

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

Instituto Mixto de Tecnología Química  
I.T.Q (CSIC - UPV)



Máster en Química Sostenible

**“Producción sostenible de gas de síntesis a partir de glicerina utilizando catalizadores basados en níquel soportado sobre sepiolita”**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

Autora: María Menor Valls

Director: Antonio Chica Lara

Valencia, Julio de 2015



## ***Agradecimientos***

A mi familia.

A mis amigos.

A Antonio.



## **Resumen**

El aumento de la producción de biodiesel lleva consigo un aumento en la producción de glicerina, su subproducto mayoritario. Esta situación hace que se disponga de cantidades considerables de glicerina cuya transformación en productos aprovechables resulta muy interesante. Entre otros, la producción de gas de síntesis por reformado catalítico de glicerina para su transformación posterior en combustibles líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch (FT), por ejemplo gasolina y diesel, resulta muy atractiva.

Por tanto, el trabajo fin de máster que aquí se presenta describe la aplicación de catalizadores de níquel en el reformado de glicerina para la producción sostenible de gas de síntesis. Concretamente se ha estudiado la actividad de distintos catalizadores de Ni soportado sobre sepiolita natural en condiciones de baja relación agua/glicerina, con el fin de evitar la reacción de WGS y obtener así mezclas de  $H_2/CO$  cercanas a 2, ideales para la producción de hidrocarburos mediante el proceso de FT. Con el fin de obtener un catalizador óptimo, se ha llevado a cabo la preparación de diferentes materiales donde se ha variado el método de incorporación de níquel y su concentración. Los resultados de reacción obtenidos con estos catalizadores junto a su caracterización fisicoquímica han permitido localizar en las condiciones de reacción estudiadas la mejor formulación catalítica en términos de actividad, selectividad y estabilidad.



# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. PROBLEMA ENERGÉTICO .....	6
1.1.1. Agotamiento de recursos.....	6
1.1.2. Precio y suministro .....	9
1.1.3. Contaminación.....	12
1.2. ALTERNATIVAS.....	15
1.2.1. El gas de síntesis como alternativa.....	16
1.2.2. La biomasa como portador de gas de síntesis.....	18
1.2.3. Utilización de subproductos de biodiesel (glicerina) como biomasa.....	19
1.3. GLICERINA A SYNGAS (VÍAS PARA LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE GLICERINA).....	22
1.3.1. Pirolisis .....	23
1.3.2. Gasificación.....	23
1.3.3. Reformado de Glicerina con Vapor.....	23
1.3.4. Reformado Autotérmico con Vapor.....	24
1.3.5. Reformado con Vapor Acoplado con Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	24
1.3.6. Reformado Seco de Glicerina.....	25
1.3.7. Reformado en Fase Acuosa .....	25
1.4. REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR. ESTADO DEL ARTE.....	26
1.5. PRODUCTO FINAL. GAS DE SÍNTESIS A GASOLINA Y DIESEL. PROCESO DE FISCHER-TROPSCH .....	27
1.5.1 Gasolina .....	28
1.5.2 Diesel.....	29
2. OBJETIVOS .....	30
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	31
3.1. DESCRIPCIÓN Y SÍNTESIS DE CATALIZADORES .....	31
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	35
3.2.1. DRX.....	35
3.2.2. Área BET.....	37
3.2.3. Análisis químico (ICP) .....	40
3.2.4. Análisis elemental.....	40
3.3. TESTS CATALÍTICOS.....	41
3.3.1. Montaje experimental.....	41

---

3.3.2. Procedimiento.....	41
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
4.1. REACCIÓN.....	45
4.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....	50
4.2.1. Análisis Químico (ICP).....	50
4.2.2. Área BET .....	51
4.2.3. DRX.....	52
4.3. ESTABILIDAD .....	55
4.3.1. Deposición de coque .....	55
4.3.2. Sinterización de partículas.....	57
4.4. CONCLUSIONES ACTIVIDAD - ESTRUCTURA.....	59
5. CONCLUSIONES .....	60
6. REFERENCIAS .....	61

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Actual sistema energético [1] .....	6
Fig. 2: Curvas de Hubbert (AnnualGeoBioEnergy) [2].....	7
Fig. 3: Evolución del precio del petróleo en dólares por barril con los conflictos bélicos [9] .....	10
Fig. 4: Reservas mundiales del gas natural [12].....	11
Fig. 5: Contenido atmosférico de CO <sub>2</sub> [16].....	14
Fig. 6: Incremento de la temperatura global [18].....	14
Fig. 7: Aumento en el nivel del mar [22].....	16
Fig. 8: Gasificación del carbón [26].....	18
Fig. 9: Transesterificación de triglicéridos con metanol [28] .....	20
Fig. 10: Producción, comercio y precios mundiales de biodiesel con proyecciones hasta 2017 [30].....	20
Fig. 11: Evolución del precio de venta de la glicerina [31].....	21
Fig. 12: Estructura de sepiolita [66].....	32
Fig. 13: Equipo de preparación de Ni-Sepiolitas .....	33
Fig. 14: Material para impregnación.....	36
Fig. 15: Ley de Bragg. Rayos X incidiendo sobre un plano .....	37
Fig. 16: Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Brunauer .....	38
Fig. 17: Equipo de reacción .....	43

## LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Rampa de calcinación .....	34
Gráfica 2: Conversión en función de la temperatura .....	46
Gráfica 3: Selectividad a productos de reacción en función de la temperatura: A) H <sub>2</sub> , B) CO .....	46
Gráfica 4: Relación H <sub>2</sub> /CO en función de la temperatura .....	47
Gráfica 5: Selectividad a otros productos en función de la temperatura (Metano) .....	47
Gráfica 6: Conversión en función de la temperatura .....	48
Gráfica 7: Selectividad a productos de reacción en función de la temperatura: A) H <sub>2</sub> , B) CO .....	49
Gráfica 8: Relación H <sub>2</sub> /CO en función de la temperatura .....	49
Gráfica 9: Selectividad a otros productos en función de la temperatura: A) Metano, B) Acetona, C) Etileno .....	50
Gráfica 10: DRX Ni-Sep calcinadas .....	52
Gráfica 11: DRX Ni-Sep reducidas.....	54
Gráfica 12: DRX Ni-Sep usadas en reacción .....	58

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Reservas mundiales de petróleo [10] .....	11
Tabla 2: Reservas mundiales de carbón [13] .....	12
Tabla 3: Acción de los gases de efecto invernadero [14] .....	13
Tabla 4: Resultados más representativos del SR glicerina.....	26
Tabla 5: Reacciones en el proceso de Fischer - Tropsch [61].....	28
Tabla 6: Peso de cada reactivo empleado para la preparación de Ni-Sepiolita .....	33
Tabla 7. Condiciones de reacción .....	41
Tabla 8. Etapa de reducción .....	41
Tabla 9: Análisis químico.Catalizadores preparados por impregnación .....	51
Tabla 10: Area BET.Catalizadores preparados por impregnación.. <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
Tabla 11: Tamaño de partícula muestras reducidas. Catalizadores preparados por impregnación .....	54
Tabla 12: Dispersión.Catalizadores preparados por impregnación .....	54
Tabla 13: Deposición de coque. Catalizadores preparados por impregnación .....	56
Tabla 14: Sinterización de partículas metálicas, influencia de la cantidad de Ni .....	58
Tabla 15: Propiedades fisico-químicas del 5Ni/SN.....	59



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. PROBLEMA ENERGÉTICO

El suministro de energía mundial en la actualidad está basado en unos recursos que proceden en su mayoría (casi un 80%) de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural (**Fig. 1**). Esta situación da lugar a un sistema energético cuyas características y problemas más importantes interesa destacar:

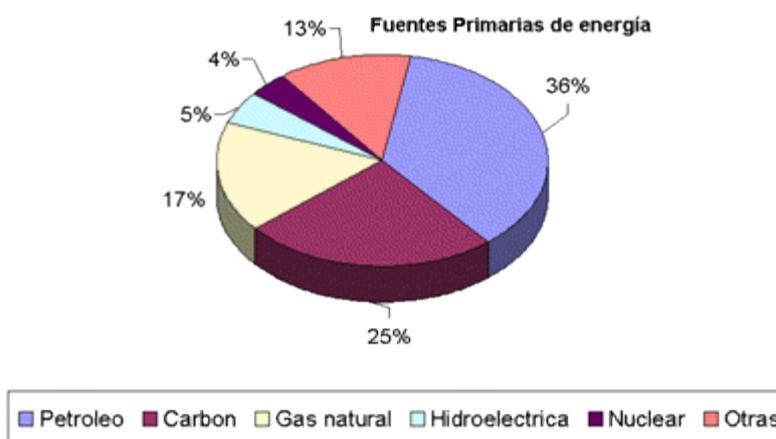


Fig. 1: Actual sistema energético [1]

### 1.1.1. Agotamiento de recursos

La teoría más ampliamente conocida sobre el agotamiento de los recursos de combustibles fósiles es la Teoría del pico de Hubbert, que está basada en la fuente fósil más utilizada a día de hoy, el Petróleo. Esta teoría, también conocida como cenit del petróleo, pico del petróleo o agotamiento del petróleo, es una influyente teoría acerca de la tasa de agotamiento a largo plazo del petróleo, así como de otros combustibles fósiles. Predice que la producción mundial de éstos llegará a su cenit y después declinará tan rápido como creció. Esta teoría destaca por el hecho de que el factor limitador de la extracción de petróleo es la energía requerida y no su coste económico.

La extracción de un pozo cualquiera sigue una curva con un máximo, cenit de producción, en su centro. Llegados a ese punto cada barril de petróleo se hace, progresivamente, más caro de extraer hasta que la producción deja de ser rentable.

Esta teoría contempla también que, si la curva de producción de un pozo seguía esa simple función gaussiana, la curva de producción de países enteros y, por extensión, la curva mundial seguirían patrones similares. Estas son las que se conocen como curvas de Hubbert (**Fig. 2**) [2].

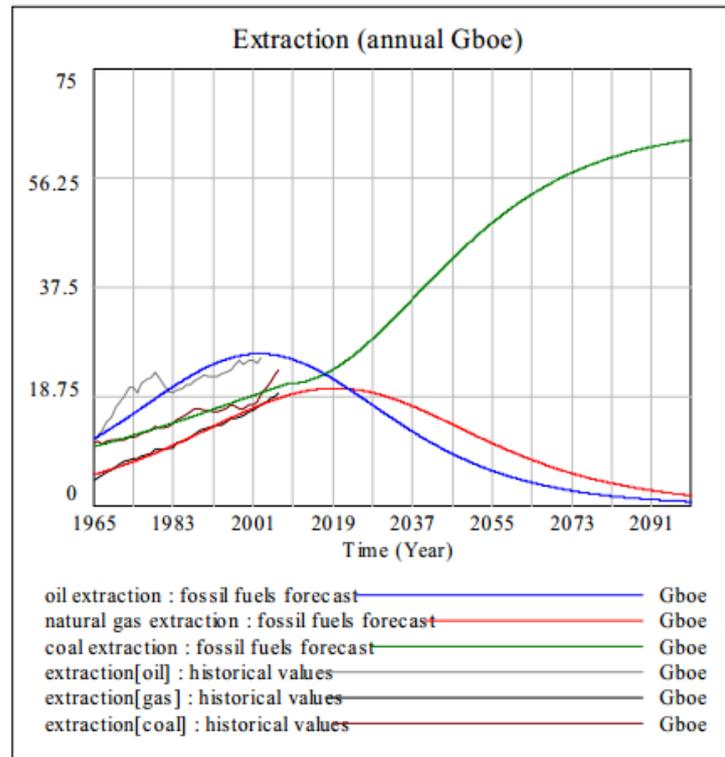


Fig.2: Curvas de Hubbert (AnnualGeoBioEnergy) [2]

### ✓ **Petróleo**

Las reservas de petróleo se dividen en convencionales y no convencionales. Las primeras se refieren al petróleo ligero procedente de las zonas tradicionales recuperado a través de pozos, por lo general este petróleo requiere un procesamiento mínimo antes de la venta. Las segundas proceden de zonas marinas profundas, el petróleo pesado obtenido de arenas bituminosas, el petróleo del ártico y el gas licuado. La extracción de este petróleo requiere técnicas especializadas y el petróleo extraído normalmente precisa de un tratamiento significativo antes de su venta.

La cantidad total de los recursos petrolíferos no convencionales supera con creces la cantidad de reservas de petróleo convencional (solo el 30% de las reservas mundiales petrolíferas son convencionales) y aunque estas extracciones están aumentando, no parece probable que puedan hacerlo a este ritmo, debido al incremento de costes y al balance energético cada vez más pobre (el balance

energético general entre energía invertida y obtenidas e encuentra en un ratio de 10:1), consumo de agua, impacto ambiental, etc [3, 4].

Las reservas mundiales probadas de petróleo a día de hoy son suficientes para satisfacer la producción al ritmo actual durante 52.5 años [5]. Aunque se siguen realizando prospecciones en busca de nuevos yacimientos e incluso se está volviendo a extraer petróleo de yacimientos que hace tiempo fueron abandonados como no rentables, las tendencias son cada vez más claras, se trata de recursos fósiles no renovables, cuya extracción resulta cada vez más costosa, lo que se traduce en un encarecimiento progresivo del petróleo.

### ✓ **Gas natural**

Ante los incrementos del precio del petróleo se está fortaleciendo la tendencia a sustituirlo por gas natural en la producción eléctrica y en la automoción. Esta solución se enfrenta con muchos problemas, ya que el consumo de gas natural casi se ha duplicado en los últimos 30 años lo que ha provocado que los suministros de gas baratos y convencionales estén disminuyendo, mientras que la demanda de energía sigue aumentando. A día de hoy el mundo obtiene casi una cuarta parte de su energía del gas natural [3, 4].

Los recursos de gas natural son más bajos que los del petróleo, y las reservas probadas de gas natural en todo el mundo han aumentado a 1,2 billones de barriles equivalentes de petróleo, lo suficiente para el suministro de 54.1 años si el consumo no crece [5].

### ✓ **Carbón**

El agotamiento del petróleo y del gas natural va acompañado de un uso creciente de carbón para compensar dicho agotamiento. Cuando empieza a disminuir la oferta conjunta (en términos energéticos) de petróleo y gas natural, la extracción de carbón aumenta de forma que se mantenga exactamente la energía primaria total procedente de los tres combustibles fósiles. Esto implica que la extracción de carbón aumenta de forma muy considerable. Al ritmo de extracción actual, se suponía que las reservas mundiales del carbón debían durar 110 años [5]. Sin embargo, debido a la tasa de consumo por los motivos expuestos, se incrementa en 2 - 3% por año, estableciendo la tasa de crecimiento en 2.5%, lo que lleva a un agotamiento exponencial de 56 años. Con el actual consumo mundial total de energía hay carbón suficiente para proporcionar a todo el planeta toda la energía necesaria durante 37 años (suponiendo

0% de crecimiento de la demanda e ignorando la necesidad de transporte de los combustibles líquidos).

Además las extracciones futuras se dan en promedio en lugares de más difícil extracción, e incluso en algunos casos se dan procesos de transformación energéticamente costosos (como obtención de líquidos a partir de carbón o gas) por lo que esto incrementa el precio del carbón así como su rentabilidad [3, 4].

De todas las fuentes de energía no renovables, el carbón es la más sucia y menos recomendable en términos de contaminación. La explotación del carbón es la tecnología que más CO<sub>2</sub> emite al ser quemada [6].

### 1.1.2. Precio y suministro

Además del agotamiento de los combustibles fósiles, hay que añadir al problema energético la utilización de estos combustibles, en particular el petróleo, como arma política, a lo cual contribuyen las circunstancias geopolíticas y de inestabilidad social de los países productores. Todo esto provoca una inconstancia en el precio de estos combustibles, que oscila entre máximos y mínimos muy alejados y que causa una incertidumbre en las previsiones económicas del mundo occidental, debido a la dependencia que tiene de estos productos.

#### ✓ *Relación conflictos bélicos – precio del crudo*

Esta ha sido la evolución del precio del barril de petróleo y el impacto que guerras y otros conflictos han tenido sobre él (**Fig. 3**):

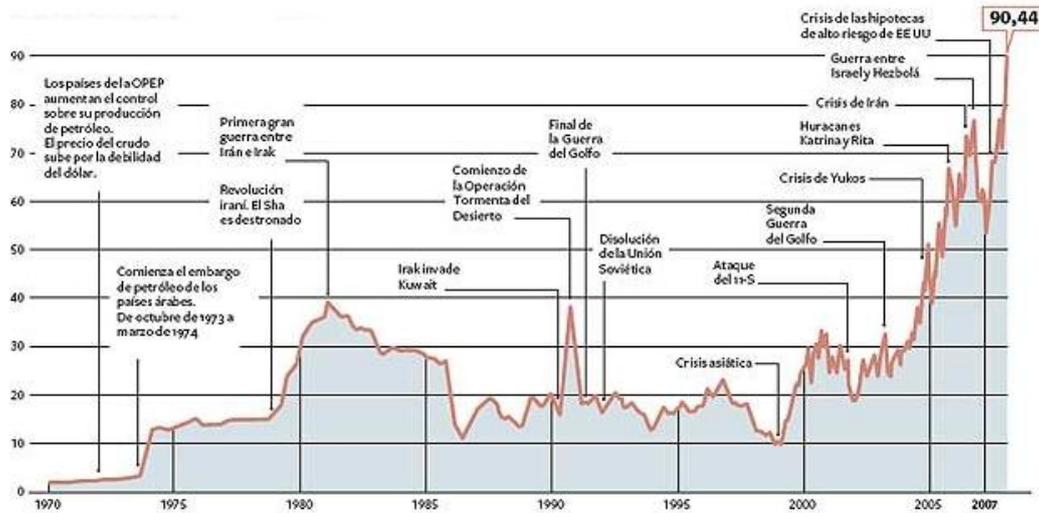


Fig. 3: Evolución del precio del petróleo en dólares por barril con los conflictos bélicos [7]

El petróleo ha estado íntimamente relacionado con los principales conflictos bélicos en el pasado, y por supuesto está estrechamente ligado con las nuevas guerras del recién iniciado siglo XXI (Irak, Afganistán, Sudán, etc.). En esta gráfica se puede analizar cómo la explotación del petróleo ha estado relacionada con las grandes dinámicas geopolíticas, cuyas tensiones se han ido concentrando principalmente en torno a Oriente Medio, donde se encuentran dos tercios de las reservas mundiales de crudo restantes.

### 1.1.2.1. Reservas probadas de los combustibles

#### ✓ **Petróleo**

Las reservas mundiales de petróleo están muy concentradas. Casi el 100% del petróleo mundial se encuentra en 10 países como se puede observar en la **Tabla 1**:

Tabla 1: Reservas mundiales de petróleo [8]

Countries	% world reserves (2011)
<i>Saudi Arabia</i>	18
<i>Venezuela</i>	20
<i>Canada</i>	14
<i>Iran</i>	9
<i>Iraq</i>	9
<i>Kuwait</i>	7
<i>United Arab Emirates</i>	6
<i>Russia</i>	6
<i>Libya</i>	3
<i>Kazakhstan</i>	2
<b>Total (10 countries)</b>	<b>94</b>
<b>Rest (184 countries)</b>	<b>6</b>

Este oligopolio se ve reflejado en los precios de este combustible. Los países en los que hay pozos de petróleo se caracterizan por inestabilidades que se ven reflejadas en el suministro del petróleo a los países consumidores.

✓ **Gas natural**

Debido al incremento del precio del petróleo y su sustitución por el gas natural en la producción eléctrica y en la automoción. Los precios del gas natural siguen la estela de los del petróleo. Respecto a las reservas mundiales de gas natural, éstas están principalmente concentradas en Rusia a la que se le atribuye un tercio de las reservas y junto con Irán llegaría al 50%. El Golfo Pérsico y las antiguas repúblicas soviéticas contienen el 68% de las reservas. El resto se encuentra, sobre todo, en Argelia, Yemen y Angola (**Fig. 4**) [9].

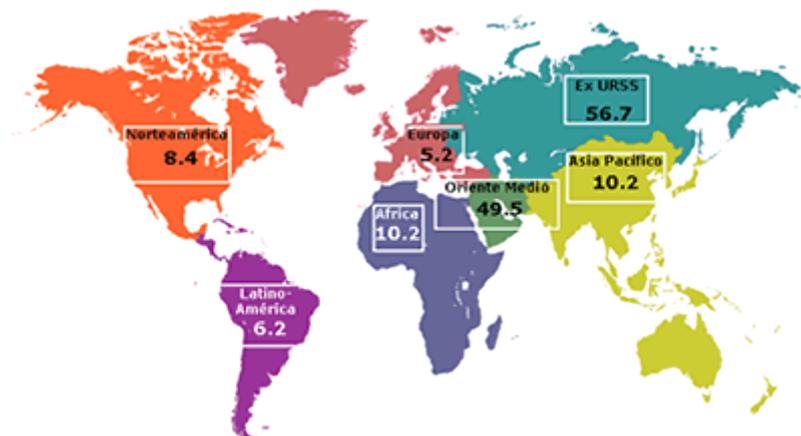


Fig. 4: Reservas mundiales del gas natural [9]

## ✓ **Carbón**

De los tres combustibles fósiles, el carbón tiene las reservas más ampliamente distribuidas. Se extrae en más de 100 países y en todos los continentes excepto la Antártida. Las mayores reservas se encuentran en los EE.UU., Pakistán, Rusia, China, India y Australia (**Tabla 2**).

Tabla 2: Reservas mundiales de carbón [10]

<b>Reservas mundiales de carbón por áreas</b>	
<b>Área</b>	<b>Cantidad en miles de millones de toneladas</b>
Medio Oriente	1.4
Suramérica y Centroamérica	16.3
África	49.6
América del Norte	250.5
Asia Pacífico	257.5
Europa y Eurasia	272.2

### 1.1.3. Contaminación

La contaminación es uno de los mayores problemas ambientales en la actualidad y el uso masivo de combustibles fósiles está contribuyendo exponencialmente a este problema. Las tecnologías de explotación de estos combustibles emiten una gran cantidad de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y esto se traduce en una contribución al efecto invernadero, afectando así al cambio climático y provocando el calentamiento global del planeta.

#### ✓ **El efecto invernadero**

El efecto invernadero se origina porque la energía que llega del sol, al proceder de un cuerpo de muy elevada temperatura, está formada por ondas de frecuencias altas que traspasan la atmósfera con gran facilidad. A su vez, la energía remitida hacia el exterior, desde la Tierra, al proceder de un cuerpo mucho más frío, se encuentra en forma de ondas de frecuencias más bajas, y es absorbida por los gases con efecto invernadero.

Esta retención de la energía hace que la temperatura sea más alta, ya que el efecto invernadero lo que provoca es que la energía que llega a la Tierra sea "devuelta" más lentamente, por lo que es mantenida más tiempo junto a la superficie y así se mantiene temperatura más elevada.

En la **Tabla 3** se muestran los principales gases de efecto invernadero así como su acción tanto relativa como real.

**Tabla 3: Acción de los gases de efecto invernadero [11]**

	Acción relativa	Contribución real (%)
<b>CO<sub>2</sub></b>	1 (referencia)	76
<b>CFCs</b>	15.000	5
<b>CH<sub>4</sub></b>	25	13
<b>N<sub>2</sub>O</b>	230	6

Como se indica en la columna de acción relativa, un gramo de clorofluorocarbono (CFC) produce un efecto invernadero 15.000 veces mayor que un gramo de dióxido de carbono, pero siendo la cantidad de CO<sub>2</sub> mucho mayor a la del resto de los gases, ninguno de ellos aumenta tanto la temperatura en la atmósfera como este. La contribución real al efecto invernadero (en porcentaje) es la que señala la columna de la derecha [11].

El origen de este CO<sub>2</sub> es debido al uso masivo de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural, para obtener energía y debido a la emisión de los procesos industriales.

El CO<sub>2</sub> no es el gas más peligroso en toxicidad y permanencia en la atmósfera (de 100 a 150 años), pero sí lo es si se tiene en cuenta su concentración, mil veces superior a la de cualquier otro producto de origen industrial, el dióxido de carbono explica más del 60 por ciento del efecto invernadero [11].

Durante el uso de estos combustibles fósiles, el carbono almacenado en los combustibles se libera a la atmósfera y perturba el ciclo del carbono, sistema con miles de años de antigüedad y perfectamente equilibrado a través del cual se produce un intercambio de carbono con el aire, los océanos y la vegetación terrestre [12].

La concentración media de dióxido de carbono se ha incrementado, **Fig. 5**, desde unos 275 ppm antes de la revolución industrial, a 315 ppm cuando se empezaron a usar las primeras estaciones de medida exactas en 1958, hasta 361 ppm en 1996. En la actualidad, los niveles atmosféricos de dióxido de carbono están aumentando más del diez por ciento cada veinte años [13]. En abril de 2014 se superaron los 400 ppm, los niveles más altos de CO<sub>2</sub> desde hace 3 millones de años, lo cual es un dato que genera gran preocupación entre la comunidad científica [14].

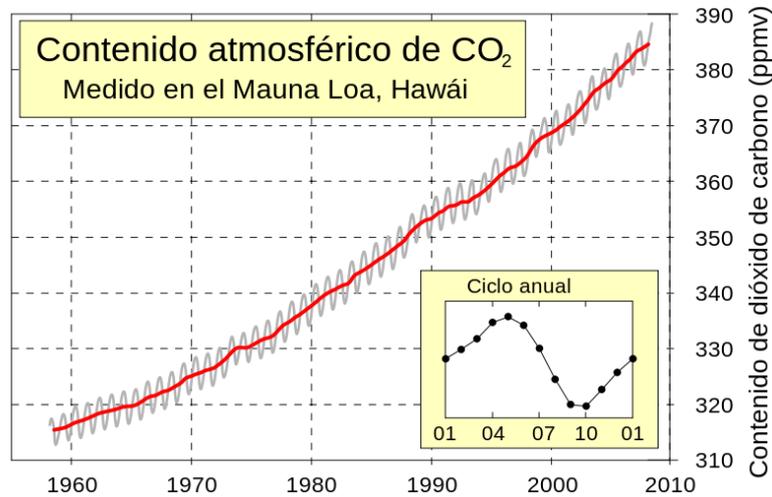


Fig. 5: Contenido atmosférico de CO<sub>2</sub> [13]

De todas las fuentes de energía, el carbón es la más sucia en términos de emisión de CO<sub>2</sub>. En 2011, el 44% de las emisiones de carbono provenían del carbón, el 35% del petróleo y 21% del gas natural, según la Agencia Internacional de la Energía [6].

Los niveles de metano también han aumentado doblando su concentración en los últimos cien años así como el N<sub>2</sub>O que se incrementa en 0,25% anual [13]. Este aumento en los gases del efecto invernadero está viéndose reflejado en el cambio climático.

### ✓ **Calentamiento global y consecuencias**

Las estimaciones son que la temperatura de la superficie terrestre aumente de forma continuada. Este incremento ya se va viendo reflejado como se muestra en la Fig. 6:

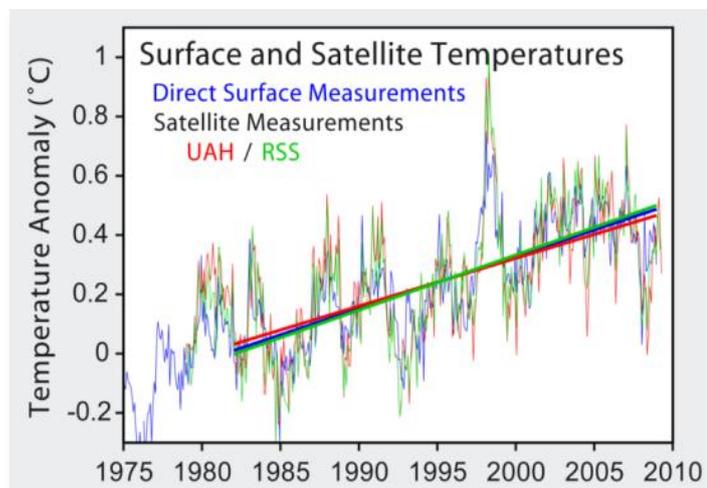


Fig. 6: Incremento de la temperatura global [15]

El calentamiento se produce con retraso respecto al incremento en la concentración de los gases con efecto invernadero, por lo que se espera que la temperatura continúe aumentando progresivamente. El IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático) predice un calentamiento de 1,0 – 3,5° C para el año 2100 [16].

Los océanos más fríos tienden a absorber una gran parte del calor adicional retrasando el calentamiento de la atmósfera, aproximadamente un tercio de las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de la quema de los combustibles fósiles son absorbidas por los océanos. Sin embargo, los océanos se están saturando de CO<sub>2</sub>, debido al constante aumento que absorben hoy en día, están llegando a un límite en el que ya no pueden absorber a la misma velocidad que hace unos años, manteniendo el CO<sub>2</sub> en la atmosfera y contribuyendo al calentamiento global [17].

El impacto producido por la saturación de CO<sub>2</sub> de los océanos sobre el cambio climático consiste en: la acidificación de los océanos, aumento en los niveles de mar (**Fig. 7**), interferencia en la cadena alimenticia marina, tormentas más fuertes y frecuentes, entre otros cambios climáticos sin pronóstico [18].

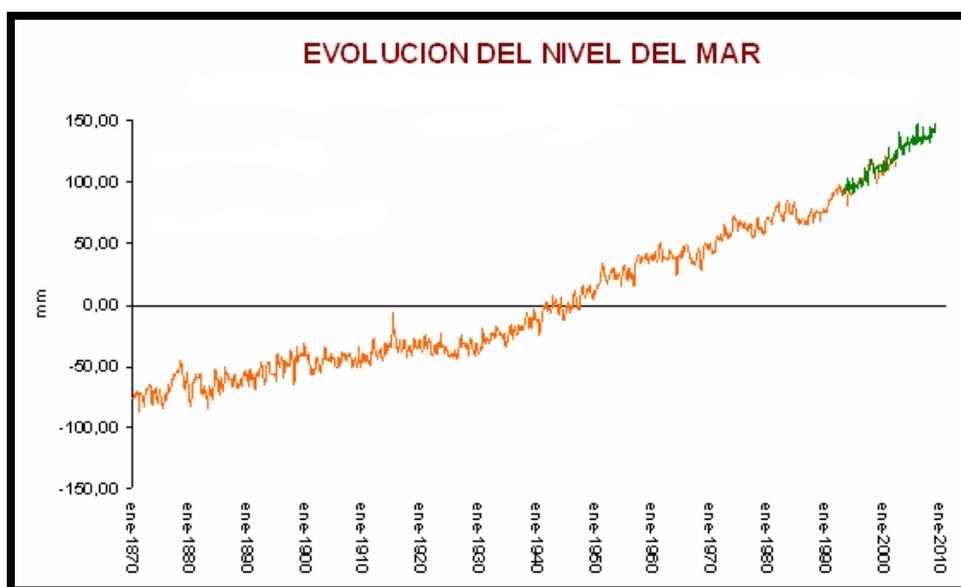


Fig. 7: Aumento en el nivel del mar [19]

## 1.2. ALTERNATIVAS

Los combustibles conocidos como fuentes de energía hasta el momento desempeñan un papel vital en el desarrollo industrial, en los transportes, en el sector

de la agricultura, permitiendo resolver muchas de las necesidades energéticas básicas del ser humano. Sin embargo y como se ha analizado, la demanda de energía en el mundo está aumentando rápidamente por lo que se está produciendo un excesivo consumo de este tipo de combustibles fósiles. Por esta razón y porque las reservas son limitadas, se están buscando alternativas a este tipo de combustibles. Las circunstancias económicas y ambientales referidas han permitido tomar consciencia del valor de unos bienes escasos, de su ineludible desaparición al constituir fuentes no renovables de energía, y de la necesidad de encontrar nuevos recursos energéticos que, en un futuro más o menos próximo, sustituyan a los primeros. Una excelente alternativa sería la utilización de energías renovables.

Con el nombre de energías renovables o alternativas se conocen una serie de fuentes energéticas diversas tales como el aprovechamiento directo o indirecto de la radiación solar, el viento, la biomasa, etc que tienen unas características comunes [20]:

- Son recursos que se encuentran muy bien distribuidos por todo el planeta.
- Las tecnologías de conversión son generalmente modulares y con cortos periodos de almacenamiento, lo que permite un modelo de suministro energético basado en la demanda.
- Los procesos tecnológicos asociados a su aprovechamiento son relativamente sencillos, lo que proporciona su accesibilidad.
- Tiene un reducido impacto ambiental. Generalmente requieren grandes inversiones iniciales pero tienen bajo coste de operación.

Son por tanto un elemento clave para evitar los tres grandes problemas del actual sistema energético:

- Contaminación ambiental.
- Agotamiento de recursos.
- Modelos de desarrollo muy centralizado.

### **1.2.1. El gas de síntesis como alternativa**

Una alternativa podría ser el uso del gas de síntesis a partir de fuentes renovables como intermedio de reacción para obtener combustible (diesel y gasolina).

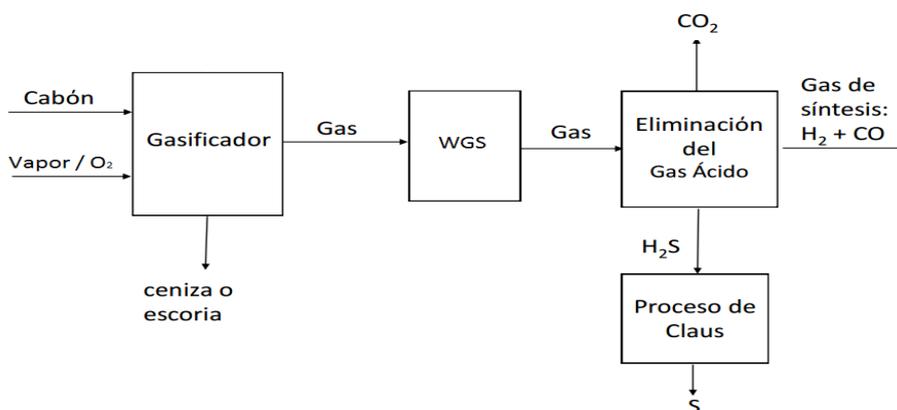
El gas de síntesis o syngas es un combustible gaseoso compuesto por una mezcla de gases en la que predominan CO y H<sub>2</sub> en proporciones variables y que son adecuadas para síntesis especiales de productos químicos. Se obtiene a partir de sustancias ricas en carbono sometidas a un proceso químico a alta temperatura.

Algunos métodos de obtención de gas de síntesis son la pirólisis, destilación o pirogenación de la hulla en ausencia de aire a alta temperatura (1200-1300 °C), o bien, pirólisis del lignito a baja temperatura. En estos casos se obtiene coque (hulla) o semicoque (lignito) como residuo. El producto obtenido contiene un 45 % en volumen de hidrógeno, 8 % de monóxido de carbono y otros gases en menor proporción. Este gas es conocido como gas de alumbrado o gas de hulla [21].

Otro método, donde se obtiene gas de hulla, es el calentamiento intenso y lento de la hulla (hulla grasa) con una combinación de aire y vapor, a alta temperatura, en las coquerías. Aparte del coque sólido fabricado, de gran interés para la industria siderúrgica y la síntesis de acetileno, se forma un gas que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, nitrógeno y dióxido de carbono [22].

El método más usado para la obtención de syngas es la gasificación del carbón [23] que consiste en un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso, carbón en este caso, es transformado en un gas combustible mediante una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante (oxígeno o vapor de agua).

El proceso se muestra en la **Fig.8**:

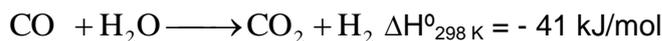


**Fig. 8: Gasificación del carbón [23]**

Donde las reacciones que se producen en el gasificador son las siguientes:

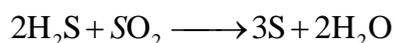
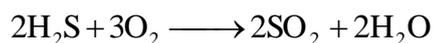


Para aumentar la proporción de H<sub>2</sub>/CO en el gas obtenido, se hace pasar por un reactor SHIFT agua-gas donde tiene lugar la reacción de WGS:



Posteriormente, se elimina el gas ácido compuesto por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S:

- El CO<sub>2</sub> se comprime y se elimina del proceso
- El H<sub>2</sub>S se convierte en S por el proceso de Claus mediante las siguientes reacciones:



Finalmente se obtiene el gas de síntesis libre de subproductos no deseados [23].

Las características generales de los procesos de gasificación de carbón son la elevada necesidad de energía para producir las reacciones parciales endotérmicas y además las elevadas temperaturas necesarias no inferiores a 900-1000°C para conseguir alcanzar una velocidad de reacción satisfactoria.

El principal problema de los métodos que actualmente se utilizan en la obtención de syngas es que parten de fuentes de energía no renovable, es decir, a partir de un recurso limitado y que emite grandes cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera contribuyendo al efecto invernadero, con lo que no se alivia el problema de suministro de energía, ni de la contaminación asociada. Por ello, se está incidiendo cada vez más en la necesidad de elaborar un nuevo modelo energético con la máxima aportación posible de energías renovables (eólica, solar y biomasa, por ejemplo).

### 1.2.2. La biomasa como portador de gas de síntesis

La utilización de la biomasa con fines energéticos tiene diversas ventajas, entre las que cabe destacar:

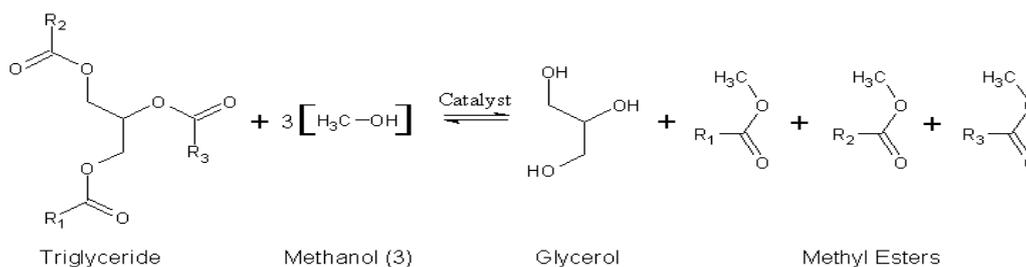
- Disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>: Aunque para el aprovechamiento energético de esta fuente renovable se tenga que proceder a una combustión, y el resultado de la misma sea agua y CO<sub>2</sub>, la cantidad de este gas causante del efecto invernadero, se puede considerar que es la misma cantidad que fue captada por las plantas durante su crecimiento. Es decir, que no supone un incremento neto de este gas a la atmósfera ya que el balance de CO<sub>2</sub> es neutro.
- Si se utilizan residuos de otras actividades como biomasa, esto se traduce en una valorización y disminución de residuos.
- Disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles.

### **1.2.3. Utilización de subproductos de biodiesel (glicerina) como biomasa**

Un combustible prometedor de naturaleza renovable es el biodiesel en cuya producción se obtiene glicerina como subproducto.

El biodiesel, al producirse únicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales, es renovable y biodegradable, es una alternativa interesante que permite reducir las emisiones causadas por el uso de los combustibles fósiles. En comparación con el diesel derivado del petróleo, el biodiesel puede reducir en 78% las emisiones de dióxido de carbono, ya que las plantas para su desarrollo necesitan absorber este compuesto. Es decir, el biodiesel, como un producto obtenido a partir de fuentes renovables, permite establecer un circuito cerrado de carbono en el que el CO<sub>2</sub> es absorbido cuando la planta crece y se libera cuando se quema el biodiesel en el motor de combustión [24].

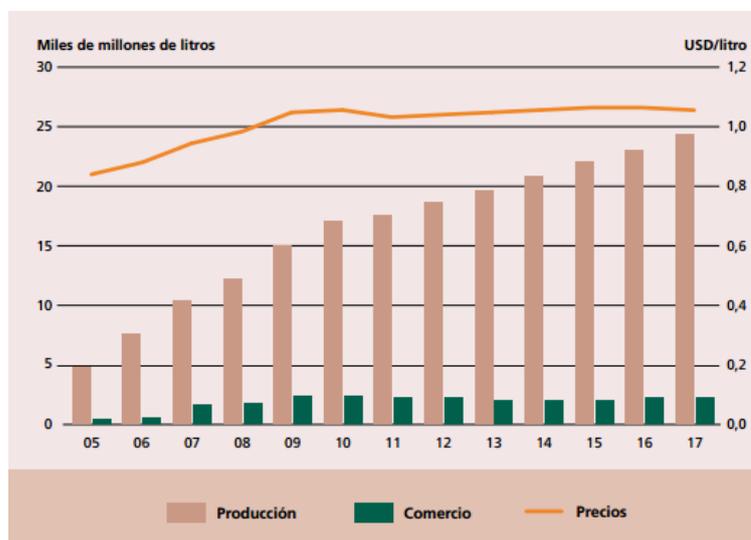
En la reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, produciendo ésteres (biodiesel) y glicerina, tal como se muestra en la reacción (**Fig. 9**). Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio [25, 26].



**Fig. 9: Transesterificación de triglicéridos con metanol [25]**

El creciente aumento en la producción de biodiesel supone un aumento también en la obtención de glicerina que se genera en grandes cantidades como co-producto del proceso de fabricación de biodiesel, tal y como muestra la reacción, representando un 10% con respecto a éste, lo que provoca un enorme excedente de glicerina en el mercado [25].

Las previsiones para la glicerina cruda son que la cantidad aumente aproximadamente 3 megatoneladas en menos de 10 años [25], ya que según los pronósticos para el biodiesel, la producción mundial de este combustible de origen renovable va a aumentar, en virtud de estas proyecciones, a 24000 millones de litros hasta 2017 (**Fig. 10**).



**Fig. 10: Producción, comercio y precios mundiales de biodiesel con proyecciones hasta 2017 [27]**

Actualmente, una de las preocupaciones más importantes es cómo dar salida a este subproducto que está causando un gran impacto a nivel económico, por tratarse de un producto de bajo valor añadido y bajo impacto medioambiental, ya que las aplicaciones habituales en las que se emplea la glicerina generalmente no constituyen una demanda suficiente para abastecer todo este excedente (menos de 500

kilotoneladas es la cantidad de glicerina usada en aplicaciones comerciales por año [25]).

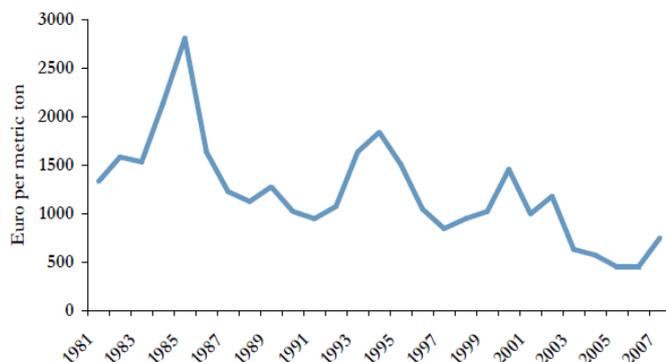


Fig. 11: Evolución del precio de venta de la glicerina [28]

El precio de la glicerina se ha visto afectado por el auge del biodiesel en los últimos años. Dependiendo de la pureza y grado, los precios han disminuido de 40% a 60% desde 2002 (Fig. 11).

Hoy en día, la aplicación más importante de la glicerina es la elaboración de jabones y cosméticos. A pesar de que posee algunas otras como elaboración de jarabes, utilización como lubricante en maquinaria, fabricación de resinas, etc, no resultan suficientes para abastecer toda la cantidad de ésta que viene produciéndose y que va a seguir haciéndolo tanto a corto como a largo plazo.

Por todo ello, es necesario buscar alternativas viables a los usos y aplicaciones convencionales de la glicerina que permitan valorizar este subproducto, debido a que así se conseguirá reducir los altos costes que supone la producción del biodiesel.

Una posibilidad interesante es el uso de la glicerina como fuente de obtención de gas de síntesis. Este gas de síntesis, convenientemente tratado, puede servir para producir combustible (gasolina y diesel) de una manera respetuosa con el medio ambiente, dado que la glicerina utilizada como materia prima en este proceso es el subproducto resultante del tratamiento de materias primas de origen renovable.

#### ✓ Glicerina cruda

La glicerina obtenida como subproducto del biodiesel es glicerina cruda que consiste básicamente en propanotriol y proporciones variables de impurezas como metanol, sales provenientes del catalizador, agua, ésteres y triglicéridos, dependiendo

de la calidad del aceite y del proceso químico y la purificación utilizados para la obtención del biodiesel [29].

Se trata de un compuesto que no es tóxico ni irritante, es biodegradable y reciclable. Se caracteriza por su alto punto de ebullición, escasa presión de vapor, elevada capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos y estabilidad en condiciones normales de presión y temperatura [29].

La glicerina es interesante a nivel industrial por ser una sustancia de fácil manejo, transporte y almacenamiento. La adición de agua para otros procesos no sería necesaria, ya que la glicerina cruda obtenida directamente del proceso de elaboración del biodiesel ya contiene agua, así como tampoco sería necesaria su separación, esto implicaría un ahorro energético-económico. Además, es ecológicamente neutra en la producción de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>. La principal desventaja de esta glicerina cruda es que las impurezas que contiene podrían ser una causa de desactivación del catalizador por ensuciamiento, así como lo podría ser la deposición de material carbonoso o "coque" en el catalizador. El ensuciamiento provoca una pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada acabando con la vida útil del mismo.

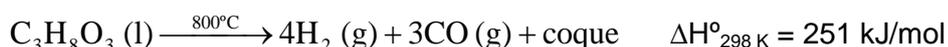
### **1.3. GLICERINA A SYNGAS (VÍAS PARA LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE GLICERINA)**

Las vías más importantes para la producción de gas de síntesis son [30, 31]:

- Pirólisis
- Gasificación
- Reformado con vapor
- Reformado con vapor acoplado con adsorción de CO<sub>2</sub>
- Oxidación parcial
- Reformado autotérmico con vapor
- Reformado en fase acuosa
- Reformado seco

### 1.3.1. Pirolisis

El proceso de pirolisis en hidrocarburos o biomasa es la descomposición química causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno y agua (500 - 1500 °C). Este proceso tiene la ventaja de que se trabaja en ausencia de catalizador, únicamente mediante la acción de la temperatura.



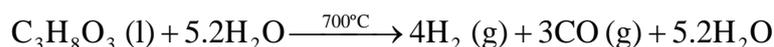
Este proceso es altamente endotérmico, por lo que requiere un considerable aporte calorífico. Además, tiene como principal inconveniente su baja selectividad y la formación de grandes cantidades de depósitos carbonosos, como el coque, y normalmente es utilizado en craqueo térmico para separar una corriente inicial en diferentes fracciones tanto gaseosas (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e HC) líquidas (hidrocarbonados e hidrocarburos oxigenados) e incluso sólidas (coque).

La pirolisis convencional de hidrocarburos es la denominada pirolisis lenta, mientras que los procesos pirolíticos practicados en biomasa se denominan pirolisis rápida, debido a una mayor velocidad de calentamiento de la corriente donde se maximiza la fracción líquida obtenida (bio-oil).

### 1.3.2. Gasificación

Este proceso se basa, al igual que en el caso de la pirolisis, en una descomposición térmica de la glicerina, en este caso, en presencia de oxígeno o vapor de agua a altas temperaturas (700 – 1500 °C). Los productos que se obtienen en la gasificación son los mismos que en la pirolisis pero los líquidos, ligeros y pesados [32], son más bajos que en el caso anterior, maximizándose la cantidad de gases obtenida.

La reacción de gasificación es:



### 1.3.3. Reformado de Glicerina con Vapor

El reformado de glicerina con vapor, es el proceso más común para la conversión de glicerina en gas de síntesis, se trata de un proceso endotérmico resultado de la siguiente reacción:

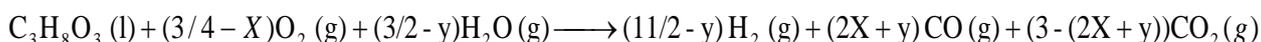


Para valores de  $x$  entre 0 y 3 se favorece la formación de mezclas de CO e  $\text{H}_2$ , es decir, gas de síntesis [25, 33].

El agua en esta reacción actúa principalmente como diluyente en la producción de syngas, conduciendo a altas conversiones de glicerina. La temperatura es otro parámetro a tener en cuenta, elevar la temperatura acelera el reformado de la glicerina, pero también, mejora las condiciones para que se den otras reacciones secundarias (favorece la formación de coque).

#### 1.3.4. Reformado Autotérmico con Vapor

Se trata de un proceso que combina el reformado con vapor y la oxidación parcial simultáneamente. Presenta la ventaja de que el calor que demanda la reacción de reformado se ve compensada en parte por el calor desprendido en la reacción de oxidación. Este proceso permite favorecer la selectividad del syngas variando la alimentación de oxígeno y vapor como muestra la siguiente reacción:



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} = -532 + 566 \cdot x + 261 \cdot y \text{ kJ/mol}$$

donde el máximo rendimiento de syngas se obtiene a unos valores de  $x$  e  $y$  de 3/5 y 5/7 respectivamente [25].

#### 1.3.5. Reformado con Vapor Acoplado con Adsorción de $\text{CO}_2$

Este proceso es una modificación/mejora del reformado de glicerina con vapor, por lo que se coloca un adsorbente de  $\text{CO}_2$  junto al catalizador, el  $\text{CO}_2$  queda retenido en el mismo y la corriente gaseosa a la salida del reactor es muy pura, en este caso, en CO e  $\text{H}_2$ , teniendo, prácticamente gas de síntesis listo para usar en aplicaciones muy variadas, como la reacción de Fischer-Tropsch.

El catalizador, puede ser cualquiera de los empleados en SR, y el adsorbente, suele ser normalmente CaO, que en este caso, la reacción de glicerina toma la forma [34]:



$$\Delta H_{298\text{ K}}^0 = - 591 \text{ kJ/kg}$$

Siendo ésta, la reacción global del proceso. También existirán reacciones secundarias, en las que se forme CO en lugar del CO<sub>2</sub> que será posteriormente adsorbido. El CO y el H<sub>2</sub> constituirán el gas de síntesis buscado.

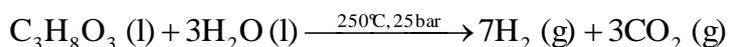
### 1.3.6. Reformado Seco de Glicerina

Se trata de un proceso muy novedoso, en lo que a glicerina se refiere, aunque se ha estudiado ampliamente en otros compuestos como metanol, etanol, etc. Es un proceso muy interesante, debido a que emplea CO<sub>2</sub>, el principal responsable del efecto invernadero, como fuente de oxígeno, para romper la molécula de glicerina en CO e H<sub>2</sub>. De este modo, la reacción principal obtiene como principales productos, los componentes del gas de síntesis y en unas proporciones adecuadas aptas para el proceso de Fischer – Tropsch. La reacción producida en este proceso [35]:



### 1.3.7. Reformado en Fase Acuosa

Este proceso presenta la novedad de que se lleva a cabo en fase líquida. Tiene importantes ventajas respecto a los anteriores ya que se trabaja a temperaturas relativamente bajas (200 – 250 °C). La reacción que tiene lugar es similar a la del reformado con vapor, aunque en este caso ni la glicerina ni el agua necesitan ser vaporizados. El reformado en fase acuosa sigue la reacción que se muestra en la ecuación:



Presenta importantes ventajas puesto que el aporte energético necesario para llevar a cabo la reacción es significativamente inferior a la de los demás procesos ya que la reacción se lleva a cabo en fase líquida, no siendo necesario vaporizar el agua y la glicerina. Sin embargo, al trabajar a bajas temperaturas, las cantidades que se producen de CO son muy bajas o nulas, ya que su formación está termodinámicamente muy desfavorecida [36]. Por lo que este método no favorecería la formación de gas de síntesis.

## 1.4. REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR. ESTADO DEL ARTE

De acuerdo con el estado del arte respecto a la producción de gas de síntesis mediante el proceso de reformado de glicerina con vapor se puede observar que los resultados más representativos son los presentados en la **Tabla 4**:

Tabla 4: Resultados más representativos del SR glicerina

REFORMADO CON VAPOR DE AGUA									
Fase activa	Soporte	T °C	S/C	Vel. Espacial h <sup>-1</sup> mL/(gr.cat h <sup>-1</sup> )	X <sub>GLY</sub> %	S <sub>H<sub>2</sub></sub> (%) %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> (%) %	S <sub>CO</sub> (%) %	Ref
Ni (C11-NK)	N.C	850	2,1-2,6	1400	90		74-72		[37]
Ru, Ni, Ir, Co, Pt, Pd, Fe	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-600	3,3		5,4	29,2-93,4	23-72	21-29	[38]
Ru	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					28,5-100	6-83	20-73	[39]
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> MgO/ZrO <sub>2</sub>	225-311	5,1-20,4		9,6-19,2	3-100			[40]
Pt, Re y Pt-Re	C	203-275	12	70.000-150.000		4,9-24			[41]
Ir, Ni y Co	CeO <sub>2</sub>	400-550	3		2.200	70-100	75-94	5-24	[42]
Ni	TiO <sub>2</sub> , MgO, CeO <sub>2</sub>	600	4			60-100	28-75	15-30	[43]
Cu, Ni, Pd y K	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800-900	3,0-6,0	6.000-9.000		100	10-40		[44]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	0-0,3	1,35-5,4		100	90	60	[45]
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700-800	2,6-66,4		0,75-13,9	99	52-90	0-11	[46]
Ni, Pt y Pt-Ni (aleación)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopada con La	500-600	15,3		6,1	100	90	10	[47]
Ni	CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> promovida por Cu, Pt, Pd, Mo y Co	700	2		16,7	65-99	90	10	[48]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-600	2			60-100	90-97	43-31	[49]
La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub>		500-700	8		2.200	20-100	10-80	30	[50]
Ni-Ce	C	250-400	1		0,35	3,0-39,0	40-72	30-67	[51]
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250-600	12		96	0-100	20-60	5-40	[52]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CeO <sub>2</sub>								[52]
Pt	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopada con Ce y Zr	250	46	10-300		20-100	60	0-25	[53]
Co-Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-550	1,1-4		50.000		65	5	[54]
Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-550	1,1-4		100.000-240.000	10,0-70,0	60-70	8-20	[55]
Pt, Ni y Pt-Ni	SiO <sub>2</sub>	350-450	46		21-79	38-100	55-70	3-43	[56]
Ni	CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> dopado con Zr	700	23-46		10	56-100	60-83	23-36	[57]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450-550	1,1-4		4.200-150.000	54-80	92-137	22-11	[58]
Ni	TiO <sub>2</sub> , SBA 15 y ZrO <sub>2</sub>	500-650	15,3		550	0-90	0-80	0-90	[59]

Los resultados más significativos del reformado de glicerina con vapor se han obtenido trabajando con catalizadores basados en Ni, Co y Pt mayoritariamente

soportados sobre materiales comerciales como Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u Óxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ ), entre otros.

Las condiciones de operación en los estudios ya realizados han sido:

- **Temperatura:** varía de 225 a 900 °C tomando intervalos variables dentro de ese rango de unos 100 o 200 °C para cada estudio.
- **Presión:** 1 bar (presión atmosférica).
- **Velocidad espacial:** varía entre  $1.35 - 150000 \text{ h}^{-1}$  o  $0.35 - 150000 \text{ ml/gr.cat}\cdot\text{h}^{-1}$ , según las unidades en las que se presente.
- **La relación agua-carbono (S/C):** se encuentra en un rango de 0 a 66.4, presentándose los valores más elevados para catalizadores basados en rutenio, platino y níquel.

En el estudio llevado a cabo en este trabajo, el centro activo escogido será el Ni, por su bajo coste y excelente actividad en procesos de reformado [25, 60]. El soporte usado ha sido la Sepiolita Natural por ser un material de interés tanto por sus propiedades químicas (basicidad) para reacciones de reformado como por su abundancia en España y bajo coste. España es el principal productor mundial de sepiolita para diferentes usos. La basicidad del soporte es fundamental en procesos de reformado ya que permite disminuirla formación de etileno, principal desencadenante de la formación de depósitos carbonosos (coque).

Tomando como base estos estudios ya realizados, las condiciones de operación en las que se ha trabajado han sido:

- **Temperatura:** 500 – 700 °C
- **Presión:** 1 bar
- **Velocidad espacial (GHSV):**  $6500 \text{ h}^{-1}$ .
- **Relación agua – glicerina (molar):** 3; equivalente a relación agua-carbono de 1.

## 1.5. PRODUCTO FINAL. GAS DE SÍNTESIS A GASOLINA Y DIESEL. PROCESO DE FISCHER-TROPSCH

Tras la obtención de gas de síntesis, se necesita de un proceso posterior para convertirlo en combustible (Gasolina y Diesel). La síntesis de Fischer-Tropsch es el

proceso industrial que actualmente se utiliza para producir hidrocarburos a partir de syngas.

Las reacciones más importantes que participan en la síntesis de FT se resumen en la **Tabla 5**:

Tabla 5: Reacciones en el proceso de Fischer—Tropsch [61]

<p><b><u>Reacciones principales</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Parafinas</b></li> <li>- <b>Olefinas</b></li> <li>- <b>WGS</b></li> </ul>	$n \text{ CO} + (2n + 1) \text{ H}_2 \longrightarrow \text{C}_n \text{H}_{2n+2} + n \text{ H}_2\text{O}$ $n \text{ CO} + (2n) \text{ H}_2 \longrightarrow \text{C}_n \text{H}_{2n} + n \text{ H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<p><b><u>Reacciones laterales / indeseadas</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Alcoholes</b></li> <li>- <b>Reducción del catalizador</b></li> <li>- <b>Formación de carburos</b></li> <li>- <b>Reacción de Boudouard (deposición de coque)</b></li> </ul>	$n \text{ CO} + (2n) \text{ H}_2 \longrightarrow \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{OH} + (n - 1) \text{ H}_2\text{O}$ $\text{MO}_x + x \text{ H}_2 \longrightarrow \text{M}^0 + x \text{ H}_2\text{O}$ $x \text{ M} + y \text{ C} \longrightarrow \text{M}_x \text{C}_y$ $2 \text{ CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

Los productos obtenidos en el proceso de Fischer Tropsch son:

### 1.5.1 Gasolina

Las condiciones típicas en las que trabaja el proceso de Fischer - Tropsch son: **250°C, 2MPa, H<sub>2</sub>/CO = 2**, de forma que se maximiza la formación de cadenas largas de n-parafinas (ceras) en presencia de catalizadores basados en cobalto, luego, estas ceras, se someten a etapas de craqueo e isomerización para producir una gasolina

rica en iso-parafinas con un alto índice de octano y olefinas ligeras para otras aplicaciones de petroquímica [62, 63].

### **1.5.2 Diesel**

La relación  $H_2/CO$  juega un papel fundamental en la reacción de FT e influye directamente en la selectividad a los productos de síntesis del proceso.

Para la obtención de un Diesel considerado aceptable, interesa obtener una distribución de cadenas de hidrocarburos entre  $C_{15}$  y  $C_{18}$ . Estos valores se consiguen usando catalizadores basados en hierro, rutenio, cobalto y níquel, siendo los de cobalto los más usados industrialmente, ya que son los más viables económicamente. La relación de gas de síntesis más apropiada para aumentar la selectividad a estas cadenas de hidrocarburos es 2 a temperaturas de 240 °C [64, 65].

## 2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Final de Máster tiene como objetivo principal el diseño, preparación y optimización de catalizadores de reformado con vapor de agua de glicerina para la producción de gas de síntesis con una relación  $H_2/CO$  adecuada para su transformación posterior en combustibles líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch.

Adicionalmente se buscarán otros objetivos específicos como pueden ser:

- 1) Desarrollar formulaciones catalíticas capaces de llevar a cabo, en una sola etapa, la eliminación/inhibición de  $CH_4$  y coque.
- 2) Identificar la ventana óptima de condiciones de trabajo que permita optimizar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, así como la relación  $H_2/CO$  del syngas producido.

## 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1. DESCRIPCIÓN Y SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Se han estudiado varios materiales basados en Sepiolita Natural como soporte y Ni como centro activo.

Uno de los factores que más afectan a la actividad de un catalizador de reformado es la forma en la que los centros activos son incorporados al soporte. En este caso se han estudiado dos formas de incorporación:

- Impregnación húmeda a volumen de poro sobre la sepiolita natural.
- Incorporación del centro activo por precipitación en una disolución que contiene la sepiolita natural dispersa.

Se han sintetizado catalizadores con distinta cantidad de Níquel, el procedimiento se explica para un 20% Ni (p/p), el resto de catalizadores se han llevado a cabo siguiendo el mismo proceso pero variando la cantidad de Ni.

#### 3.1.1. Soporte: Sepiolita natural

La sepiolita es una arcilla natural e inerte, cuya composición química corresponde a un silicato magnésico hidratado de fórmula química  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ , es de carácter básico debido a la presencia de Mg en su estructura. Cristaliza en sistema ortorrómbico. Presenta fractura concoidea, exfoliación ausente, brillo opaco y raya blanca.

La disposición de los elementos que forman parte de su composición química en la red cristalina es la responsable de la enorme porosidad de la sepiolita. En realidad, es como una esponja rígida cuyo interior está atravesado por una enorme cantidad de tubos y galerías huecos [66] tal y como se muestra en la **Fig. 12**:

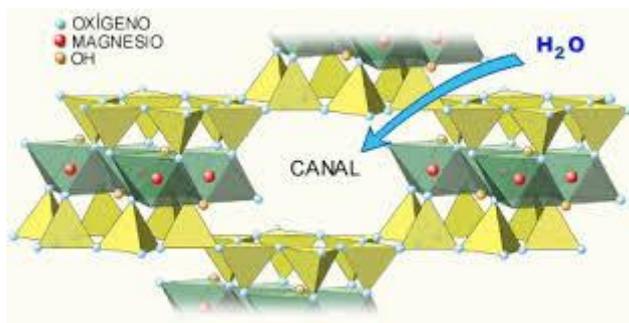


Fig. 12: Estructura de sepiolita [66]

La particular estructura de la sepiolita es la responsable de sus propiedades absorbentes y ecológicas. Las propiedades absorbentes se deben a su estructura porosa que dan lugar a una elevada superficie específica. Esto se traduce en una gran capacidad de absorción de líquidos, hasta un 250 % en agua, con la ventaja añadida de retener olores. Las propiedades ecológicas, debidas a sus partículas aciculares, permiten obtener suspensiones de media-alta viscosidad. El mineral extraído de forma selectiva, es sometido a un proceso de trituración, secado y envasado [67].

Los yacimientos de sepiolita son bastante escasos en el mundo, siendo España el principal productor ya que se cuenta con excepcionales yacimientos de sepiolita en la zona de Madrid-Toledo. La gran acumulación de sepiolita en esta región se debe directamente a los procesos de erosión sufridos por la gran cordillera desde su formación. Los materiales erosionados y transportados por el agua se fueron acumulando en una porción de la cuenca del río Tajo, donde quedaron sometidos a los procesos de compactación. Posteriormente, procesos de percolación e infiltración de aguas carbonatadas dieron origen a la precipitación de grandes cantidades de sepiolita en los estratos formados por arcillas ricas en magnesio [66].

### 3.1.2. Métodos de incorporación del Ni

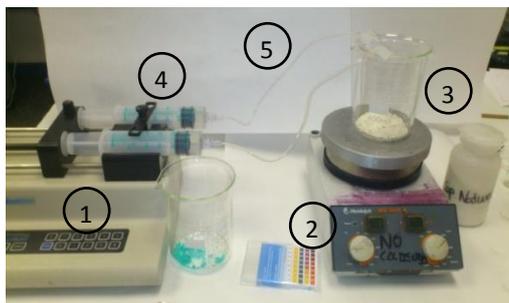
✓ Precipitación del Ni en una disolución de Sepiolitas (Sepiolita Natural)

Ejemplo de cálculo para preparar 5 gramos de Sepiolita al 20%Ni:

$$5g \text{ Sep} \cdot \frac{20 g \text{ Ni}}{100 g \text{ Sep}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{58.71 g \text{ Ni}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}} \cdot \frac{290.79 g \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 4.95 g \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

El montaje experimental usado para la preparación de Ni-Sepiolitas se muestra en la **Fig. 13**:



- 1) Bomba perfusora
- 2) Agitador
- 3) Vaso de precipitados
- 4) Jeringa de 50 mL
- 5) Tubo

**Fig. 13:** Equipo de preparación de Ni-Sepiolitas

En primer lugar, se deben preparar dos disoluciones, una donde se encontrará la sepiolita y otra que contiene el Ni a incorporar. En la **Tabla 6** se muestran las cantidades utilizadas para obtener 20 g de Níquel Sepiolita usando nitrato como precursor.

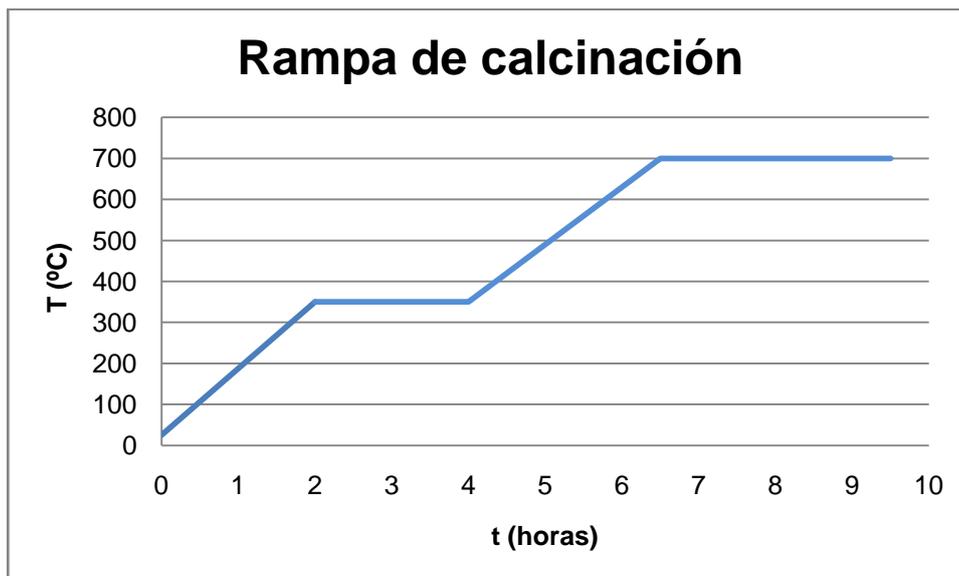
**Tabla 6:** Peso de cada reactivo empleado para la preparación de Ni-Sepiolita

<b>Síntesis Ni-Sepiolita</b>			
<b>Disolución 1</b>		<b>Disolución 2</b>	
Sepiolita Natural	5 g	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.95 g
H <sub>2</sub> O mQ	50 g	H <sub>2</sub> O mQ	33.33 g

Se añade a cada disolución ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) gota a gota hasta conseguir pH = 2 en cada una de ellas.

Cuando ambas disoluciones están preparadas, la disolución 2, es decir la que contiene el Ni, se introduce en una jeringa, mientras que la disolución 1 se vierte en un vaso de precipitados. La adición de la disolución 2 sobre la 1 se realizará por precipitación con ayuda de una bomba perfusora a una velocidad de 1mL/min. Ambas disoluciones se van mezclando, mediante precipitación, en un vaso de precipitados de plástico siendo la agitación totalmente homogénea desde el principio hasta el final.

Finalizada la adición, se añade hidróxido sódico (NaOH) hasta pH = 11 y se procede al proceso de filtrado y lavado de la muestra. La filtración se realiza a vacío adicionando agua mQ hasta conseguir pH neutro en la Sepiolita. Tras ello, se introduce la torta filtrada en una estufa a 100°C durante una noche y, una vez seca, se moltura hasta obtener la Sepiolita en polvo. Finalmente, se calcina a 700°C en mufla siguiendo la rampa de temperaturas que se presenta en la **Gráfica 1**:



Gráfica 1: Rampa de calcinación

De esta manera se consigue el catalizador basado en Ni soportado sobre Sepiolita Natural (20NiSN).

✓ Impregnación húmeda a volumen de poro

El Ni se incorpora en la Sepiolita utilizando como precursor el nitrato correspondiente ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Para conseguir una cierta cantidad de Ni en el soporte, se realiza el cálculo de la cantidad de sal que se ha de añadir a la sepiolita para obtener esta cantidad de Ni:

Ejemplo de cálculo para impregnar 5 gramos de Sepiolita al 20% Ni:

$$5g \text{ Sep} \cdot \frac{20g \text{ Ni}}{100g \text{ Sep}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{58.71g \text{ Ni}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}} \cdot \frac{290.79g \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 4.95g \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se diluye la cantidad de sal en el volumen de  $\text{H}_2\text{O}$  mQ necesario para que no quede un exceso de disolución en la muestra. Para la sepiolita este volumen llamado volumen de poro es de:

$$V_{\text{poro}} = 1.2 \text{ ml/g}_{\text{soporte}}$$

Para los 5 gramos de soporte:

$$V_{\text{disolución}} = 1.2 \cdot 5 = 6 \text{ ml}$$

Para realizar la impregnación se necesitará el material mostrado en la **Fig. 14**:



Fig. 14: Material para impregnación

- 1) Espátula
- 2) Jeringa o pipeta Pasteur
- 3) Crisol con el soporte
- 4) Vial con la dilución  
( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  mQ )

Se añade gota a gota la disolución sobre el soporte y se reparte por toda la sepiolita contenida en el crisol hasta que la disolución llene completamente los poros del catalizador y así quede una muestra homogénea de Sepiolita con la sal añadida.

Después de la impregnación, el catalizador se seca en estufa durante una noche a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  y se moltura para obtener la muestra en forma de polvo.

Finalmente, se calcina a  $700^\circ\text{C}$  en mufla siguiendo la rampa de temperatura que se ha mostrado para el caso anterior.

De esta manera se consigue el catalizador basado en Ni soportado sobre Sepiolita Natural (20Ni/SN).

Este proceso se repite para obtener catalizadores al 15%, 10%, 5% y 2% Ni.

## 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A lo largo de este proyecto se ha llevado a cabo la caracterización físico-química de los catalizadores estudiados utilizando las técnicas de caracterización que se describen a continuación.

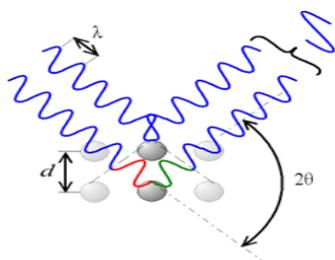
### 3.2.1. DRX

El método de difracción de rayos X es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones

sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente mediante el método de difracción de rayos X [68].

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra sujeta a estudio. La interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una excitación de los mismos, el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del monocristal incide sobre un detector, generalmente un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos. El resultado da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

La misma postula que midiendo el valor del ángulo  $\theta$  al que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro emitido por la muestra, puesto que el espaciado  $d$  del cristal analizado es conocido, se puede calcular la longitud de onda  $\lambda$  de cada una de acuerdo con la ecuación 1 (Fig. 15) [69].



$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Fig. 15: Ley de Bragg. Rayos X  
incidiendo sobre un plano

Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de su intensidad proporciona la composición cuantitativa [69].

En algunos casos, es interesante realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodifractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica, los cambios de fase que tienen lugar, etc. [68].

En este caso, para el análisis mediante difracción de rayos X de la estructura de los productos se ha utilizado el equipo CUBIX.

### 3.2.2. Área BET

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos.

El cálculo del área superficial se lleva a cabo mediante el método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller [70]. Este modelo supone que:

- 1) Todos los centros son energéticamente equivalentes.
- 2) La superficie de adsorción es plana.
- 3) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- 4) Las moléculas adsorbidas están localizadas (inmóviles).

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación 2:

$$\frac{p}{\eta \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_n \cdot c} + \frac{(c - 1)}{\eta_n \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

Donde:

- H** → Número total de moles adsorbidos a la presión  $p$ ; o volumen de gas adsorbido a la presión por gramo de muestra (adsorbente)
- $\eta_n$**  → Número de moles para formar monocapa de moléculas de adsorbato; o volumen de gas adsorbido para ello por gramo de muestra (adsorbente)
- P** → Presión de condensación
- P<sub>0</sub>** → Presión de saturación
- C** → Constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y condensación del adsorbato

A partir de datos de adsorción se pueden determinar los parámetros  $c$  y  $\eta_n$ , y a partir de éstos se calcula el área superficial con la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \eta_n \cdot N_A \cdot a_m \quad (3)$$

Donde:

- $N_A$  → Número de Avogadro ( $6.02 \cdot 10^{23}$  moléculas/ mol)
- $a_m$  → Área ocupada por una molécula ( $N_2$ :  $16.2 \text{ \AA}^2$ , Ar:  $13.8 \text{ \AA}^2$  a 77 K)
- $\eta_n \cdot N_A$  → Número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente

En la **Fig. 16** se muestran los diferentes tipos de isotermas según la clasificación de Brunauer. Estas isotermas, informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión. Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que se corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo. La ecuación BET es válida para materiales no porosos, macroporosos y mesoporosos, representados por las isotermas de tipo II y IV, y para materiales zeolíticos según la isoterma I.

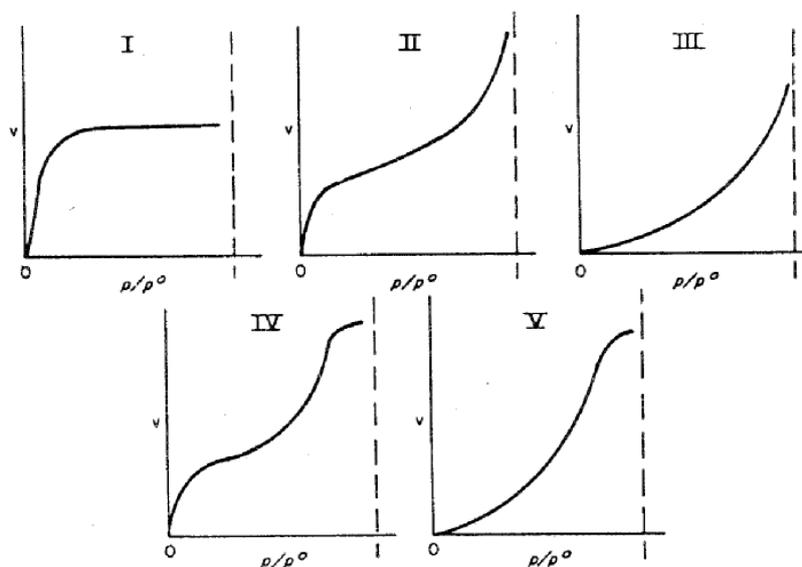


Fig. 16: Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Brunauer

La distribución del volumen y tamaño de poro se calculan a partir de las presiones relativas a las cuales los poros están llenos o vacíos. Para el caso de poros rellenos

con nitrógeno líquido, la relación entre el radio de poro “r”, y la presión relativa a la cual comienza el llenado  $p/p_0$  se obtiene por la ecuación de Kelvin (Thompson 1871), que para los poros con sección transversal circular adquiere la forma:

$$r (\text{Å}) = \frac{4.14}{\log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (4)$$

El radio de poro  $r(\text{Å})$  se puede determinar hallando el volumen de gas adsorbido a las dos presiones dadas por la ecuación anterior y transformándolo en volumen de líquido equivalente mediante la ecuación:

$$V = \frac{V_a \cdot 0.001547}{m} \quad (5)$$

Donde:

- V** → Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), (equivalente al volumen de nitrógeno líquido)
- V<sub>a</sub>** → Volumen de gas adsorbido ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
- M** → Cantidad de muestra (g)

El área y el volumen de microporo fueron determinados empleando el “método de la curva t” desarrollado por Boer (Boer 1964). En este método se representa el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida “t”, cuyo valor se obtiene a partir de la expresión:

$$t(\text{Å}) = \frac{13.99}{-\log\left(\frac{p}{p_0}\right) + 0.034} \quad (6)$$

Combinando la representación gráfica de r frente a la presión relativa y del volumen adsorbido  $V_a$  frente a  $p/p_0$ , es posible obtener las curvas de distribución de volumen de poro.

Si se representan gráficamente los valores más altos de  $p/p_0$  frente a  $V_a$ , se obtiene una recta, donde:

- La ordenada en el origen i (positiva) son  $\text{cm}^3$  de gas adsorbido. Para convertirlo en volumen de líquido basta con aplicar la ecuación que relaciona V con  $V_a$ , obteniéndose así el volumen de microporo.

- La pendiente da el valor del área superficial externa (sin contar el microporo).

### 3.2.3. Análisis químico (ICP)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

Mediante ICP-OES se pueden detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico, pudiéndose analizar una amplia variedad de tipos de muestra.

### 3.2.4. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas.

El análisis elemental se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, etc).

Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

Los campos de aplicación del AE son diversos. Van desde el análisis de combustibles fósiles (carbón, coque, gasolina, aceite minerales, gasoil, etc.) hasta la

industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industria alimenticia, cerámicas, etc.

Es común utilizar el AE en la determinación del contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre, la medida del poder calorífico en sólidos y líquidos, la determinación de contenidos en azufre en estudios de polución, etc.

### 3.3. TESTS CATALÍTICOS

Para cada uno de los ensayos realizados en el laboratorio con diferentes catalizadores se ha seguido siempre la misma metodología, estos ensayos se llevan a cabo en un reactor continuo de lecho fijo manteniendo las mismas condiciones de reacción exceptuando la temperatura. Se han realizado diferentes ensayos variando este parámetro en un rango de 500 - 700°C.

Las condiciones de reacción se indican en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Condiciones de reacción

Condiciones de reacción	
P (bar)	Atmosférica
T (°C)	500 – 700
R <sub>H<sub>2</sub>O/Glicerina</sub> (molar)	3
GHSV (h <sup>-1</sup> )	6500

Se requiere de una etapa de reducción previa donde las condiciones son (**Tabla 8**):

Tabla 8. Etapa de reducción

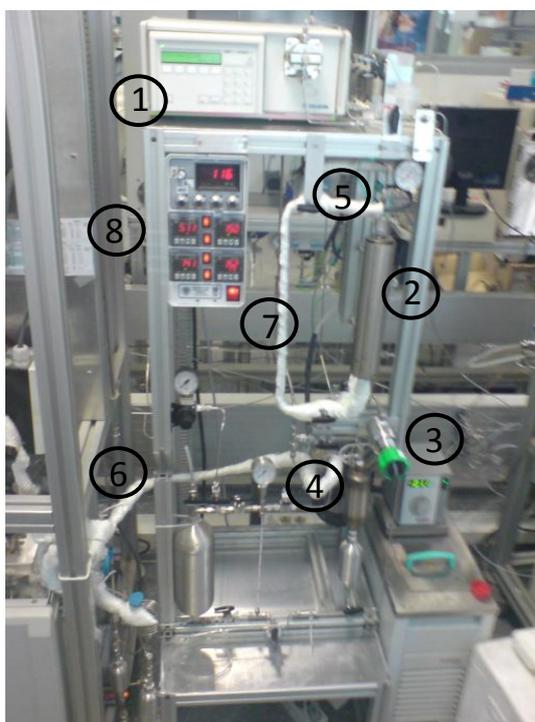
Etapa de reducción	
Flujo H <sub>2</sub> (ml/min)	100
T (°C)	700
Tiempo (horas)	2

#### 3.3.1. Montaje experimental

El montaje experimental, mostrado en la **Fig. 17** se compone de un sistema equipado con caudalímetros de gases (nitrógeno y hidrógeno) y una bomba perfusora (para alimentar la mezcla reaccionante). Todo el sistema se encuentra calefactado, el reactor en cuestión se encuentra dentro de un horno cerámico para soportar altas

temperaturas (hasta 700 °C) y mantener la temperatura de reacción de forma homogénea.

El análisis de los productos de reacción se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases colocado en línea con la salida de los reactores. Dicho cromatógrafo está equipado con dos columnas: una capilar y otra empaquetada y dos detectores: un FID y un TCD, lo que permite llevar a cabo el análisis completo de todos los productos generados durante la reacción de reformado con vapor de glicerina.



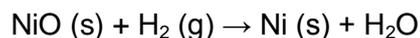
- 1) Bomba perfusora (alimentación)
- 2) Reactor
- 3) Control de presión
- 4) Condensador
- 5) Termopar
- 6) Gases de salida en línea con GC
- 7) Bypass
- 8) Controladores (Caudal y Temperatura)

Fig. 17: Equipo de reacción

### 3.3.2. Procedimiento

En primer lugar, se carga el reactor introduciendo lana de cuarzo como elemento sustentante del catalizador y posteriormente se incorpora el catalizador con un inerte para lograr un volumen de 5ml en el interior del reactor. Se opta por lana de cuarzo por trabajar a temperaturas elevadas ( $T > 400$  °C) y como inerte se usa CSi con un tamaño de partícula mayor que el del catalizador ( $d_p > 0.6$  nm) para facilitar su separación una vez terminada la reacción. Cuando el reactor está cargado, se introduce en el equipo y se comprueba que no hay fugas en el sistema. Finalmente se aísla con una manta.

Se realiza la etapa de reducción del catalizador para conseguir Ni metálico ( $\text{Ni}^0$ ), ya que esta es la fase activa en la reacción de reformado. La reducción se realiza “in-situ” para evitar que el catalizador entre en contacto con la atmósfera y se pueda reoxidar al entrar en contacto con el oxígeno presente en el aire. Para ello se hace pasar un flujo de  $\text{H}_2$ , a través del catalizador donde tiene lugar la siguiente reacción:



Tras la etapa de reacción, se lleva a cabo la puesta en marcha de la reacción, donde se alimenta el reactor con una mezcla de agua-glicerina en estado líquido que se vaporiza a la entrada, pasa a través del catalizador donde tiene lugar el reformado de la glicerina formándose los productos de reacción que son analizados en un cromatógrafo de gases. La reacción se realiza a distintas temperaturas (500, 600 y 700 °C).

#### ➤ **Análisis de los productos de reacción**

Para el análisis de los compuestos de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases (Varian 3800) equipado con dos columnas (TRB-5, L= 30m, DI=0.25 mm; carboSieve SII, L=3m, DI= 2,1 mm) y dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización por llama (FID).

Se obtiene el cromatograma con los diferentes picos que se integran para obtener el valor correspondiente a sus áreas, esto permite cuantificar la cantidad de  $\text{H}_2$ , CO y subproductos que contiene cada muestra.

#### ➤ **Caracterización de las muestras**

Antes de reacción se realizan los análisis de:

- **Area-BET:** se analiza la superficie externa. En general una mayor área externa suele estar relacionada con una mayor actividad.
- **DRX:** permite determinar la fase de las especies presentes en la muestra, así como el tamaño medio de las partículas que forman esas fases.
- **Análisis químico:** Determinación cuantitativa de la composición química de las muestras.

Y al finalizar la reacción:

- **Análisis elemental:** Proporciona el contenido de carbón en la muestra, principal causante de la desactivación de los catalizadores.
- **DRX:** Permite observar los cambios de las fases presentes en el catalizador después de la reacción.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. REACCIÓN

El objetivo de este TFM es sintetizar un catalizador capaz de maximizar la producción de gas de síntesis a partir del reformado de glicerina. Además este syngas deberá tener una relación  $H_2/CO$  adecuada para su uso posterior en la producción de combustibles mediante procesos de FT. El rango óptimo del ratio  $H_2/CO$  para la utilización del syngas en la obtención de combustible se encuentra entre 2 y 2.7. Con este ratio se obtienen fracciones de hidrocarburos en el rango de la gasolina y diesel. Relaciones superiores llevan a hidrocarburos más ligeros y relaciones menores a fracciones de hidrocarburos más pesados.

También se deberá minimizar la producción de aquellos subproductos causantes de la desactivación del catalizador como el coque y evitar la sinterización de las partículas metálicas de Ni responsables de la actividad catalítica.

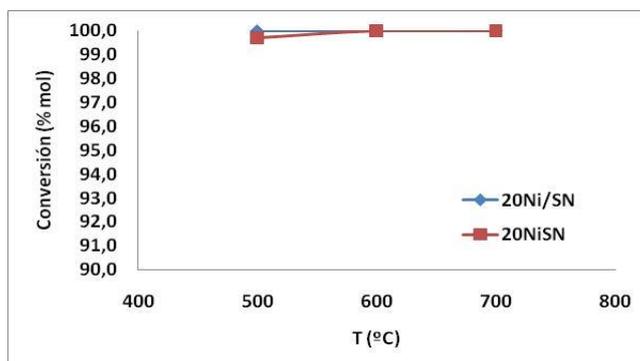
Para la elección de un buen catalizador se ha llevado a cabo un estudio catalítico donde los parámetros de diseño han sido el método de incorporación del Ni y la cantidad de Ni incorporado.

#### 4.1.1. Estudio de la influencia del método de incorporación del Ni

En este estudio se prepararon dos muestras con 20% en peso de Ni. Para la incorporación del Ni se utilizó los métodos que previamente se han descrito en la parte experimental de este proyecto (Impregnación húmeda a volumen de poro y precipitación). Tras la incorporación del Ni las muestras fueron calcinadas y reducidas “in situ” antes de reacción.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el reformado de glicerina:

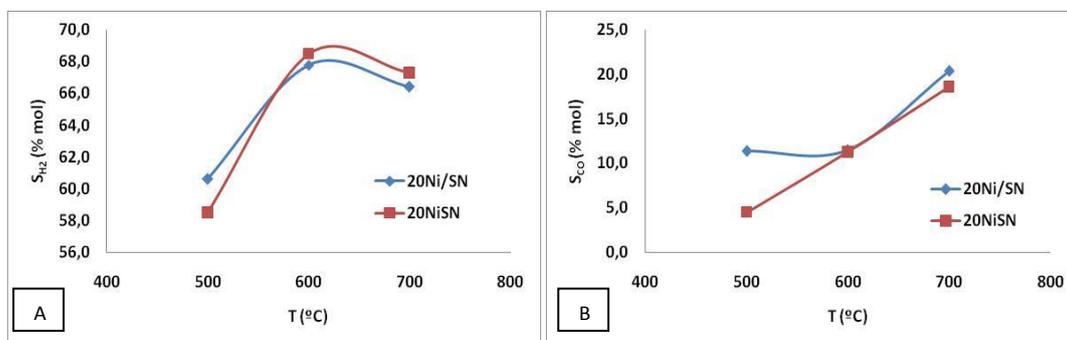
#### 4.1.1.1. Conversión



Gráfica 2: Conversión en función de la temperatura. Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

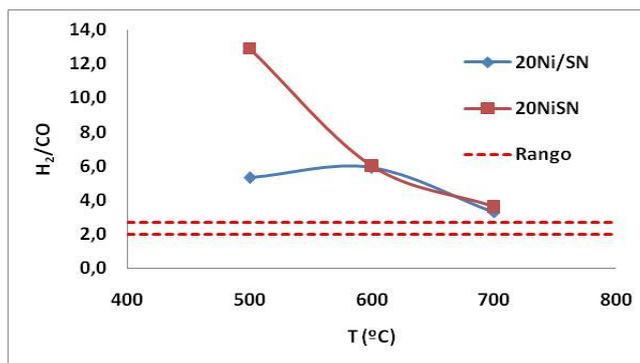
Como se puede ver en la **Gráfica 2** ambos catalizadores presentan una elevada actividad, obteniéndose conversiones prácticamente del 100%, incluso a 500°C. Viendo estos resultados se podría decir que el método de incorporación del Ni no parece tener una clara influencia sobre la actividad catalítica. Es posible que la elevada carga de Ni (20% en peso) no permita ver las diferencias en actividad en el caso de que estas existieran.

#### 4.1.1.2. Selectividad a syngas



Gráfica 3: Selectividad a productos de reacción en función de la temperatura: A) H<sub>2</sub>, B) CO. Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

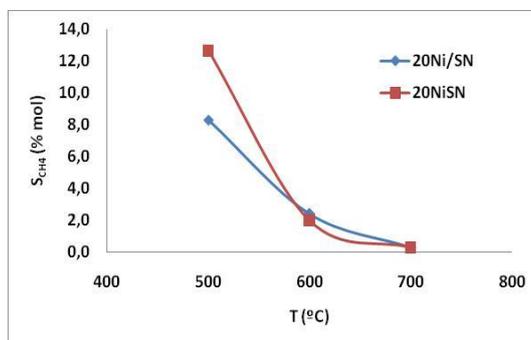
En cuanto a la selectividad a H<sub>2</sub> en la **Gráfica 3 A** se puede ver que tampoco existe una clara diferencia entre ambos catalizadores. Sin embargo, la producción de CO a 500°C es claramente mayor para el catalizador preparado por impregnación (20Ni/SN), lo que lleva a relaciones H<sub>2</sub>/CO significativamente menores para este catalizador, Gráfica 4.



Gráfica 4: Relación H<sub>2</sub>/CO en función de la temperatura. Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

Como se ha explicado anteriormente, el rango óptimo del ratio H<sub>2</sub>/CO para la utilización del syngas en la obtención de combustible mediante el proceso de Fischer-Tropsch se encuentra entre 2 y 2.7. La relación H<sub>2</sub>/CO observada en el syngas para ambos catalizadores (**Gráfica 4**) indica que a bajas temperaturas, 500°C, la muestra 20Ni/SN proporciona un valor más cercano al rango adecuado.

#### 4.1.1.3. Selectividad a otros productos



Gráfica 5: Selectividad a otros productos de reacción en función de la temperatura (Metano). Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

La selectividad a subproductos no deseados como el metano (**Gráfica 5**) presenta la misma tendencia en ambos catalizadores, decreciente con la temperatura, aunque con selectividades inferiores en el catalizador preparado por impregnación. Otros productos que también se han detectado en ambos catalizadores son acetona y etileno, aunque solo a nivel de trazas.

Por lo tanto, tras el estudio realizado y analizando los resultados de conversión y selectividad a syngas, se puede concluir que el mejor método para preparar un buen

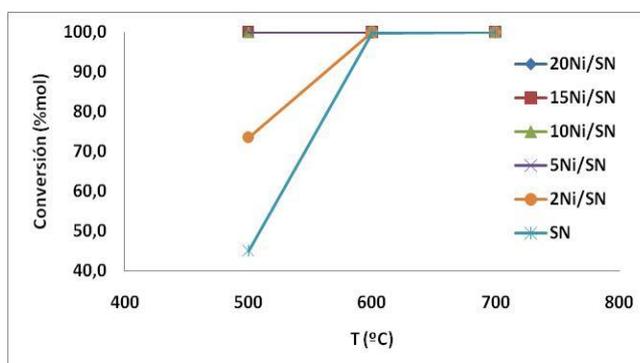
catalizador de reformado de glicerina a syngas sería el método de impregnación húmeda a volumen de poro.

#### 4.1.2. Estudio de la cantidad óptima de metal

Como se ha explicado, se busca un catalizador con el que se obtenga un gas de síntesis apto ( $H_2/CO = 2 - 2.7$ ) para la producción de gasolina o diésel por Fischer-Tropsch. Desde el punto de vista de la aplicación comercial del catalizador conviene que la cantidad de Ni utilizado sea la menor posible con el fin de que el precio final del catalizador resulte competitivo. Por lo tanto, además de mejorar la relación  $H_2/CO$ , lo cual es necesario puesto que todavía se está lejos del rango admisible, se debe buscar optimizar la cantidad de metal a incorporar.

Para realizar el estudio de la cantidad de Ni óptima se llevó a cabo un estudio catalítico utilizando sepiolita natural con diferentes concentraciones de Ni (2, 5, 10, 15 y 20% p/p Ni) incorporadas por el método de impregnación húmeda a volumen de poro. Los resultados obtenidos para cada uno de estos porcentajes de Ni se muestran a continuación.

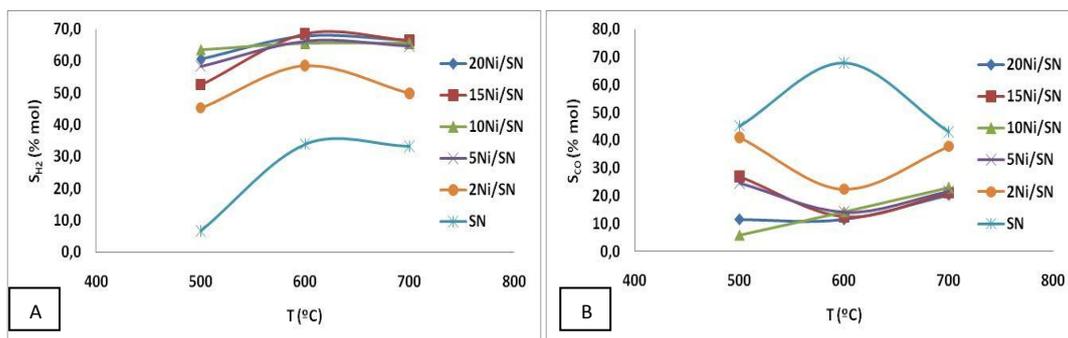
##### 4.1.2.1. Conversión



Gráfica 6: Conversión en función de la temperatura. Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

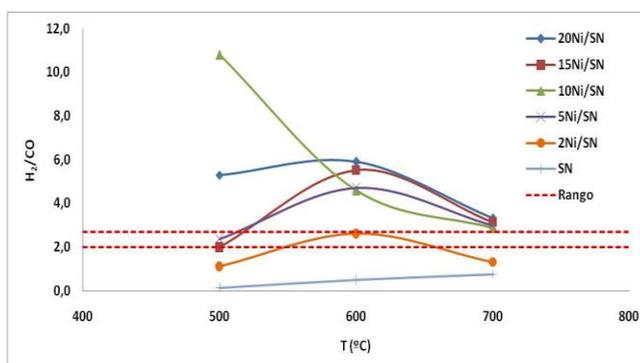
En la **Gráfica 6** se observa que a partir de la incorporación de un 5% de Ni la conversión de glicerina es completa a 500°C. Por lo tanto, desde el punto de vista de la conversión de glicerina, un 5% en Ni sería suficiente para lograr catalizadores con alta actividad.

#### 4.1.2.2. Selectividad a syngas



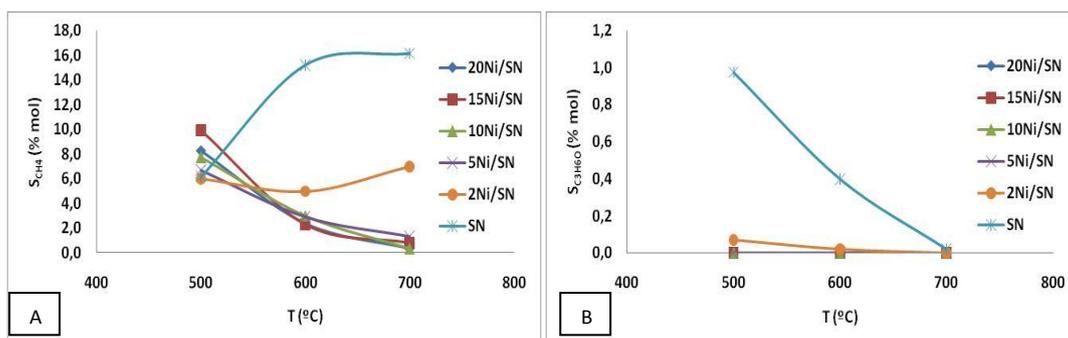
Gráfica 7: Selectividad a productos de reacción en función de la temperatura: A) H<sub>2</sub>, B) CO. Condiciones reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

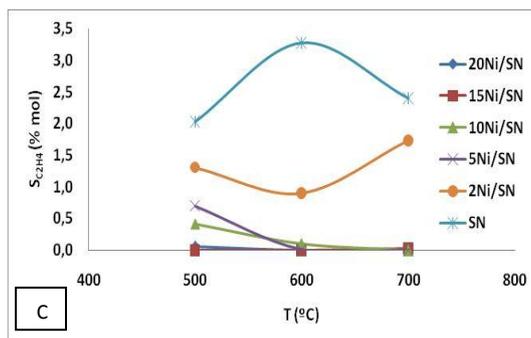
Las **Gráficas 7A y 7B** muestran que la selectividad tanto al H<sub>2</sub> como al CO es similar para los catalizadores que contienen cantidades de níquel mayores o iguales a 5% a temperaturas de reacción de 600°C y 700°C. Sin embargo, a 500°C se pueden encontrar algunas diferencias. Concretamente, las muestras que contienen un 5 y 15 % de Ni producen una mayor cantidad de CO. Estos resultados se traducen en una relación H<sub>2</sub>/CO dentro del intervalo óptimo (2 - 2.7) para las muestras con estos porcentajes de Ni, Gráfica 8.



Gráfica 8: Relación H<sub>2</sub>/CO en función de la temperatura. Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

#### 4.1.2.3. Selectividad a otros productos





Gráfica 9: Selectividad a otros productos en función de la temperatura: A) Metano, B) Acetona, C) Etileno. Condiciones de reacción: P = atm; GHSV = 6500 h<sup>-1</sup>; R3

Los resultados que se presentan en las **Gráficas 9A, 9B y 9C** muestran bajos porcentajes de productos no deseados (metano, acetona y etileno) a altas temperaturas (600°C - 700°C) para los catalizadores con porcentajes de Ni por encima del 5%. A bajas temperaturas, 500°C, es interesante destacar los bajos porcentajes de metano y acetona que produce la muestra que contiene un 5% en Ni.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio se considera que el catalizador 5NiSN sería un buen candidato para la producción de syngas a partir del reformado con vapor de glicerina. Trabajando a 500°C con este catalizador se convertiría por completo la glicerina obteniendo un gas de síntesis con una relación 2.4 y una muy baja producción de productos no deseados (metano, acetona y etileno).

Para tratar de entender los buenos resultados que se han obtenido con el catalizador 5NiSN, se ha llevado cabo una caracterización de los catalizadores estudiados en este apartado. A continuación se muestran los resultados más relevantes obtenidos en esta caracterización.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Una vez estudiados los catalizadores en el reformado de glicerina, se llevó a cabo su caracterización con el fin de conocer sus propiedades físico-químicas más relevantes responsables de las propiedades catalíticas observadas.

### 4.2.1. Análisis Químico (ICP)

Se ha realizado un análisis químico con el fin de confirmar que los catalizadores preparados por los diferentes métodos contienen la cantidad de Ni que teóricamente fueron incorporados.

**Tabla 9: Análisis químico. Catalizadores preparados por impregnación**

Catalizador	Concentración (% peso)	
	%Ni Teórico	%Ni Experimental
20Ni/SN	20	20.9
15Ni/SN	15	15.5
10Ni/SN	10	11.0
5Ni/SN	5	6.3
2Ni/SN	2	2.4

El análisis químico muestra que se ha logrado incorporar la cantidad requerida de Níquel ya que, como se puede observar en las **Tabla 9** las cantidades determinadas experimentalmente se ajustan bastante bien con la cantidad que teóricamente se había incorporado.

#### 4.2.2. Área BET

Los valores de superficie específica para cada uno de los catalizadores, expresada en  $m^2/g$ , se determinó mediante las correspondientes isothermas de adsorción de  $N_2$ .

**Tabla 10: Área BET. Catalizadores preparados por impregnación**

Catalizador	Área (BET) ( $m^2/g$ )
20Ni/SN	102
15Ni/SN	104
10Ni/SN	105
5Ni/SN	127
2Ni/SN	118
SN	157

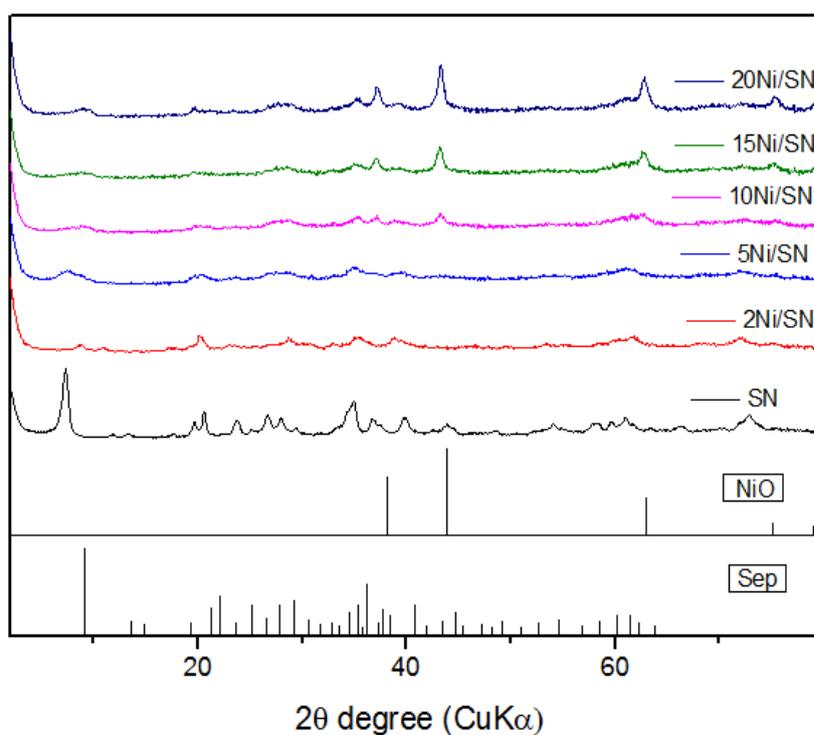
Como se puede ver en la **Tabla 12** al aumentar la cantidad de níquel el área de las muestras disminuye. Esto podría ser debido a un efecto de dilución, es decir, al aumentar la cantidad de Ni, se está aumentando la cantidad de NiO tras la calcinación, el cual se considera que no presenta área, por tanto, el área BET tiende a disminuir.

Además, las partículas de NiO pueden estar bloqueando parte de los poros presentes en el soporte contribuyendo a la disminución del área observada.

### 4.2.3. DRX

Los catalizadores han sido analizados también por difracción de Rayos X para comprobar qué especies se encuentran presentes encada uno de ellos.

En primer lugar, se muestra el análisis realizado a las muestras calcinadas. En la **Gráfica 10** se presentan los DRX de las diferentes muestras estudiadas junto con los patrones de los compuestos correspondientes (NiO y Sepiolita).

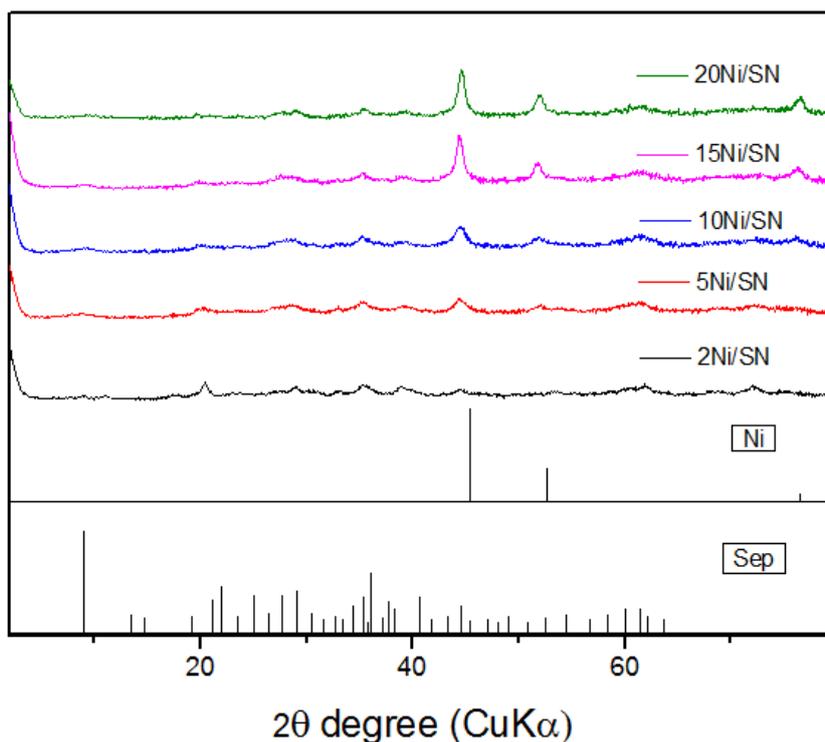


Gráfica 10: DRX Ni-Sep calcinadas

Como se puede ver los picos característicos del soporte se encuentran presentes en la muestra de sepiolita antes de incorporar Ni y calcinar. Tras la calcinación se puede observar una pérdida de la estructura sepiolítica, la cual se pone de manifiesto por la desaparición casi por completo del pico de difracción que aparece a bajos ángulos ( $2\theta = 17^\circ$ ).

También se pueden observar los picos correspondientes al óxido de níquel, más intensos donde la cantidad de níquel es mayor, corroborando que se ha incorporado el metal a la muestra, como ya se ha se había determinado por análisis químico.

Seguidamente, se muestran los DRX de las muestras reducidas, esta reducción es necesaria puesto que el centro activo en la reacción de reformado es el Ni metálico y tras la calcinación este Ni se encuentra en forma de óxido.



Gráfica 11: DRX Ni-Sep reducidas

Observando los rayos X, **Gráfica 11**, y comparando con el patrón de Ni metálico, se puede ver que todas las muestras contienen Ni. No obstante, la intensidad de los picos correspondientes a dicho Ni es diferente para cada muestra, indicado que la cantidad de Ni, y posiblemente el tamaño de las partículas metálicas de Ni, es diferente en cada muestra. Utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 7), cuyo significado se explica a continuación, se determinaron los tamaños de dichas partículas metálicas, Tabla 11:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

siendo,

**T** → Tamaño medio de los dominios ordenados, que pueden ser más

- pequeño o igual que el tamaño de grano
- K** → Factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de alrededor de 0,9, pero varía con la forma real del cristalito
  - $\Lambda$**  → Longitud de onda de rayos X
  - B** → La ampliación de la línea en la mitad de la intensidad máxima, después de restar la línea instrumental ampliación, en radianes. También se denomina como  $\Delta(2\theta)$
  - $\Theta$**  → Ángulo de Bragg

Tabla 11: Tamaño de partícula muestras reducidas. Catalizadores preparados por impregnación

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
20Ni/SN	12
15Ni/SN	11
10Ni/SN	8
5Ni/SN	7
2Ni/SN	5

Como se puede ver el tamaño de partícula aumenta con la cantidad de Ni incorporado.

A partir del tamaño de partícula del Ni, se ha calculado la dispersión del metal en el soporte mediante la siguiente ecuación [71]:

$$D(\%) = \frac{101}{d_0} \quad (8)$$

siendo,

- D(%)** → Dispersión de las partículas metálicas
- $d_0$**  → Tamaño de partícula del metal antes de reacción

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 12**:

Tabla 12: Dispersión. Catalizadores preparados por impregnación

Catalizador	% Dispersión
20Ni/SN	8.4
15Ni/SN	9.2

<b>10Ni/SN</b>	12.6
<b>5Ni/SN</b>	14.4
<b>2Ni/SN</b>	20.2

Como conclusión al estudio de caracterización se podría decir que los mejores resultados de actividad y selectividad que se obtienen con la muestra 5Ni/SN podrían estar relacionados con su elevada área superficial (la mayor de todas, 127 m<sup>2</sup>/g) y el pequeño tamaño de las partículas del níquel metálico presentes (7 nm).

Además de la actividad y selectividad otro parámetro de gran importancia que caracteriza a un buen catalizador es su estabilidad. A continuación se presentan los resultados más relevantes que se han obtenido en el estudio de estabilidad de las muestras en este apartado.

### 4.3. ESTABILIDAD

Se conoce como estabilidad de un catalizador a la conservación de sus propiedades catalíticas en función del tiempo durante una reacción. La estabilidad se estudia realizando tests catalíticos largos (días o incluso semanas) para poder observar el comportamiento de estas propiedades en función del tiempo. A medida que transcurre la reacción se observa una pérdida de las propiedades catalíticas, este fenómeno se denomina desactivación. La desactivación de un catalizador se hace notable al empezar a observarse una disminución de la conversión, un descenso en la selectividad a productos deseados o aumento de los no deseados.

Las principales causas de esta desactivación en reacciones de reformado a altas temperaturas son, principalmente, la deposición de coque sobre la superficie del catalizador y la sinterización de partículas metálicas.

#### 4.3.1. Deposición de coque

Se denomina coque a los depósitos orgánicos formados por la descomposición de hidrocarburos insaturados. El coque contiene cierta cantidad de hidrógeno y se acepta generalmente como fórmula empírica CH<sub>x</sub> donde x varía entre 0,5 y 1.

La deposición física de coque sobre la superficie del catalizador da lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada.

Los precursores de coque pueden ser reactivos, productos o ambos a la vez. En el caso del reformado de glicerina con vapor, el etileno es el precursor principal de coque. Teóricamente, consultando las gráficas de selectividad a otros productos no deseados, concretamente la del etileno, se podría deducir si la cantidad de coque va a ser elevada o por el contrario se van a obtener buenos resultados (cantidades bajas de etileno). Sin embargo, no siempre se sigue esta tendencia (a más cantidad de etileno, más cantidad de coque), una de las causas podría ser que, en ciertos casos, el etileno no se adsorba sobre la superficie del catalizador no viéndose traducido en una posterior polimerización del mismo, que da lugar a la aparición de los depósitos carbonosos (coque).

El carbón que se ha formado en las distintas muestras durante la reacción se ha determinado por análisis elemental. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

**Tabla 13: Deposición de coque. Catalizadores preparados por impregnación**

Catalizador	% C
20Ni/SN	28
15Ni/SN	19
10Ni/SN	18
5Ni/SN	35
2Ni/SN	29
SN	25

En la **Tabla 13** se puede observar que la deposición de coque, en general, es mayor al disminuir la cantidad de metal en el catalizador. Al disminuir la cantidad de Ni, no se está favoreciendo la reacción de reformado clásico, como se ha explicado anteriormente, cuando la cantidad de metal presente en el catalizador es mínima o nula, se lleva a reacciones de deshidrogenación, deshidratación que favorecen la formación de subproductos, en este caso etileno, favoreciendo así la formación de coque.

Como ya se ha visto los mejores resultados de actividad y selectividad se obtuvieron con el catalizador 5Ni/SN. Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 16, este catalizador genera una gran cantidad de coque.

#### 4.3.2. Sinterización de partículas

La sinterización de partículas es un fenómeno irreversible de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica de la fase activa debido a un crecimiento del tamaño de las partículas que forman dicha fase. Es un proceso que tiene lugar a elevadas temperaturas, superiores a 500°C, y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua.

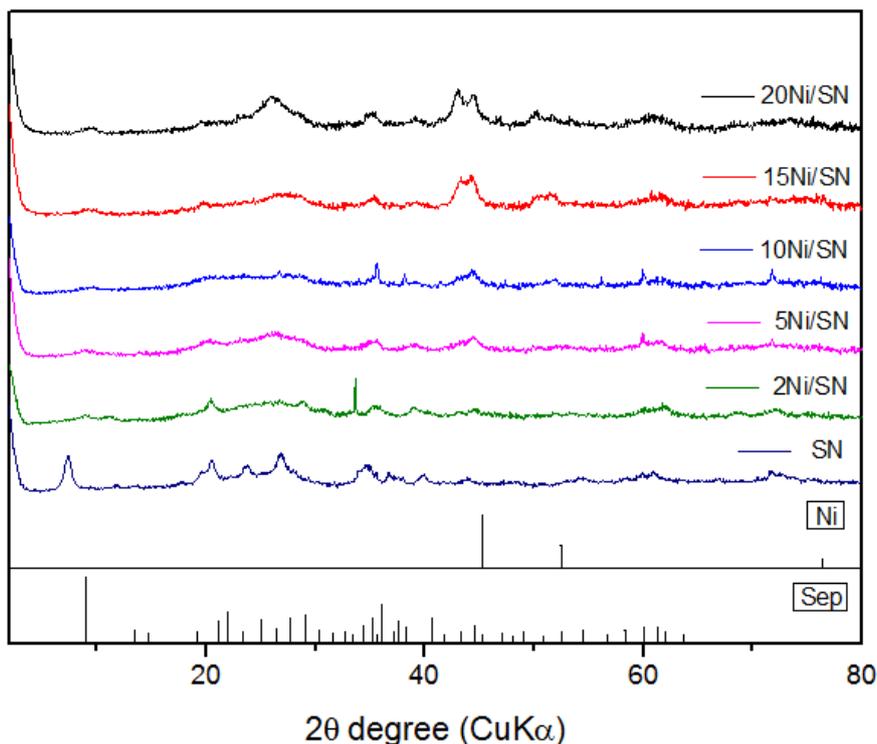
A partir del tamaño de partícula del Ni antes y después de reacción, se puede calcular la sinterización de partículas metálicas mediante la siguiente fórmula.

$$S(\%) = \frac{d_f - d_0}{d_f} \cdot 100 \quad (9)$$

siendo,

- S(%)** → Sinterización de partículas metálicas
- d<sub>0</sub>** → Tamaño de partícula del metal antes de reacción en nm
- d<sub>f</sub>** → Tamaño de partícula del metal después de reacción en nm

Para ello se necesita conocer el tamaño de partícula del Ni después de reacción, por lo que se llevó a cabo la caracterización de las muestras usadas en reacción por DRX. Los resultados obtenidos se muestran en la **Gráfica 12**.



Gráfica 12: DRX Ni-Sep usadas en reacción

A partir de estos difractogramas se ha determinado el tamaño de partícula del Ni metálico después de reacción mediante la ecuación de Scherrer y se ha calculado el % de sinterización para cada uno de los catalizadores. Los resultados se muestran en la **Tabla 14**:

Tabla 14: Sinterización de partículas metálicas. Catalizadores preparados por impregnación

Catalizador	$d_0$ (nm)	$d_f$ (nm)	% Sinterización
20Ni/SN	12	18.1	33.7
15Ni/SN	11	12.5	12
10Ni/SN	8	11.1	28
5Ni/SN	7	8.5	17.6
2Ni/SN	5	7.9	36.7

Como se puede ver la muestra 5Ni/SN presenta uno de los niveles de sinterización más bajos. Por lo que desde este punto de vista, se esperaría que la desactivación por sinterización sea de las más bajas. No obstante, la formación de coque es de las más elevadas por lo que habría que mejorar su formulación antes de presentar este catalizador como una buena alternativa para el reformado de glicerina a gas de síntesis.

#### 4.4. RESUMEN ESTUDIO CATALITICO-CARACTERIZACION-ESTABILIDAD.

El estudio de catalizadores presentado en este TFM se ha llevado a cabo estudiando la influencia del método de incorporación del Ni sobre el soporte sepiolítico así como el porcentaje óptimo a cargar. Los resultados obtenidos muestran que el catalizador 5Ni/SN presenta excelentes resultados de actividad, selectividad a syngas y relación  $H_2/CO$ . Estos buenos resultados se deben en su mayor parte a las características físico-químicas que presenta dicho catalizador. Como se ha podido ver el catalizador 5Ni/SN presenta un área superficial superior al resto de catalizadores preparados por impregnación. Además, el tamaño de las partículas metálicas de Ni presente en esta muestra es uno de los menores. En cuanto a su estabilidad, se ha podido ver que presenta una elevada deposición de coque después de reacción. No obstante, el nivel de sinterización observado en esta muestra para las partículas metálicas de Ni es uno de los más bajos.

En **Tabla 15** se presenta un resumen de las propiedades catalíticas y físico-químicas más relevantes del catalizador que mejores resultados ha proporcionado. Dicho catalizador está basado en sepiolita natural promovida con Ni.

**Tabla 15: Propiedades físico-químicas del 5Ni/SN**

<b>5Ni/SN</b>	
<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	127
<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	7
<b>Dispersión (%)</b>	14.4
<b>Deposición de coque (%)</b>	35
<b>Sinterización de partículas (%)</b>	17.6
<b>X<sub>Gly</sub> (500°C)</b>	100
<b>H<sub>2</sub>/CO (500°C)</b>	2.2
<b>S<sub>CH<sub>4</sub></sub> (500°C)</b>	6.3
<b>S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (500°C)</b>	0.8
<b>S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</sub> (500°C)</b>	0

## 5. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

- Se ha comprobado que es factible la producción de syngas ( $R_{H_2/CO} = 2-2.7$ ) mediante reformado de glicerina con vapor utilizando catalizadores basados en níquel soportados sobre sepiolita natural.
- El método de incorporación de níquel idóneo para la producción de syngas es el de impregnación húmeda a volumen de poro, ya que permite la conversión completa de la glicerina y la producción de un syngas con una relación  $H_2/CO$  adecuada para su posterior transformación en combustibles líquidos (diésel y gasolina) por el proceso de FT.
- La cantidad de níquel (muestras impregnadas) a incorporar también es clave, a partir de un 5% p/p se obtienen elevadas conversiones y selectividades a productos adecuadas, pero todos ellos presentan una elevada deposición de coque, y una apreciable sinterización de las partículas metálicas de Ni. Debido a la calidad del syngas final, y a la menor cantidad de Ni incorporado (minimizando el coste del catalizador) se ha escogido **5Ni/SN** como catalizador más adecuado.
- Estudios de caracterización sugieren que **5Ni/SN** obtiene excelentes prestaciones en base a su elevada área BET, lo que provoca que las partículas de Ni metálico estén bien dispersas. Sin embargo, este catalizador genera una gran cantidad de coque, por lo que como trabajo futuro se debería trabajar en este problema, tratando de inhibir reacciones secundarias que favorezcan la formación de depósitos carbonosos. Para ello se podrían incorporar aditivos que de alguna manera disminuyeran esta producción de coque, como por ejemplo el **Na**, ya que sus propiedades básicas evitarían (a priori) la formación de etileno y, por tanto, minimizarían la formación de carbón.
- Por todo lo dicho, el catalizador **5Ni/SN** se considera el más adecuado, ya que produce un syngas de excelente calidad a temperaturas moderadas, 500 °C, con una mínima cantidad de productos no deseados.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Key World Energy Statistics; International Energy Agency; 2014.
- [2] Salaet Fdez, Stéphane; Picos del gas y del petróleo, reservas de carbón y cambio climático; IV Encuentro de Economía Ecológica Española; Santiago de Compostela; 2011.
- [3] Roca Jusmet, Jordi; Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO<sub>2</sub>: Algunos posibles escenarios futuros de emisiones; Departamento de teoría económica; Universidad de Barcelona, 2010.
- [4] Bermejo Gómez de Segura, Roberto; El fin de la era de los combustibles fósiles y sus consecuencias; Fecha consulta: 26/06/2015; [http://eibar.org/blogak/kultu/images/Fin\\_com\\_fosiles.pdf](http://eibar.org/blogak/kultu/images/Fin_com_fosiles.pdf).
- [5] BP Statistical Review of World Energy 2014; Fecha consulta: 26/06/2015 [bp.com/statisticalreview](http://bp.com/statisticalreview).
- [6] Coal's Dirty Secret: The World's Dirtiest Fossil Fuel?; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.wunderground.com/news/coals-dirty-secret-worlds-dirtiest-fossil-fuel-20131118>.
- [7] Fernández Durán, Ramón; "El crepúsculo de la era trágica del petróleo. Pico del oro negro y colapso financiero (y ecológico) mundial"; Madrid 2008; Ed. Virus y Ecologistas en acción.
- [8] CrudeOil Price Surge and Supply; Fecha consulta: 24/06/2016; <http://www.marketoracle.co.uk/Article26731.html>.
- [9] Gas Natural Reservas; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.innenergy.cl/reservas1.htm>.
- [10] Bazán Navarrete, Gerardo y Ortín Muñiz, Gilberto; Avanzar hacia el "Carbón limpio"; Energía a debate; 2009.
- [11] Gases del efecto invernadero; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.inspiration.org/cambio-climatico/efecto-invernadero/gases-de-efecto-invernadero>.

[12] El efecto invernadero y el ciclo del carbono; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.cambio-climatico.com/protocolo-de-kyoto/el-efecto-invernadero-y-el-ciclo-del-carbono>.

[13] Efecto invernadero; Fecha consulta: 24/06/2015; [http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto\\_invernadero](http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_invernadero).

[14] CO2 Levels Reach and Maintain 400 ppm – A Dubious Milestone in Human History; Fecha consulta: 05/06/2014; <http://globalwarmingisreal.com/2014/05/29/CO2-levels-reach-400-ppm/>.

[15] Global warming art license; Fecha consulta: 24/06/2015; [http://www.globalwarmingart.com/wiki/File:Satellite\\_Temperatures\\_png](http://www.globalwarmingart.com/wiki/File:Satellite_Temperatures_png).

[16] Summary of Directive 2008/1/EC concerning integrated pollution prevention and control (the IPPC Directive).

[17] Historia de la teoría del calentamiento global; Fecha consulta: 24/06/2016; <http://www.monografias.com/trabajos52/cambio-climatico/cambio-climatico2.shtml>.

[18] Cambio climático: detección y atribución; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://naukas.com/2012/12/11/cambio-climatico-i-deteccion-y-atribucion/>

[19] El nivel del mar; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.acanmet.org/portal/pages/climatologia/cambio-climatico/nivel-del-mar.php>.

[20] Los beneficios de las energías renovables; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.renovables.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1648&lang=1>.

[21] Gas de síntesis; Fecha consulta: 23/06/2015; [http://es.wikipedia.org/wiki/Gas\\_de\\_s%C3%ADntesis](http://es.wikipedia.org/wiki/Gas_de_s%C3%ADntesis).

[22] S.W Lee, J.S Park a, C.B Lee, D.W Lee, H. Kim, H.W. Ra, S.H. Kim, S.K. Ryi, Energy xx 1; 2014.

[23] Dr. David Bell; Gasificación; Departamento de Ingeniería Química y Petróleo; Universidad de Wyoming, EE.UU.; 2011.

[24] Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R.; Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review; Biotechnology Advances; 2010; 28; 500-518.

- [25] Yu-Chuan Lin et al.; Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas; International Journal of hydrogen energy; 2013; 38; 2678 – 2700.
- [26] Eevera, T., Rajendran, K., Saradha, S.; Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions; Renewable Energy; 2009; 34; 762-765.
- [27] Mercados de biocombustibles y efectos de las políticas; OCDE-FAO; 2008.
- [28] U.S. Soybean Export Council Inc.; Glycerin Market Analysis.
- [29] Indiveri, M.E.; Utilización de Glicerina residual de producción de Biodiesel como cosustrato para la producción de Biogás, HYFUSEN 2011.
- [30] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A.; A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin; Energy Fuels 2007; 21; 2306-10.
- [31] Adhikari S, Fernando S, Gwaltney SR, Filip To SD, MarkBricka R, Steele PH, et al.; A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol; Int J Hydrogen; Energy; 2007; 32; 2875-80.
- [32] D. Wang, D. Montané, E. Chornet, Appl. Catal. A 1996, 143, 245-270.
- [33] Zun-Yu Huang et al; Glycerol steam reforming to syngas over Ni-based catalysts on commercial Linde-type 5A zeolite modified by metal oxides; Journal of environmental Chemical Engineering; 2; 1; March 2014; 598 – 604.
- [34] Feroso J. et al; Production of high purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of crude glycerol; International journal of hydrogen energy; 2012;37; 14047-14054.
- [35] Xiaodong Wang et al.; Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production; Fuel; 2009; 88; 2148-2153.
- [36] R.R. Davda, J.A. Dumesic Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4068.
- [37] Rennard DC, Kruger JS, Michael BC, Schmidt LD.; Long time behavior of the catalytic partial oxidation of glycerol in an autothermal reactor; Ind Eng Chem Res 2010; 49; 8424e32.

- [38] Czernik S, French R, Feik C, Chornet E.; Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermo conversion processes; *Ind Eng Chem Res* 2002; 41; 4209-15.
- [39] Hirai T, Ikenaga N-o, Miyake T, Suzuki T.; Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst; *Energy Fuels* 2005; 19; 1761-2.
- [40] Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA.; Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing; *Angew Chem Int Ed* 2006; 45; 3982-5.
- [41] Simonetti DA, Kunkes EL, Dumesic JA.; Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum and platinum rhenium catalysts; *J Catal* 2007; 247; 298-306.
- [42] Zhang B, Tang X, Li Y, Xu Y, Shen W.; Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria supported metal catalysts; *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32; 2367-73.
- [43] Adhikari S, Fernando SD, To SDF, Bricka RM, Steele PH, Haryanto A.; Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. *Energy Fuels* 2008; 22; 1220-6.
- [44] Sharma PO, Swami S, Goud S, Abraham MA.; Catalyst development for stable hydrogen generation during steam reforming of renewable and nonrenewable resources; *Environ Prog* 2008; 27; 22-9.
- [45] Valliyappan T, Ferdous D, Bakhshi NN, Dalai AK; Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor; *Top Catal* 2008; 49; 59-67.
- [46] Byrd AJ, Pant KK, Gupta RB; Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; *Fuel* 2008; 87; 2956-60.
- [47] Iriondo A, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Guemez MB, Navarro RM, et al.; Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen; *Catal Commun* 2009; 10; 1275-8.
- [48] Profeti LPR, Ticianelli EA, Assaf EM.; Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by noble metals; *Int J Hydrogen Energy* 2009; 34; 5049-60.

- [49] Buffoni IN, Pompeo F, Santori GF, Nichio NN; Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production; *Catal Commun* 2009; 10; 1656e60.
- [50] Cui Y, Galvita V, Rihko-Struckmann L, Lorenz H, Sundmacher K.; Steam reforming of glycerol: the experimental activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium; *Appl Catal B* 2009; 90; 29-37.
- [51] Nawaratna G, Adhikari S, Lacey RE, Fernando SD; Reforming glycerol under electro-statically charged surface conditions; *Energy Environ Sci* 2010; 3; 1593e9.
- [52] Montini T, Singh R, Das P, Lorenz B, Bertero N, Riello P, et al.; Renewable  $\text{H}_2$  from glycerol steam reforming: effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  addition to  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts; *ChemSusChem* 2010; 3; 619-28.
- [53] Pompeo F, Santori G, Nichio NN; Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts; *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35; 8912-20.
- [54] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA; Glycerol steam reforming over bimetallic  $\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *Ind Eng Chem Res* 2010; 49; 10804-17.
- [55] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA;  $\text{H}_2$ -rich synthesis gas production over  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst via glycerol steam reforming; *Catal Commun* 2010; 12; 292-8.
- [56] Pompeo F, Santori GF, Nichio NN; Hydrogen production by glycerol steam reforming with  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  catalysts; *Catal Today* 2011; 172; 183-8.
- [57] Dave CD, Pant KK; Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst; *Renew Energy* 2011; 36; 3195-202.
- [58] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA; Steam reforming of glycerol over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst; *Catal Today* 2011; 178; 25-33.
- [59] Nichele V, Signoretto M, Menegazzo F, Gallo A, Dal Santo V, Cruciani G, et al.; Glycerol steam reforming for hydrogen production: design of Ni supported catalysts; *Appl Catal B* 2012; 111-112; 225-32.
- [60] Binlin Dou et al.; Steam reforming of crude glycerol with in situ  $\text{CO}_2$  sorption; *Bioresource Technology*; 2010; 101; 2436-2442.

- [61] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; La síntesis de Hidrocarburos Fischer-Tropsch. Retos y Perspectivas; Anales de la Real Sociedad Española de Química; Segunda Época Abril-Junio 2003; 107-114.
- [62] Agustín Martínez et al.; Catalytic behaviour of hybrid Co/SiO<sub>2</sub> – (medium-pre) Zeolite Catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline; Applied Catalysis A: General; 2008; 346; 117-125.
- [63] Sina Sartipi et al.; Toward bifunctional Catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 Supported Co; APPLIED Catalysis A: General; 2013; 456; 11 – 22.
- [64] A.R. de la Osa et al.; Fischer-Tropsch diesel production over Calcium-promoted Co/alumina catalysts: Effect of reaction conditions; Fuel; 2011; 90; 1935-1945.
- [65] A.R. de la Osa et al.; Influence of CO<sub>2</sub> co-feeding on Fischer-Tropsch fuels production over carbon nanofibers supported cobalt catalyst; Catalysis Communications; 2014; 44; 57-61.
- [66] Sepiolita; Fecha consulta: 25/04/2014; <http://es.wikipedia.org/wiki/Sepiolita>
- [67] Sepiolita; Fecha consulta: 25/06/2015; <http://www.mainar.es/subfamilias/pdf/196.pdf>.
- [68] Difracción de rayos X en muestra policristalina; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>.
- [69] Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/xrfs.htm>.
- [70] Area Superficial; Fecha consulta: 24/06/2015; <http://www.iesmat.com/tecnologias-area-superficial.html>.
- [71] Yu-He Wang, Hong-Mei Liu; Bo-Qing Xu; Durable Ni/MgO catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane; Journal of molecular catalysis A; 2009; 299; 44–52.