

## Índice

1.	Resumen / Summary / Resum .....	1
1.1	Resumen.....	1
1.2	Summary.....	4
1.3	Resum.....	7
2.	Introducción .....	10
2.1	La economía del hidrógeno .....	10
2.1.1	El hidrógeno como recurso energético.....	12
2.1.2	Tecnologías para la producción de hidrógeno renovable .....	15
2.2	Reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno .....	19
2.2.1	Reformado con vapor .....	19
2.2.2	Oxidación parcial .....	23
2.2.3	Reformado autotérmico .....	26
2.2.4	Catalizadores para procesos de reformado de etanol .....	26
2.2.5	Evaluación termodinámica de la producción de hidrógeno a partir de etanol	28
2.3	Intensificación de procesos – reactores de membrana .....	29
2.3.1	Reactores de membrana con membranas cerámicas de transporte de oxígeno.....	31
2.4	Procesos a alta presión para la producción de hidrógeno .....	42
2.4.1	Procesos con fluidos supercríticos .....	43
2.4.2	Producción de hidrógeno a presión mediante reactores de membrana	45
2.5	Referencias.....	50

---

3.	Objetivos de la tesis .....	64
4.	Metodología experimental .....	65
4.1	Preparación de materiales.....	65
4.1.1	Catalizadores .....	65
4.1.2	Impregnación de soportes .....	67
4.1.3	Membranas tubulares de BSCF .....	68
4.2	Caracterización de materiales .....	70
4.2.1	Microscopía electrónica de barrido.....	70
4.2.2	Difracción de Rayos-X .....	72
4.2.3	Adsorción de nitrógeno.....	73
4.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	74
4.2.5	Análisis elemental.....	75
4.3	Reformado autotérmico de etanol .....	75
4.3.1	Instalación experimental.....	75
4.3.2	Sistemas de análisis y registro de datos .....	78
4.3.3	Cálculos para los resultados de la reacción .....	79
4.4	Permeación de O <sub>2</sub> y reacciones con membranas cerámicas.....	81
4.4.1	Medidas de membranas de BSCF en la unidad de ATR .....	81
4.4.2	Medidas de membranas de BSCF con recubrimientos aplicados por <i>dip-coating</i> . .....	84
4.4.3	Determinación de parámetros de la reacción.....	88
4.5	Referencias.....	90
5.	Catalizadores para el reformado autotérmico de etanol a presión .....	92
5.1	Introducción .....	92

---

5.2	Diseño y ensamblaje del sistema de reacción de reformado autotérmico de etanol .....	94
5.2.1	Especificaciones técnicas .....	94
5.2.2	Diseño, fabricación y ensamblaje del sistema de reacción .....	95
5.3	Puesta en marcha y mejoras técnicas en la instalación .....	99
5.3.1	Pruebas de prendido .....	99
5.3.2	Mejoras en el aislamiento del reactor .....	101
5.4	Identificación y evaluación de catalizadores para el proceso de reformado autotérmico de etanol .....	105
5.4.1	Catalizadores evaluados .....	105
5.4.2	Condiciones de los ensayos .....	105
5.5	Resumen.....	109
5.6	Referencias.....	110
6.	Optimización y escalado industrial de catalizadores de Co/CeO <sub>2</sub> para el reformado autotérmico de etanol.....	116
6.1	Introducción .....	116
6.2	Condiciones de los ensayos .....	117
6.3	Resumen.....	121
6.4	Referencias.....	122
7.	Reactores de membrana con membranas de transporte de oxígeno.....	127
7.1	Introducción .....	127
7.2	Membranas tubulares .....	129
7.3	Pruebas de capilares de BSCF en la unidad de reformado autotérmico	131
7.3.1	Pruebas de permeación de oxígeno.....	131

---

7.3.2	Pruebas de estabilidad en corrientes húmedas .....	133
7.4	Capas catalíticas y protectoras aplicadas mediante <i>dip-coating</i> .....	138
7.4.1	Compatibilidad y reactividad de los materiales empleados en las capas aplicadas .....	140
7.4.2	Análisis de la microestructura de las membranas tras la aplicación de las capas por <i>dip coating</i> .....	143
7.5	Permeación de oxígeno de las membranas de BSCF con capas porosas	149
7.6	Aplicación de las membranas en reacciones químicas de conversión de CH <sub>4</sub>	156
7.6.1	Estabilidad de las membranas en las condiciones de reacción .....	166
7.6.2	Análisis de la microestructura tras las pruebas de reacción .....	168
7.7	Resumen.....	177
7.8	Referencias.....	179
8.	Diseño de reactores para la producción de hidrógeno en procesos a alta presión .....	187
8.1	Introducción .....	187
8.2	Objetivos y finalidad de los dispositivos .....	188
8.3	Unidad de reacción de alta presión de agua supercrítica .....	189
8.3.1	Condiciones de diseño .....	189
8.3.2	Sistema de alimentación y pretratamiento .....	191
8.3.3	Sistema de reactor.....	191
8.3.4	Sistema analítico y recogida de muestras.....	192
8.3.5	Sistema de control y elementos de seguridad.....	193
8.4	Unidad de reactor de membrana de alta presión .....	195

---

8.4.1	Sistema de alimentación de alta presión.....	196
8.4.2	Reactor de membrana de alta presión .....	199
8.4.3	Sistemas de análisis químico y electroquímico .....	202
8.5	Puesta a punto de la unidad RMAP .....	202
8.5.1	Ensayos preliminares .....	202
8.6	Resumen.....	207
8.7	Referencias.....	208
9.	Conclusiones generales .....	210
9.1	Desarrollo y optimización de catalizadores para la producción de hidrógeno en la reacción de reformado autotérmico de etanol .....	210
9.2	Estudio de membranas de permeación de oxígeno para su aplicación en distintos procesos de interés y su uso en reactores de membrana. ....	211
9.3	Diseño y construcción de sistemas de reacción para la operación en condiciones de alta presión en procesos de producción de hidrógeno .....	213
10.	Reconocimientos .....	214
11.	Contribuciones científicas.....	215
11.1	Participaciones en congresos.....	215
12.	Listado de abreviaturas .....	216
13.	Listados de figuras y tablas .....	217
13.1	Listado de figuras .....	217
13.2	Listado de tablas.....	223
	Agradecimientos.....	225