

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 ₂ 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 ₂ 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 ₄	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