 y 500 °C y velocidades espaciales de 2,5-22,5  $\text{g}_{\text{orgánico}}/\text{s} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . En estas condiciones, las conversiones de los compuestos orgánicos fueron muy altas (completa en muchas pruebas). A 800 °C, la eficiencia de carbono a gas fue superior al 95 % en casi todos los ensayos con 20 g de catalizador (en muchos casos, casi del 100 %), reduciéndose hasta 90 % con 10 g. A 600 °C, las eficiencias disminuyeron en no más de un 5 % respecto a las correspondientes a 800 °C. A 500 °C, se alcanzaron eficiencias de carbono a gas del 85 %, aunque hubo pruebas en las que se situó entre el 70-80 %. La eficiencia fue muy baja (menor a 20,0 %) cuando se reformó glucosa a 500-550 °C.

2. En las pruebas con catalizador, las producciones molares específicas de hidrógeno más cercanas a las de equilibrio, aumentan conforme disminuye la velocidad espacial. La alta actividad del catalizador permite disminuir la temperatura de reformado usada en ensayos sin catalizador (800 °C) hasta en 200 °C para conseguir una misma producción molar específica de hidrógeno.
3. A partir de ensayos de reformado y quimisorción, así como del análisis físico-químico del catalizador usado, se determinó el número de sitios activos y los valores de las velocidades de reacción expresados como *TOF*, pudiéndose obtener los factores pre-exponenciales y las energías de activación aparentes en función de la alimentación. El procedimiento permite, además, reproducir los ensayos realizados en otros laboratorios.

## 6.2 Conclusiones del estudio de simulación

Como aplicación del gas de síntesis obtenido en el reformado supercrítico de la fracción acuosa del bio-oil, se ha simulado, diseñado y evaluado un proceso de producción de biocombustibles y electricidad mediante el proceso de síntesis Fischer-Tropsch a baja temperatura (LTFT). La integración energética empleada maximiza la producción de biocombustibles (FT-diesel, FT-jet fuel y FT-gasolina) y electricidad, además de cumplir la restricción de que el proceso sea energéticamente autosuficiente. También, la valorización del residuo de fase acuosa y la producción de agua de cogeneración y de CO<sub>2</sub> con alta pureza para su secuestro, confieren valor añadido al proceso. Las conclusiones principales son:

1. Con concentraciones totales de fracción acuosa del bio-oil de entre el 20 y 35 %p el proceso puede ser energéticamente autosuficiente. Además, si aumenta la concentración total, la producción de biocombustibles aumenta y los precios de

venta se reducen. Estos precios también bajan a medida que la capacidad de la planta aumenta, siendo el caudal de 60 t/h un valor viable y realista según la cantidad de fracción acuosa de bio-oil que puede recibir la planta.

2. Con una concentración total de fase acuosa de 25 %p, un caudal de alimentación de 60 t/h, y condiciones de operación en el reactor LTFT de 220 °C, 20 bar y 2,0 para la temperatura, presión y relación molar H<sub>2</sub>/CO, respectivamente, los precios mínimos de venta son 0,75 €/L de FT-diesel, 0,20 €/L de FT-jet fuel y 0,84 €/L de FT-gasolina. En esas condiciones, las eficiencias energética global y de carbono tras un proceso de refinado son de 55,10 % y 32,18 % (similar a la obtenida en procesos de síntesis CTL-FT), respectivamente, la producción total de biocombustibles es de 2739 kg/h y de electricidad de 5728 kWe. Estas eficiencias y producciones son superiores a las de otros estudios en los que, fundamentalmente, no se aprovechó el vapor saturado generado en las reacciones exotérmicas del reactor LTFT ni se consideró la opción de convertir CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en gas de síntesis.
3. A la vista del estudio realizado, es posible acoplar un proceso de reformado con agua supercrítica (SCWR) de la fracción acuosa del bio-oil y una síntesis Fischer-Tropsch (FT) del gas de síntesis generado en el primer proceso para obtener biocombustibles, en una planta compleja y energéticamente autosuficiente, que puede tener viabilidad técnica y económica.

### **6.3 Recomendaciones**

Algunas tareas de investigación que se podrían llevar a cabo en el futuro, para profundizar en el estudio de la conversión termoquímica y valorización energética de la fracción acuosa del bio-oil a partir del reformado con agua supercrítica, son las siguientes:

1. Desarrollo de un modelo cinético con datos experimentales, que pueda incluirse en la simulación para obtener resultados que sean más próximos a los reales.
2. Estudio del comportamiento de diferentes materiales en el proceso de reformado con agua supercrítica, evaluándose el posible efecto en la corrosión de los mismos. De esta manera, podría seleccionarse el material de construcción que tenga una adecuada resistencia a la corrosión y un precio razonable.
3. Realización de pruebas experimentales de larga duración, con el objetivo de estudiar el comportamiento del catalizador con el tiempo (estabilidad y desactivación).
4. Estudio del análisis de ciclo de vida del proceso global SCWR-LTFT para analizar el impacto ambiental del mismo, evaluar su sostenibilidad e identificar elementos críticos que puedan mejorarse.
5. Estudio de otras posibles aplicaciones del gas de síntesis generado en el SCWR de la fracción acuosa del bio-oil.
6. Extensión del estudio experimental realizando nuevos ensayos con otros compuestos orgánicos que se encuentran en la fracción acuosa del bio-oil, como el levoglucosan o furfural, e incluso con la fracción acuosa de bio-oil real procedente de diferentes fuentes.



## **CAPÍTULO 7**

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



- [1] M. Ringer, V. Putsche, J. Scahill. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. A national laboratory of the U.S. Department of Energy. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Colorado, USA (2006).
- [2] I.H. Farag, C.E. LaClair, C.J. Barrett. Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country. Chemical Engineering Department, University of New Hampshire (UNH), Durham, NH, USA (2002).
- [3] Fortum < <https://www.fortum.com/en/mediaroom/pages/fortums-first-export-batch-of-finnish-bio-oil-to-e.on-in-sweden.aspx> > (Último acceso el 17 de Noviembre de 2017).
- [4] ETIP Bioenergy. European Technology and Innovation Platform < [http://www.etipbioenergy.eu/?option=com\\_content&view=article&id=281](http://www.etipbioenergy.eu/?option=com_content&view=article&id=281) > (Último acceso el 17 de Noviembre de 2017).
- [5] S. Michailos, D. Parker, C. Webba. A techno-economic comparison of Fischer–Tropsch fast pyrolysis as ways of utilizing sugar cane bagasse in transportation fuels production. *Chemical Engineering Research and Design* 118 (2017) 206-214.
- [6] K. Siew, J. Sadhuklan. Techno-economic performance analysis of bio-oil based Fischer-Tropsch and CHP synthesis platform. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3218-3234.
- [7] M. García-Pérez, J.A. García-Nuñez, T. Lewis, C. Kruger, S. Kantor. Methods for Producing Biochar and Advanced Bio-fuels in Washington State. *Technologies for Product Collection and Refining*. Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University (2012).
- [8] A.V. Bridgwater. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38 (2012) 68–94.
- [9] D. Wang, S. Czernik, E. Chornet. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. *Energy & Fuels* 12 (1998) 19-24.
- [10] E.Ch. Vagia, A.A. Lemonidou. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 212–223.
- [11] C.-F. Yan, F.-F. Cheng, R.-R. Hu. Hydrogen production from catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction over Ni/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11693–11699.
- [12] A.G. Chakinala, J.K. Chinthajjala, K. Seshan, W.P.M. van Swaaij, S.R.A. Kersten, D.W.F. Brilman. Catalyst screening for the hydrothermal gasification of aqueous phase of bio-oil. *Catalysis Today* 195 (2012) 83–92.

- [13] S.I. Yang, M.S. Wu, C.Y. Wu. Application of biomass fast pyrolysis Part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy* 66 (2014) 162–171.
- [14] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo. Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 14476–14487.
- [15] A. Oasmaa, D. Meier. Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73 (2005) 323–334.
- [16] A. Demirbas. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 591–597.
- [17] K. Takahashi, H. Satoh, T. Satoh, T. Kakuchi, M. Miura, A. Sasaki, M. Sasaki, H. Kaga. Formation kinetics of levoglucosan from glucose in high temperature water. *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 170–174.
- [18] D. Yao, C. Wu, H. Yang, Q. Hu, M. A. Nahil, H. Chen, P. T. Williams. Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni–Al catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 14642–14652.
- [19] R. Xing, V. Lebarbier Dagle, M. Flake, L. Kovarik, K. O. Albrecht, C. Deshmane, R. A. Dagle. Steam reforming of fast pyrolysis-derived aqueous phase oxygenates over Co, Ni, and Rh metals supported on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Catalysis Today* 269 (2016) 166–174.
- [20] C. Pan, A. Chen, Z. Liu, P. Chen, H. Lou, X. Zheng. Aqueous-phase reforming of the low-boiling fraction of rice husk pyrolyzed bio-oil in the presence of platinum catalyst for hydrogen production. *Bioresource Technology* 125 (2012) 335–339.
- [21] Y. Guo, X. Liu, M.U. Azmat, W. Xu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 227–234.
- [22] E.Ch. Vagia, A.A. Lemonidou. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2489–2500.
- [23] Y. Guo, S.Z. Wang, D.H. Xu, Y.M. Gong, H.H. Ma, X.Y. Tang. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 334–343.
- [24] E. Markocic, B. Kramberger, J. Bennekomp, H. Heeres, J. Vos, Z. Knez. Glycerol reforming in supercritical water; a short review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 23 (2013) 40–48.

- [25] Q. Liu, L. Liao, Z. Liu, X. Dong. Hydrogen production by glycerol reforming in supercritical water over Ni/MgO–ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Energy Chemistry* 22 (2013) 665–670.
- [26] R. Susanti, L. Dianningrum, T. Yum, Y. Kim, Y.W. Lee, J. Kim. High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 1834–1844.
- [27] J.D. Taylor, C.M. Herdman, B.C. Wu, K. Wally, S.F. Rice. Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1171-1178.
- [28] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S.R.A. Kersten, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, B. de Beld, D.C. Elliott, G.G. Neuenschwander, A. Kruse, M.J. Antal Jr. Biomass gasification in near- and super-critical water: status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 29 (2005) 269–292.
- [29] A. Kruse. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2 (2008) 415-437.
- [30] D. Knezevic, W.P.M. van Swaaij, S.R.A. Kersten. Hydrothermal conversion of biomass: I, glucose conversion in hot compressed water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4731-4743.
- [31] G.P. van der Laan. Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis. Dissertation, University of Groningen (1999).
- [32] F. Seyfried. Biomass-based synthetic fuels as an integral part of Volkswagen's fuel strategy and the RENEW project. In: *Synbios, the syngas route to automotive biofuels*, conference held in Stockholm, Sweden (2005).
- [33] F. Seyfried. Tomorrow's fuels for advanced power trains, engine test emission results. In: *Synbios, the syngas route to automotive biofuels*, conference held in Stockholm, Sweden (2005).
- [34] A. van der Drift, H. Boerrigter. Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals. Hydrogen and synthesis gas for fuels and chemicals. IEA bioenergy and SYNBIOS conference held in Stockholm, Sweden (2005).
- [35] The European Parliament and the Council of the European Union. Directive (EU) 2015/1513 of the European Parliament and of the Council of 9 September 2015. *Official Journal of the European Union* (2015) 1–29.
- [36] F.J. Gutiérrez Ortiz, P. Ollero, A. Serrera, A. Sanz. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 8994-9013.
- [37] F.J. Gutiérrez Ortiz, P. Ollero, A. Serrera, S. Galera. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 209-226.

- [38] F.J. Gutiérrez Ortiz, P. Ollero, A. Serrera, S. Galera. Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming. *Chemical Engineering Journal* 218 (2013) 309-318.
- [39] F.J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy* 56 (2013) 193–206.
- [40] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P.G. Aguilera, P. Ollero. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Energy* 84 (2015) 634-642.
- [41] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P.G. Aguilera, P. Ollero. Supercritical water reforming of glycerol: Performance of Ru and Ni catalyst on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. *Energy* 96 (2016) 561-568.
- [42] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P. Ollero. Turnover rates for the supercritical water reforming of glycerol on supported Ni and Ru catalysts. *Fuel* 180 (2016) 417–423.
- [43] A. Serrera. 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).
- [44] S. Galera. 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. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2015).
- [45] F.J. Campanario. Estudio termodinámico y experimental del reformado con agua supercrítica de compuestos modelo presentes en la fracción acuosa del bio-oil. Trabajo Fin de Máster, Universidad de Sevilla (2016).
- [46] R.J. Molyneux, D.R. Gardner, L.F. James, S.M. Colegate. Polyhydroxy alkaloids: chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 967 (2002) 57-74.
- [47] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. International Union of Crystallography, Oxford University Press (2000).
- [48] Evans Analytical Group. < <http://www.eag.com> >. (Último acceso el 1 de Septiembre de 2017).
- [49] J. Okal, M. Zawadzki, L. Kepinski, L. Krajczyk, W. Tylus. The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 202–209.
- [50] Q. Yan, H. Toghiani, M.G. White. Combined temperature-programmed processes, pulse reactions, and on-line mass spectroscopy study of CH<sub>4</sub>, CO, and H<sub>2</sub> interaction with Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 111 (2007) 18646–18662.
- [51] Aspen Technology, Inc. *Aspen Physical Property Methods*, 1-250.

- [52] D. Houcque. Introduction to Matlab for Engineering students. Northwestern University (2005) 1-64.
- [53] R. Turton, R.C. Bailie, W.B. Whiting, J.A. Shaeiwitz. Analysis, synthesis and design of chemical processes. 3rd ed. Prentice Hall (2008).
- [54] Peters, Timmerhaus, West. Equipment costs. Calculation page of the book “Plant Design and Economics for Chemical Engineers”. 5th ed. Mc Graw-Hill (2002). <<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/>> (Último acceso el 15 de Octubre de 2017).
- [55] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus. Plant design and economics for chemical engineers. 4th ed. New York: McGraw-Hill (1991).
- [56] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P. Ollero. Supercritical water reforming of model compounds of bio-oil aqueous phase: Acetic acid, acetol, butanol and glucose. Chemical Engineering Journal 298 (2016) 243–258.
- [57] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P. Ollero. Effect of mixing bio-oil aqueous phase model compounds on hydrogen production in non-catalytic supercritical reforming. Reaction Chemistry & Engineering 2 (2017) 679-687.
- [58] S. Letellier, F. Marias, P. Cezac, J.P. Serin. Gasification of aqueous biomass in supercritical water: a thermodynamic equilibrium analysis. The Journal of Supercritical Fluids 51 (2010) 353–361.
- [59] D. Castello, L. Fiori. Supercritical water gasification of biomass: a stoichiometric thermodynamic model. International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 6771–6781.
- [60] H. Tang, K. Kitagawa. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. Chemical Engineering Journal 106 (2005) 261-267.
- [61] F.A.P. Voll, C.C.R.S. Rossi, C. Silva, R. Guirardello, R.O.M.A. Souza, V.F. Cabral, L. Cardozo-Filho. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9737–9744.
- [62] D. Castello, L. Fiori. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic constraints. Bioresource Technology 102 (2011) 7574–7582.
- [63] A.H. Farrokh-Niae, H. Moddarress, M. Mohsen-Nia. A three-parameter cubic equation of state for prediction. The Journal of Chemical Thermodynamics 40 (2008) 84-95.
- [64] S. Zhang , T. Hiaki, K. Kojima. Prediction of infinite dilution activity coefficients in aqueous solutions by group contribution models. A critical evaluation. Fluid Phase Equilibria 144(1) (1998) 97-112.
- [65] J. Chen, K. Fischer, J. Gmehling. Modification of PSRK mixing rules and results for vapor–liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution. Fluid Phase Equilibria 200 (2002) 411–429.

- [66] G. Soave. Equilibrium Constants for Modified Redlich-Kwong Equation-of state. *Chemical Engineering Science* 27 (1972) 1196-1203.
- [67] T. Holderbaum, J. Gmehling. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria* 70 (1991) 251-265.
- [68] J. Schwartzenuber, H. Renon. Extension of UNIFAC to High Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28 (1989) 1049-1955.
- [69] G.M. Wilson. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of American Chemical Society* 86 (1964) 127-130.
- [70] M.L. Michelsen. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria* 60 (1990) 213-219.
- [71] D. Castello, A. Kruse, L. Fiori. Low temperature supercritical water gasification of biomass constituents: Glucose/phenol mixtures. *Biomass and Bioenergy* 73 (2015) 84-94.
- [72] R.F. Susanti, L.W. Dianningrum, T. Yum, Y. Kim, B.G. Lee, J. Kim. High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11677–11690.
- [73] I.G. Lee, M.S. Kim, S.K. Ihm. Gasification of glucose in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 1182-1188.
- [74] P.T. Williams, J. Onwudili. Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: a model biomass compound. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 8739-8749.
- [75] X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, X. J. Chen. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 55-64.
- [76] A.K. Goodwin, G.L. Rorrer. Conversion of glucose to hydrogen-rich gas by supercritical water in a microchannel reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 4106-4114.
- [77] A.G. Chakinala, S. Kumar, A. Kruse, S.R.A. Kersten, W.P.M. van Swaij, D.W.F. Brilman. Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: the effect of chain length. *The Journal of Supercritical Fluids* 74 (2013) 8-21.
- [78] D.A. Cantero, M.D. Bermejo, M.J. Cocero. Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining. *The Journal of Supercritical Fluids* 96 (2015) 21-35.
- [79] A.J. Byrd, K.K. Pant, R.B. Gupta. Hydrogen production from glucose using Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 3574–3579.

- [80] W. Buhler, E. Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, C. Mas. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 22 (2002) 37–53.
- [81] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of  $K_2CO_3$ . *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 3516–3521.
- [82] A. Kruse, A. Gawlik. 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* 42 (2003) 267–279.
- [83] J.T. Henrikson, Z. Chen, P.E. Savage. Inhibition and acceleration of phenol oxidation by supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 6303–6309.
- [84] A. Chuntanapum, T.L-K. Y.S. Miyake, Y. Matsumura. Behavior of 5-HMF in Subcritical and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 2956–2962.
- [85] Q. Jing, X. Lü. Kinetics of Non-Catalyzed Decomposition of D-Xylose in High Temperature Liquid Water. *Chinese Journal Chemical Engineering* 15 (2007) 666–669.
- [86] H. Kishida, F. Jin, X. Yan, T. Moriyac, H. Enomoto. Formation of lactic acid from glycolaldehyde by alkaline hydrothermal reaction. Biomass decomposition in near critical water. *Carbohydrate Resource* 341 (2006) 2619–2623.
- [87] M.B. Korzenski, J.W. Bolis. Diels-Alder Reactions Using Supercritical Water as an Aqueous Solvent Medium. *Tetrahedron Letters* 38 (1997) 5611–5614.
- [88] N. Bhore, M. Klein. The Delplot technique: A new method for reaction pathways analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29 (1990) 313–316.
- [89] X.T. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, J.R. Kim. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* 26 (2004) 171–193.
- [90] E. Esmaili, N. Mahinpey, C.J. Lim. Modified equilibrium modelling of coal gasification with in situ  $CO_2$  capture using sorbent CaO: assessment of approach temperature. *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2013) 1361–1369.
- [91] F. Bimbela, D. Chen, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo. Ni/Al coprecipitated catalyst modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Applied Catalysis B: Environmental* 119–120 (2012) 1–12.
- [92] Y. Guo, S.Z. Wang, Y.Z. Wang, J. Zhang, D.H. Xu, Y.M. Gong. Gasification of two and three components mixture in supercritical water, influence of NaOH and initial reactants of acetic acid and phenol. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2278–2286.

- [93] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. Garcia, J. Arauzo. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: acetol and n-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 204–213.
- [94] M. Slinn, K. Kendall, C. Mallon, J. Andrews. Steam reforming of biodiesel by product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology* 99 (2008) 5851-5858.
- [95] V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, A. Gallo, V. Dal Santo, G. Cruciani, G. Cerrato. Glycerol steam reforming for hydrogen production: design of Ni supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 225-232.
- [96] P.J. Dauenhauer, J.R. Salge, L.D. Schmidt. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *Journal of Catalysis* 244 (2006) 238-247.
- [97] H. Wang, X. Wang, M. Li, S. Li, S. Wang, X. Ma. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(14) (2009) 5683-5690.
- [98] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* 48 (2002) 964-967.
- [99] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 171-186.
- [100] D. Yu, M. Aihara, M.J. Antal. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy & Fuels* 7(5) (1993) 574-577.
- [101] N. Boukis, V. Diem, W. Habicht, E. Dinjus. Methanol reforming in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(4) (2003) 728-735.
- [102] T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami, O. Kajimoto. Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst. *Tetrahedron Letters* 44(5) (2003) 1083-1086.
- [103] J.B. Gadhe, R.B. Gupta. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(13) (2005) 4577-4585.
- [104] T. Yoshida, Y. Oshima, Y. Matsumura. Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water. *Biomass and Bioenergy* 26 (2004) 71-78.
- [105] A.J. Byrd, K.K. Pant, R.B. Gupta. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel* 87 (2008) 2956-2960.
- [106] A. May, J. Salvadó, C. Torras, C. Montané. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 751-759.

- [107] A. Hammerschmidt, N. Boukis, E. Hauer, U. Galla, E. Dinjus, B. Hitzmann, T. Larsen, S.D.Nygaard. Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment. *Fuel* 90 (2011) 555-562.
- [108] L. Zhang, P. Champagne, C. Xu. Supercritical water gasification of an aqueous by-product from biomass hydrothermal liquefaction with novel Ru modified Ni catalysts. *Bioresource Technology* 102 (2011) 8279-8287.
- [109] D.J.M. Vlieger, A.G. Chakinala, L. Lefferts, S.R.A. Kersten, K. Seshan, D.W.F. Brilman. Hydrogen from ethylene glycol by supercritical water reforming using noble and base metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 536-544.
- [110] T. Pairojpiriyakul, E. Croiset, K. Kiatkittipong, W. Kiatkittipong, A. Arpornwichanop, S. Assabumrungrat. Catalytic reforming of glycerol in supercritical water with nickel-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 14739-14750.
- [111] V.R. Dubey, P.D. Vaidya. Kinetics of steam reforming of acetol over a Pt/C catalyst. *Chemical Engineering Journal* 180 (2012) 263–269.
- [112] J.A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo. Catalytic steam reforming of butanol in a fluidized bed and comparison with other oxygenated compounds. *Fuel Processing Technology* 124 (2014) 123-133.
- [113] A.M.D. Douette, S.Q. Turn, W. Wang, V.I. Keffer. Experimental Investigation of hydrogen production from glycerin reforming. *Energy & Fuels* 21 (2007) 3499-3504.
- [114] I.F. Buffoni, F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catalysis Communications* 10 (2009) 1656–1660.
- [115] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd edition. Wiley, Hoboken, New Jersey, USA (2005).
- [116] M. Boudart. Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews* 95 (1995) 66–66.
- [117] I. Suelves, M.J. Lázaro, B.M. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios. Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalysts deactivation and carbon characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1555-1567.
- [118] F.J. Campanario, F.J. Gutiérrez Ortiz. Fischer-Tropsch biofuels production from syngas obtained by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. *Energy Conversion and Management* 150 (2017) 599–613.
- [119] F.J. Campanario, F.J. Gutiérrez Ortiz. Techno-economic assessment of bio-oil aqueous phase-to-liquids via Fischer-Tropsch synthesis and based on supercritical water reforming. *Energy Conversion and Management* 154 (2017) 591–602.

- [120] F. Fischer, H. Tropsch. Über die Herstellung synthetischer ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. *Brennst Chem* 4 (1923) 276–285.
- [121] F. Fischer, H. Tropsch. German Patent 484337 (1925).
- [122] B. Todici, T. Bhatelia, G.F. Froment, W. Ma, G. Jacobs, B.H. Davis, D.B. Bukur. Kinetic model of Fischer–Tropsch synthesis in a slurry reactor on Co–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 669–679.
- [123] M. E. Dry. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catalysis Letters* 7 (1990) 241–251.
- [124] V.U.S. Rao, G.J. Stiegel, G.J. Cinquegrane, R.D. Srivastave. Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review. *Fuel Processing Technology* 30 (1992) 83–107.
- [125] P.J. van Berge, R.C. Everson. Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. *Studies in Surface Science and Catalysis* 107 (1997) 207–212.
- [126] S.T. Sie, M.M.G. Senden, H.M.H. VanWechum. Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS). *Catalysis Today* 8 (1991) 371–394.
- [127] R.J. Madon, E. Iglesia, S.C. Reyes. Non-Flory product distributions in Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by Ruthenium, Cobalt, and Iron. *Selectivity in Catalysis*, ACS Symposium Series, American Chemical Society (1993) 382–396.
- [128] R.J. Madon, W.F. Taylor. Fischer-Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst. *Journal of Catalysis* 69 (1981) 32–43.
- [129] M. Pondini, M. Ebert. Process synthesis and design of low temperature Fischer-Tropsch crude production from biomass derived syngas. Master’s Thesis in the Sustainable Energy Systems programme. Department of Energy and Environment, Division of Heat and Power Technology, Chalmers University of Technology. Göteborg, Suecia (2013).
- [130] M.E. Dry. The Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis-Science and technology* 1 (1981) 160–255.
- [131] H.S. Song, D. Ramkrishna, S. Trinh, H. Wright. Operating strategies for Fischer-Tropsch reactors: a model-directed study. *Korean Journal of Chemical Engineering* 21 (2004) 308–317.
- [132] G.P. Van der Vaan, A.A.C.M. Beenackers. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 41 (1999).
- [133] R.S. Albal, Y.T. Shah, N.L. Carr, A.T. Bell. Mass transfer coefficients and solubilities for hydrogen and carbon monoxide under Fischer-Tropsch conditions. *Chemical Engineering Science* 39 (1984) 905.
- [134] G.B. Raupp, W.N. Delgass. Mössbauer investigation of supported Fe catalysts. III In situ kinetics and spectroscopy during Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* 58 (1979) 361–369.
- [135] M.E. Dry. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today* 71 (2002) 227–241.

- [136] V.S. Ermolaev, K.O. Gryaznov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich, V.F. Tretyakov. Laboratory and pilot plant fixed-bedreactors for Fischer–Tropsch synthesis: mathematical modeling and experimental investigation. *Chemical Engineering Science* 138 (2015) 1–8.
- [137] J. Yang, R. Myrstad, H.J. Venvik, P. Pfeifer, A. Holmen. Fischer–Tropsch Synthesis on Co-based Catalysts in a Microchannel Reactor. Effect of Temperature and Pressure on Selectivity and Stability. *Catalysts and Catalysis: Advances and Applications* 223 (2016) 259–266.
- [138] B.W. Wojciechowski. The kinetics of the Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Review* 30 (1988) 629–702.
- [139] C.H. Yang, F.E. Massoth, A.G. Oblad. Kinetics of CO + H<sub>2</sub> reaction over Co–Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen. *Journal of the American Chemical Society* 178 (1979) 35–46.
- [140] J. Wang. Physical, Chemical and Catalytic Properties of Borided Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts. Ph.D. Thesis, Brigham Young University, Provo, UT (1987).
- [141] R. Zennaro, M. Tagliabue, C.H. Bartholomew. Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. *Catalysis Today* 58 (2000) 309–319.
- [142] I.C. Yates, C.N. Satterfield. Intrinsic kinetics of the Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. *Energy & Fuels* 5 (1991) 168–173.
- [143] T. Bhatelia, W. Ma, B. Davis, G. Jacobs, G. Drabukur. Kinetics of the Fischer–Tropsch reaction over a Ru-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Transactions* 25 (2011) 707–712.
- [144] W. Ma, G. Jacobs, D.E. Sparks, R.L. Spicer, B.H. Davis, J.L.S. Klettlinger, C.H. Yen. Fischer–Tropsch synthesis: kinetics and water effect study over 25% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today* 228 (2014) 158–166.
- [145] A.K. Dalai, B.H. Davis. Fischer–Tropsch synthesis: a review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 1–15.
- [146] D. Selvatico, A. Lanzini, M. Santarelli. Low temperature Fischer-Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations. *Fuel* 186 (2016) 544–560.
- [147] S. Saeidi, M.K. Nikoo, A. Mirvakili, S. Bahrani, N.A.S. Amin, M.R. Rahimpour. Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: process intensification perspective. *Reviews in Chemical Engineering* 31 (2015) 209-238.
- [148] J.W. Pratt. A Fischer-Tropsch Synthesis Reactor Model Framework for Liquid Biofuels Production. Energy Systems Engineering & Analysis Department. Livermore, California (2012).
- [149] R. Krishna, S.T. Sie. Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor. *Fuel Processing Technology* 64 (2000) 73–105.

- [150] S. Fedou, E. Caprani, D. Douziech, S. Boucher. Conversion of syngas to diesel. Axens 2008. < <https://www.axens.net/document/19/conversion-of-syngas-to-diesel---article-ptq/english.html> > (Último acceso el 20 de Noviembre de 2017).
- [151] S.T. Sie. Process development and scale up: IV Case history of the development of a Fischer-Tropsch synthesis process. *Reviews in Chemical Engineering* 14 (1998) 109–157.
- [152] J.W.A. De Swart. Scale-up of a Fischer-Tropsch reactor. Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands (1996).
- [153] C.N. Hamelinck. Outlook for advanced biofuels. Dissertation, Univ. Utrecht (2004).
- [154] O.P.R. van Vliet, A.P.C. Faaij, W.C. Turkenburg. Fischer–Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 855–876.
- [155] B. Anantharaman, D. Chatterjee, S. Ariyapadi, R. Gualy. Consider coal gasification for liquid fuels production. *Hydrocarbon Processing* (2012) 47-53.
- [156] B. Meyer. Xtl: Development of synthesis fuels in Europe and South Africa. IEA-MOST Workshop Advances in deployment of fossil fuel technologies. Beijing (2014).
- [157] T. Kurevija, N. Kukulj, D. Rajkovic. Global prospects of synthetic diesel fuel produced from hydrocarbon resources in oil & gas exporting countries. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik* 19 (2007) 79-86.
- [158] A. Hoek. The Shell GTL Process. Towards a World Scale Project in Qatar: the Pearl Project. DGMK-Conference “Synthesis Gas Chemistry” Dresden (2006).  
< [https://www.dgmk.de/chemtech/abstracts\\_content14/Hoek.pdf](https://www.dgmk.de/chemtech/abstracts_content14/Hoek.pdf) > (Último acceso el 20 de Noviembre de 2017).
- [159] Y. Zhang, Z. Lu. The Cleaner Coal Conversion & Utilization Technologies in Shenhua and China. Shenhua Group of Coal to Liquids & Chemicals. Pittsburgh (2011). < <https://es.scribd.com/document/193613743/P12-1-Zhengping-Lu-publishable> > (Último acceso el 20 de Noviembre de 2017).
- [160] M. Rudloff. The CHOREN BTL process status – progress – future prospects. CHOREN Industries GmbH. Bruselas (2008).  
<[http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjCrcbk0YHXA hWJoRQKHZzdAPQQFggvMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.renew-fuel.com%2Fdownload.php%253Fd1%253Dmatthias\\_rudloff-choren-080915.pdf%2526kat%253D19&usg=AOvVaw2vwLt7gJiumWjgY7BT1Ei5](http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjCrcbk0YHXA hWJoRQKHZzdAPQQFggvMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.renew-fuel.com%2Fdownload.php%253Fd1%253Dmatthias_rudloff-choren-080915.pdf%2526kat%253D19&usg=AOvVaw2vwLt7gJiumWjgY7BT1Ei5) > (Último acceso el 20 de Noviembre de 2017).

- [161] ORYX GTL, Technip (2011).  
< [http://www.technip.com/sites/default/files/technip/page/attachments/C3-Oryx\\_GTL.pdf](http://www.technip.com/sites/default/files/technip/page/attachments/C3-Oryx_GTL.pdf) > (Último acceso el 20 de Noviembre de 2017).
- [162] ORYX GTL. < <http://www.oryxgtl.com.qa/whats-is-gtl/> > (Último acceso el 20 de Noviembre de 2017).
- [163] J. Eilers, S.A. Posthuma, S.T. Sie. The shell middle distillate synthesis process (SMDS). *Catalysis Letters* 7 (1990) 253–269.
- [164] A. Andrews, J. Logan. Fischer-Tropsch Fuels from Coal, Natural Gas, and Biomass: Background and Policy. CRS Report for congress (2008).
- [165] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J.A. Martens. Fischer-Tropsch wax upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization. *Oil & Gas Science and Technology* 64 (2009) 91-112.
- [166] R.Q. Yang, X.C. Yu, Y. Zhang, W.Z. Li, N. Tsubaki. A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Fuel* 87 (2008) 443–450.
- [167] Z. Li, J.Q. Li, M. Dai, Y.Q. Liu, D.Z. Han, J.H. Wu. The effect of preparation method of the Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel* 121 (2014) 173–177.
- [168] A. Bansode, A. Urakawa. Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *Journal of Catalysis* 309 (2014) 66-70.
- [169] J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G.A. Olah, G.K. Surya Prakash. Conversion of CO<sub>2</sub> from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst. *Journal of American Chemical Society* 138(3) (2016) 778–781.
- [170] M. Sudiro, A. Bertucco. Production of synthetic gasoline and diesel fuel by alternative processes using natural gas and coal: Process simulation and optimization. *Energy* 34 (2009) 2206-2214.
- [171] Y.K. Salkuyeh, T.A. Adams II. Combining coal gasification, natural gas reforming, and external carbonless heat for efficient production of gasoline and diesel with CO<sub>2</sub> capture and sequestration. *Energy Conversion and Management* 74 (2013) 492-504.
- [172] C. Zhang, K.W. Jun, R. Gao, Y.J. Lee, S.C. Kang. Efficient utilization of carbon dioxide in gas-to-liquids process: Process simulation and techno-economic analysis. *Fuel* 157 (2015) 285–291.
- [173] Y. Jiang, D. Bhattacharyya. Techno-economic analysis of direct coal-biomass to liquids (CBTL) plants with shale gas utilization and CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS). *Applied Energy* 189 (2017) 433–448.

- [174] F. Trippe, M. Fröhling, F. Schultmann, R. Stahl, E. Henrich, A. Dalai. Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer–Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production. *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 577–586.
- [175] D. Iribarren, A. Susmozas, J. Dufour. Life-cycle assessment of Fischer-Tropsch products from biosyngas. *Renewable Energy* 59 (2013) 229-236.
- [176] L. Pellegrini, S. Locatelli, S. Rasella, S. Bonomi, V. Calemma. Modeling of Fischer-Tropsch products hydrocracking. *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 4781-4787.
- [177] F.J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero. Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol. *Fuel* 105 (2013) 739-751.
- [178] M. Zhu, I.E. Wachs. Determining number of active sites and TOF for the high-temperature water gas shift reaction by iron oxide based catalysts. *ACS Catalysis* 6 (2016).
- [179] M.J. Castaldi. 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.
- [180] W. Schakel, G. Oreggioni, B. Singh, A. Strømman, A. Ramírez. Assessing the techno-environmental performance of CO<sub>2</sub> utilization via dry reforming of methane for the production of dimethyl ether. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 16 (2016) 138–149.
- [181] I.S. Ermolaev, V.S. Ermolaev, V.Z. Mordkovich. Efficiency of gas-to-liquids technology with different synthesis gas production methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 2758-2763.
- [182] S.G. Gopaul, A. Dutta. Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 6307-6318.
- [183] J. Zhang, P.A. Webley. Cycle development and design CO<sub>2</sub> capture from flue gas by vacuum swing adsorption. *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 563-569.
- [184] H. Schulz, M. Claeys. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 91-107.
- [185] I. Iliuta, F. Larachi, J. Anfray, N. Dromard, D. Schweich. Multicomponent multicompartiment model for Fischer-Tropsch SCBR. *American Institute of Chemical Engineers Journals* 53 (2007) 2062–2083.
- [186] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff. Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane. *Energy Procedia* 29 (2012) 156-165.

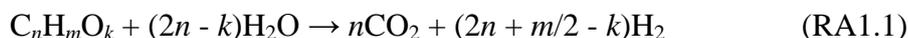
- [187] C. Sun, T. Zhan, P. Pfeifer, R. Dittmeyer. Influence of Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and hydrocracking (HC) conditions on the product distribution of an integrated FTS-HC process. *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 272–281.
- [188] F. Regali. Hydroconversion of model Fischer-Tropsch wax over noble metal/silica-alumina catalysts. Dissertation, KTH Royal Institute of Technology in Stockholm (2013).
- [189] R. Brosius, J. Fletcher. Hydrocracking under Fischer-Tropsch conditions; the effect of CO on the mass transfer resistance by metal clusters. *Journal of Catalysis* 317 (2014) 318–325.
- [190] G.F. Froment. Kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on a platinum containing bifunctional Y-zeolite. *Catalysis Today* 1 (1987) 455-473.
- [191] S. Tiong Sie. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. Evidence for the protonated cyclopropane mechanism from hydrocracking/hydroisomerization experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 403–408.
- [192] H. Kumar. Mechanistic Kinetic Modeling of the Hydrocracking of Complex Feedstocks. Dissertation, Indian Institute of Technology & Texas University (2006).
- [193] A. Dermibas. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 591–597.
- [194] M. Balat, Me. Balat, E. Kirtay, H. Balat. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 3147–3157.
- [195] T.L. Marker. Opportunities for biorenewables in oil refineries. U.S. Department of energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (2005).
- [196] J.L. Manganaro, A. Lawal. Economics of Thermochemical Conversion of Crop Residue to Liquid Transportation Fuel. *Energy & Fuels* 26 (2012) 2442–2453.
- [197] A. Klerk. Fischer-Tropsch Refining. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany (2011).
- [198] A.H. Zacher, M.V. Olarte, D.M. Santosa, D.C. Elliott, S.B. Jones. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. *Green Chemistry* 16 (2014) 491-515.
- [199] C. Cao, J. Hu, S. Li, W. Wilcox, Y. Wang. Intensified Fischer-Tropsch synthesis process with microchannel catalytic reactors. *Catalysis Today* 140 (2009) 149–156.
- [200] R. Guettel, T. Turek. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: a simulation study. *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 955–964.

- [201] M. Tijmensen, A.P.C. Faaij, C.N. Hamelinck, M.R.M. van Hardeveld. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 23 (2002) 129-152.
- [202] D. Xiang, S. Yang, Y. Qian. Techno-economic analysis and comparison of coal based olefins processes. *Energy Conversion and Management* 110 (2016) 33–41.
- [203] N. Leibbrandt, A. Aboyade, J. Knoetze, J. Görgens. Process efficiency of biofuel production via gasification and Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel* 109 (2013) 484–492.
- [204] Chemical Engineering Web. < <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/> > (Último acceso el 1 de Julio de 2017).
- [205] S. Galera, F.J. Gutiérrez Ortiz. Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol. *Fuel* 144 (2015) 307–316.
- [206] P. Hunpinoy, P. Narataruksa, S. Tungkamani, K.-Suppamassadu, N. Chollacoopd. Evaluation of techno-economic feasibility biomass-to-energy by using Aspen Plus: A case study of Thailand. *Energy Procedia* 42 (2013) 640-649.
- [207] J.C. Hernández García. Producción de biogás a partir de residuos agro-ganaderos. ITER S.L. – Innovación social, tecnológica e investigación aplicada (2014).
- [208] IDEA-Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. Informe de precios energéticos: combustibles y carburantes. Datos a 22 de julio de 2015. < [http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos\\_Combustibles\\_y\\_carburantes\\_junio\\_2015\\_c264db99.pdf](http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_Combustibles_y_carburantes_junio_2015_c264db99.pdf) > (Último acceso el 10 de Junio de 2017).
- [209] R. K. Sinnott. *Coulson and Richardson Chemical Engineering Series*. 4th ed. Elsevier. Volume 6 (2005).
- [210] F.G. Albrecht, D.H. König, N. Baucks, R.U. Dietrich. A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study. *Fuel* 194 (2017) 511–526.
- [211] G.N. Choi, S.J. Kramer, S.T. Tam, J.M. Fox, Design/economics of a natural gas based Fischer-Tropsch plant, in Spring National Meeting, American Institute of Chemical Engineers, Houston (1996).

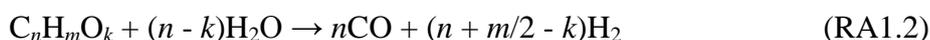
**ANEXO 1    MODELO TERMODINÁMICO  
ESTEQUIOMÉTRICO**



En el proceso SCWR y para cualquier compuesto orgánico alimentado al mismo, la máxima cantidad de hidrógeno que puede alcanzarse por estequiometría, vendría dada por la reacción RA1.1:



Sin embargo, la reacción anterior puede dividirse en una reacción correspondiente al reformado del compuesto orgánico en solución acuosa en cuestión (RA1.2), y a la reacción de *water-gas shift* o WGS (RA1.3):



De esta forma, el compuesto orgánico alimentado en solitario o la mezcla de compuestos (entre dos y cuatro en este estudio), se convierten completamente en CO y H<sub>2</sub> a través de la reacción RA1.2. A su vez, gran parte del monóxido de carbono es convertido en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> mediante la reacción RA1.3. Sin embargo, el metano no aparece en estas reacciones, por lo que debe incluirse la siguiente reacción (RA1.4):



La reacción RA1.4 corresponde a la reacción de reformado de metano con vapor. En muchos estudios, se ha utilizado esta reacción pero con sentido contrario al expuesto, denominándose en ese caso metanación de CO. La reacción RA1.4 tiene sentido en este modelo simplificado porque, a altas temperaturas y cantidades de agua, es improbable que la metanación del monóxido de carbono ocurra. Así, el metano debe producirse a partir de la descomposición de los compuestos orgánicos que se alimenten al proceso.

El modelo termodinámico está basado en seis componentes repetitivos. Se debe tener el mismo número de ecuaciones que de incógnitas para poder resolver el sistema, es decir, seis. Estas ecuaciones corresponden a los balances atómicos de las especies (carbono, hidrógeno y oxígeno), ecuación de conservación de masa (expresado en base molar, siendo la suma de las cantidades de cada compuesto en equilibrio el total de moles en equilibrio) y dos ecuaciones correspondientes al equilibrio (cálculo de las constantes de equilibrio en las reacciones RA1.3 y RA1.4). Las incógnitas son los moles de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub>O, así como el número total de moles en equilibrio.

$$\text{Balance de carbono: } N_{CO_2} + N_{CO} + N_{CH_4} = N_{C,org} \quad (A1.1)$$

$$\text{Balance hidrógeno: } 2N_{H_2O} + 2N_{H_2} + 4N_{CH_4} = N_{H,org} + 2N_{H_2O,alimentado} \quad (A1.2)$$

$$\text{Balance de oxígeno: } N_{H_2O} + 2N_{CO_2} + N_{CO} = N_{O,org} + N_{H_2O,alimentado} \quad (A1.3)$$

$$\text{Balance total: } N_{Total} = N_{H_2O} + N_{H_2} + N_{CO_2} + N_{CO} + N_{CH_4} \quad (A1.4)$$

$$\text{Constante de equilibrio para RA1.3: } K_{(RA1.3)} = \exp\left(\frac{-\Delta G_3}{RT}\right) = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} a_{H_2O}} \quad (A1.5)$$

$$\text{Constante de equilibrio para RA1.4: } K_{(RA1.4)} = \exp\left(\frac{-\Delta G_4}{RT}\right) = \frac{a_{H_2}^3 a_{CO}}{a_{CH_4} a_{H_2O}} \quad (A1.6)$$

donde  $N$  son los moles para cada componente considerado (gases productos, agua y carbono, hidrógeno y oxígeno alimentado al sistema procedente de la fase orgánica total). Los moles totales de carbono ( $N_{C,org}$ ), hidrógeno ( $N_{H,org}$ ) y oxígeno ( $N_{O,org}$ ), contenidos en los compuestos orgánicos alimentados al sistema, se calculan como:

$$N_{C,org} = \sum_{i=1}^j n N_{C_n H_m O_k,alimentado} \quad (A1.7)$$

$$N_{H,org} = \sum_{i=1}^j m N_{C_n H_m O_k,alimentado} \quad (A1.8)$$

$$N_{O,org} = \sum_{i=1}^j k N_{C_n H_m O_k,alimentado} \quad (A1.9)$$

siendo  $n$ ,  $m$  y  $k$  los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, respectivamente, contenidos en los cuatro compuestos orgánicos que pueden alimentarse al sistema. El número de compuestos orgánicos alimentados puede ser de uno ( $j = 1$ , en las tres ecuaciones anteriores) hasta cuatro ( $j = 4$ ).  $N_{C_nH_mO_k}$  corresponde a los moles de compuesto orgánico alimentado y se asume, para cada uno de ellos, que se convierten íntegramente a gas. Por otro lado,  $\Delta G_i$  es la energía libre de Gibbs de equilibrio para las reacciones RA1.3 ( $\Delta G_3$ ) y RA1.4 ( $\Delta G_4$ ), en función de la temperatura y presión de operación (500-800 °C y 240 bar, respectivamente). Estas energías libres de Gibbs para las reacciones RA1.3 y RA1.4 pueden obtenerse a partir de las energías libres para cada compuesto producto en equilibrio a la temperatura y presión de operación ( $g_i(T, P)$ ):

$$\Delta G_3 = g_{CO_2} + g_{H_2} - g_{CO} - g_{H_2O} \quad (A1.10)$$

$$\Delta G_4 = 3g_{H_2} + g_{CO} - g_{CH_4} - g_{H_2O} \quad (A1.11)$$

Estos datos se determinaron a partir de simulaciones realizadas con el programa Aspen Plus y usando el método termodinámico de gas ideal (**Tabla A1.1**).

**Tabla A1.1.** Energías libres de Gibbs (kJ/mol) para cada compuesto producto en equilibrio a 240 bar y temperatura de operación del proceso SCWR. Datos obtenidos a partir de Aspen Plus V8.0

Temperatura (°C)	Energías libres de Gibbs $g_i(T, 240 \text{ bar})$ en kJ/mol				
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
500	-7,65	-216,58	-406,81	-23,35	-187,36
600	-10,59	-215,76	-411,58	-20,15	-199,23
700	-13,90	-215,39	-416,99	-17,69	-211,59
800	-17,52	-215,44	-422,96	-15,96	-224,30

Por otra parte,  $a_i$  denota la actividad para cada especie, definiéndose para una mezcla de compuestos gaseosos, como el cociente entre la fugacidad de un componente en la mezcla y la fugacidad en el estado de referencia

$$a = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (A1.12)$$

donde  $f_i$  es la fugacidad para cada componente  $i$ , que se calcula mediante la siguiente expresión

$$f_i = \delta_i y_i P \quad (\text{A1.13})$$

siendo  $P$  la presión total del sistema,  $y_i$  la composición en el equilibrio del compuesto  $i$ , y  $\delta_i$  el coeficiente de fugacidad del componente  $i$ . Al ser pequeños los efectos de la presión para el reformado con agua supercrítica, se puede asumir que el coeficiente de fugacidad para cada componente no cambia con la presión, obteniéndose resultados aceptables [61]. Así, en este modelo que considera gas ideal (ecuación de estado de Gas Ideal en Aspen Plus), el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad y las actividades se sustituyen por las presiones parciales de cada especie.

De manera alternativa, se ha verificado en este estudio que otras dos reacciones pueden darse en el sistema con idénticos resultados que en el caso anterior, al ser combinación lineal de las reacciones RA1.3 y RA1.4. Las reacciones que también podrían usarse son RA1.5 y RA1.6 [36]:



La reacción RA1.5 corresponde a la reacción de reformado de metano o también nombrada como metanación de  $\text{CO}_2$ , y RA1.6 es la reacción de reformado seco ("*dry reforming*"). Para este caso, las ecuaciones A1.5 y A1.6 deben sustituirse por A1.14 y A1.15:

Constante de equilibrio para RA1.5: 
$$K_{(\text{RA1.5})} = \exp\left(\frac{-\Delta G_5}{RT}\right) = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}^4}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (\text{A1.14})$$

Constante de equilibrio para RA1.6: 
$$K_{(RA1.6)} = \exp\left(\frac{-\Delta G_6}{RT}\right) = \frac{a_{H_2}^2 a_{CO}}{a_{CH_4} a_{CO_2}} \quad (A1.15)$$

Las ecuaciones de estado PSRK y SR-Polar podrían también implementarse en Matlab, calculándose para ese caso los coeficientes de fugacidad al ser diferentes a la unidad (no se puede aplicar la consideración de gas ideal). Sin embargo, no se llevó a cabo porque previamente se había verificado que la presión no presenta un efecto muy significativo en la producción de los gases, de modo que los resultados esperados serían muy parecidos a los obtenidos considerando gas ideal.



## **ANEXO 2 ARTÍCULOS PUBLICADOS**



Esta Tesis Doctoral se basa en cuatro artículos publicados en revistas internacionales en los que he colaborado, tanto de coautor como de primer autor. Un quinto artículo se encuentra, en estos momentos, en revisión en otra revista. Todos estos artículos se basan en el estudio del reformado con agua supercrítica de los compuestos que constituyen la fracción acuosa del bio-oil. Las revistas donde se han publicado estos artículos son: (1) *Chemical Engineering Journal*, (2) *Reaction Chemistry & Engineering*, (3) *Energy Conversion and Management*. En esta última revista se han publicado dos artículos, siendo uno de ellos ganador del II Premio al Artículo Científico del Trimestre en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla (octubre-diciembre 2017) < <https://www.etsi.us.es/node/1789> >:

F.J. Campanario, F.J. Gutiérrez Ortiz. Fischer-Tropsch biofuels production from syngas obtained by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. *Energy Conversion and Management* 150 (2017) 599–613.

Además, el autor de esta Tesis Doctoral ha colaborado en otros artículos publicados en revistas internacionales durante su etapa de doctorando. Estos artículos, previos a los anteriores, también tratan sobre el estudio experimental del reformado con agua supercrítica, pero con alimentación de glicerina disuelta en agua. Las revistas donde se han publicado estos artículos son: (1) *Energy*, (2) *Fuel*. En la primera de ellas son dos los artículos publicados. A continuación, se muestran las portadas de todos estos artículos en orden cronológico de publicación.





# Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> catalyst



F.J. Gutiérrez Ortiz\*, F.J. Campanario, P.G. Aguilera, 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 27 November 2014

Received in revised form

26 January 2015

Accepted 7 March 2015

Available online 8 April 2015

### Keywords:

Reforming

Supercritical water

Glycerol

Hydrogen

Catalyst

Nickel

## ABSTRACT

Hydrogen production from the supercritical water reforming of glycerol was studied in a tubular fixed-bed reactor by using a Ni-based catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. Tests were carried out at a pressure of 240 bar, temperatures of 500–800 °C, glycerol feed concentrations of 5–30 wt.%, and weight hourly space velocity from 1.25 to 22.5 g<sub>Gly</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>Cat</sub><sup>-1</sup> (residence time from 1.6 to 4.8 s through the bed). The dry gas is mainly composed of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>. The results showed that the glycerol conversion was almost complete, except at the highest glycerol feed concentration and lowest temperature. Hydrogen yields were very close to those values predicted by equilibrium at a short residence time. Nickel on catalyst was completely reduced, and structured carbon nanotubes were encountered at glycerol concentrations higher than 20 wt.%. This study illustrates that the reforming of glycerol using supercritical water over a Ni catalyst makes it possible to reduce the reforming temperature needed when no catalyst is used (from 800 °C to 600 °C), achieving a high-yield hydrogen production, very close to equilibrium, and requiring less energy.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

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. Therefore, glycerol valorization is essential.

The transformation of glycerol by reforming into an energy carrier (syngas or hydrogen) is one of the most attractive routes of valorization. There exist different reforming processes that continue under study, such as steam reforming [1], autothermal reforming [2] and aqueous phase reforming [3]. However, the use of supercritical water makes it possible to perform another type of reforming process. Supercritical water (SCW) has relevant thermophysical properties [4,5], and it is extremely reactive, so it is possible to perform the process without adding a catalyst, which has been experimentally verified. This is possible at high temperatures (about 800 °C, and above), and long residence times, which favors the carbon-to-gas efficiency and the hydrogen yield [6].

Earlier studies about biomass gasification by SCW without catalyst [7–10] and with catalyst [11–16] have been published.

Only some of the above-cited papers point out that a very high temperature (>700 °C and even more) is required to achieve acceptable conversions. In addition, most of the studies performed with SCW have used very small biomass feed concentrations, generally lower than 10 wt.%.

Previously, using Aspen Plus and assuming equilibrium conversion, we have verified that a high hydrogen yield can be obtained at temperatures higher than 800 °C and high glycerol concentrations [17]. Additionally, we have also developed a heat-integrated process focused on using a high temperature and a glycerol feed concentration that assures the energy self-sufficiency [18,19]. This condition requires a relatively high glycerol feed concentration, which decreases from about 27 wt.% at 800 °C, to 21 wt.% at 700 °C, 18 wt.% at 600 and 15 wt.% at 500 °C, operating at 240 bar.

This work is focused to carry out the supercritical water reforming (SCWR) process aided by a Ni-based catalyst in order to inspect the minimum feasible reforming temperature (and, hence, the energy required for the process) and residence time (and the reactor size) required, by operating at 240 bar and glycerol feed concentrations from 5 to 30 wt.%. Another aim is to compare the process performance with and without using a catalyst. Finally, results are also compared to other few studies of SCW reforming over Ni catalyst.

\* Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/60.

E-mail addresses: [frajagutor@etsi.us.es](mailto:frajagutor@etsi.us.es), [frajagutor@us.es](mailto:frajagutor@us.es) (F.J. Gutiérrez Ortiz).





# Supercritical water reforming of glycerol: Performance of Ru and Ni catalysts on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support



F.J. Gutiérrez Ortiz<sup>\*</sup>, F.J. Campanario, P.G. Aguilera, 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 1 August 2015

Received in revised form

20 November 2015

Accepted 20 December 2015

Available online xxx

### Keywords:

Reforming

Supercritical water

Glycerol

Catalyst

Ruthenium

Nickel

## ABSTRACT

Supercritical water reforming of glycerol was studied in a tubular fixed-bed reactor using a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, and was compared with our previous study using a Ni-based catalyst, with the aim of enhancing the performance of a global process designed under energy self-sufficient conditions. Relatively high glycerol concentrations of up to 25 wt.% and temperatures from 500 to 800 °C were tested. Glycerol conversion was very high (>99%) at temperatures of 600 °C and above, but low at 500 and 550 °C (<50%) using the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The gas product (dry basis) was mainly CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, while H<sub>2</sub> production was quite low, against expectations. Under the same operating conditions, the behavior of the catalysts is quite different as the Ni catalyst promotes H<sub>2</sub> production much more than the Ru catalyst. A detailed discussion is provided on our results and those of previous studies using the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, thus acquiring more insight into the catalyst behavior. The Ru catalyst showed a large increase in its crystalline phase after testing, although the oxidation state of ruthenium did not change.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Among the different routes of energy valorization for the surplus glycerol from biodiesel production, such as steam reforming [1,2], autothermal reforming [3,4] and aqueous phase reforming [5,6], supercritical water reforming (SCWR) is an emergent technology that has attracted much attention in the last five years [7–9]. Earlier research about biomass gasification by SCW (supercritical water) without a catalyst [10,11] and with a catalyst [12,13] has been published. Moreover, in particular, we have found applications for syngas obtained in the SCWR, such as the production of SNG (synthetic natural gas) [14].

We have experimentally verified that it is possible to perform SCWR of glycerol without adding a catalyst at high temperatures (about 800 °C) and long residence times (35–160 s), which favors the carbon-to-gas efficiency and the hydrogen yield [15]. Additionally, we have carried out the reforming of glycerol using supercritical water over a Ni catalyst, proving that it is possible to reduce the reforming temperature needed when no catalyst is used (from 800 °C to 600 °C), achieving high-yield hydrogen production, close to equilibrium [16]. Moreover, we have verified that a

relatively high glycerol feed concentration is needed to achieve energy self-sufficiency in a heat-integrated process of glycerol reforming using supercritical water [17], while the required glycerol concentration decreases as the temperature is reduced (from 27 wt.% at 800 °C to 18 wt.% at 600 °C), since less energy is required. In order to further enhance the performance of the global process based on the Ni catalyst, another catalyst was sought. A Ru-based catalyst seemed to be an excellent option, based on a study using this catalyst, in which under the employed conditions, glycerol was completely converted into H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with small amounts of CO [18], with dilute feed concentration, short residence time (about 1 s) and a high temperature (700–800 °C). Likewise, in another study, the use of a Ru catalyst presented positive overall activity, although its selectivity towards hydrogen production was not high enough in the tested temperature range (lower than 550 °C) [19].

Therefore, this study is aimed at investigating the effect of using a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on gas product yields and glycerol conversion at temperatures from 500 to 800 °C, a pressure of 240 bar, and glycerol feed concentrations from 5 to 25 wt.%. Thus, the temperature range was extended with respect to earlier studies using a Ru catalyst to include lower temperatures, which involve the use of less energy and more dilute feed concentrations to reach an energy self-sufficient process. The main novelty of this study is that, to our knowledge, no other work that considers the specific operating conditions required to achieve energy self-sufficiency has been

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68, +34 95 448 72 60.

E-mail address: [frajagutor@us.es](mailto:frajagutor@us.es) (F.J. Gutiérrez Ortiz).





## Full Length Article

# Turnover rates for the supercritical water reforming of glycerol on supported Ni and Ru catalysts



F.J. Gutiérrez Ortiz\*, F.J. Campanario, P. Ollero

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, Spain

## HIGHLIGHTS

- Two commercial catalysts based on Ru and Ni were studied for the supercritical water reforming of glycerol.
- The reaction rate referred to the number of ostensible active catalytic sites was obtained for these two catalysts.
- The kinetics results were captured as rate equations, obtaining the Arrhenius parameters.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 23 October 2015

Received in revised form 11 April 2016

Accepted 12 April 2016

### Keywords:

Turnover rate

Reforming

Supercritical water

Glycerol

Catalyst

## ABSTRACT

Supercritical water reforming (SCWR) of glycerol conversion data to hydrogen are reported as reaction rates, normalized by the number of ostensible catalytic sites (i.e., as turnover rates). The process was studied in a tubular fixed-bed reactor using commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The kinetic results were captured as rate equations, and the Arrhenius parameters (pre-exponential factor and apparent activation energy) were obtained. In this way, a quantitative measure of catalytic activity of these catalysts was achieved and can be used as a reference in other studies.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Among the different routes of energy valorization for the surplus glycerol from the biodiesel production, supercritical water reforming (SCWR) is an emergent technology that has attracted much attention for the last five years [1,2]. Earlier research about biomass gasification by supercritical water (SCW) without catalyst [3] and with catalyst [4] has been published. We have experimentally verified that the reforming of glycerol using supercritical water over a Ni catalyst from 550 °C to 800 °C, 240 bar and glycerol feed concentrations from 5 to 25 wt.%, allows achieving a high-yield hydrogen production [5]. Additionally, another commercial Ru-based catalyst was tested under the same operating conditions and, although glycerol was completely converted into H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with small amounts of CO, its selectivity to hydrogen was not high enough, contrary to that expected [6].

The main aim (and novelty) of the present study was to report the reaction rate referred to the number of ostensible active catalytic sites (i.e., as turnover rates or *TOF*) for the SCWR of glycerol to hydrogen on those commercial catalysts. Since the turnover frequency (*TOF*) is based on the number of active sites, it should not depend or depend only slightly on how much metal is loaded into the reactor or how much metal is loaded onto the support, if the reaction is structure-insensitive, i.e., when the *TOF* does not depend on surface crystalline anisotropy and crystallites are not too large (a few tens of nm). However, as discussed below, the involved catalytic site does not always consist of only one surface metallic atom or of two adjacent ones at the most, if metal content is very high, as in the case of one of the catalysts tested. Likewise, some active faces of metal single crystal, with different contribution to the areal rate (rate per unit surface area of supported metal particles), may be considered to achieve a more accurate value of *TOF*. The kinetic results were captured as rate equations, obtaining the Arrhenius parameters (normalized pre-exponential factor, apparent activation energy). This is very important in order to compare the results with those expected from the likely

\* Corresponding author.

E-mail address: [frajagutor@us.es](mailto:frajagutor@us.es) (F.J. Gutiérrez Ortiz).





# Supercritical water reforming of model compounds of bio-oil aqueous phase: Acetic acid, acetol, butanol and glucose



F.J. Gutiérrez Ortiz<sup>\*</sup>, F.J. Campanario<sup>1</sup>, P. Ollero<sup>1</sup>

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n., 41092 Sevilla, Spain

## HIGHLIGHTS

- Supercritical water reforming of acetic acid, acetol, 1-butanol and glucose was studied.
- Acetic acid, acetol, 1-butanol and glucose are four model compounds of the bio-oil aqueous phase.
- Experimental investigation was performed in a tubular reactor without using a catalyst.
- A systematic thermodynamic analysis was also carried out by Aspen and Matlab.
- Experimental results match well simulation values if an equilibrium approach temperature is used.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 December 2015  
Received in revised form 14 March 2016  
Accepted 3 April 2016  
Available online 9 April 2016

### Keywords:

Supercritical water  
Bio-oil  
Acetic acid  
Acetol (hydroxyacetone)  
Butanol  
Glucose

## ABSTRACT

An experimental study of the supercritical water reforming of model compounds (acetic acid, acetol, 1-butanol and glucose) of the aqueous phase of bio-oil was performed in a tubular reactor without using a catalyst, aimed at maximizing hydrogen yield. In addition, a systematic thermodynamic analysis was carried out using two thermodynamic approaches by simulation in AspenPlus™ (non-stoichiometric approach) and modelling in Matlab™ (stoichiometric approach), selecting first the thermodynamic method that describes the supercritical state more suitably. The effect of the main operating parameters (temperature, organic feed concentration and residence time) on the process performance was investigated thermodynamically and experimentally for each feedstock. Experimental and theoretical results were compared with each other, arising that experimental gas yields were far from equilibrium. However, a better agreement was achieved using an equilibrium approach temperature ranged from 125 to 225 °C.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Bio-oil derived from biomass fast pyrolysis can be stored and transported, and used for fuel, chemicals or as an energy carrier. Bio-oil contains varying quantities of water ranging from 15 to 50 wt.%, depending on the feed material, how it was produced and subsequently collected [1].

Bio-oil can be separated into oil phase and aqueous phase by adding water. The water-rich phase of the bio-oil, containing mostly carbohydrate-derived compounds, consists of 20% organics and 80% water [2–6].

Oil phase contains a valuable material that can be used to generate different chemicals and additives, while the aqueous fraction is less valuable and its valorization has been sought during

the last years. Due to the relative low content of the organic compounds, the cost of extraction technique is too high; as an alternative, hydrogen production via catalytic reforming has been mostly explored [3,4,7–9]. Bio-oil aqueous phase reforming is complex because it may contain many oxygenated compounds [10], mainly alcohols, ketones, aldehydes, and carboxylic acids [11]. Most of studies have focused on performance of some model compounds using different catalysts, trying to find the most suitable for H<sub>2</sub> production.

The paper reported by Oasma and Meier [12] may be used as a reference guide of the compounds identified in the chemical characterization of biomass pyrolysis liquids [13]. Those researchers determined that acetic acid and acetol are major constituents of the carboxylic acids and ketonic fraction of biomass pyrolysis liquids. Likewise, they observed that 1-butanol is also present within the alcohol fraction of bio-oil. Thus, acetic acid [2,14–19], acetol (or hydroxyacetone) [13,20], and 1-butanol [13,21] have

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34 95 448 72 68/60.

E-mail address: [frajagutor@us.es](mailto:frajagutor@us.es) (F.J. Gutiérrez Ortiz).

<sup>1</sup> Tel.: +34 95 448 72 68/60.



## PAPER



Cite this: *React. Chem. Eng.*, 2017, 2, 679

# Effect of mixing bio-oil aqueous phase model compounds on hydrogen production in non-catalytic supercritical reforming†

F. J. Gutiérrez Ortiz, \* F. J. Campanario  and P. Ollero 

Bio-oil derived from biomass fast pyrolysis can be processed into fuel or some chemical products, but it has a waste aqueous phase that, however, may be valorized. Supercritical reforming of this stream, simulated using mixtures of model compounds (acetic acid, acetol, 1-butanol and glucose), was experimentally studied in a tubular reactor without using a catalyst. The effect of mixing the model compounds at different operating parameters (temperature, feed composition, and residence time) on the process performance was investigated, thus addressing an important chemical aspect of biomass-based renewable energy. The experimental dry gas composition consisted of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub>, although the gas yields were far from equilibrium. Hydrogen yields were normally less than 2.0 moles of H<sub>2</sub> per mole of organic feed, which are lower than those obtained for pure compounds with the same concentration. Based on the analyzed liquid samples, a series of probable reaction pathways were proposed to explain the experimental results by considering the interactions among the compounds and their formed intermediates. Thus, under tested supercritical conditions, the residence time was insufficient to reform the formed methane into hydrogen, thus leading to lower hydrogen production.

Received 23rd June 2017,  
Accepted 1st August 2017

DOI: 10.1039/c7re00090a

rsc.li/reaction-engineering

## 1. Introduction

Bio-oil derived from biomass fast pyrolysis can be processed into fuels or some chemical products. The oil phase can be separated from the aqueous phase by adding water. The oil phase is the valuable fraction, and the aqueous phase may be considered as waste. However, this stream contains organic compounds, such as alcohols, ketones, aldehydes, and carboxylic acids,<sup>1</sup> so it could be re-utilized and valorized. So far, there are very few works in the literature that have studied its possible applications, mainly in catalytic reforming processes, such as steam reforming,<sup>2–4</sup> autothermal reforming<sup>5</sup> and aqueous phase reforming,<sup>6</sup> which generate hydrogen and carbon monoxide in addition to carbon dioxide and methane. From an energy point of view, the main barrier is the high amount of water to be vaporized (about 80%).<sup>5</sup> Thus, as water does not need to be vaporized, the use of supercritical water (SCW) makes it possible to perform another type of reforming process, due to its relevant thermo-physical properties, such as its high capability to solubilize gaseous organic molecules.

Besides, reactions in SCW are conducted in a single phase and since SCW is extremely reactive,<sup>7</sup> it may be possible to perform the process without adding a catalyst.

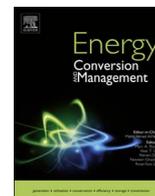
The present study focuses on the investigation of the SCW reforming (SCWR) performance of different mixtures of acetic acid, acetol, 1-butanol, and glucose (representative of the oxygenates in the aqueous fraction of bio-oil), aiming to acquire insight into how the water-rich phase of bio-oil could behave in supercritical water reforming reactions, where interactions among the compounds take place, and different gas yields might be obtained with respect to those predicted using only compounds fed separately.<sup>8</sup> This is very important since most studies dealt with only a compound as representative of a real stream to predict its behavior. To our knowledge, no other researchers investigated this, although there are some studies performed on diluted binary mixtures such as phenol (1 wt%) plus glucose (<2 wt%),<sup>9</sup> acetic acid (0.5 wt%) plus phenol (1.0 wt%),<sup>10</sup> or glycerol plus methanol, somewhat more concentrated (from 5 to 20 wt%),<sup>11</sup> although these compounds are not present in the bio-oil aqueous phase. Other previous works in this field have been also focused on some model compounds, especially glucose, obtaining reaction pathways with different levels of detail.<sup>12–14</sup> Few studies have added one or two compounds to a third one, considered as the major compound. In some of these cases, the authors mentioned possible interactions when showing the difference between

Depto. de Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain.

E-mail: frajagutor@us.es; Tel: +34 95 448 72 68/60

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7re00090a





# Fischer-Tropsch biofuels production from syngas obtained by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase



F.J. Campanario, F.J. Gutiérrez Ortiz\*

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, ETS de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Fischer-Tropsch  
Supercritical Water  
Bio-oil  
Syngas  
Reforming  
Biofuel

## ABSTRACT

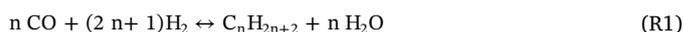
A new process to produce low-temperature Fischer-Tropsch products from the syngas obtained by supercritical water reforming technology of the bio-oil aqueous phase is developed and analyzed. The process includes four sections: syngas production from supercritical water reforming, syngas upgrading by water-gas-shift and dry reforming reactors as well as pressure swing adsorption systems, Fischer-Tropsch synthesis and products refining and upgrading through a distillation columns train and hydrocracking reactor. The aim is to produce maximum biofuels and electrical power, achieving the overall energy self-sufficiency. The energy scheme also involves cogeneration (e.g., hot water for district heating) and removal of CO<sub>2</sub> for sequestration. Process simulations were carried out by Aspen Plus. The effect of the main operating parameters (feed concentration and composition, as well as operating conditions of Fischer-Tropsch reactor) on the process performance (carbon efficiency with or without refining, biofuel and electricity production) was studied by a sensitivity analysis. This way, the optimal conditions were found, so for a feeding of 60 t/h with a total organic concentration of 35 wt%, carbon efficiency with refining is 38.5% (4.6 t/h biofuel) and 5.3 MWe is generated. The CO<sub>2</sub> for sequestration is 0.50 kg/kg of organic feeding.

## 1. Introduction

A few main routes make it possible to produce gas and liquid biofuels, such as extraction of vegetable oils, fermentation of sugars to alcohol, or gasification and chemical synthesis. Some recent studies indicate that the use of Fischer-Tropsch (FT) technology for biomass conversion to synthetic hydrocarbons may offer a promising alternative to conventional diesel and gasoline [1–3]. This synthesis was developed in the 1920s as a chemical process to produce hydrocarbons of different length (i.e. light gases, gasoline, jet fuel, diesel and wax fractions) from a mixture of CO and H<sub>2</sub> called syngas.

Hydrocarbon formation in the FT synthesis is comparable to a polymerization mechanism in which the chain initiation involves the adsorption and dissociation of CO reactant on the catalyst surface. This is followed by hydrogenation of surface carbon atoms to form methylene groups that act as monomer units (–CH<sub>2</sub>–) in the polymerization. Thus, free radical species methylene (·CH<sub>2</sub>) react with hydrogen to form a methyl group, which is the chain initiator. Chain propagates by sequential integration of methylene to alkyl groups thus leading to long-chain hydrocarbons. The termination step occurs by reduction or β-hydride abstraction to produce n-paraffins or α-olefins, respectively [4]. The highly exothermic reactions describing the formation of paraffins

and olefins from syngas in FT synthesis are represented by reactions (R1) and (R2) [5]:



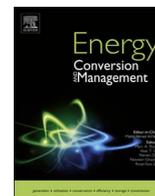
Hydrocarbon production in FT synthesis depends on temperature, thus distinguishing high-temperature FT (HTFT) synthesis (300–350 °C), and low-temperature FT (LTFT) synthesis (180–250 °C) [2]. HTFT process produces mainly light hydrocarbons (LPG and gasoline) and LTFT produces heavier hydrocarbons (mainly, diesel and wax). The cobalt-based catalyst is used on an industrial scale in either fixed-bed reactors (Shell) or slurry reactors (Sasol), but only for low temperature Fischer-Tropsch (LTFT) process, while iron-based catalyst is used for both HTFT and LTFT synthesis processes [4].

Liquid synthetic fuels (with high volumetric energy density) can be transported by the same means as oil and are free of sulfur, nitrogen and aromatics, which are typically found in normal gasoline and diesel. Thus, emissions from internal combustion engines are reduced. Liquid synthetic fuels are receiving much attention as a real alternative to reduce the petroleum dependence of the transportation sector and can be easily obtained from natural gas, coal and biomass gasification. The resulting processes are known as gas to liquid (GTL), carbon solid to

\* Corresponding author.

E-mail address: [frajagutor@us.es](mailto:frajagutor@us.es) (F.J. Gutiérrez Ortiz).





# Techno-economic assessment of bio-oil aqueous phase-to-liquids via Fischer-Tropsch synthesis and based on supercritical water reforming



F.J. Campanario, F.J. Gutiérrez Ortiz\*

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, ETS de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos, s/n. 41092 Sevilla, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Fischer-Tropsch  
Supercritical water  
Techno-economic  
Bio-oil  
Aqueous-phase  
Biofuel

## ABSTRACT

High energy demand along with large capital costs have been the main drawbacks of Fischer-Tropsch plants, which may call into question the economic viability of the Fischer-Tropsch process. The second issue is the focus of this paper, which presents a techno-economic assessment of biofuels production by a low-temperature Fischer-Tropsch synthesis with electricity as a co-product from supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. A plant size of 60 t/h was considered and a heat-integrated process was designed to be energy self-sufficient, which includes syngas production and upgrading, as well as liquid fuels production by Fischer-Tropsch synthesis and refining. The simulation and optimization was performed with the aid of Aspen Plus, and some case-studies were performed. Using a feeding concentration of 25 wt%, 2.74 t/h biofuels and 5.72 MWe were obtained. In this case, by performing a discounted cash flow analysis, with 10% rate of return and 100% equity financing, the minimum selling prices for the refined FT-gasoline, FT-diesel and FT-jet fuel were 1.20, 0.93 and 0.26 €/kg (0.84, 0.75 and 0.20 €/L), respectively, which are competitive prices with respect to the market values of the equivalent fossil fuels. Likewise, the decrease in the selling prices as the plant capacity increases was also analyzed.

## 1. Introduction

Although there are many renewable emerging technologies for large-scale electricity production, without or with low carbon emissions, the transport sector is entirely based on the use of fossil fuel. The rising price of crude oil until a few years ago and the potential fluctuations of oil market prices in future, along with global environmental problems, have promoted new efforts to find alternative processes to produce transportation fuels with improved energy and environmental efficiencies. This way, we have proposed a new process of Fischer-Tropsch (FT) fuels production from the syngas obtained by supercritical water reforming (SCWR) of the bio-oil aqueous phase. In the previous paper [1], Fischer-Tropsch synthesis was designed and analyzed, which provided a novel and efficient valorization for the waste-aqueous phase of bio-oil. This previous study has been completed by carrying out a techno-economic assessment of the overall process, once designed and revised some parts of the original process.

FT synthesis is a technology to produce a variety of liquid transportation fuels, such as diesel, gasoline and jet fuel from syngas, obtained by other technologies, such as gasification. FT-biofuels exhibit attractive advantages: they are well-suited to the existing market regarding technical specifications (for example, a high cetane number for

FT-diesel and the absence of sulfur or nitrogen) and compatible with available vehicle engine designs [2].

The interest in FT-liquids from gas-to-liquids (GTL), coal-to-liquids (CTL) and biomass-to-liquids (BTL) process has been increasing. Currently, there are several commercial plants around the world that produce FT-liquids from GTL [3] and CTL [4] process. However, FT-liquids production from biomass is still under development due to the great investment costs required, the high feedstocks prices and the low energy density of biomass, among other reasons. As an alternative, solid biomass might be converted into liquids bio-oils by a fast pyrolysis process, with a higher energy density as compared with solid biomass. However, this process generates a waste-aqueous stream (20–30 wt% organic compounds), named bio-oil aqueous phase, which may be valorized through supercritical water (SCW) reforming that is an emerging technology investigated by many authors and ourselves in the last years [5–7]. Supercritical water has properties very different from those of liquid water, which give advantages regarding other reforming technologies. Thus, the dielectric constant of SCW is much lower, the number of hydrogen bonds is much lower and their strength is much weaker. As a result, SCW behaves like many organic solvents, so organic compounds have a complete miscibility in SCW.

The aim of the paper is to estimate the total investment and

\* Corresponding author.

E-mail address: [frajagutor@us.es](mailto:frajagutor@us.es) (F.J. Gutiérrez Ortiz).

