

Agradecimientos

Resumen/Resum/Abstract

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Antecedentes. Necesidades de fuentes de energía alternativas1

1.2.- Producción de hidrógeno.....4

 1.2.1.- Aspectos básicos.....4

 1.2.2.- Producción centralizada frente a producción distribuida.....6

 1.2.3.- Tecnologías de producción de hidrógeno.....7

 1.2.4.- Actividades de I+D.....8

1.3.- Las pilas de combustible como fuente de energía.....10

 1.3.1.- Conceptos básicos.....10

 1.3.2.- Principio de funcionamiento de una celda de combustible.....11

 1.3.3.- Tipos de pilas de combustible.....12

 1.3.4.- Aplicaciones de las pilas de combustible.....15

 1.3.5.- Plantas basadas en pilas de combustible.....17

 1.3.6.- Actividades de I+D.....18

1.4.- Transición hacia una economía basada en el hidrógeno.....20

 1.4.1.- Cambios necesarios.....20

 1.4.2.- Integración de las energías renovables con el hidrógeno como vector
 energético.....21

1.5.- Selección de la tecnología de producción de hidrógeno.....23

1.6.- Reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	26
1.6.1.- Aspectos termodinámicos del reformado.....	27
1.6.2.- Cinética del reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	33
1.6.3.- Mecanismo de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	43
1.7.- Catalizadores de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	47
1.7.1.- Tipos de catalizadores: fase activa, soporte, aditivos/promotores.....	48
1.7.2.- Formulación de catalizadores industriales.....	53
1.7.3.- Activación de catalizadores.....	57
1.7.4.- Fisicoquímica de los catalizadores de níquel.....	59
1.7.4.1.- Tamaño y forma de cristal metálico.....	59
1.7.4.2.- Forma de las partículas de catalizador.....	62
1.7.4.3.- Estructura porosa.....	62
1.7.5.- Catalizadores basados en níquel.....	63
1.7.6.- Catalizadores metálicos que no contienen níquel.....	73
1.8.- Desactivación de catalizadores durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	77
1.8.1.- Formación de depósitos de carbono.....	78
1.8.1.1.- Termodinámica de la formación de depósitos de carbono	79
1.8.1.2.- Tipos de coque y rutas de formación de los mismos.....	84
1.8.1.3.- Cinética de la formación de depósitos de carbono	86
1.8.1.4.- Mecanismo de formación de coque.....	89
1.8.1.5.- Estrategias para minimizar la formación de coque	91
1.8.2.- Pérdida de la estructura del catalizador debido a la sinterización del soporte y/o del metal activo en las condiciones de reacción	95
1.8.3.- Envenenamiento de los catalizadores por la presencia de compuestos azufrados u otros, en la alimentación.....	98
1.9.- Sólidos básicos heterogéneos.....	101

1.9.1.- Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos.....	101
1.9.2.- Óxidos metálicos.....	102
1.9.3.- Hidróxidos dobles laminares con estructura de tipo hidrotalcita.....	104
1.9.3.1.- Métodos de síntesis.....	106
1.9.3.2.- Propiedades.....	107
1.9.3.3.- Tratamientos post-síntesis y aplicaciones.....	109
1.9.3.4.- Posibilidades de diseño que ofrecen estos materiales.....	112
1.10.- Consideraciones a tener en cuenta a la hora de realizar el estudio del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	113

2.- OBJETO DE ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN

2.1.- Objetivos.....	131
2.2.- Plan de trabajo.....	132

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- Reactivos utilizados.....	133
3.1.1.- Gases.....	133
3.1.2.- Líquidos.....	133
3.1.3.- Sólidos.....	133
3.2.- Preparación de catalizadores.....	135
3.2.1.- Catalizador comercial R67-7H.....	135
3.2.2.- Catalizadores preparados por impregnación.- Soportes.....	135
· <i>Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos</i>	
· <i>Óxidos metálicos</i>	
· <i>MgO de alta superficie</i>	

· <i>Al₂O₃ de alta superficie</i>	
· <i>óxidos de cerio</i>	
· <i>KF/Al₂O₃</i>	
3.2.3.- Catalizadores preparados por precipitación.- Hidróxidos dobles laminares (HDL) y óxidos mixtos derivados.....	137
3.2.3.1.- Método de síntesis por precipitación o “estándar”.....	137
· <i>HDL-Mg/Al, HDL-Ni/Mg/Al</i>	
· <i>HDL-Ca/Al, HDL-Ni/Ca/Al</i>	
· <i>HDL-Li/Al, HDL-Ni/Li/Al</i>	
3.2.3.2.- Método de síntesis sol-gel.....	139
3.2.3.3.- Estudio de la influencia de la composición de los HDLs	
Sustitución total o parcial de uno de los elementos del material Ni/Mg/Al por otro catión.....	140
· <i>HDL-M²⁺/Mg/Al; M²⁺ = Pd²⁺, Ru²⁺, Cu²⁺, Co²⁺</i>	
· <i>HDL-Ni/M²⁺/Al; M²⁺ = Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺</i>	
· <i>HDL-Ni/Mg/M³⁺; M³⁺ = Cr³⁺, Fe³⁺, La³⁺, Ce³⁺</i>	
· <i>HDL-(Ni-M²⁺)/Mg/Al; M²⁺ = Pd²⁺, Ru²⁺, Cu²⁺, Co²⁺</i>	
· <i>HDL-Ni/(Mg-M²⁺)/Al; M²⁺ = Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺</i>	
· <i>HDL-Ni/Mg/(Al-M³⁺); M³⁺ = Cr³⁺, Fe³⁺, La³⁺, Ce³⁺</i>	
3.2.3.4.- Variables estudiadas en la síntesis de materiales NiMgAl.....	141
· <i>Contenido de níquel</i>	
· <i>Relación $R = Al^{3+}/(Ni^{2+} + Mg^{2+} + Al^{3+})$</i>	
· <i>Temperatura de calcinación</i>	
· <i>Temperatura de reducción</i>	
· <i>Método de incorporación del níquel</i>	
3.2.3.5.- Otras variables de síntesis estudiadas.....	143
· <i>Velocidad de adición de las disoluciones</i>	
· <i>Temperatura de envejecido del gel</i>	
· <i>Concentración de iones en las disoluciones</i>	
· <i>pH de la síntesis</i>	
· <i>anión interlaminar</i>	
· <i>disolvente utilizado, en el caso de las muestras impregnadas</i>	
3.2.4.- Tratamientos post-síntesis.....	143
3.2.4.1.- Etapa de calcinación.....	144

3.2.4.2.- Etapa de activación.....	144
3.2.4.3.- Etapa de impregnación.....	145
· catalizadores monometálicos	
· catalizadores bimetálicos	
3.2.4.4.- Regeneración de la estructura HDL a partir de un óxido mixto.....	146
3.2.4.5.- Impregnación de óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de HDLs.....	147
3.2.4.6.- Estudio de exfoliación del material tipo HDL.....	148
3.3.- Caracterización de catalizadores.....	150
3.3.1.- Análisis químico por espectrometría de absorción atómica.....	150
3.3.2.- Difracción de rayos X (XRD).....	150
3.3.3.- Análisis textural. Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	152
3.3.4.- Reducción a temperatura programada (TPR).....	153
3.3.5.- Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango del ultravioleta-visible (UV-vis).....	155
3.3.6.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	156
3.3.7.- Espectroscopía infrarroja (IR); IR de CO adsorbido.....	158
3.3.8.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	159
3.3.9.- Análisis elemental.....	159
3.4.- Descripción del sistema experimental de reacción.....	161
3.4.1.- Características del reformador.....	161
3.4.2.- Dispositivo experimental.....	161
3.4.2.1.- Sistema de alimentación.....	162
3.4.2.2.- Vaporizador-precalentador.....	163
3.4.2.3.- Reactor catalítico.....	163
3.4.2.4.- Condensador de la fracción líquida sin reaccionar.....	165
3.4.2.5.- Sistema de análisis de los productos de reacción.....	167
3.5.- Descripción de un experimento.....	170

3.5.1.- Carga del reactor.....	170
3.5.2.- Activación del catalizador.....	171
3.5.3.- Ensayo catalítico.....	171
3.5.4.- Recogida de productos líquidos.....	172
3.5.5.- Análisis de los productos de reacción por cromatografía gaseosa.....	172
3.5.6.- Descarga y acondicionamiento del reactor.....	172
3.6.- Diseño de experimentos.....	173
3.6.1.- Condiciones de operación.....	173
3.6.2.- Ensayo en blanco.....	174
3.6.3.- Restricciones difusionales.....	174
3.6.3.1.- difusión externa.....	175
3.6.3.2.- difusión interna.....	176
3.6.3.3.- transferencia de calor.....	177
3.6.4.- Influencia de las condiciones de operación.....	178
3.6.5.- Ensayos de actividad catalítica (en condiciones diluidas).....	179
3.6.5.1.- ensayos isotermos.....	180
3.6.5.2.- ensayos a temperatura programada.....	180
3.6.6.- Ensayos de estabilidad (en condiciones cercanas a las reales).....	181
3.6.6.1.- resistencia a la formación de carbono.....	181
3.6.6.2.- resistencia al sinterizado.....	182
3.6.6.3.- resistencia a la oxidación.....	183
3.6.7.- Ensayos con distinta cargas.....	183
3.6.7.1.- gas natural (CH ₄).....	184
3.6.7.2.- nafta (C _{6.7} H _{15.3}).....	184
3.6.7.3.- diesel (C ₁₄ H ₂₈).....	184
3.6.7.4.- aceite de girasol (C ₅₇ H ₉₉ O ₆).....	184
3.7.- Presentación de resultados.....	185
3.7.1.- Cuantificación de los productos de reacción.....	185
3.7.2.- Balance de materia.....	186

3.7.3.- Comportamiento catalítico.....	189
3.7.3.1.- Conversión de hidrocarburo.....	189
3.7.3.2.- Velocidad de conversión.....	190
3.7.3.3.- Actividad intrínseca.....	190
3.7.3.4.- Rendimiento.....	190
3.7.3.5.- Selectividad.....	191
3.7.3.6.- Aproximación al equilibrio.....	192

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Puesta en marcha del dispositivo experimental.....	193
4.1.1.- Ensayo en blanco.....	193
4.1.2.- Restricciones difusionales.....	195
4.1.3.- Estabilidad térmica.....	196
4.2.- Influencia de las condiciones de operación.....	193
4.2.1.- Tiempo de contacto catalizador/hidrocarburo.....	193
4.2.2.- Temperatura de reacción.....	197
4.2.3.- Relación agua/carbono en la mezcla reactante.....	200
4.2.4.- Presión total del sistema.....	203
4.2.5.- Eficacia termodinámica del proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua.....	205
4.2.5.1.- Cálculo de la eficacia termodinámica.....	205
4.2.5.2.- Variación de la eficacia termodinámica con la temperatura de reacción.....	208
4.2.5.3.- Variación de la eficacia termodinámica con la relación agua/carbono.....	209
4.2.6.- Discusión de los resultados.....	210
4.3.- Estudio de distintos tipos de materiales.....	193

4.3.1.- Materiales comerciales.....	193
4.3.2.- Materiales convencionales.....	197
4.3.3.- Materiales preparados con área específica elevada.....	201
4.3.4.- Materiales de naturaleza zeolítica y otros aluminosilicatos mesoporosos.....	206
4.3.5.- Discusión de los resultados.....	210
4.4.- Estudio de óxidos mixtos obtenidos a partir de un precursor de tipo HDL de composición NiMgAl. Influencia de las variables de síntesis.....	193
4.4.1.- Contenido de níquel.....	195
4.4.2.- Relación Al/Mg.....	205
4.4.3.- Temperatura de calcinación.....	215
4.4.4.- Temperatura de reducción.....	224
4.4.5.- Método de incorporación del níquel.....	230
4.4.6.- Otras variables modificadas durante la síntesis de HDL.....	239
- <i>Velocidad de adición de las disoluciones</i>	
- <i>Temperatura de envejecido del gel</i>	
- <i>Concentración de iones en las disoluciones</i>	
- <i>pH de la síntesis</i>	
- <i>anión interlaminar</i>	
4.4.7.- Otros métodos de preparación.....	247
4.4.8.- Estudio de exfoliación del material tipo HDL.....	251
4.4.9.- Discusión de los resultados.....	255
4.5.- Influencia de la composición del HDL y efecto de la presencia de otros elementos	260
4.5.1.- Elementos introducidos por precipitación.....	261
4.5.1.1.- Sustitución total de níquel, materiales del tipo HDL-M ²⁺ /Mg/Al.....	261
4.5.1.2.- Sustitución total de magnesio, materiales del tipo	

HDL-Ni/M ²⁺ /Al.....	265
4.5.1.3.- Sustitución total de aluminio, materiales del tipo	
HDL-Ni/Mg/M ³⁺	270
4.5.1.4.- Sustitución parcial de níquel, materiales del tipo	
HDL-(Ni-M ²⁺)/Mg/Al.....	274
4.5.1.5.- Sustitución parcial de magnesio, materiales del tipo	
HDL-Ni/(Mg-M ²⁺)/Al.....	279
4.5.1.6.- Sustitución parcial de aluminio, materiales del tipo	
HDL-Ni/Mg/(Al-M ³⁺).....	285
4.5.1.7.- Discusión de los resultados.....	291
4.5.2.- Elementos introducidos por rehidratación.....	293
4.5.2.1.- Preparación de los materiales.....	295
4.5.2.2.- Caracterización de los materiales preparados.....	295
4.5.2.3.- Comportamiento catalítico.....	297
4.5.2.4.- Discusión de los resultados.....	299
4.5.3.- Elementos introducidos por impregnación.....	300
4.5.3.1.- Influencia del disolvente utilizado para la impregnación.....	301
4.5.3.2.- Elementos impregnados.....	307
4.5.3.2.1.- Sobre un soporte NiMgAl.....	310
4.5.3.2.2.- Sobre un soporte MgAl.....	312
4.5.3.3.- Discusión de los resultados.....	xxx
4.5.4.- Influencia del modo de introducción de algunos elementos.....	316
4.5.4.1.- Efecto promotor del cerio.....	316
4.5.4.2.- Efecto promotor del cobalto.....	317
4.5.4.3.- Discusión de los resultados.....	319
4.5.5.- Optimización y diseño de un óxido mixto obtenido a partir de un precursor de tipo HDL para su aplicación como catalizador en un proceso	

de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	xxx
4.6.- Estudio de la desactivación de los catalizadores.....	320
4.6.1.- Resistencia a la formación de carbono.....	320
4.6.2.- Resistencia al sinterizado.....	323
4.6.3.- Resistencia a la oxidación.....	326
4.6.4.- Discusión de los resultados.....	330
4.7.- Estudio cinético del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	337
4.7.1.- Selección de posibles ecuaciones cinéticas.....	337
4.7.2.- Resultados experimentales de actividad catalítica.....	337
4.7.3.- Estudio cinético a partir de la velocidad inicial de reacción.....	337
4.7.4.- Correlación de los resultados experimentales mediante integración de distintas ecuaciones cinéticas.....	342
4.7.5.- Discusión de los resultados.....	347
4.8.- Mecanismo del proceso de reformado de nafta con vapor de agua. Naturaleza y accesibilidad de los centros activos.....	349
4.8.1.- Materiales seleccionados.....	339
4.8.2.- Espectroscopía infrarroja combinada con la adsorción/desorción de CO.....	363
4.8.3.- Implicación de las características estructurales del catalizador en el mecanismo del proceso.....	349
4.9.- Influencia de la alimentación.....	333
4.9.1.- Actividad catalítica.....	334
4.9.2.- Eficacia termodinámica en función de la alimentación.....	xxx
4.9.3.- Discusión de los resultados.....	336

5.- CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

6.- ANEXOS

Índice de figuras

Índice de tablas

Índice de esquemas

Lista de ecuaciones

Lista de acrónimos y abreviaturas

Apéndice A.- Comparación de los resultados obtenidos en ensayos isoterms con los obtenidos en ensayos a temperatura programada

Apéndice B.- Comparación de la resistencia a la formación de carbono estudiada mediante diferentes tipos de ensayos

Apéndice C.- Comportamiento catalítico de un material en condiciones isotermas y a temperatura programada

Apéndice D.- Resultados experimentales de actividad catalítica utilizados para el estudio cinético

Apéndice E.- Programa de optimización en Turbo Basic

Apéndice F.- Ajuste de los resultados experimentales con los modelos cinéticos estudiados