

1. Resumen / Summary / Resum

1.1 Resumen

La presente tesis doctoral se enmarca en el ámbito de la producción de hidrógeno renovable, así como en el estudio de metodologías de intensificación de procesos que permiten su integración en procesos de producción de hidrógeno mediante reactores de membrana y reactores que operan en condiciones de alta presión.

Para la producción de hidrógeno renovable, se estudió en detalle el proceso de reformado autotérmico (ATR) de bioetanol. Se diseñó y construyó un sistema de reacción de escala de laboratorio, que se operó bajo las condiciones reales de operación de un reformador industrial, operándose en un reactor adiabático, y a una presión de entre 20 – 28 barg. Con ello, los resultados obtenidos resultarán de utilidad para los cálculos de ingeniería de una planta piloto de ATR.

En una primera etapa, se realizó la evaluación de distintos catalizadores comerciales para el ATR de etanol, basados en metales nobles como Pt-Pd-La o Rh, y de varios catalizadores de Co, con distintos soportes. El catalizador más adecuado para el proceso fue el basado en Co/CeO₂, que produjo el mayor rendimiento a hidrógeno de 2.9 mol H₂ / mol etanol y una conversión total, operando a una temperatura de entre 650 – 750°C en el régimen autotérmico, mientras que el catalizador basado en Rh rindió una cantidad menor de hidrógeno, de 1.5 mol H₂ / mol etanol, con una conversión del 98%, operando además a mayor temperatura, entre 670 – 780°C, y el catalizador de Pt-Pd-La no rindió buenos resultados en régimen autotérmico, produciendo solo 0.6 mol H₂ / mol etanol, con una conversión del 87%, con una temperatura por debajo de los 680°C debida a la baja actividad del catalizador para el ATR.

A continuación, se probaron distintas variaciones sobre el catalizador de Co/CeO₂, añadiendo dopantes a la fase activa y al soporte. Se seleccionaron los catalizadores con mejores resultados: que se probaron durante más de 100 h manteniendo su rendimiento.

Una vez seleccionados los catalizadores de Co con mejores resultados, se llevó a cabo una nueva serie de pruebas de ATR para la evaluación de este tipo de catalizadores producidos a escala industrial. Para estas pruebas, se encargó la fabricación de los catalizadores mediante un proceso de escalado industrial, con el fin de probar los catalizadores que se usarán en el proceso de aplicación real, y no los preparados a escala de laboratorio. En estas pruebas, se estudiaron los efectos de las condiciones de operación sobre el proceso, siendo el parámetro de mayor relevancia la relación O/C empleada. Estos catalizadores permitieron la operación a menores relaciones O/C, aunque en estas condiciones se observó la formación de productos secundarios que disminuyeron el rendimiento a la reacción, principalmente hidrocarburos C₂ y C₃. La adición de distintos dopantes sobre la fase activa de Co permitió evaluar el efecto de estos dopantes sobre el rendimiento a hidrógeno, la conversión, y la selectividad a los distintos productos. El mejor de los catalizadores desarrollados mejoró el rendimiento y disminuyó la producción de hidrocarburos en estas condiciones, alcanzándose un rendimiento de hasta 3.1 mol H₂ / mol etanol. Este catalizador fue finalmente evaluado durante 200 horas, manteniendo su estabilidad en todo el periodo, quedando demostrada su validez para su aplicación en un reformador de etanol para la producción de hidrógeno.

En otro apartado, se estudió la utilización de membranas de transporte de oxígeno como elemento distribuidor de oxígeno en reactores de membrana, siendo el objetivo original su utilización en el sistema de reacción de ATR de etanol, permitiendo alimentar al reactor oxígeno de alta pureza producido *in-situ*. Se probaron membranas capilares de BSCF (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}), que se adaptaron al sistema de reacción de ATR. En el sistema de reacción de ATR, las membranas mostraron una permeación acorde a los valores habituales para este material, usando Ar como gas de arrastre. Asimismo, se utilizó el sistema para probar el comportamiento de las membranas de BSCF en una atmósfera con vapor, en la que la permeación alcanzada disminuyó en presencia de vapor. No se pudo evaluar la utilización de estas membranas en una atmósfera de etanol y agua, similar a la de la reacción de ATR, ya que la membrana usada en esta prueba se rompió al iniciarse este experimento. Igualmente, la utilización de estas

membranas en la reacción de ATR requeriría de un escalado correcto del reactor, pues el flujo de oxígeno aportado por la membrana sería bajo respecto a las necesidades de oxígeno de la reacción de ATR.

Seguidamente, se probaron los efectos de la aplicación de distintas capas protectoras porosas sobre los capilares de BSCF, con el objetivo de mejorar su estabilidad química en ambientes con presencia de vapor o CO_2 . Mediante la técnica de *dip-coating* se aplicaron capas porosas de BSCF, CTO-CMO ($\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-\text{MnCO}_2\text{O}_4$) y CTO. Se estudiaron los efectos de estas capas sobre la permeación de las membranas usando Ar como gas de arrastre, que aumentó por la mejora en el área superficial de intercambio y de las reacciones superficiales, alcanzándose los valores de permeación de entre 3 – 3.6 $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ para las membranas recubiertas, frente a los 2.4 $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la membrana sin recubrimiento. Adicionalmente, estas mismas membranas se probaron en una configuración de reactor de membrana, en reacción con CH_4 . La aplicación de estas capas porosas aportó efectos catalíticos y protectores respecto a la membrana sin tratamiento superficial. Las capas superficiales de CTO y CTO-CMO aumentaron la permeación de oxígeno y la conversión de CH_4 , que alcanzó valores del 100% para estos materiales y además, resultaron estables en las condiciones de reacción, mientras que las membranas con capa de BSCF y sin recubrimiento tuvieron conversiones más bajas (50% para la membrana sin recubrimiento y 75% para la membrana con recubrimiento de BSCF) y su estructura quedó degradada por la atmósfera de la reacción.

Finalmente, se llevó a cabo el diseño y construcción de un sistema de reacción de alta presión, para la realización de experimentos a presiones de hasta 300 barg, que servirían para estudio de procesos de producción de hidrógeno a alta presión. En esta unidad, se podrán llevar a cabo investigaciones sobre reacciones de producción de hidrógeno a partir de biomasa en agua supercrítica. Adicionalmente, se diseñó un reactor de membrana para el sistema de alta presión, que permitirá el trabajo con membranas tubulares de permeación de gases en condiciones de alta severidad, con potencial aplicación en la producción de hidrógeno a partir de reacciones de reformado con una alta eficiencia.