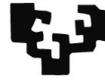




ZTF-FCT

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROCESO DE PIRÓLISIS Y REFORMADO EN
LÍNEA PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ A PARTIR
DE RESIDUOS PLÁSTICOS**

TESIS DOCTORAL

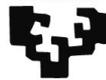
Itsaso Barbarias Barainka

Octubre, 2015



ZTF-FCT

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROCESO DE PIRÓLISIS Y REFORMADO EN
LÍNEA PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ A PARTIR
DE RESIDUOS PLÁSTICOS**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

presenta

Doña Itsaso Barbarias Barainka

Leioa, Octubre, 2015

Tesi hau bukatzeaz nagoen honetan, lau urte hauetan nire ondoan egon diren pertsoneri eskerrak eman nahi dizkiet, tesiak argia ikustea posible izan delako guztiei esker.

Lehenik eta behin, Martin Olazar eta Javier Bilbao eskertu nahi ditut tesiaren hasieran nigan jarri zuten konfiantzagatik, baita ordutik igarotako denboran emandako laguntza, aholku, ezagutza etab. askorengatik. Andres Aguayori ere eskerrak eman nahi dizkiot laborategian erakutsitakoagatik baina batez ere programazioarekin izan ditugun arazoak konpontzen laguntzearen.

Ondoren, laborategiko momentu on zein txarrak nirekin pasatu eta sufritu dituzten pertsonak eskertu nahiko nituzke. Hasteko, mila esker Gartzan eta Maider denbora luze honetan prestatutako laguntza eta erakutsitako ezagutza guztiagatik baina batez ere hasierako bi urte zoro haietan eskainitako laguntasunagatik eta emandako animo guztiengatik. Era berean, Maiteri, Joneri eta Aitorri esker onak erakutsi nahi dizkiet laborategian hainbeste laguntzeagatik, bai esperimenduekin, bai ekipoekin eta nola ez MATLAB-arekin!! Maite, eskerrik asko tesia idazten eta zuzentzen laguntzearen; Aitor, mila esker zurekin eta termobalantzarekin pasatako momentu barregarri guztiengatik, ezin dira diruz ordaindu; Jon, mila esker autobusean sartu bezain pronto “zelan doa tesia?” galdetu eta beti animoak ematearren. Oso gustura ibili naiz guztiokin lanean, denon artean laborategian sortu dugun lan-giroa ezin hobea izan da! Ezin aipatu gabe utzi, Aitziber eta Laura, lehenari nahiz eta jada hemen ez egon bere sasoian asko lagundu izanagatik eta bigarrenari azken aldiko estutasun guztietan animoak emategatik, mila esker. Eta nola ez, ikerketa talde osatzen duten gainerako tropa guztiari beti laguntzeko prest egotearren. Zuen guztion laguntza eta animo gabe tesi honek ez zuen aurrera egingo!!

Etapan honetan, lanetik aparte asko lagundu didaten pertsona batzuk ere eskertu nahiko nituzke. Nire Lekitxoko “lau katuari” (Ane, Eneritz, Ismene eta Lea) eskerrik asko beti hor egotearren eta penak ahazteko “txitxin eguna”-k edukitzearen, onenak dira! Zelan ez, nire Lutxanako “Friends”-ari, inoiz ez neban pentsatuko ezezagun batzuk holako lagun onak bihurtu al zirinik, mila esker beti holako hurre sentiaraztearren.

Azkan eskerrak etxekoei zuzenduta doiaz, batez be ama, aitxa ta nire ahizpa “petardiari” baina aldi berean onenari. Nahiz eta etxian lanari buruz berba askorik ez egin eta dana ixilpian eraman, beti niganako konfidantzia erakutsi eta onduan egotiarren. Zelan ez, eskerrik asko “Otilio” egunik eta txarrenian be barria ataratiarren, eztakitx zelan etxen dozun baina meritu makala daukazu.

Aurretik esan dudan moduan, zuek danok barik ez neban tesia aurrera atarako, hortaz eskerrik asko bene-benetan danori!! “Pelotazo” hau danona da!!

ÍNDICE

OBJETIVOS	3
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. PERSPECTIVAS DEL H₂	7
1.1.1. El mercado del H ₂	7
1.1.2. Retos y futuro del H ₂ sostenible	11
1.2. USOS DEL H₂	15
1.2.1. El H ₂ como combustible	15
1.2.2. El H ₂ como materia prima de refinería	16
1.2.2.1. El hidroprocesado	16
1.2.2.2. Hidroprocesado de nuevas alimentaciones	20
1.3. PRODUCCIÓN DE H₂	24
1.3.1. Reformado de fuentes fósiles	25
1.3.1.1. Reformado con vapor	25
1.3.1.2. Oxidación parcial	26
1.3.1.3. Reformado autotérmico	27
1.3.1.4. Tecnologías de purificación	27
1.3.1.5. Descomposición del metano	29
1.3.2. Separación electroquímica del agua	29
1.3.2.1. Electrólisis	30
1.3.2.2. Termólisis	32
1.3.2.3. Foelectrólisis	32

1.3.3. Rutas desde biomasa	33
1.3.3.1. Rutas directas	34
1.3.3.2. Reformado de oxigenados	43
1.4. PRODUCCION DE H₂ DESDE PLÁSTICOS	51
1.4.1. Gasificación de plásticos	54
1.4.2. Pirólisis-Reformado de plásticos	55
1.5. SPOUTED BED CÓNICO	57
2. EXPERIMENTAL	63
2.1. MATERIALES	63
2.1.1. Alimentaciones	63
2.1.2. Catalizador	64
2.2. PLANTA PILOTO	65
2.2.1. Alimentaciones de sólidos y gases	66
2.2.1.1. Dosificación de sólidos	66
2.2.1.2. Alimentación de gases	67
2.2.1.3. Alimentación de agua	68
2.2.1.4. Precalentador de gases	68
2.2.2. Reactor de pirólisis	69
2.2.3. Reactor de reformado catalítico	71
2.2.4. Sistema de separación	72
2.2.5. Sistema de control	73
2.2.6. Condiciones de operación	73
2.2.6.1. Etapa de pirólisis	73
2.2.6.2. Etapa de reformado catalítico	74

2.3. ANÁLISIS DEL CATALIZADOR FRESCO Y DE LOS PRODUCTOS	76
2.3.1. Catalizador fresco	76
2.3.1.1. Propiedades físicas	76
2.3.1.2. Reducibilidad y naturaleza de las especies metálicas	77
2.3.1.3. Quimisorción de H ₂	79
2.3.2. Volátiles y gases permanentes	80
2.3.2.1. Cromatografía de gases	80
2.3.2.2. Micro-cromatografía de gases	82
2.3.3. Naturaleza y contenido de coque	88
2.3.3.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)	88
2.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	89
2.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	89
3. ETAPA DE PIRÓLISIS	93
3.1. PIRÓLISIS DE POLIOLEFINAS	95
3.1.1. Rendimiento de las fracciones de productos	95
3.1.1.1. HDPE	95
3.1.1.2. PP	97
3.1.2. Características de las ceras	99
3.1.2.1. Composición	99
3.1.2.2. Aplicaciones	100

3.2. PIRÓLISIS DEL PET	103
3.2.1. Rendimiento de las fracciones de productos	103
3.2.2. Valoración de los resultados	105
3.3. PIRÓLISIS DEL PS	108
3.3.1. Rendimiento de las fracciones de productos	108
3.3.2. Valoración de los resultados	110
4. REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR EN LÍNEA DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS	115
4.1. ÍNDICES DE REACCIÓN	119
4.2. ESTUDIO PARAMÉTRICO PARA LA VALORIZACIÓN DE HDPE	121
4.2.1. Efecto de la temperatura	121
4.2.2. Efecto del tiempo espacial	125
4.2.3. Efecto de la relación vapor/plástico (S/P)	128
4.3. VALORIZACIÓN INDIVIDUAL DE DIFERENTES PLÁSTICOS	132
4.3.1. Conversión	132
4.3.2. Rendimiento y concentraciones de productos gaseosos	134
4.4. VALORIZACIÓN DE UNA MEZCLA DE PLÁSTICOS	140

5. EFECTO Y ORIGEN DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	147
5.1. EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO DE LOS ÍNDICES DE REACCIÓN	149
5.1.1. Valorización de HDPE	149
5.1.1.1. Efecto de la temperatura	149
5.1.1.2. Efecto del tiempo espacial	155
5.1.1.3. Efecto de la relación vapor/plástico (S/P)	159
5.1.2. Valorización individual de diferentes plásticos y de una mezcla	163
5.2. ESTUDIO DEL CATALIZADOR DESACTIVADO	170
5.2.1. Deterioro de las propiedades físicas del catalizador	171
5.2.2. Caracterización de coque	174
5.2.2.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)	174
5.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	178
5.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	178
5.2.2.4. Mecanismo de formación de coque	180
5.2.3. Formación de coque para diferentes plásticos y la mezcla	182
5.2.3.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)	183
5.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	184
5.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	185

6. MODELADO CINÉTICO DEL REFORMADO CON VAPOR (HDPE)	191
6.1. MODELADO CINÉTICO A TIEMPO CERO	192
6.1.1. Ecuaciones de velocidad de reacción y balance de materia	192
6.1.2. Cálculo de los parámetros cinéticos	193
6.1.3. Programa de cálculo	195
6.1.4. Resultados experimentales y esquema de reacción	196
6.1.5. Modelo cinético propuesto	201
6.2. MODELADO CINÉTICO DE LA DESACTIVACIÓN	206
6.2.1. Metodología	206
6.2.1.1. Consideración de la desactivación en las ecuaciones cinéticas	206
6.2.1.2. Cálculos de los parámetros cinéticos	207
6.2.2. Resultados experimentales	207
6.2.3. Modelo cinético completo	209
7. RESUMEN	217
8. CONCLUSIONES	223
9. NOMENCLATURA	231
10. BIBLIOGRAFÍA	239

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Esta tesis doctoral se enmarca en una amplia línea de investigación sobre el desarrollo de procesos térmicos y catalíticos para la valorización de residuos plásticos, encaminada a la obtención de combustibles líquidos, materias primas (olefinas, aromáticos) o H_2 .

Se da continuidad aquí a otros estudios previos de gasificación, sin y con catalizador, para producir H_2 , estableciendo como objetivo general la propuesta de una tecnología con dos reactores en línea, de pirólisis rápida el primero (spouted bed cónico) y de reformado catalítico con vapor el segundo (de lecho fluidizado).

Para cumplir con este objetivo general se han planteado una serie de objetivos concretos:

- La instalación de una unidad experimental de laboratorio con reactores de spouted bed cónico y de lecho fluidizado, para valorizar plásticos en régimen continuo, y con el equipamiento cromatográfico requerido para el análisis en línea de los productos de reformado (H_2 , CO_2 , CO , H_2O) e hidrocarburos formados como subproductos. Fundamentalmente la tecnología es la misma ya puesta a punto con la combinación de un reactor de spouted cónico y otro de lecho fijo, y la utilización de un lecho fluidizado persigue disminuir los problemas operativos del lecho fijo, que es bloqueado por la formación de coque.
- La evaluación de la capacidad del reactor de spouted bed cónico para la pirólisis rápida de diferentes plásticos (HDPE, PP, PS, PET), utilizando vapor como gas inerte. Con este objetivo se pretende ampliar el conocimiento que ya se tiene para el HDPE, evaluando las prestaciones de esta tecnología para otros plásticos, y en particular para mezclas reales, dado que la viabilidad del proceso así lo puede exigir. Además, se pretende comprobar el carácter inerte del vapor de agua a la baja temperatura (500 °C) requerida en este reactor, por su interés para la sencillez y economía del proceso.
- El conocimiento de la capacidad del catalizador comercial para el reformado de los volátiles de la pirólisis de los diferentes plásticos y de su mezcla. La utilización del reactor de lecho fluidizado permite una operación durante largo tiempo, lo que mejora la calidad de la medida de

los índices de reacción y concentraciones de los componentes del medio de reacción. Los resultados del reformado para los distintos plásticos permitirá evaluar el efecto de la composición de los plásticos y de los volátiles de su pirólisis sobre los resultados del reformado.

- Determinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial, relación vapor/plástico en la alimentación) sobre los índices de reacción y composición de productos, comparando estos resultados con los de los pocos sistemas de reacción de pirólisis-reformado de la bibliografía.
- Determinar el papel del coque como origen de la desactivación, determinando la naturaleza de este coque y la evolución de su composición con el tiempo, así como el efecto de la naturaleza del coque en su capacidad de desactivación. Así mismo, identificar los componentes de medio de reacción que pueden ser precursores del coque, para formular una ecuación cinética de desactivación dependiente de esta concentración.
- Establecer un modelo cinético a tiempo de reacción cero, en base a un esquema que considere las reacciones individuales implicadas en el reformado, calculando los parámetros cinéticos mediante ajuste de los resultados experimentales de concentración de componentes (H_2 , CO_2 , CO , H_2O y lumps de hidrocarburos formados como subproductos), en un amplio intervalo de condiciones (temperatura y tiempo espacial).
- Integrar en el modelo cinético una ecuación cinética de desactivación, con objeto de disponer de un modelo completo que permita la simulación del proceso en un amplio intervalo de condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial y tiempo)

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Para enmarcar el contenido de la tesis, se analizan brevemente las previsiones de consumo de H_2 , el horizonte de su producción, en particular desde plásticos y sus derivados, así como los antecedentes tecnológicos correspondientes y las características y aplicaciones del reactor de spouted bed cónico, cuya utilización desempeña un papel relevante en la tecnología propuesta.

1.1. PERSPECTIVAS DE H_2

Se da un repaso tecnológico a la obtención y aplicaciones del H_2 , con una breve visión de las perspectivas de implantación en el mercado energético, haciendo hincapié en la política de sostenibilidad al analizar estos aspectos.

1.1.1. El mercado de H_2

El consumo mundial de H_2 está en el intervalo 400-500 billones de Nm^3 , que corresponde al 3 % del consumo total de energía, con un aumento anual estimado del 5-10 % (Kirtay, 2011). Con la perspectiva de racionalizar su producción, gestión y consumo, en el marco de la sostenibilidad se pueden distinguir los siguientes mercados del H_2 , de acuerdo a su diferente papel (Levin y Chahine, 2010): i) para su utilización industrial a gran escala; ii) en sectores comerciales; iii) generado como subproducto y recuperable; iv) como fuente de energía o vector energético.

El mercado mundial se reparte en los sectores de: producción de NH_3 (para la industria de fertilizantes) (49 %), refinado (hidrotratamiento e hidrocrackeo) de fracciones del petróleo (37 %), síntesis de metanol (8 %) y aplicaciones menores, en industrias como la alimentaria, electrónica y metalúrgica (6 %) (Figura 1.1). Nuevas fuentes fósiles, progresivamente de menor calidad que el petróleo convencional y que requieren un severo hidroprocesado, como las arenas bituminosas (la producción de bitumen en Alberta, Canadá, fue de 1.5 millones de barriles $día^{-1}$ en 2009 y la previsión es de 3.3 millones de barriles $día^{-1}$ en 2019), contribuyen a los crecientes requerimientos de H_2 (3-5 kg para la valorización de 1 barril de bitumen) (Kabir y Kumar, 2011).

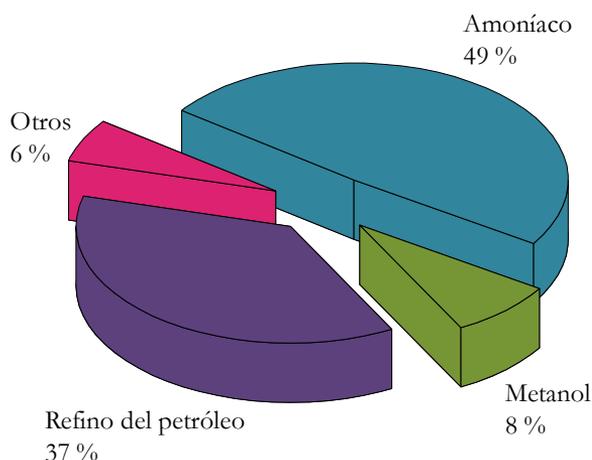


Figura 1.1. Reparto del consumo mundial de H_2 , por sectores industriales.

El mercado de H_2 en el sector de la pequeña y mediana empresa, incluye el tratamiento de metales, producción de peróxido de hidrógeno, fabricación de vidrio, microelectrónica (fabricación de semiconductores), generadores de energía, refrigeración de generadores y alimentación (hidrogenación de aceites vegetales). El grado de pureza requerido depende del proceso y mientras el tratamiento de metales y su uso como refrigerante requiere poca pureza, las plantas de fabricación de semiconductores y las de hidrogenación de aceites para el consumo humano exigen la purificación hasta niveles del 99.999 % de H_2 , que es suministrado mediante cisternas de gas o criostatos de líquido. Este H_2 procede en gran medida del obtenido como subproducto.

El 48 % del H_2 es producido a partir de gas natural, el 30 % a partir de nafta y otras corrientes de refinería, el 18 % desde carbón y el 4 % mediante electrólisis (Balat y Kirtay, 2010) (Figura 1.2). Este reparto pone de manifiesto que la actual generación de H_2 está asociada al consumo de combustibles fósiles y a la emisión de CO_2 en sus procesos de producción (mayoritariamente el reformado con vapor). Además, en gran medida su consumo se realiza en la industria petroquímica, para la generación de combustibles de automoción, a su vez generadores de CO_2 .

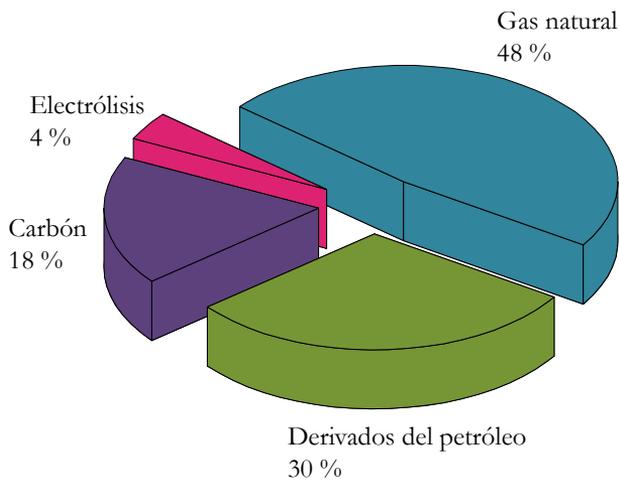


Figura 1.2. Fuentes actuales de producción de H₂.

También se obtiene como subproducto en procesos como la obtención electroquímica de Cl y NaOH, y en la obtención de etileno mediante craqueo térmico con vapor, en los que es utilizado para aportar calor. La pureza de la corriente de H₂ depende de las condiciones del proceso y está en el intervalo 15-50 %. Su purificación para otros usos es uno de los retos de la sostenibilidad de la gestión del H₂.

El futuro del mercado del H₂ está impulsado por la necesidad de reducción de emisiones de CO₂, lo que requiere su obtención a partir de materias primas y fuentes de energía renovables. La denominada *Economía del Hidrógeno* contempla un futuro escenario (Figura 1.3) donde este gas, generado de forma limpia y económica a partir de un amplio abanico de energías renovables, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad, mediante motores de combustión interna, motores de combustión externa (*jet*) o preferiblemente, por medio de pilas de combustible, para una más eficiente generación de energía. Esta propuesta ayudaría a descentralizar y diversificar el sistema energético y reduciría la dependencia actual de los combustibles fósiles y la contaminación atmosférica (Turner y cols., 2008).

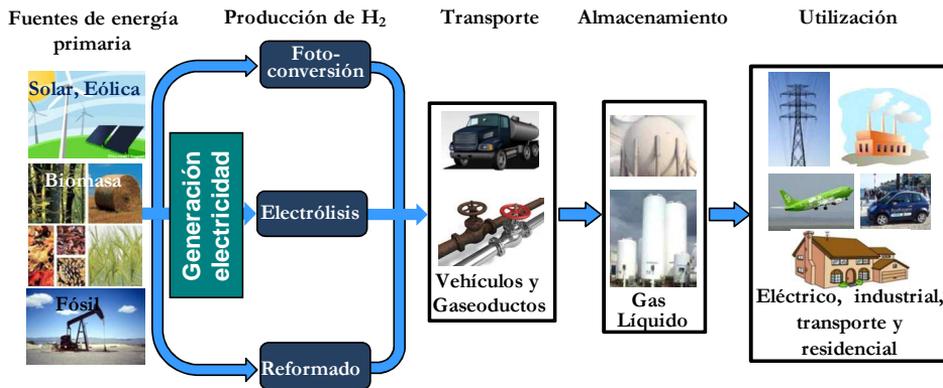


Figura 1.3. Sistema energético basado en el H₂.

El desarrollo de la *Economía del Hidrógeno* puede realizarse desde diferentes materias primas y con utilización de diferentes fuentes de energía, con diferentes tecnologías. Además jugarán un papel relevante las capacidades de transporte, almacenamiento y distribución. Este desarrollo estará influenciado por factores tecnológicos, políticos, económicos y sociales, cuya evolución es difícil de precisar.

Para cuantificar la importancia del H₂ en el futuro energético, en la Figura 1.4 se muestra una previsión de la evolución hasta final del siglo 21 de la contribución al consumo de los diferentes portadores de energía (Kirtay, 2011) atendiendo a la evolución esperada de la oferta y la demanda y a la evolución de las exigencias medioambientales. Cabe señalar: i) el agotamiento previsto para el año 2070 del carbón y biomasa como fuentes directas de energía; ii) la utilización marginal en el 2100 de los derivados de petróleo como combustibles; iii) la disminución del consumo de gas natural a 1/3 del actual; iv) la continuidad de una pequeña contribución de la energía de calentamiento doméstico e interno en las empresas por soluciones locales (como la valorización energética de residuos); v) la continuidad del consumo de energía eléctrica en el nivel actual, y; vi) el crecimiento sostenido del consumo de H₂ hasta constituir en el 2100 el 50 % de la energía total consumida. La visión del reparto de la Figura 1.4 debe completarse con una previsión de consumo de energía en el 2050 de 1000 EJ (Internacional Energy Agency, 2015).

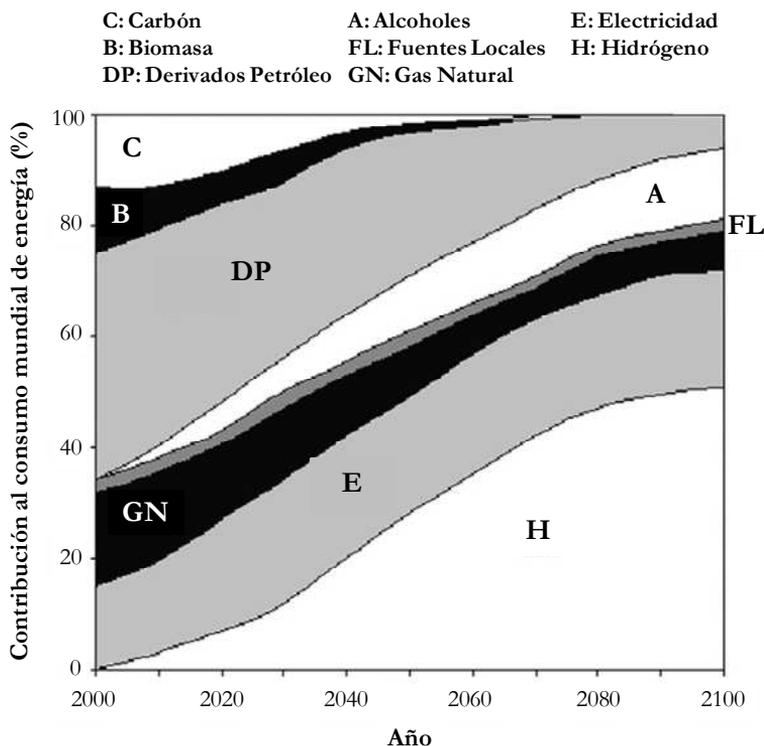


Figura 1.4. Previsión de la evolución durante el siglo 21 de la contribución de diferentes fuentes directas de energía al consumo mundial (Kirtay, 2011).

1.1.2. Retos y futuro del H₂ sostenible

Desde la perspectiva de la sostenibilidad, la obtención de H₂ a partir de una fuente fósil como el gas natural no es sostenible, debido a la emisión de CO₂ en el proceso de reformado con vapor. La no emisión de CO₂ en el proceso productivo permite calificar a la electrólisis de H₂O como la mejor alternativa. Sin embargo, el proceso aún tiene un coste inasumible, asociado a limitaciones tecnológicas para las que no se esperan soluciones que posibiliten su viabilidad para la producción de H₂ a gran escala en las próximas décadas, aunque sí se esperan soluciones para aplicaciones de alto valor añadido. En consecuencia, la previsión es que hasta el año 2100 se establece un escenario de transición entre los periodos de obtención de H₂ a partir de gas natural (por reformado con vapor) y de agua (electrólisis), en

el que la materia prima emergente es la biomasa lignocelulósica valorizada por gasificación (Figura 1.5) (Kirtay, 2011), debido a su carácter de fuente renovable y general disponibilidad. La gasificación de biomasa, asociada a una política agrícola y forestal sostenible, tiene una generación neta nula de CO_2 .

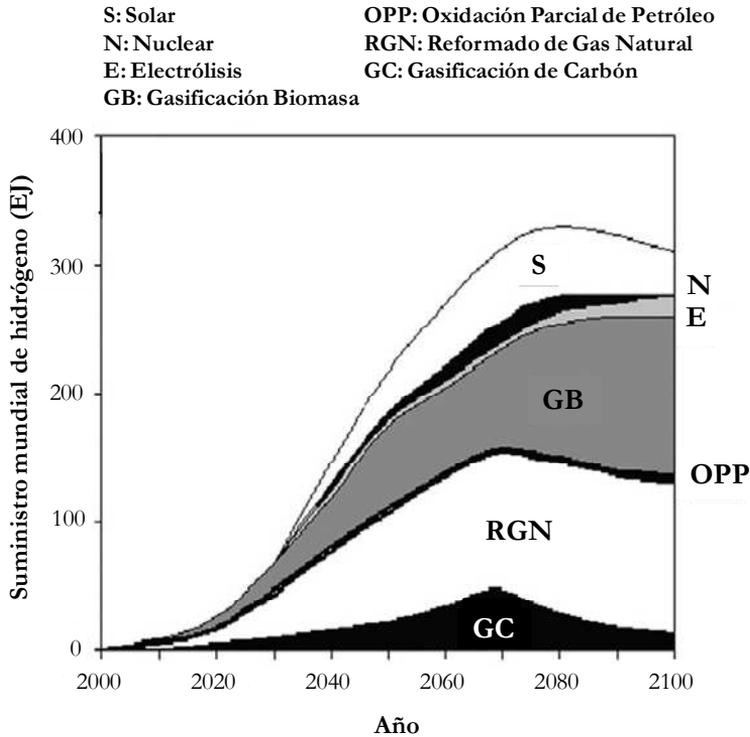


Figura 1.5. Previsión de la evolución durante el siglo 21 de la contribución de diferentes tecnologías a la producción mundial de H_2 (Kirtay, 2011).

Para la implantación del H_2 como vector energético, además del progreso en las tecnologías de producción desde fuentes renovables y en las tecnologías de celdas de combustible, es necesario el progreso en la purificación, almacenamiento y distribución. Cabe señalar que las celdas de combustible exigen H_2 de calidad ISO/TC 197 WG 12 (ISO/TS 14687/2), que supone una concentración de H_2 superior al 99.99 %, casi libre por tanto de otros componentes presentes cuando la

producción es a partir de hidrocarburos (CO, CO₂, S, hidrocarburos) o por electrólisis de agua (O₂, NH₃, Na, K). Igualmente el contenido de H₂O ha de ser menor de 5 ppm para evitar la corrosión en el depósito de H₂ comprimido (Levin y Chahine, 2010). Las membranas de Pd han sido muy estudiadas tanto en reactores de membrana como para la purificación del H₂ producido, si bien presentan problemas de desactivación (ensuciamiento, especialmente por S) y limitación de su eficacia con presencia de H₂O en el medio. Estos problemas se minimizan con membranas bi-metálicas de Pt-M (M = Ag, Cu o Ni), en las que el metal M se selecciona de acuerdo con la composición del medio.

El elevado poder calorífico del H₂ por unidad de masa, tiene como contrapartida que es el elemento más ligero (el metano es 8 veces más pesado y la gasolina 10 veces), en consecuencia tiene una pequeña densidad energética por unidad de volumen, lo que exige su almacenamiento criogénico (275 bar y 30 K), en depósitos a alta presión (700 bar) o como gas refrigerado (500 bar y 200 K) (Paster y cols., 2011). Para su utilización como combustible de automoción se exige en USA desde 2015 que el sistema completo de almacenamiento tenga como límites respecto al vehículo el 5.5 % en peso y 1.3 kWh L⁻¹. El tiempo para repostar rellenando el depósito debe ser de 3.5 min. Igualmente, para las microceldas de combustible de equipos portátiles se exigen como límites una fracción del 2 % en peso y de 0.12 g mL⁻¹. Se consiguen estas elevadas densidades de almacenamiento del H₂ en diferentes materiales (compuestos que generan hidruros, como LaNi₅, ZrV₂, ZrMn₂, TiMn₂, CeNi₃, Yfe₃, Y₂Ni₇, Th₂Fe₇, Y₆Fe₂₃, TiFe, ZrNi, Mg₂Ni, Ti₂Ni, y estructuras adsorbentes compuestas por metales y nanotubos de carbón), que tienen el problema general de ser sensibles a impurezas. Por otro lado, el almacenamiento criogénico del H₂ como un líquido puede integrar la necesaria purificación.

En la Figura 1.6 se muestra la previsión establecida por Demirbas (2009) hasta el año 2050 para el consumo de combustibles de automoción (biocombustibles, gas natural e H₂) alternativos a los combustibles derivados del petróleo, que supondrán el 38 % del combustible total en esa fecha límite.

Algunos autores hacen hincapié en que gran parte de las previsiones minorizan los costes medioambientales de emisión de CO₂ de la diferentes tecnologías y su incidencia sobre la humanidad (aumento del nivel del mar, destrucción de la biodiversidad, pérdida de cosechas, incidencia sobre la salud). Considerando crecientes tasas de emisión de CO₂ de aplicación mundial, junto con una proyección optimista de la evolución de la tecnología de electrólisis del agua con energía solar (con un coste de producción de H₂ de 4.5 euros GJ⁻¹, equivalente al correspondiente por reformado del gas natural), Nowotny y Veziroglu (2011)

adelantan el periodo de transición entre las economías del petróleo y del H_2 obtenido a partir de fuentes renovables.

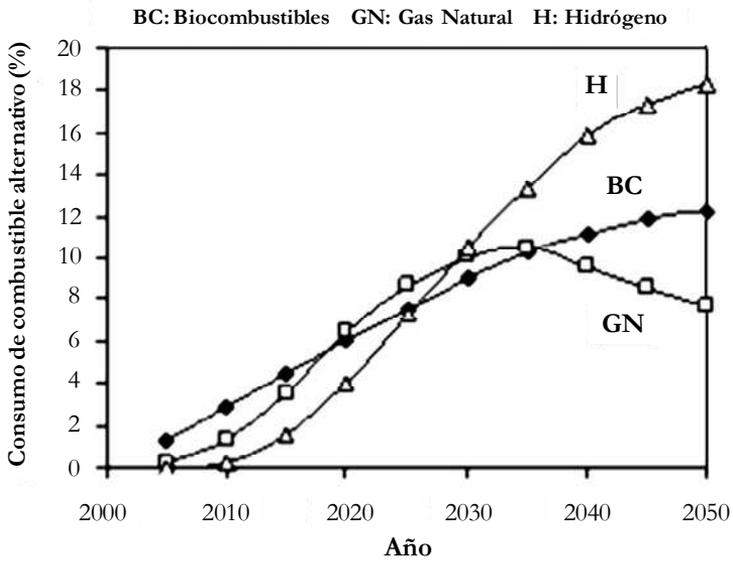


Figura 1.6. Evolución prevista hasta el año 2050 de la contribución de combustibles de automoción alternativos a los derivados del petróleo (Demirbas, 2009).

1.2. USOS DEL H₂

1.2.1. Combustible

El H₂ es un combustible limpio, con una potencia calorífica de 122 kJ g⁻¹, 2.5-2.75 veces la del gas natural o la de un combustible hidrocarbonado, que no emite CO₂, tiene una rápida velocidad de combustión y un elevado índice de octano efectivo, no es tóxico, ni tiene capacidad de formación de ozono. Puede utilizarse en motores de combustión interna no muy diferentes de los motores alimentados con gasolina (Balat, 2005), y en vehículos eléctricos de pila de combustible.

Otra ventaja importante es que el único producto de su oxidación es H₂O, y no produce los contaminantes habituales de los gases de escape de motores de combustibles fósiles (como CO, hidrocarburos, *soot* o contaminantes de S). La combustión de H₂ con aire produce bajos niveles de NO_x, que pueden minimizarse adoptando medidas adecuadas, como disminuir la temperatura y las revoluciones del motor, permitiendo una mejor disipación del calor (Saxena y cols., 2008), pudiendo reducir las emisiones de NO_x a valores tan bajos como 1/200 veces las producidas en motores diesel (Ma y cols., 2003). Además, el límite de inflamabilidad del H₂ en aire (4-75 % en volumen) es mucho más amplio que el del metano (5.3-15 % en volumen) o la gasolina (1-7.6 % en volumen), y la energía mínima de ignición de una mezcla estequiométrica H₂-aire es un orden de magnitud menor que la de una mezcla metano-aire (~ 0.03 mJ, en condiciones ambiente) (Balat, 2008). Un motor de H₂ es fácil de arrancar en climas muy fríos porque el H₂ permanece en estado gaseoso hasta 20 K (Ma y cols., 2003). Su densidad energética (~ 120 kJ g⁻¹) es 2.6 veces mayor que la de gasolina, lo que significa que es más eficiente energéticamente.

La utilización de H₂ como combustible de automoción se enfrenta al importante reto de su almacenamiento y distribución. El H₂ puede almacenarse a bordo de un vehículo principalmente como gas comprimido, como líquido criogénico y como gas enlazado con ciertos metales como hidruro metálico o adsorbido en compuestos de carbón (Balat, 2007; Zubizarreta y cols., 2009). Sin embargo, cada una de estas tecnologías presenta importantes retos que deben ser resueltos.

Las pilas de combustible convierten en energía eléctrica la energía almacenada en un combustible, tal como H₂, mediante reacciones electroquímicas, siendo su operación eficiente, limpia y silenciosa (Song, 2002). Se pueden utilizar en sistemas

estacionarios a gran escala para generación de electricidad distribuida, en sistemas móviles para transporte de vehículos, así como en dispositivos de suministro de electricidad portátil para equipamientos microelectrónicos y unidades de energía auxiliares (APU). Ofrecen ventajas de eficiencia respecto a los motores de combustión interna alimentados por H_2 , superior al 90 % si se utiliza el calor residual y están siendo comercializadas por los fabricantes de automóviles.

Los diferentes tipos de pila de combustible se clasifican en función del tipo de electrolito: i) de membrana polimérica de intercambio protónico (PEMFC) que operan a ~ 80 °C con potencias de 0.1-500 kW, ii) alcalinas (AFC) que operan a ~ 100 °C con potencias de 10-100 kW, iii) de ácido fosfórico (PCFC) para operación a ~ 200 °C y potencias de más de 10 kW, iv) de carbonato fundido (MCFC) a ~ 650 °C y potencias de 100 kW, y v) de óxido sólido (SOFC) para muy alta temperatura de operación, entre 800-1100 °C y potencias de más de 100 MW (Ghenciu, 2002). Las de baja temperatura, especialmente las PEMFC, son las de mayor potencial para uso en automoción y en pequeñas unidades estacionarias (su baja temperatura de operación proporciona un rápido arranque y apagado, operación sostenida con alta densidad de corriente, bajo peso, compacidad, larga vida de la pila, adecuación para operación discontinua) (Nilsson y cols., 2006). Las de alta temperatura son más prometedoras para generación de energía estacionaria (Wakui y cols., 2010).

1.2.2. Materia prima de refinería

1.2.2.1. El hidroprocesado

El hidroprocesado es una denominación genérica de los procesos de refinería con H_2 como reactante, que se realizan en un amplio abanico de condiciones. Estos procesos se pueden clasificar en (Perdan, 2004; Speight, 2004):

- *Hidrotratamiento* (HDT), hidroprocesado no-destructivo o simplemente hidrogenación. Persigue disminuir el contenido de componentes indeseables. Cuando se procesan fracciones de destilaciones ligeras y medias, consiste en reacciones de hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN) e hidrodeshidrogenación (HDA). Cuando se tratan fracciones pesadas, junto con las reacciones anteriores están presentes otras, de hidrodeshidrometalización (HDM) y de hidrodeshidrasfaltado.

- *Hydrocraqueo* (HYC), hidroprocesado destructivo. Es un proceso de hidrogenación más severo, que persigue la transformación de fracciones pesadas (desde gas oil de vacío y de *coker* hasta gas oil atmosférico) en fracciones medias y ligeras (desde diesel pesado hasta nafta ligera).

Estos procesos catalíticos tienen mayor rendimiento y selectividad de fracciones líquidas, pero requieren un mayor coste de inmovilizado que los de tratamiento térmico y tienen un elevado consumo de H_2 .

Los diferentes objetivos de las unidades de hidroprocesado son:

1. Eliminación de aromáticos, N, S y metales de la alimentación, cuando ésta deriva directamente del petróleo o corresponde al “fondo del barril”, como es el caso de residuos de la destilación atmosférica o de vacío o el producto de unidades de *coker* o de *visbreaker*.
2. Aumento del rendimiento de destilados medios y productos ligeros.
3. “Acabado” de los combustibles de automoción para cumplir con los requerimientos medioambientales.

El primer objetivo tiene un doble cometido: i) hacer aceptable la alimentación a las siguientes unidades, en las que el S origina graves problemas de corrosión, y tanto el S, N y metales originan problemas de desactivación de los catalizadores; ii) evitar que estos componentes terminen en los combustibles finales. El pretratamiento con H_2 de la alimentación del FCC no sólo mejora la composición de los destilados medios sino que también aumenta su rendimiento en detrimento de gases secos, aceites de ciclo y coque.

El segundo objetivo, aumento de los rendimientos de destilados medios, es una tendencia del mercado para satisfacer la demanda de gasoil para motores diesel.

El tercer objetivo surge asociado a las reformulaciones en los combustibles de automoción, fruto de las legislaciones medioambientales (Tabla 1.1), las cuales exigen un contenido máximo en aromáticos del 22 % en volumen en la gasolina y menores al 35 % en el diesel. Reducciones análogas son aplicables al contenido de S. Las previsiones establecen que con el hidroprocesado de corrientes pesadas de refinería no se pueden alcanzar las especificaciones de S (menos de 10 ppm) y de aromáticos en la gasolina y el diesel, por lo que es necesaria otra etapa posterior de hidroprocesado.

Tabla 1.1. Evolución histórica de los límites de composición de los combustibles de automoción.

Gasolina		Diesel	
Periodo	Especificaciones	Periodo	Especificaciones
Antes de 1994	<ul style="list-style-type: none"> • Disminución de Pb • Bajada de Rvp 	Antes de 1993	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 1-0.2 %_m máx. • Cetanos: Sin límites • Aromáticos: Sin límites
1995-2000	Gasolina reformulada (RFG) <ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de Pb • Benceno: 1 % máx.; Aromáticos: 25 %_v máx. • Oxígeno < 2 %_m • Rvp: 7.2/8.1 psi máx. 	1993-2000	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 0.2-0.05 %_m máx. • Cetanos: 40-46 min. • Aromáticos: 35 %_v máx.
2000 en adelante	RFG, fase II <ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 30 ppm • Benceno: 0.8 %_v máx.; Aromáticos: 22 %_v máx. • Rvp: 7.2/8.1 psi máx. • Olefinas: 4 %_v 	2000 en adelante	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 0.001-0.05 %_m máx. • Cetanos: Incremento • Aromáticos: Reducción • Volatilidad: Incremento
Desde 1-1-2009	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 10 ppm máx. • Benceno: 1 %_v máx.; Aromáticos: 35 %_v máx. • Rvp: 60 kPa máx. • Olefinas: 18 %_v 	Desde 1-1-2009	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre: 10 ppm máx. • Cetanos: 51 min • Poliaromáticos: 8%_m máx.

Ahora bien, el hidrotratamiento de gasolina y diesel es menos severo que el hidroprocesado de corrientes pesadas, para no disminuir el peso molecular medio o la temperatura de ebullición. Esta cuestión tiene un enfoque diferente para la gasolina y el diesel. El hidrotratamiento de diesel es un proceso muy extendido, que se aplica al 90 % del consumido. En el caso de la gasolina, dado que es una fracción ligera, es imprescindible minimizar el craqueo, porque disminuiría el rendimiento de esta fracción. Por otro lado, la hidrogenación debe ser suave, ya que las corrientes de salida del FCC son notablemente olefínicas (20-30 % en volumen) y su saturación conlleva la disminución del índice de octano.

Partiendo de la mayor energía requerida para la hidrogenación del anillo aromático (debido a la resonancia) no se puede alcanzar un hidrot ratamiento selectivo de compuestos aromáticos respecto a los olefínicos. Por lo tanto, el hidrop rocesado de gasolina no persigue una reducción significativa de compuestos aromáticos y sí la desulfuración. Para contrarrestar el efecto inevitable de la disminución del índice de octano se suele llevar a cabo una posterior isomerización sobre catalizadores ácidos a baja temperaturas.

La fracción aromática mayoritaria en la gasolina es la correspondiente a AH (aromáticos de un anillo, principalmente benceno y alquilbencenos), mientras que en el diesel corresponde a PAH, benzoparafinas (tetralina, decalina o ciclohexilbenceno), naftalenos, bifenilos e indanos. Mientras la hidrogenación de la fracción AH implica la disminución del RON en la gasolina (la ruptura del anillo y posterior isomerización puede aliviar esta caída), en el caso de las fracciones PAH del diesel, tanto la hidrogenación como la apertura selectiva del anillo aumentan el índice de cetano, sin disminuir significativamente el punto de ebullición de la mezcla.

Según lo expuesto, el hidrop rocesado de gasolina requiere condiciones de hidrot ratamiento (sin ruptura hidrogenolítica), mientras que para el diesel son necesarias condiciones de hidrocraqueo medio (con ruptura hidrogenolítica selectiva). Atendiendo a estos objetivos diferentes, se pueden agrupar las unidades de hidrop rocesado en base a tres niveles de severidad: i) de hidrot ratamiento, ii) hidrocraqueo medio, y; iii) hidrocraqueo (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Condiciones estándar de unidades de hidrop rocesado.

Condiciones	Hidrot ratamiento (HDT)	Hidrocraqueo medio (MHYC)	Hidrocraqueo (HYC)
Temperatura (°C)	270-340	320-450	350-450
Presión total (bar)	7-207	50-100	100-250
H ₂ /aliment. (m ³ /m ³)	360-500	300-700	800-2000
LHSV (h ⁻¹)	1.5-8.0	0.5-1.5	0.8-1.7

Atendiendo a los diferentes objetivos, las unidades de hidroprocesado (del orden de 1500 en el mundo), cumplen diferentes funciones en una refinería y su capacidad de procesado es casi la mitad de la capacidad de destilado. Una moderna refinería tiene al menos 3 unidades: i) 1 para nafta; ii) 1 ó 2 para gasoil ligero; iii) 1 ó 2 para gasoil pesado o gasoil de vacío. Las destinadas al HYC eran menos numerosas que las de HDT, pero el número se está igualando por la creciente implantación de unidades de MHYC para satisfacer los requerimientos medioambientales de los combustibles.

1.2.2.2. Hidroprocesado de nuevas alimentaciones

Las unidades de hidroprocesado tienen una gran importancia en el futuro de las refinerías para la intensificación de la valorización del petróleo, mediante la valorización de corrientes de interés secundario, así como para la incorporación en refinería de corrientes derivadas de residuos de la sociedad de consumo.

Entre las corrientes de refinería no válidas como combustibles y por tanto con un interés secundario, la gasolina de pirólisis (PyGas) es una corriente aromática subproducto de la unidad de craqueo con vapor de naftas y cuyo objetivo es la obtención de olefinas C_2-C_4 . La creciente demanda de estas olefinas aumenta el desfase entre la producción de PyGas y su utilización, limitada por la disminución del contenido de aromáticos de los combustibles de automoción. La composición de la PyGas depende de la alimentación a la unidad de craqueo con vapor. En Europa se alimenta comúnmente nafta ligera, con un rendimiento de PyGas del 36 % en peso, la cual tiene un contenido de aromáticos superior al 70 % (fundamentalmente C_{10}). Tampoco es previsible una mejora en la alimentación, sustituyendo la nafta por LPG (rendimiento de gasolina de pirólisis del 15 %) o por etano (1 %), sino que la tendencia es incorporar alimentaciones de menor calidad (con menor rendimiento de olefinas y mayor de PyGas). La Figura 1.7 (Perdan, 2004) esquematiza las rutas de interés para valorizar corrientes aromáticas mediante hidroprocesado, con dos objetivos alternativos: i) la obtención de n-alcanos C_{2+} , que recirculados constituyen la alimentación ideal de la unidad de craqueo con vapor; ii) la obtención de isoalcanos, constituyentes del *pool* de la gasolina, idóneos para alcanzar un elevado índice de octano.

Castaño y cols. (2007a,b, 2009) han estudiado el hidroprocesado de PyGas, comparando el comportamiento como soportes del Pt de las zeolitas con estructuras MFI (HZSM-5), BEA (H β) y FAU (HY) y de una sílice-alúmina amorfa (ASA), en condiciones de hidro craqueo severo (con apertura de anillo). Gutiérrez y cols. (2011b) han propuesto el esquema cinético de la Figura 1.8 para

el hidrocrqueo de PyGas sobre un catalizador de Pt-Pd/HZSM-5, obteniendo los parámetros cinéticos en los intervalos 350-450 °C y 20-50 bar.

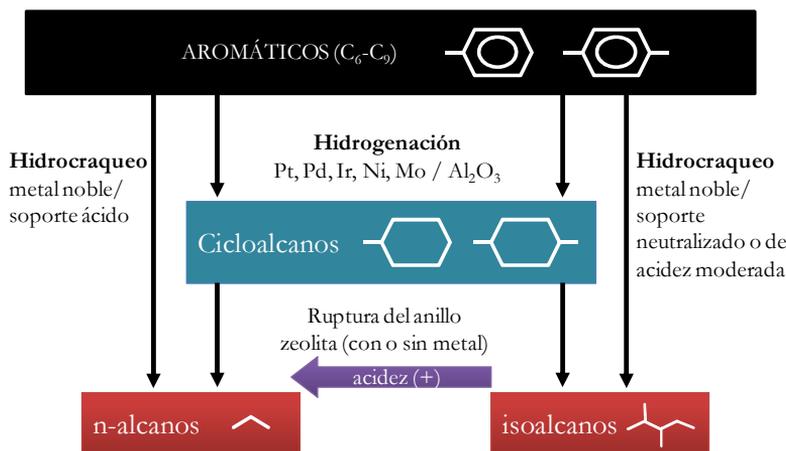


Figura 1.7. Esquema de las rutas alternativas de hidroprocesado de aromáticos ligeros mediante hidrocrqueo o en dos etapas, y posibles usos de los productos (Perdan, 2004).

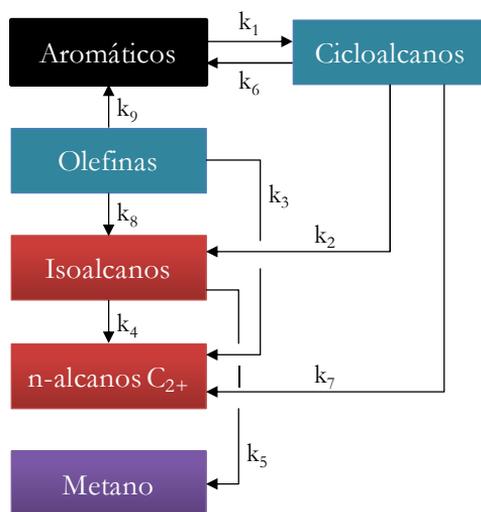


Figura 1.8. Esquema cinético del hidrocrqueo de PyGas sobre un catalizador de Pt-Pd/HZSM-5 (Gutiérrez y cols., 2011b).

El aceite de ciclo ligero (LCO) es una corriente producto de la unidad de craqueo catalítico (FCC), cuya utilización en la formulación del combustible diesel de automoción se ha visto limitada por las restricciones de la composición de estos combustibles en cuanto al contenido de aromáticos, de azufre y de índice de cetano. El hidroprocesado puede valorizar esta corriente, eliminando el desfase entre la producción y los requerimientos del mercado. Este hidroprocesado del LCO puede realizarse en dos etapas: 1) de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesaromatización (HDA) (Ding y cols., 2009); 2) de ruptura de anillo, hasta el intervalo de peso molecular e índice de cetano requeridos en los combustibles diesel (Nylén y cols., 2008). Gutiérrez y cols. (2011a, 2012a-e) han estudiado el comportamiento de diferentes catalizadores y el efecto de las condiciones de operación en el hidroprocesado en una etapa (Figura 1.9), que tiene como productos a los destilados medios, nafta, LPG y gases secos, dependiendo del avance de la reacción del catalizador y de las condiciones de operación.

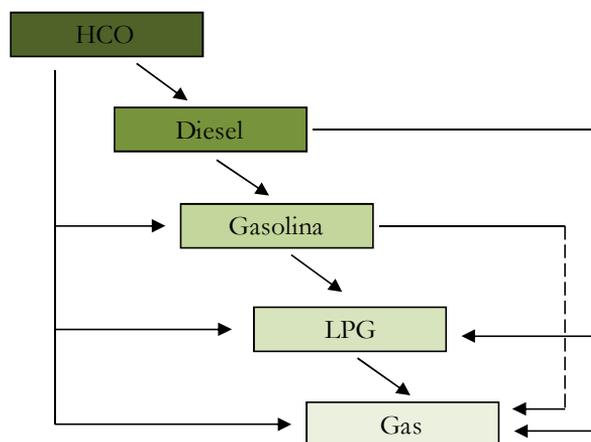


Figura 1.9. Esquema cinético del hidrocrackeo de la fracción pesada del LCO sobre un catalizador de Pt-Pd/HZSM-5 (Perdan, 2004; Gutiérrez y cols., 2012d).

Por otro lado, es creciente el interés por el hidroprocesado de corrientes derivadas de los residuos de la sociedad de consumo (plásticos y neumáticos). El hidroprocesado de líquido de pirólisis de poliolefinas se ha estudiado con catalizadores de sulfuros de Ni y NiMo sobre zeolitas HZSM-5 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

(Ding y cols., 1997; Joo y Guin, 1998) con un rendimiento de gasolina del 50 %. Escola y cols. (2011, 2012) han obtenido con un catalizador de Ni/H β una selectividad de gasolina del 68.7 %, con un índice RON mayor de 80 y con una fracción gas-oil con número de cetano mayor de 70.

El carácter aromático y sulfurado del líquido de pirólisis de neumáticos (STPO) exige de un tratamiento de hidroprocesado más severo que el líquido de poliolefinas, que implique reacciones de HDS, HDA e HC. Hita y cols. (2015a) han obtenido un producto con un contenido de nafta del 25 % en peso y de diesel del 57 % con un catalizador de NiMo/SiO₂Al₂O₃, mejorando la composición de estos productos hasta la calidad requerida como combustible, en una segunda etapa (de hidrocrqueo) con un catalizador de PtPd/SiO₂-Al₂O₃ (Hita y cols., 2015b).

1.3. PRODUCCIÓN DE H₂

En este apartado se hace un breve resumen de las tecnologías de producción de H₂, que serán comparadas desde la perspectiva de la sostenibilidad. Desempeña un importante papel en la economía global y en la sostenibilidad medioambiental, la utilización de materias primas renovables (agua, biomasa) y fuentes renovables de energía (solar, eólica, hidráulica), con objeto de minimizar la obtención de energía por combustión de fuentes carbonadas fósiles (petróleo, gas natural, carbón) y la consiguiente emisión de CO₂. El esquema de Westermann y cols. (2007) (Figura 1.10) identifica las fuentes fósiles y renovables para la obtención de H₂.

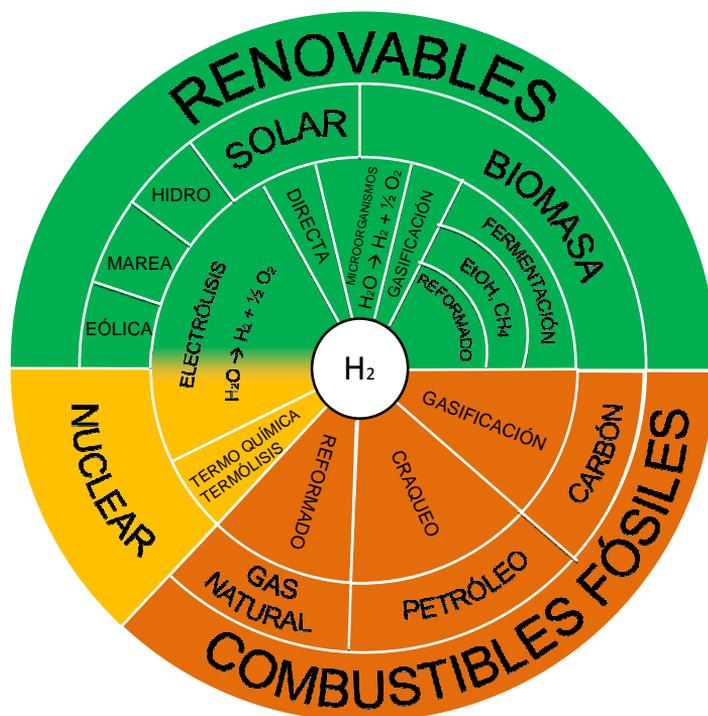


Figura 1.10. Potenciales fuentes de H₂ (Westermann y cols., 2007).

1.3.1. Reformado de fuentes fósiles

En la Figura 1.11 se muestra un esquema de las etapas de tratamiento de los combustibles fósiles (carbón, hidrocarburos líquidos y gas natural) previas al reformado para obtención de H_2 y de las posteriores aplicaciones del H_2 obtenido. Las tecnologías generales de reformado son: i) con vapor (SR); 2) con oxidación parcial (POX) y; 3) autotérmico (ATR).

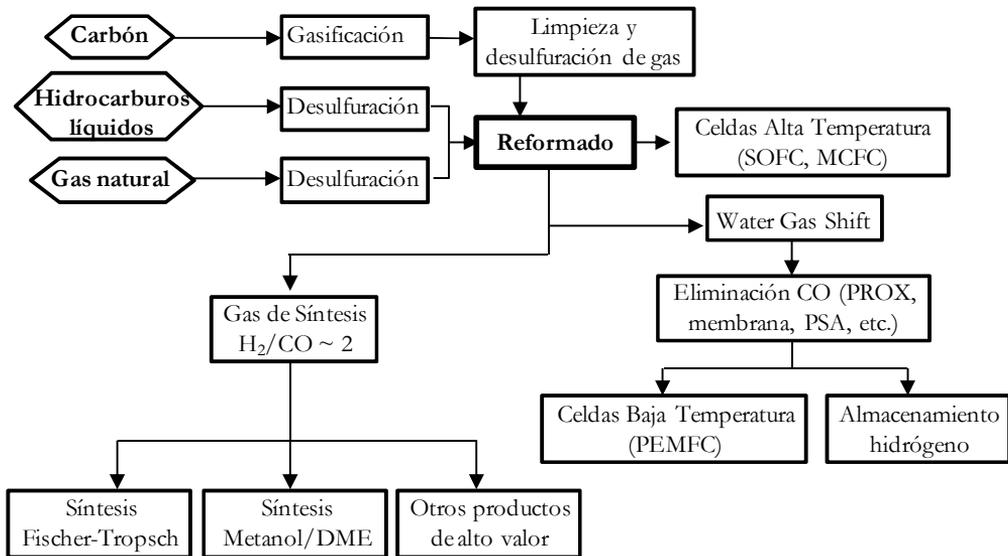
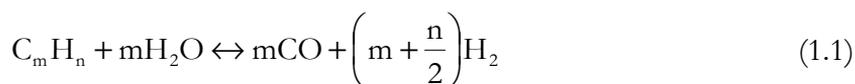


Figura 1.11. Etapas del procesado de fuentes fósiles para la producción de H_2 *vía* reformado (adaptada de (Holladay y cols., 2009).

1.3.1.1. Reformado con vapor

El reformado con vapor es la tecnología más utilizada, con el gas natural como materia prima. No requiere O_2 , tiene la menor temperatura de operación y produce un gas con la mayor relación H_2/CO (≈ 3), más adecuada por tanto para obtener H_2 . Ahora bien, es un proceso endotérmico que requiere energía externa (la temperatura de reacción es mayor que $500\text{ }^\circ\text{C}$), lo que aumenta la emisión global de CO_2 (la mayor de las tres tecnologías). La reacción (para un hidrocarburo), es:



Como catalizador se utiliza industrialmente Ni/Al₂O₃, que en el reformado de CH₄, adsorbe éste y el H₂O (Figura 1.12), para liberar posteriormente el H₂.

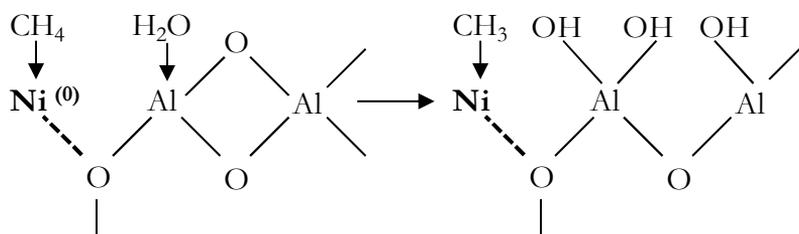
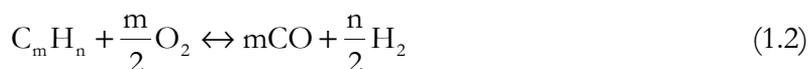


Figura 1.12. Adsorción de los reactantes en el catalizador de Ni/Al₂O₃, en el reformado de CH₄.

Las limitaciones de transporte de materia y de energía en las partículas de catalizador están siendo resueltas con soportes monolíticos, que posibilitan la utilización de metales nobles (Rh y Pt son los más activos), aunque el elevado coste de estos materiales ha dado paso a la utilización de catalizadores de Co. La desactivación del catalizador por coque es un problema que es atenuado operando en condiciones y con promotores en el catalizador (Mg o K) adecuados para gasificar el coque. En la operación industrial de reformado de metano se consigue una eficiencia energética del 85 % (Al-Hallaj y Kiszynski, 2011).

1.3.1.2. Oxidación parcial

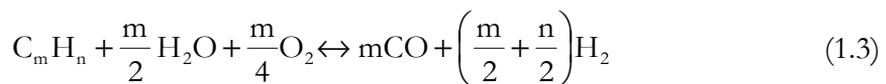
La oxidación parcial (exotérmica) es una combustión controlada:



No requiere catalizador, transcurre a mayor temperatura, es más tolerante al S que las otras tecnologías y produce un gas con relación H_2/CO entre 1 y 2, adecuada para las reacciones de síntesis (Fischer Tropsch o de metanol o DME). Sin catalizador se requiere una temperatura de 1300-1500 °C para la conversión completa, minimizando la formación de carbonilla (*soot*). La utilización de catalizadores de Ni (genera coque) o de Rh (elevado coste) permite disminuir la temperatura hasta el intervalo 800-1000 °C. Las dificultades inherentes al control de la temperatura (con riesgo de explosión) por la exotermicidad del proceso, limitan en la actualidad su aplicación a unidades portátiles, que con metano tienen una eficiencia del 60-75 %, menor por tanto que la de los reactores de reformado con vapor (Holladay y cols., 2004).

1.3.1.3. Reformado autotérmico

Se controla la oxidación parcial para que el proceso sea energéticamente neutro, por lo que no se requiere un aporte de energía externa. Igual que la oxidación parcial, requiere de una unidad de separación del O_2 alimentado, o utilizando aire, del N_2 de la corriente de productos. La reacción transcurre con la estequiometría global:



Ahora bien, se utiliza un diseño del reactor con dos zonas, en las que se realiza primero la combustión parcial (generando un perfil creciente de la temperatura) y la corriente es reformada en una zona catalítica, en la que el perfil de temperatura es decreciente (Krumpelt y cols., 2002). El sistema presenta varias ventajas: 1) puede ser arrancado rápidamente; 2) el aporte de energía y la reacción se realizan en una unidad integrada; 3) tiene menor coste de capital que las otras tecnologías; 4) tiene gran potencial de aumento de escala (Wilhelm y cols., 2001). Para el metano la eficiencia es similar a la de los reactores de oxidación parcial.

1.3.1.4. Tecnologías de purificación

Desulfuración. Los combustibles fósiles tienen compuestos organosulfurados que son eliminados mediante adsorción o reacciones (hidrodesulfuración o alquilación). La adsorción (generalmente con carbón activo) exige, tanto para gas

natural como para combustibles líquidos, un sistema de adsorción-regeneración del adsorbente (Hernández-Maldonado y Yang, 2003). También se han ensayado como adsorbentes zeolitas modificadas o Ni soportado, que es transformado en NiS.

Para la hidrosulfuración, con H₂ a elevada presión, se utilizan catalizadores de Ni, Co y Mo, soportados sobre una función ácida (carbón activo, γ -Al₂O₃, o zeolita Y), liberándose el S como H₂S (Babich y Moulijn, 2003). El proceso requiere un notable coste asociado a la desactivación del catalizador. La alquilación, también con elevados costes, ha sido únicamente estudiada a escala de planta piloto y permite separar los compuestos organosulfurados que aumentan su peso molecular, lo que posibilita su separación por destilación.

Reducción del CO. La corriente de productos del reformado tiene un contenido de CO superior al 5 %, lo que requiere en primer lugar un reactor para la reacción de gas de agua (Water Gas Shift, WGS):



Se utiliza un catalizador bifuncional, el convencional es CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ (Song, 2002), aunque se han utilizado funciones metálicas de Fe, Pt o Fe-Pt y zeolitas como funciones ácidas (Zhao y Gorte, 2004). Como la reacción es reversible exotérmica, para alcanzar una elevada conversión (< 1 % de CO) se utilizan dos reactores en serie, de alta y baja temperatura.

Para disminuir aún más la concentración de CO se utilizan las tecnologías de metanación selectiva o de oxidación preferente (PrOx). La primera consiste en la reducción del CO en una celda de combustibles (típicamente una PEMFC) y aunque no requiere aire, por cada molécula de CO reaccionada se requieren tres de H₂. Es preferida la tecnología PrOx con catalizadores de metales nobles (Pt, Ru o Rh) soportados en Al₂O₃ (Perdan, 2004). Posteriormente, la utilización de una membrana (las aleaciones de Pd con otros metales ofrecen mejores prestaciones que las cerámicas) permiten alcanzar elevadas purezas (> 99.999 %) de H₂.

1.3.1.5. Descomposición del metano

La descomposición de hidrocarburos permite obtener H₂ sin CO ni CO₂ como subproductos. La descomposición del CH₄ es:



Es una reacción endotérmica que debido a la fuerza de los enlaces C-H requiere una temperatura superior a 1200 °C para alcanzar un rendimiento notable, lo que se resuelve utilizando un catalizador, bien metálico o bien un carbón activo, que permite operar por encima de 600 °C. Por otro lado, la obtención de C filamentosos ha abierto un amplio campo de estudio en la ciencia de materiales para obtener C con estructuras diferentes.

La comparación de reactores convencionales para la obtención de H₂ ha aconsejado la utilización de reactores de lecho fluidizado turbulento, para favorecer la rotura de los aglomerados de material carbonoso, que debe ser continuamente retirado del lecho. El calor es suministrado por la corriente de gas inerte, por la corriente de catalizador regenerado (operando con un sistema reactor-regenerador) o por la combustión *in situ* de parte del H₂ producido.

Suelves y cols. (2005) obtuvieron a 700 °C con un catalizador de Ni comercial de reformado, prácticamente la conversión de equilibrio de H₂. Los catalizadores metálicos siguen el orden de actividad: Co, Ru, Ni, Rh > Pt, Re, Ir > Ps, Cu, W, Fe, Mo (Abbas y Daud, 2009). Para el Ni, la SiO₂ resulta ser un soporte más adecuado que TiO₂, MgO, ZrO₂ y Al₂O₃ (Li y cols., 2004a), si bien Choudary y cols. (2001) hacen hincapié en la bondad de catalizadores de Ni/ZrO₂ y Ni/Ce-NaY, desde la perspectiva de su regenerabilidad.

1.3.2. Separación electroquímica del agua

Holladay y col. (2009) distinguen las rutas de: electrólisis, termólisis y fotoelectrólisis.

1.3.2.1. Electrólisis

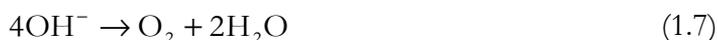
Los electrolizadores comerciales para generar H_2 a pequeña escala operan con eficiencias del 56-73 %, correspondiente a consumos de 53.4-70.1 kWh kg^{-1} de H_2 , a 1 atm y 25 °C, y con O_2 como subproducto. La tecnología más convencional utiliza electrolitos alcalinos (tecnología más desarrollada y de menor coste), y se han ido incorporando membranas de intercambio de protones (PEM) y celdas con óxidos sólidos como electrolitos (SOEC), que son más eficientes pero que están en fase de desarrollo tecnológico. Los retos para su aplicación a gran escala son, por un lado tecnológicos y por otro, su integración con fuentes renovables de energía (solar, eólica o hidráulica), que se han implantado con el diferente objetivo de generar electricidad y cuyos picos de exceso de producción podrían ser utilizados en la electrólisis.

Electrolizador alcalino. El electrolito es una solución acuosa de KOH o NaOH al 30 % en peso. El cátodo es de Ni recubierto de Pt y el ánodo es de Ni o Cu recubierto por un óxido metálico, de Mn o Ru. La densidad de corriente está en el intervalo 100-300 mA cm^{-2} y la eficiencia es del 50-60 % (Turner y cols., 2008).

El agua es alimentada en el cátodo, donde:



El H_2 se separa de la solución alcalina en una unidad externa, en la que se repone el electrolito. Los iones OH^- circulan en el electrolito y en el ánodo se forma O_2 :



La reacción completa es:



Electrolizador de membrana de intercambio de protón (PEM). El equipamiento es similar al de las celdas de combustible PEM, porque actúan con las etapas en sentido contrario. Utilizan como electrodos catalizadores de Pt, Ir, Ru y Rh sobre un soporte poroso (carbón activo) y una membrana de Nafion, que además de separar los electrodos actúa como separador de los gases (Pettersson y cols., 2006), por lo que no se necesita una unidad de separación gas/líquido.

El agua se descompone en el ánodo:



Los protones atraviesan la membrana y en el cátodo se recombinan a H_2 :

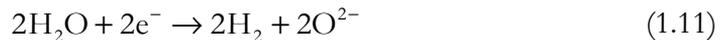


Por tanto, la reacción completa es la misma que en los electrolizadores alcalinos, ec. (1.8).

La eficiencia de los electrolizadores PEM es menor que la de los alcalinos, si bien tienen a su favor, el menor coste de separación y purificación del H_2 y el menor coste asociado al manejo de la solución electrolítica alcalina.

Celda de electrolito sólido (SOEC). El equipamiento es similar al de las celdas de combustible (SOFC), con un ánodo de Ni soportado en Y/ZrO₂ y un cátodo de óxidos de metales nobles con La como promotor. Como electrolito sólido se utiliza Y/ZrO₂, que evita los problemas de corrosividad y medioambientales de los electrolitos alcalinos y permite operar a elevada temperatura (hasta 500 °C), con un aumento de la eficiencia del electrolizador.

A elevada temperatura, en el cátodo:



Los iones O^{2-} circulan en el electrolito hasta el ánodo, donde se recombinan a O_2 :



El aumento de la eficiencia respecto a la de un electrolizador PEM tiene como contrapartida la necesidad de energía térmica (puede ser obtenida integrando un sistema SOEC-SOFC) y los mayores costes de electrodos y electrolito sólido. Además sus perspectivas de desarrollo a gran escala están aún lejanas (Perdan, 2004).

1.3.2.2. Termólisis

El agua se descompone a 2500 °C, y establecer un proceso a esta temperatura requiere de materiales y de un suministro de energía que son inviables. Se pueden utilizar ciclos de oxidación–reducción de agentes químicos, que es un tema bien conocido en sus aspectos fundamentales y cuyo estudio se ha relanzado en los últimos años. Pongamos como ejemplo, el ciclo con el sistema Zn/ZnO:



1.3.2.3. Fotoelectrólisis

La tecnología básica es similar a la de las celdas fotovoltaicas, en tanto se utilizan semiconductores tipos p y n como electrodos, generando una diferencia de energía (E_g) entre la base de la banda de conducción y el límite superior de la banda de valencia. Como foto-ánodos se han estudiado: WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , GaAs, CdS, ZnS_2 ; y como fotocátodos: SiC/Pt, InP/Pt. El proceso (Figura 1.13) transcurre con las siguientes etapas: 1) cuando alcanza el ánodo un fotón con mayor energía que la diferencia E_g , crea un par electrón-espacio deficiente (*hole*); 2) mientras los electrones circulan hacia el cátodo (eléctricamente conectado), en el espacio deficiente del ánodo se descompone el H_2O ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$); 3) los iones H^+ atraviesan el electrolito hasta el cátodo, donde se recombinan para formar H_2 ($4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$); 4) el O_2 y el H_2 son separados mediante membranas semipermeables. Las limitaciones tecnológicas se asocian a dificultades para la absorción de la luz y a la inestabilidad al operar durante largos periodos de tiempo.

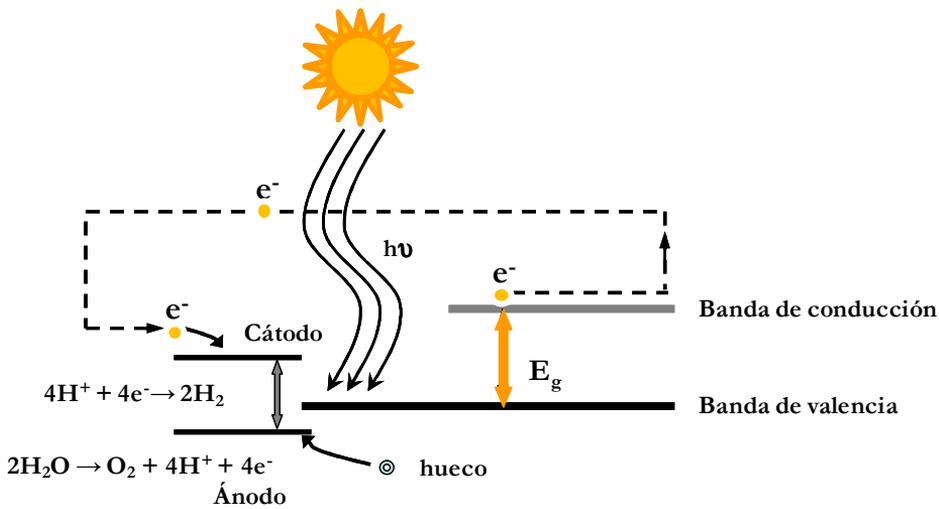


Figura 1.13. Esquema energético de una celda fotoelectroquímica de semiconductores.

1.3.3. Rutas desde biomasa

La obtención de H_2 desde biomasa lignocelulósica (o de otra naturaleza sin utilidad para la alimentación), tiene un indiscutible interés para su implantación inmediata, por su pequeña contribución a la emisión de CO_2 , disponibilidad universal de la biomasa, integración con la explotación de recursos naturales y contribución a una economía social y sostenible. En consecuencia, el desarrollo tecnológico de las diferentes rutas de obtención de H_2 desde biomasa ha merecido una notable atención en la bibliografía (Perdan, 2004; Ni y cols., 2006; Navarro y cols., 2007; Holladay y cols., 2009; Kalinci y cols., 2009; Balat y Kirtay, 2010; Levin y Chahine, 2010; Tanksale y cols., 2010; De Lasa y cols., 2011; Kirtay, 2011). En el esquema de la Figura 1.14 se puede distinguir entre las rutas de obtención directa (pirólisis a alta temperatura, pirólisis catalítica, gasificación y procesos biológicos) y las rutas con etapas intermedias de obtención de oxigenados para su posterior reformado.

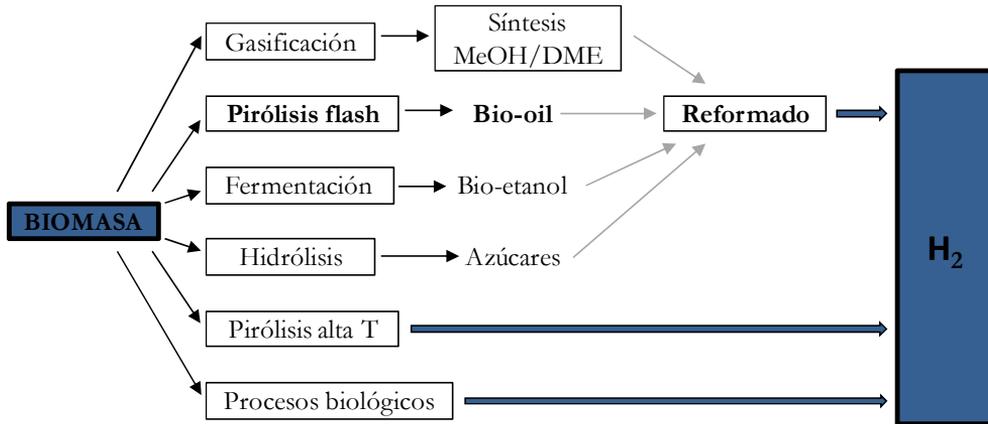


Figura 1.14. Rutas de obtención de H_2 a partir de biomasa.

1.3.3.1. Rutas directas

Pirólisis a elevada temperatura y catalítica. La pirólisis de biomasa a elevada temperatura ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) tiene como productos volátiles, gases (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) e hidrocarburos ligeros, cuyo contenido en H_2 se aumenta con la presencia de vapor de agua. La velocidad de pirólisis se ve favorecida por el aumento de la temperatura, de la velocidad de calentamiento y por la utilización de catalizadores. Para conseguir una buena transmisión de calor se han utilizado reactores ablativos (favoreciendo la transmisión de calor conductiva) y de lecho fluidizado (burbujeante, circulante y de transporte neumático) (Bridgwater y Peacocke, 2000; Li y cols., 2004). Como catalizadores resultan eficaces los carbonatos ($NaCO_3$ es el más activo) y los óxidos metálicos (Al_2O_3 y Cr_2O_3 los más activos) (Chen y cols., 2003). Commandré y cols. (2011) utilizando un reactor ablativo, han comprobado que el rendimiento de gases y de H_2 , corresponde a una elevada temperatura ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$), con un tiempo de residencia de la biomasa reducido ($< 2\text{ s}$).

La incorporación de CaO en el reactor de pirólisis tiene un significativo efecto, tal como han determinado Widyawati y cols. (2011) mediante termogravimetría/MS. A baja temperatura, la retención de CO_2 favorece el desplazamiento de la reacción de gas de agua. A elevada temperatura, el CaO activa el craqueo del *tar* y el reformado de los subproductos (metanol e hidrocarburos). Además favorece la descomposición del *char*, al disminuir la temperatura necesaria para la misma. Qinglan y cols. (2010) han estudiado la utilización *in situ* de un catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ en un reactor de pirólisis de lecho fluidizado, comprobando que la

presencia de catalizador contribuye eficazmente a reducir la temperatura para la transformación del *tar* y de los hidrocarburos generados en la pirólisis, obteniendo entre 450 °C y 590 °C un rendimiento de H₂ entre 55.20 % y 61.64 % en peso. Como alternativa, Wu y cols. (2011) proponen la gasificación en línea en un segundo reactor catalítico (con un catalizador de Ni/MCM-41) de los volátiles emanados de la pirólisis.

Gasificación. La gasificación es un proceso termoquímico que transforma materiales hidrocarbonatos (carbón, petróleo y sus derivados, biomasa y sus derivados, residuos de la sociedad de consumo) en gas de síntesis (CO e H₂, como componentes mayoritarios, con CH₄, CO₂, y H₂O como subproductos), mediante reacción a elevada temperatura (> 600 °C) con un agente oxidante (aire, oxígeno, CO₂, vapor de agua o mezclas de éstos) utilizado con una relación menor a la requerida estequiométricamente para la combustión. Si bien la relación H₂/CO requerida está condicionada por la posterior aplicación del gas producido, la gasificación con vapor H₂O es preferida porque ofrece un gas con una mayor relación, lo que aumenta la viabilidad de su valorización. La obtención de gas de síntesis tiene un gran interés, asociado al creciente desarrollo de las plantas GTL (Gas-to-Liquids) mediante la síntesis de metanol, DME y Fischer Tropsch. Además, la valorización de gas de síntesis puede estar integrada con la valorización energética, mediante turbinas, ciclo combinado o celdas de combustible.

Puede encontrarse información actualizada sobre I+D+i en gasificación, suministrada por la International Energy Agency (IEA) Bioenergy (<http://www.gastechnology.org/iea>) y por la European Gasification Network (GASNET) (<http://www.gasnet.uk.net>). La tecnología ha tenido un notable y largo desarrollo para el carbón y derivados del petróleo (Perdan, 2004) y ha recibido un interés más reciente para biomasa (Wang y cols., 2008; Zhang, 2010; Bulushev y Ross, 2011; Damartzis y Zabaniotou, 2011), donde adquiere un papel relevante la utilización de catalizadores (De Lasa y cols., 2011), y el interés es aún más reciente para residuos de la sociedad de consumo (Arena, 2012).

La gasificación de biomasa o de residuos transcurre mediante una secuencia de etapas (Figura 1.15), que corresponden a secciones del gasificador: i) calentamiento y secado de la alimentación (<160 °C), con eliminación de H₂O y modificación de la estructura porosa del sólido; ii) desvolatilización (pirólisis) (<700 °C), mediante reacciones de craqueo, con eliminación de gases permanentes (H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O, NH₃), volátiles condensables (*tar*) y residuo sólido (*char*). La composición, rendimientos y características de estos productos dependen de la composición y estructura de la materia prima (Kirubakaran y cols., 2009) y de las condiciones de gasificación, en particular del agente gasificante; iii) gasificación (en la zona de

reducción), entendida como un conjunto de reacciones, que se han relacionado en la Tabla 1.3, junto con las de combustión, y cuya importancia relativa depende de las condiciones de reacción; iv) combustión del char residual, para producir más gases y generar el calor necesario en la zona de reducción. Por otro lado, la presencia en la biomasa de metales alcalinos del grupo 1A (K y Na) contribuye a que en la etapa de pirólisis se forme un char activo en la gasificación (Lv y cols., 2009, 2010).

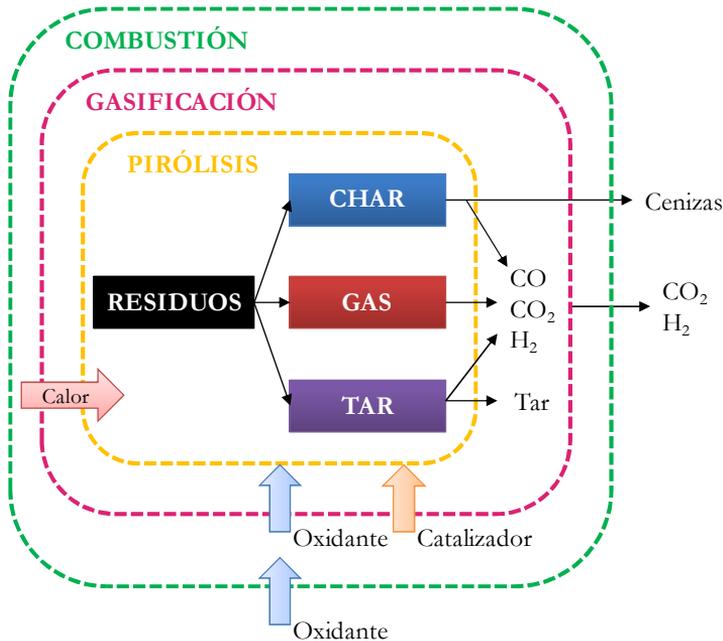


Figura 1.15. Etapas en la gasificación (Perdan, 2004).

Entre los reactores utilizados en la gasificación (Figura 1.16), los más utilizados con biomasa son de lecho móvil, fluidizado (burbujeante o circulante) y de arrastre (transporte neumático), siendo los dos últimos los habituales en los procesos a gran escala.

Damartzis y Zabaniotou (2011) hacen hincapié en el problema de la naturaleza fibrosa e irregular de la biomasa, que exige en los reactores de arrastre una severa trituración hasta pequeños tamaño de partícula, lo que hace que estos reactores, que operan a elevada temperatura (1200-1600 °C) y elevada presión (2-8 MPa) sean preferidos para gasificación de carbón, pero son más discutidos para biomasa.

Tabla 1.3. Reacciones homogéneas y heterogéneas en la gasificación

<i>Reacciones de combustión</i>		
Oxidación parcial de C	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-111 kJ mol ⁻¹
Oxidación de CO	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-283 kJ mol ⁻¹
Oxidación de C	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394 kJ mol ⁻¹
Oxidación de H ₂	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-242 kJ mol ⁻¹
Oxidación parcial de hidrocarburos	$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \leftrightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$	Exotérmica
<i>Reacciones de gasificación con H₂O con reactante</i>		
Water-gas	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131 kJ mol ⁻¹
Water-gas-shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41 kJ mol ⁻¹
Reformado con vapor de CH ₄	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206 kJ mol ⁻¹
Refor. con vapor de hidrocarburos	$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	206 kJ mol ⁻¹
<i>Reacciones de gasificación con H₂ como reactante</i>		
Hidrogasificación	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75 kJ mol ⁻¹
Metanación	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-227 kJ mol ⁻¹
<i>Reacción de gasificación con CO₂ como reactante</i>		
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	172 kJ mol ⁻¹
Reformado seco	$C_nH_m + nCO_2 \leftrightarrow 2nCO + \frac{m}{2}H_2$	Endotérmica
<i>Reacciones de descomposición de tar e hidrocarburos</i>		
Deshidrogenación	$pC_xH_y \rightarrow qC_nH_m + rH_2$	Endotérmica
Carbonización	$C_nH_m \rightarrow nC + \frac{m}{2}H_2$	Endotérmica

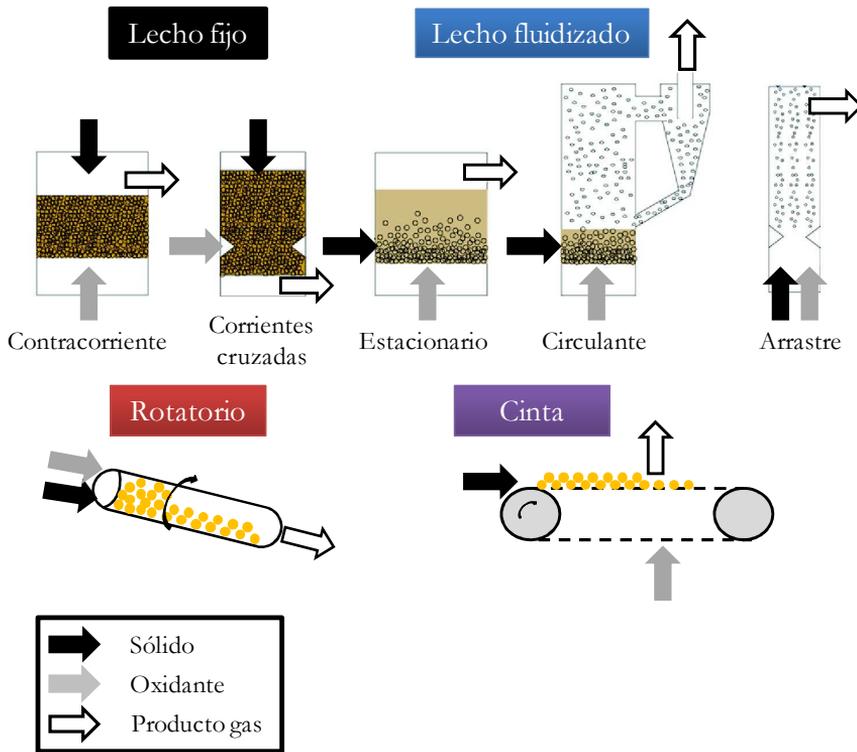


Figura 1.16. Características generales de los reactores de gasificación.

Es destacable el problema de aglomeración de las partículas en el lecho móvil y en el fluidizado, debido a la fusión de las cenizas (por encima de 700 °C), las cuales contienen CaO , K_2O , P_2O_5 , MgO , SiO_2 , SO_3 y Na_2O . Además, los metales alcalinos presentes en la biomasa reaccionan con la SiO_2 (utilizada como coadyuvante de la fluidización) para formar silicatos que funden a la elevada temperatura de gasificación, formando aglomerados que dificultan el flujo de sólido. Por otro lado, el lecho móvil *down draft* presenta la ventaja respecto del *updraft* que el gas con el *tar* circula en la zona de oxidación (parte superior del gasificador, por la que se alimenta de biomasa) en la que tiene lugar la combustión a 1000-1400 °C, de forma que el gas producido tiene un menor contenido de partículas y *tar* (McKendry, 2002).

El proceso tiene un severo requerimiento energético dado su endotermicidad. La solución implantada para el reactor fluidizado es el doble lecho (Figura 1.17), de forma que el char residual circula hacia el exterior del lecho (mediante un plano inclinado) junto con la sílice coadyuvante de la fluidización, para ser quemado en un reactor de transporte (riser), donde se calienta la arena que es recirculada al lecho fluidizado (Gassner y Maréchal, 2009).

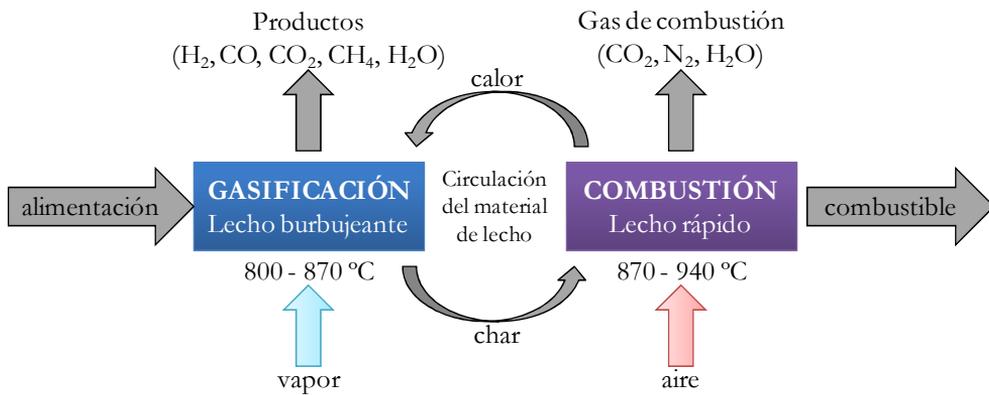


Figura 1.17. Aporte de energía al reactor de gasificación de lecho fluidizado (reactor de doble lecho).

Una gran dificultad de la gasificación de biomasa reside en su textura irregular, de forma que su manejo en reactor fluidizado requiere una cantidad elevada de sólido inerte (arena). Erkiaga y cols. (2013a, 2014) han comprobado las ventajas del reactor de spouted bed cónico (CSBR) para la gasificación de serrín en régimen continuo. Una de las características de este reactor, es que minimiza la segregación de sólidos de diferente tamaño o densidad, lo que permite trabajar con diferentes tipos de biomasa y con menor cantidad de arena que en el reactor fluidizado. Pueden gasificarse partículas de serrín de hasta 4 mm, sin limitaciones difusionales, lo que reduce los costes de trituración. En la Figura 1.18 se muestra el efecto de la temperatura sobre la concentración de productos gaseosos y se observa que a 900 °C se obtiene un gas con una relación H_2/CO superior a 1.

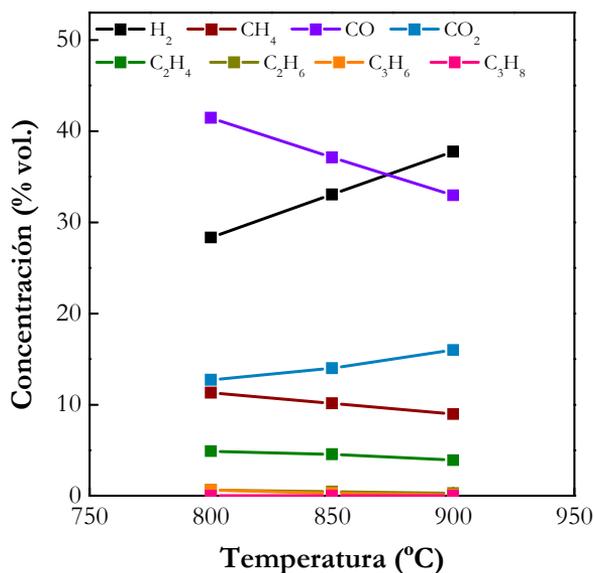


Figura 1.18. Efecto de la temperatura en la composición de la corriente de gases para la gasificación de serrín (Erkiaga y cols., 2014).

La incorporación *in situ* en el gasificador de un adsorbente de CO₂, como el CaO, presenta las ventajas de (Florin y Harris, 2007; Acharya y cols., 2010): i) desplazar el equilibrio termodinámico de la reacción de gas de agua, aumentando el rendimiento de H₂; ii) suministrar calor externo e interno (la reacción de carbonatación del CaO es exotérmica), necesario por la endotermicidad de la gasificación; iii) craquear el *tar* y en consecuencia atenuar un problema aumentando la eficiencia en la valorización del H y del C de la biomasa. La utilización de CaO se justifica por la capacidad de retener CO₂ con pequeña concentración. Desde una perspectiva económica, además de su menor coste respecto a los adsorbentes metálicos, puede obtenerse desde diferentes precursores de bajo coste, caliza (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂) y Ca(OH)₂. En el gasificador, la reacción de captura de CO₂ (la de reactivación es la inversa) es:



El mayor problema de la gasificación de la biomasa es la formación de *tar*, que es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, formados en la etapa inicial

de pirólisis. Esta mezcla incluye aromáticos de entre uno y cinco anillos, y otros hidrocarburos oxigenados, dependiendo de las condiciones de gasificación (Huber y cols., 2006). Los métodos para eliminar el *tar* se clasifican en: i) primarios, con tratamiento del gas de síntesis *in situ* en el reactor: ii) secundarios, de limpieza en línea del gas. Además, la formación de *tar* depende de las condiciones de gasificación y en particular de la temperatura, por lo que un tratamiento preventivo aconseja trabajar por encima de 1000 °C, lo cual tiene la limitación de aglomeración del lecho por fusión de las cenizas.

En consecuencia, se ha realizado un gran esfuerzo de investigación sobre la utilización de catalizadores, bien *in situ* (catalizadores primarios) o en un reactor dispuesto en línea con el gasificador. Los catalizadores utilizados *in situ* (catalizadores primarios) han sido principalmente: CaO, dolomita, olivina, Ni/Al₂O₃, γ-Al₂O₃) (Devi y cols., 2003, 2005; Hu y cols., 2006) que craquean los componentes del *tar*, catalizan el reformado con vapor y además de disminuir el rendimiento de *tar* aumentan los de H₂ y CO₂, con la observación de que el CaO es efectivo para la captura de CO₂, por debajo de 730 °C, con el consiguiente aumento de la concentración de H₂ y CO en el gas (Xu y cols., 2005). Los catalizadores de Ni (de generalizada aplicación en el reformado de metano) tienen una actividad 8-10 veces la de la dolomita y el problema de su desactivación por deposición de coque se minimiza con una relación vapor/biomasa suficiente para gasificar los precursores del coque. Además, el contenido de Ni y la composición de los catalizadores, en particular la selección del soporte, tienen una notable importancia para atenuar la desactivación por coque (Wang y Lu, 1998a,b).

Erkiaga (2014) ha comprobado que la mínima segregación del reactor de spouted bed cónico facilita la utilización de catalizadores primarios *in situ*, lo que contribuye a aumentar la eficacia de la conversión de carbono. Sin embargo, el reformado *in situ*, no consigue reducir la concentración de *tar* hasta los valores necesarios para la utilización como combustible o como gas de síntesis, que puede ser de 1 g m⁻³, lo que exige de una etapa de reformado en línea de la corriente gaseosa emanada del reactor de gasificación. En la Figura 1.19 se muestra el efecto de la temperatura del reactor de reformado sobre la composición de la corriente de productos gaseosos. Los resultados corresponden a un catalizador comercial (para el reformado de metano) de Ni y se observa que a 700 °C es insignificante la concentración de metano, así como de los hidrocarburos C₂-C₄ y de los aromáticos constituyentes del *tar*, que son completamente reformados en estas condiciones. El gas producido, con una elevada relación H/C, en torno a 7, tiene una excelente calidad para ser utilizado directamente en aquellas aplicaciones de la hidrogenación que soporten este contenido de CO, o bien puede ser tratado mediante etapas de reacción WGS, para intensificar la producción de H₂.

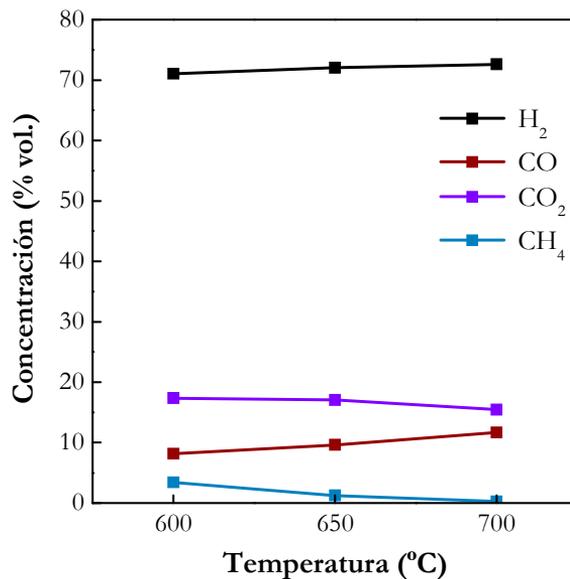


Figura 1.19. Efecto de la temperatura de la etapa de reformado en la composición del gas siendo la temperatura de la gasificación 900 °C (Erkiaga y cols., 2014).

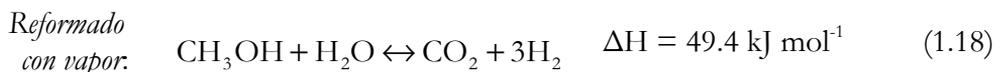
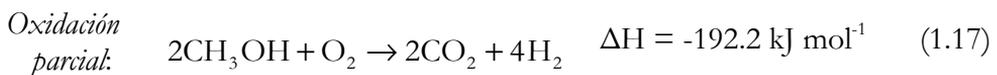
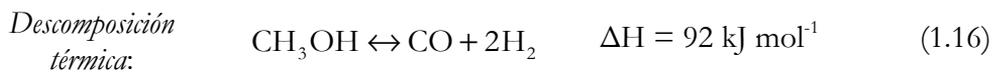
Procesos biológicos. La producción de H₂ por rutas biológicas tuvo un importante desarrollo en la década de 1970, como respuesta a la crisis del suministro de petróleo. Ahora bien, los posteriores desarrollos han quedado en la escala de laboratorio. Los procesos biológicos pueden clasificarse en (Ni y cols., 2006; Holladay y cols., 2009): i) bio-fotólisis directa (Holtermann y Madlener, 2011); ii) bio-fotólisis indirecta; iii) reacción biológica de gas de agua; iv) celda electrolítica biológica (Borole y Mielenz, 2011); v) foto-fermentación, y; vi) fermentación en ausencia de luz. Todos los procesos requieren enzimas productoras de H₂, como la hidrogenasa y la nitrogenasa.

De entre las diferentes rutas, la fermentación en ausencia de luz, mediante bacterias anaerobias o micro-algas, es una vía prometedora, por su sencillez, requiere poco espacio y no requiere condiciones restrictivas (Khanal y cols., 2004; Hallenbeck, 2009). Resulta necesaria la separación del H₂ mediante membranas, porque los ácidos (acético, butírico) formados como subproductos, deterioran el metabolismo de las bacterias. Los problemas fundamentales para la implantación de estas rutas a gran escala son: i) la necesidad de azúcares como sustrato, y; ii) son procesos lentos, con dificultades para su implantación en régimen continuo.

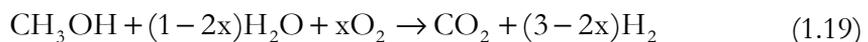
1.3.3.2. Reformado de oxigenados

Entre los oxigenados valorizables para la obtención de H₂ a gran escala mediante reformado, el metanol y el DME se obtienen vía gas de síntesis, y por tanto a partir de biomasa y de otras fuentes (petróleo, gas natural, carbón, residuos). El etanol mediante fermentación. El bio-oil es el producto líquido de la pirólisis flash.

Reformado de metanol. El metanol es el hidrocarburo con el mayor contenido en masa de H₂ (12.5 %) de los hidrocarburos líquidos y por tanto, un excelente portador de H₂ para celdas de combustible de vehículos de automoción. La obtención de H₂ puede realizarse por tres procesos alternativos:

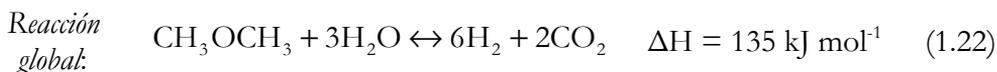
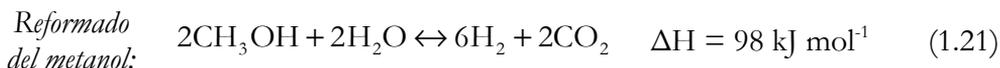


La descomposición térmica es una reacción endotérmica que debe realizarse a mayor temperatura (por encima de 400 °C) que los otros procesos. Además, se produce CO no aceptable en las celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEM), al ser un veneno del catalizador de Pt. La oxidación parcial transcurre a temperaturas moderadas (200-220 °C) pero con los inconvenientes de: i) zonas calientes en el reactor; ii) generación de material carbonoso; iii) relación H₂/CO = 2/1, menor que la 3/1 del reformado con vapor. El inconveniente de la endotermicidad del reformado con vapor es resuelto mediante el *reformado oxidativo con vapor*:



El reformado es entonces autotérmico para una relación molar metanol/agua/O₂ = 4/3/0.5 (Schildhauer y Geissler, 2007). La mayor parte de los catalizadores estudiados para este proceso son los utilizados para el reformado de metanol (en base a la función metálica Cu-ZnO-Al₂O₃) (Patel y Pant, 2007), y se ha comprobado que la incorporación de Mn genera el *spinel* Cu-Mn y aumenta la selectividad de H₂ (Papavasiliou y cols., 2007) y que la sinergia Cu-CeO₂ aumenta la estabilidad del catalizador (Turco y cols., 2011).

Reformado de DME. El dimetil éter (DME) resulta adecuado para la obtención de H_2 mediante reformado con vapor a baja temperatura (en torno a 270 °C). El interés está basado en su facilidad de almacenamiento y manejo en vehículos. El reformado transcurre en dos etapas:



La hidrólisis del DME transcurre sobre catalizadores similares a los utilizados para el objetivo opuesto de deshidratación del metanol ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , zeolitas HY y HZSM-5) (Semelsberger y cols., 2006a). Para el reformado de metanol ofrece un buen comportamiento el catalizador metálico más utilizado en la síntesis de metanol ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$). El proceso integrado en una etapa se realiza con un catalizador bifuncional, preparado bien por mezcla física de las funciones metálica y ácida (Kawabata y cols., 2006; Semelsberger y cols., 2006c) o soportando la primera en la segunda (Semelsberger y cols., 2006b). Como función metálica se proponen otras alternativas, como el CuFe_2O_4 (Faungnawakij y cols., 2007a,b) y para el reformado autotérmico el Pd-Zn (Nilsson y cols., 2006). En este régimen autotérmico la formación de coque es insignificante y por consiguiente el catalizador no se desactiva (Faungnawakij y cols., 2011). Si bien, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la función ácida más utilizada (Faungnawakij y cols., 2007b, 2008a,b, 2010; Wang y cols., 2010), destaca también el interés de la zeolita HZSM-5 como función ácida, si bien la ventaja de disminuir 100 °C la temperatura de reformado respecto a la correspondiente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene como contrapartida la formación de hidrocarburos, lo que disminuye la producción de H_2 (Shimoda y cols., 2010) y potencia la formación de coque (Kawabata y cols., 2006):



Se ha comprobado (Vicente y cols., 2013) que la desilicación de la zeolita HZSM-5 mediante tratamiento alcalino resulta adecuada para minimizar la formación de coque en catalizadores con CZA como función metálica. Ereña y cols. (2013a,b) han propuesto como óptima la preparación del catalizador bifuncional por extrusión húmeda de las funciones CZA y HZSM-5 desilicada, al 50 % en masa, con una relación atómica de la función CZA (preparada por precipitación):

Cu:Zn:Al= 45:45:10 y con la zeolita HZSM-5 desilicada por tratamiento durante 5 h con una solución de NaOH 0.4 M.

Reformado de etanol. El bio-etanol obtenido por fermentación es una mezcla de etanol y agua en relación molar 1:13 (un 12 % en masa de etanol), por lo que la valorización mediante reformado con vapor presenta el interés del origen (a partir de biomasa) y el adicional de evitar las costosas etapas de separación del agua. El reformado con vapor se realiza en el intervalo 550-800 °C, y en condiciones de suficiente alimentación de vapor de agua transcurre con el esquema cinético de la Figura 1.20, con etapas de deshidratación, deshidrogenación, descomposición y formación de coque, cuya importancia depende del catalizador y condiciones de operación. Esta elección debe potenciar: i) la deshidrogenación de etanol; ii) la ruptura de enlaces C-C de intermedios superficiales para producir CO y CH₄, y; iii) el reformado de estos CH₄ para generar H₂ (Ni y cols., 2006; Navarro y cols., 2007).

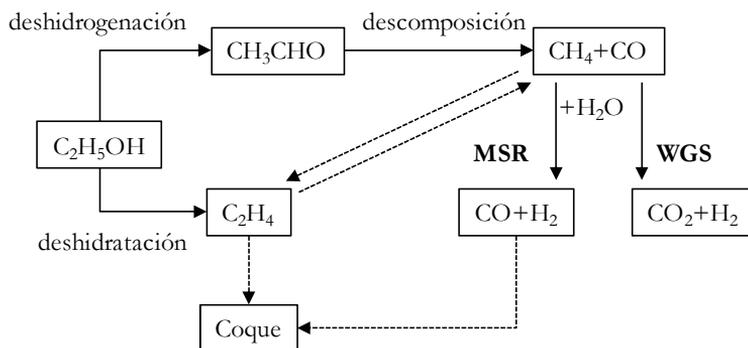
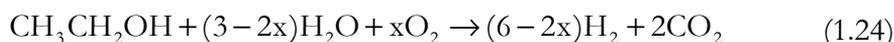


Figura 1.20. Etapas en el reformado con vapor de etanol (Ni y cols., 2006; Navarro y cols., 2007)

El reformado con oxidación parcial tiene la estequiometría:



con un requerimiento energético: $\Delta H = (173.6 - 483.6x) \text{ kJ mol}^{-1}$.

El régimen es autotérmico con la relación molar etanol/agua/oxígeno = 1/1.8/0.6, obteniéndose una concentración de H₂ en la corriente de salida del 70 %. Obviamente el rendimiento de H₂ es menor que con el reformado con vapor.

El mecanismo posible es que las especies etoxi generadas entre los centros metálicos y el soporte son parcialmente descompuestas en los centros metálicos, formando CH₄, H₂ y CO, mientras que el resto de las especies etoxi son oxidadas a acetatos, que se descomponen para formar CH₄ y/o oxidan a carbonatos que forman CO₂ (Navarro y cols., 2007). En consecuencia, el catalizador debe estar compuesto por un metal con capacidad para romper los enlaces C-C y para activar los enlaces C-H, y por un soporte con propiedades redox que propicie la oxidación de las especies etoxi.

Entre los catalizadores de metales nobles, más activos que los de metales de transición, el Rh es más activo y selectivo que Pt, Pd y Ru, aunque no es muy activo en la reacción de gas de agua (si bien más que el Ni), al contrario que el Pt (Liguras y cols., 2003). El Ru, inactivo para bajos contenidos, para elevados contenidos ofrece rendimientos de H₂ similares a los del Rh (Lu y cols., 2011). El aumento del contenido de Rh, así como la selección de un soporte básico (La₂O₃, MgO o CeO₂) y la adición de K, resultan eficaces para atenuar la deposición de coque (Inokawa y cols., 2011). La adición de Pd favorece la liberación de H₂ desde el intermedio oxametacíclico adsorbido en el Rh (Sheng y cols., 2007). También, la adición de Ni aumenta la actividad al favorecer la dispersión de Rh, a lo que contribuye la presencia de nanocristales del soporte CeO₂ (Kugai y cols., 2006).

La selectividad de H₂ de catalizadores de Ni, más utilizados que los de metales nobles, por su menor coste, tiene el orden: Ni/ZnO ≈ Ni/La₂O₃ > Ni/MgO > Ni/γ-Al₂O₃, para un contenido de Ni del 10 % en masa y una conversión del 100 %, a 650 °C (Yang y cols., 2006). Sin embargo, los catalizadores de Ni tienen una rápida desactivación (por coque y sinterización). La adición de Li o K atenúa la sinterización del Ni. La mayor actividad y estabilidad del Ni/La₂O₃ se explica por la formación de oxicarbonatos (La₂O₂CO₃) que reaccionan con los precursores del coque, atenuando la desactivación del catalizador. La naturaleza básica de soportes como el MgO también inhibe la formación de coque, y la co-alimentación de O₂ contribuye a la gasificación del coque durante la reacción, la cual es eficazmente activada utilizando CeO₂ (buen almacenador de O₂) como soporte del Ni (Frusteri y cols., 2006). Youn y cols. (2010) han centrado la comparación de nuevos soportes (ZrO₂, MgO-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂, La₂O₃-ZrO₂) en su acidez, de forma que el catalizador Ni/ZrO₂ (el ZrO₂ tiene una acidez intermedia) tiene la mayor actividad, justificada por la elevada capacidad de reducción del Ni soportado, que es clave para su actividad.

Vicente y cols. (2014a,b) han estudiado el mecanismo de formación de coque sobre catalizadores de Ni y Co y su dependencia con las etapas del mecanismo de reformado y por tanto con las condiciones de reacción, en particular con la temperatura, distinguiendo la formación de dos tipos de coque: i) un coque amorfo y responsable de la rápida desactivación a baja temperatura (300 °C) al encapsular los cristales de Ni. Este coque tiene su origen presumiblemente en la condensación y deshidrogenación de especies etoxi adsorbidas, por lo que su formación es favorecida en condiciones en las que es grande la concentración de etanol en el medio de reacción (baja conversión); ii) un coque filamentoso, mayoritario por encima de 500 °C, formado a partir de CO (mediante la reacción de Boudouard) y por descomposición de CH₄. Este coque no bloquea los centros de Ni, y crece hacia la exterior de los poros del soporte, teniendo un efecto limitado en el deterioro de la actividad del catalizador. En consecuencia, la desactivación es mitigada en condiciones en las que se favorece la formación de este coque filamentoso, sin que sea significativa la sinterización del Ni (temperatura en torno a 500°C), utilizando un soporte como la SiO₂, cuyos mesoporos permitan el crecimiento de los filamentos de coque, sin bloquear los centros de Ni, y un reactor, que como el de lecho fluidizado evite el bloqueo del flujo de gas por los filamentos de coque desprendidos del catalizador.

Reformado de azúcares. Una de las rutas que puede contribuir a la viabilidad de la producción de H₂ a gran escala desde biomasa lignocelulósica es la valorización de los azúcares obtenidos por hidrólisis. Las tecnologías de hidrólisis son (Tanksale y cols., 2010): i) en ácido diluido; ii) en ácido concentrado; iii) alcalina; iv) enzimática, y; v) en agua sub- o súper-crítica.

El reformado de azúcares (glucosa, fructosa,) se realiza en fase acuosa, con problemas de selectividad de productos, por formación de ácidos, cetonas y ésteres, por ruptura de enlaces C-O seguida de deshidratación. El reformado de sorbitol (carente de un grupo éster) es muy selectivo para la producción de H₂ y el catalizador de Ni-Pt soportado en nano-fibras de Al₂O₃ tiene un buen comportamiento (Tanksale y cols., 2008).

Reformado de bio-oil. El interés de la valorización del bio-oil se fundamenta en una estrategia de deslocalización de los puntos geográficos de pirólisis de la biomasa lignocelulósica y la posterior valorización del bio-oil, centralizada y a gran escala. El bio-oil es el producto líquido de la pirólisis rápida de biomasa y se obtiene con

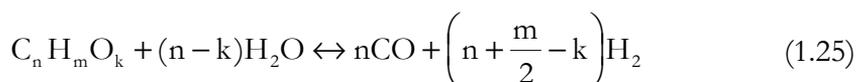
elevado rendimiento (60-75 % en masa) a baja temperatura (450-550 °C), con alta velocidad de calentamiento (10^3 - 10^4 K s⁻¹) y corto tiempo de residencia de los volátiles (< 1 s), que son rápidamente enfriados al abandonar el reactor.

La obtención de bio-oil por pirólisis de biomasa lignocelulósica está abierta al tratamiento conjunto de diferentes tipos de biomasa (desde biomasa lignocelulósicas hasta lodos de depuradora) (Ben y Ragauskas, 2011), con menor impacto medioambiental que otras tecnologías con etapas de transformación química y biológica. Las macroalgas de cultivo marino (58 kt año⁻¹ de *Undaria pinnatifida* y *Laminaria japonica* en Corea) ofrecen rendimientos de bio-oil entre el 37 y el 48 % en masa (Bae y cols., 2011). Las tecnologías de pirólisis rápida son versátiles, sencillas y de poco coste del inmovilizado, lo que permite su instalación deslocalizada y transportable en regiones que dispongan de la materia prima (Bridgwater, 2012). Están en un estado incipiente de comercialización, pero extendida en la geografía mundial, por diferentes compañías (Ensyn Technologies, Dinamotive, Agritherm, KIT, BTG, Wellman Engineering) (Butler y cols., 2011b).

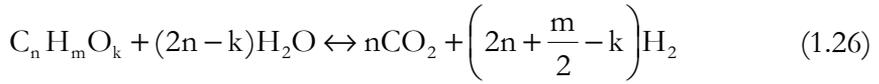
El bio-oil, con una composición dependiente de la composición de la biomasa, es una mezcla de agua y componentes oxigenados (ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, guayacoles, sirringoles, azúcares, furanos, alquenos, aromáticos, compuestos nitrogenados y oxigenados diversos) (Mohan y cols., 2006; Mullen y cols., 2009). El contenido de agua está en el intervalo 21-27 % en masa para la madera, pero es mayor (39-51 %) para residuos agrícolas constituidos por herbáceas y contribuye al elevado contenido de oxígeno en el bio-oil, en torno a 45-50 %.

Ahora bien, la presencia en el bio-oil de los derivados de la pirólisis de la lignina constituyente de la biomasa lignocelulósica, genera problemas por la repolimerización de estos componentes cuando el bio-oil es calentado, en la vaporización y posteriormente en el reactor de reformado. En consecuencia, los progresos en el reformado del bio-oil completo han estado precedidos de la valorización de compuestos oxigenados modelo, como ácido acético, acetol y n-butanol (Bimbela y cols., 2007, 2009, 2012) y de la fracción acuosa (Bimbela y cols., 2013; Remón y cols., 2013), cuyo contenido de componentes polimerizables es notablemente menor que en el bio-oil completo.

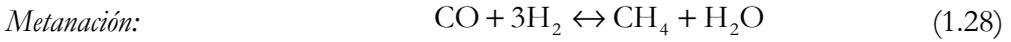
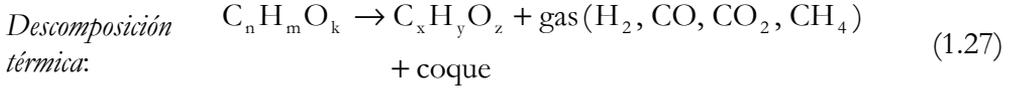
La estequiometría del reformado es:



Considerando la reacción de gas de agua, la reacción completa es:



Además, tienen lugar las reacciones secundarias:



Remiro y cols. (2013b,c) han desarrollado una estrategia con dos etapas para el reformado en régimen continuo tanto de la fracción acuosa del bio-oil como del bio-oil completo (Figura 1.21). En la primera etapa polimeriza la lignina pirólítica, y los volátiles remanentes son reformados en la segunda etapa, en un reactor catalítico de lecho fluidizado. Por otro lado, la co-alimentación de etanol con el bio-oil disminuye la formación de coque, al aumentar la relación H/C de la alimentación (Valle y cols., 2014). Además, la alimentación de la mezcla presenta el interés de que el etanol estabiliza el bio-oil, favoreciendo su almacenamiento.

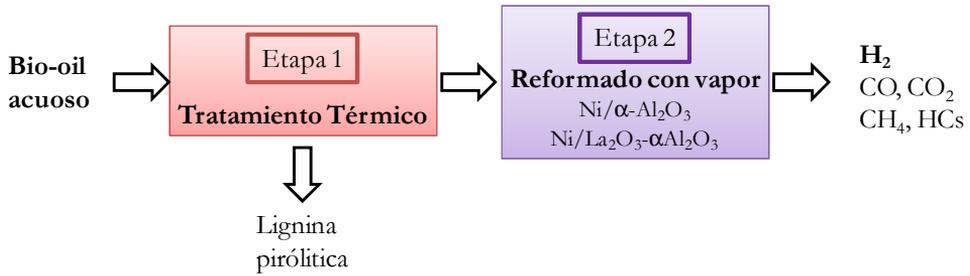


Figura 1.21. Proceso de dos etapas para el reformado de bio-oil.

Por otro lado, la utilización de dolomita junto con el catalizador en el reactor de reformado (Figura 1.22), permite el secuestro del CO_2 , lo que además del interés medioambiental, desplaza el equilibrio termodinámico de las reacciones de reformado y de la WGS, aumentando el rendimiento de H_2 .

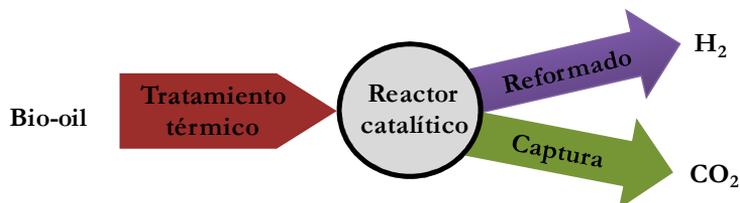


Figura 1.22. Integración de las etapas de reformado del bio-oil y captura de CO_2 .

1.4. PRODUCCIÓN DE H₂ DESDE PLÁSTICOS

El interés por el reciclado de polímeros (Al-Salem y cols., 2010; Shah y cols., 2010; Butler y cols., 2011a; Kumar y cols., 2011), está justificado por su elevada producción y consumo y por el problema medioambiental asociado a su gestión. Si bien sólo es atribuible a los plásticos el 8 % del petróleo consumido (el 4 % en la fabricación y el 4 % como contenido de los polímeros) (Perdan, 2004), el interés de su reciclado se fundamenta en la necesidad de eliminar su depósito en vertederos, donde dada su baja degradabilidad originan problemas medioambientales y el deterioro del paisaje.

Los residuos de postconsumo proceden, aproximadamente en un 40 %, de cuatro grandes sectores: agrícola, construcción, automoción y distribución. El 60 % restante procede de los residuos sólidos urbanos (RSU). En la Figura 1.23a se muestra la composición de estos residuos y en la Figura 1.23b la naturaleza de los plásticos contenidos en ellos (Al-Hallaj y Kiszynski, 2011). Aunque los plásticos sólo suponen un 7 % en peso de los RSU, en volumen su contribución es del 20 % del total de los RSU.

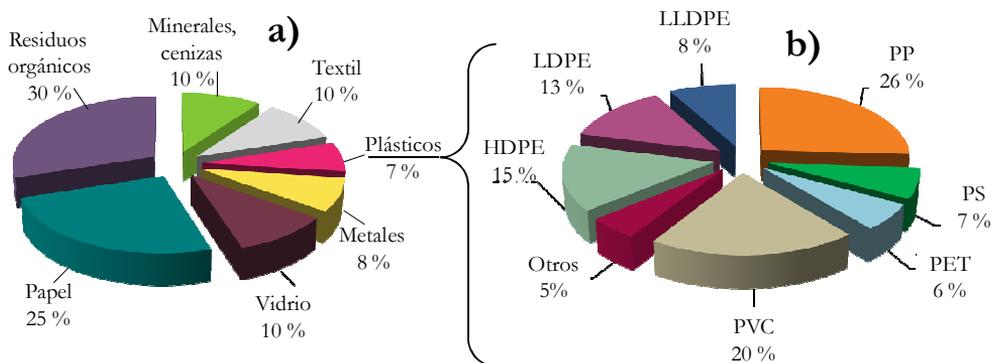


Figura 1.23. Distribución por materiales de los residuos sólidos urbanos (RSU) (a) y naturaleza de los plásticos contenidos (b).

Debido a que los plásticos y neumáticos están fabricados a partir de derivados del petróleo, es una medida lógica asociar su reciclado a la industria petroquímica, reincorporando estos materiales residuales a diferentes etapas de la cadena de fabricación, mediante un reciclado primario, mecánico (secundario) o químico (terciario) (Figura 1.24). Dentro de las diferentes rutas de reciclado de plásticos, las que tienen mejores perspectivas para su implantación industrial a gran escala son las de reciclado terciario (o químico), bien para la obtención de combustibles, o para la recuperación de los monómeros de partida u otros intermedios que serían transformados posteriormente en plásticos o bien en otros derivados (Al-Salem y cols., 2010; Panda y cols., 2010; Shah y cols., 2010; Butler y cols., 2011b; Kumar y cols., 2011).

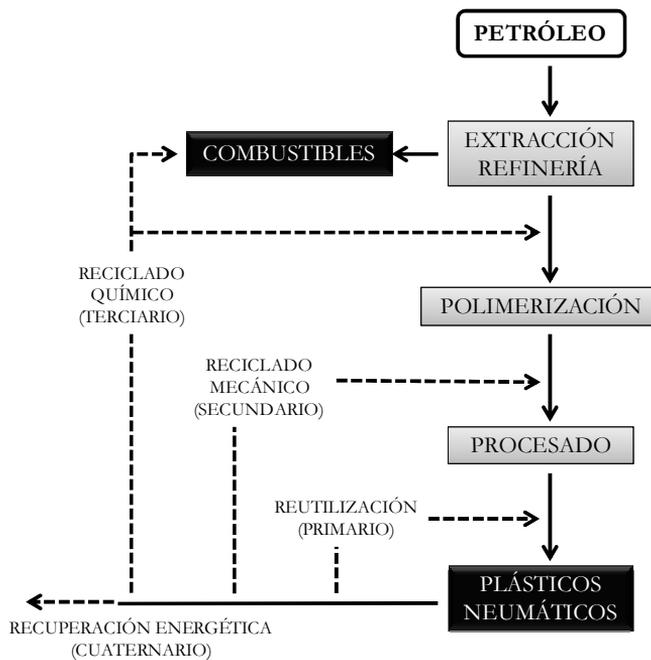


Figura 1.24. Visión general del reciclado de plásticos y neumáticos.

En la Figura 1.25 se esquematizan los diferentes tratamientos químicos convencionales a aplicar a los plásticos (Al-Hallaj y Kiszynski, 2011), que son diferentes dependiendo de si el polímero es de adición o condensación. Cabe señalar que en los procesos termoquímicos (pirólisis y gasificación) de reciclado de los polímeros de adición no es imprescindible separar los plásticos según su naturaleza, ya que la mezcla de productos puede valorizarse conjuntamente, como

combustibles o monómeros (en la pirólisis) y como gas de síntesis obtención de H_2 (en la gasificación). En el caso de los polímeros de condensación los diferentes procesos conducen a la despolimerización del material con objeto de obtener el monómero de partida. Es el caso de los poliésteres, poliamidas y poliuretanos para los cuales se pueden distinguir procesos como hidrólisis, glicólisis o metanólisis dependiendo del agente químico utilizado.

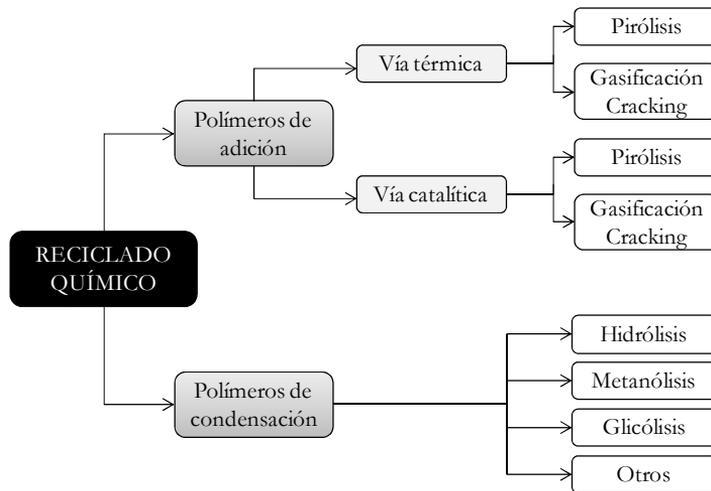


Figura 1.25. Esquema de los procesos convencionales de reciclado químico.

El proceso de gasificación no está directamente enfocado a la producción de H_2 sino a la de gas de síntesis, cuya calidad y concentración de H_2 es dependiente del agente gasificante empleado. Cabe señalar que si bien en el caso de la biomasa la obtención de H_2 a partir de los derivados de la pirólisis (bio-oil) ha sido muy estudiada (Trane y cols., 2012; Kan y cols., 2010), en el caso de los plásticos los estudios de valorización de los productos de pirólisis son muy limitados (Tsuji y Hatayama, 2009), lo que se explica en parte porque estos productos dependen del tipo de polímero y además, porque su manejo (como sucede con las ceras, que son sólidos a temperatura ambiente) es complejo. La estrategia planteada en esta tesis, pirólisis de plásticos y reformado en línea de los volátiles formados, plantea ventajas respecto a las alternativas mencionadas:

- i) Respecto a la gasificación directa del plástico: Se realizan las dos etapas a menor temperatura que la gasificación, y en consecuencia se evita la formación de *tar* y la sinterización del catalizador.

- ii) Respecto al reformado de los productos de pirólisis: Al valorizar los volátiles de pirólisis se evita la etapa de condensación y posterior volatilización, soslayando el difícil manejo de estos productos además de las posibles pérdidas de masa y problemas de repolimerización durante la volatilización.

1.4.1. Gasificación de plásticos

Entre las tecnologías descritas en el Apartado 1.3.3.1, el reactor de lecho fluidizado ha sido el más utilizado en la gasificación de plásticos (Xiao y cols., 2007; Sancho y cols., 2008; Arena y cols., 2009; Toledo y cols., 2011; Cho y cols., 2013), y generalmente empleando aire como agente fluidizante, de modo que el gas resultante tiene un bajo contenido en H_2 y su interés se restringe al ámbito energético. Además, la tecnología de doble lecho fluidizado (Figura 1.17) ha sido aplicada con éxito tanto en la gasificación de plásticos (Wilk y Hofbauer, 2013b) como de mezclas de plásticos con carbón y biomasa (Kern y cols., 2013; Wilk y Hofbauer, 2013a). También se han estudiado otras tecnologías con mayores costes de operación, como los reactores de tornillo sin fin (Donatelli y cols., 2010) y los de plasma (Rutberg y cols., 2013).

Erkiaga y cols. (2013b) han empleado el reactor de spouted bed cónico (CSBR) en la gasificación con vapor de agua de HDPE, habiéndose puesto de manifiesto un buen comportamiento de este reactor, con rendimientos del 18.4 % de H_2 en masa y concentraciones de H_2 superiores al 60 % a 900 °C. El CSBR no presenta problemas operacionales para la gasificación continua de HDPE, dado que el flujo cíclico del sólido facilita el rápido y homogéneo recubrimiento de las partículas de arena por el HDPE fundido y la rápida volatilización, favorecida por la elevada velocidad de transporte de materia y de energía entre fases.

Asimismo, Lopez y cols. (2015a) han empleado este reactor en la co-gasificación de HDPE y biomasa (serrín de pino), materiales con diferentes propiedades físicas y velocidad de pirólisis. Es destacable que la coalimentación de HDPE tiene un efecto sinérgico de aumento del rendimiento de gas y de disminución de la concentración de *tar*. Así, con la coalimentación del 25 % de HDPE la concentración de *tar* disminuye aproximadamente el 50 %. Por otro lado, la concentración de *tar* es del 9.7 g Nm³ para la coalimentación del 50 % de HDPE (muy inferior a la correspondiente a la gasificación de la biomasa, 30.2 g Nm³, y próxima a la de HDPE, 5.1 g Nm³).

1.4.2. Pirólisis-reformado de plásticos

La pirólisis (o craqueo térmico) es el método de valorización de residuos plásticos que actualmente recibe mayor interés, especialmente para los polímeros de adición, que son mayoritarios en los RSU. Entre las ventajas de la pirólisis destacan la eficacia en la recuperación de monómeros y la obtención de combustibles de automoción e H_2 , con una reducida emisión de contaminantes (Aguado y Serrano, 1999; Scheirs y Kaminsky, 2006; Al-Salem y cols., 2009, 2010).

Los procesos de pirólisis son flexibles y pueden tratar mezclas de plásticos de los residuos sólidos municipales (Lopez y cols., 2010), del reciclaje de automóviles (de Marco y cols., 2007), electrónica y ordenadores (Guo y cols., 2010) o construcción (Kang y cols., 2008), así como mezclas de estos materiales con otros (como biomasa) (Liu y cols., 2010). Los requerimientos de aumento de escala y de operación en régimen continuo han conducido a la propuesta de un número importante de tecnologías en desarrollo, con reactores muy diferentes (Aguado y cols., 2008; Al-Salem y cols., 2010).

Así, el reactor de lecho fluidizado (utilizando arena como sólido coadyuvante de la fluidización) ha sido ampliamente empleado, porque su buena transferencia de calor y de materia posibilita la isotermicidad (Jung y cols., 2010). La principal referencia internacional en el desarrollo de esta tecnología es el conocido como proceso Hamburgo (Kaminsky y cols., 2000; Donaj y cols., 2012).

Una dificultad de la pirólisis de plásticos es la adherencia de las partículas de plástico fundido, que provoca la aglomeración y consiguiente defluidización en los reactores fluidizados. El movimiento cíclico y vigoroso de las partículas del reactor de spouted bed cónico, así como el papel del spout para romper los aglomerados, son características idóneas para la pirólisis en continuo de plásticos que como las poliolefinas son muy adhesivos a baja temperatura. Esta tecnología permite operar por debajo de 500 °C sin problemas de defluidización (Lopez y cols., 2010b; Elordi y cols., 2011a-c; Artetxe y cols., 2012a).

Tal como se ha comentado anteriormente, la producción de H_2 a partir de derivados de la pirólisis de plásticos es una alternativa poco estudiada en la bibliografía. Asimismo, ha sido poco estudiada, la estrategia adoptada en esta tesis, de pirólisis de los plásticos y reformado catalítico en línea de los volátiles producidos. Los estudios del grupo del profesor Williams (Wu y Williams, 2009a-c, 2010c,d; Wu y cols., 2012) han sido realizados en un sistema en el que la pirólisis se realiza en régimen discontinuo y los volátiles son reformados en un reactor de lecho fijo. Por consiguiente, la escala de trabajo es pequeña y la extrapolación de

los resultados a la operación con alimentación continua es aproximada. El equipo de reacción utilizado por el grupo del profesor Yoshikawa (Park y cols., 2010; Namioka y cols., 2011) supone un paso adelante, al operar en régimen continuo, si bien la utilización de lechos fijos para las etapas de pirólisis y de reformado pueden presentar serias limitaciones para su escalado. En este sentido, el mayor progreso tecnológico cabe atribuir a Czernik y French (2006) que estudiaron la pirólisis continua y reformado en línea, con polipropileno como alimentación, en un sistema de dos lechos fluidizados en línea, obteniendo un rendimiento de H_2 del 80 % (referido al potencial teórico) con un catalizador comercial de reformado de nafta.

Como se ha comentado anteriormente, tanto para el reformado de metano, hidrocarburos y oxigenados, los catalizadores más empleados son los de Ni, debido sobre todo al menor coste respecto a los de metales nobles (Pd, Pt, Ru y Rh). En el comportamiento cinético de los catalizadores de Ni desempeña un papel relevante la composición del catalizador, que es muy diversa en la bibliografía. Wu y Williams (2009c) han estudiado el efecto de la relación Ni/Al en la gasificación del PP, determinando un comportamiento óptimo para Ni/Al=1, así como el efecto favorable de incorporar Mg como promotor, lo que aumenta el rendimiento de H_2 y disminuye la formación de coque. Posteriormente, Wu y Williams (2010a) hacen hincapié en el papel del Mg en los catalizadores Ni-Al-Mg preparados por coprecipitación para disminuir la formación de coque, así como el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores sobre su comportamiento. Por otro lado, la incorporación de CaO como adsorbente de CO_2 en el catalizador de Ni-Al-Mg-CaO aumenta el rendimiento de H_2 debido al desplazamiento del equilibrio WGS (Wu y Williams, 2010b). Los mismos autores (Wu y Williams, 2009b) han comparado el comportamiento de catalizadores de Ni utilizando diferentes soportes (Al, Al_2O_3 , MgO, CeO_2 , ZSM-5, Mg-Al y CeO_2 - Al_2O_3), encontrando como más adecuada la zeolita ZSM-5 como soporte. Además, la incorporación de CeO_2 conformando un catalizador de Ni- CeO_2 /ZSM-5 aumenta el rendimiento de H_2 (Wu y Williams, 2009d).

1.5. SPOUTED BED CÓNICO

Al trabajar a baja temperatura se agudizan los problemas de aglomeración de partículas recubiertas con plástico fundido. El reactor de spouted bed cónico ofrece un contacto gas-sólido adecuado para evitar este problema (Aguado y cols., 2005). Las ventajas de este reactor son en gran medida características de los spouted beds convencionales (cilindro con una base cónica) y son potenciadas por la geometría exclusivamente cónica del reactor: sencillez de construcción y diseño, pequeña pérdida de carga, contacto vigoroso entre partículas, elevada velocidad de transmisión de calor y de materia entre fases, versatilidad en el flujo de gas, reducido tiempo de residencia del gas y facilidad para la operación en régimen continuo para el sólido.

En la Figura 1.26 se muestra esquemáticamente la evolución del movimiento de sólidos y la correspondiente evolución de la pérdida de carga, al aumentar la velocidad de gas. Con las velocidades de gas adecuadas se alcanzan los regímenes de spouted bed (Figura 1.26b) y spouted bed diluido (Figura 1.26d), con una pérdida de carga del lecho característica y con flujos de gas y de sólidos estables. Entre ambos regímenes se opera en un régimen de transición (Figura 1.26c).

En el régimen de spouted bed pueden distinguirse tres zonas en el lecho en las que el contacto gas-sólido tiene características diferenciadas:

- i) Zona del spout, o zona central, con flujo del sólido ascendente. Tiene una baja densidad de partículas (elevada porosidad) y se extiende desde la entrada del gas hasta la superficie del lecho (zona de la fuente) en la que las partículas son proyectadas hacia la zona anular.
- ii) Zona anular, que rodea a la zona del spout y en la que el flujo del sólido es descendente, de forma similar a un lecho móvil, con una permeabilidad del sólido con la zona del spout, en la que se está incorporando transversalmente.
- iii) Zona de la fuente, sobre las dos zonas anteriores, en la que las partículas que acceden con una trayectoria vertical, cambian su trayectoria para incorporarse a la zona anular. La similitud con un surtidor de esta zona es de la que deriva el nombre de este régimen de contacto. En esta zona pueden distinguirse dos regiones: i) una central, de descenso del sólido y, ii) una región periférica, en la que las partículas circulan hacia la pared del reactor y caen hacia la zona anular.

Para una velocidad del gas correspondiente al régimen de spouted bed diluido (jet spouted bed) se mantiene el movimiento cíclico de las partículas en las tres regiones, si bien la porosidad es similar entre ellas, con valores superiores a 0.90.

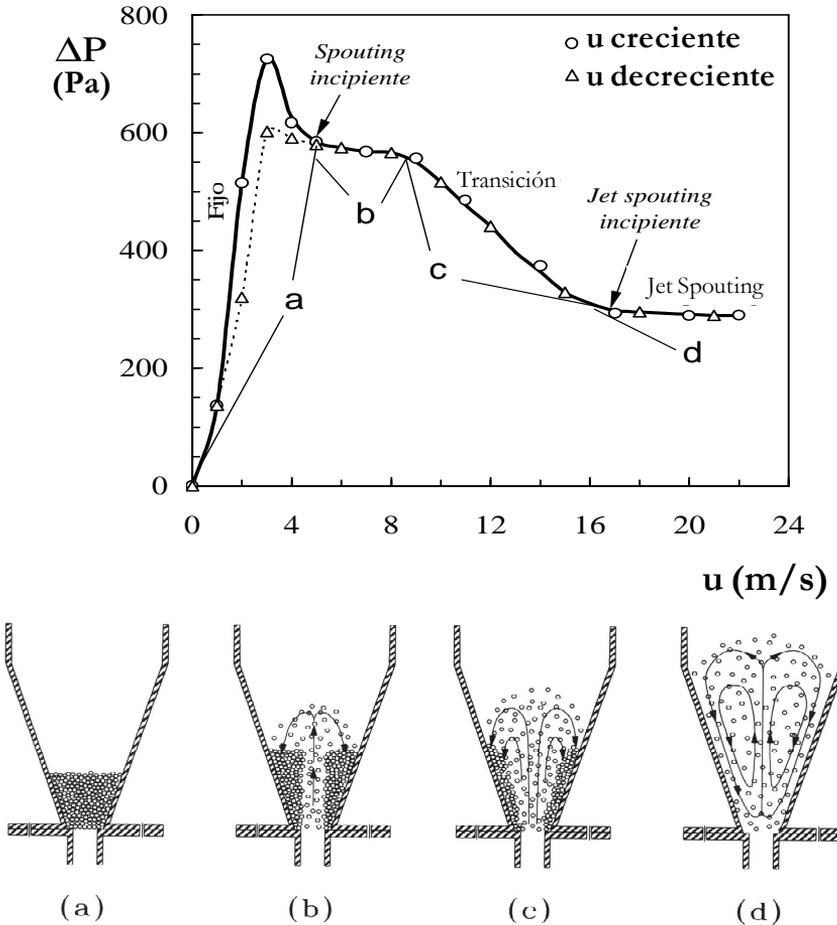


Figura 1.26. Evolución de la pérdida de carga y del movimiento de las partículas al aumentar la velocidad del gas en un spouted bed cónico (Olazar y cols., 1992).

La primera aplicación como reactor del spouted bed cónico por el grupo de investigación fue la polimerización del alcohol bencílico, sobre catalizadores de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos estudios, aun sin sólidas bases fluidodinámicas para el diseño del reactor, pusieron de manifiesto el buen comportamiento para evitar la aglomeración de las partículas de catalizador recubiertas de polímero (Bilbao y cols., 1987; Olazar y cols., 1994b, 1997).

El desarrollo de los reactores de spouted bed cónico para la pirólisis de plásticos está basado en estudios fluidodinámicos y de diseño del contactor, realizados inicialmente con esferas y sólidos de textura regular y densidad correspondiente al grupo D de la clasificación de Geldart (Olazar y cols., 1992, 1993a-c, 1994c, 1995a,b, 1996, 1999; San José y cols., 1993; 1998a,b). Estos estudios fluidodinámicos (en frío) se extendieron a materiales que como los plásticos tiene una pequeña densidad (Olazar y cols., 2004; San José y cols., 2005a-c, 2006, 2007), y a otros materiales con una textura irregular, como la biomasa (Olazar y cols., 1994a). Una característica destacable del reactor es la reducida segregación, constatada con estudios fluidodinámicos de mezclas de sólidos de diferente granulometría, textura y densidad (Olazar y cols., 1993d, 2006; San José y cols., 1994).

En base al conocimiento fluidodinámico y ensayo con prototipos discontinuos, se han diseñado diferentes unidades para la pirólisis en continuo de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica (Amutio y cols., 2012b), lodos de depuradora (Alvarez y cols., 2015), plásticos (Elordi y cols., 2011b) y neumáticos (Lopez y cols., 2010a). El vigoroso movimiento cíclico de las partículas en el spouted bed cónico es adecuado para minimizar las limitaciones operacionales relacionadas con las etapas físicas de la pirólisis de plásticos. En la Figura 1.27 se muestra un esquema del recubrimiento homogéneo de las partículas de arena con el plástico fundido.

Además, se ha progresado en estrategias encaminadas al aumento de escala, tales como la pirólisis a vacío para reducir el caudal de gas inerte (Amutio y cols., 2011; Lopez y cols., 2010a) y la pirólisis autotérmica, limitando el aporte energético externo (Amutio y cols., 2012a). Además la tecnología ha sido escalada hasta 25 kg h^{-1} para la pirólisis de biomasa (Makibar y cols., 2011; Fernandez-Akarregi y cols., 2013).

Otras aplicaciones para las que se han diseñado unidades con spouted bed cónico han sido el secado de materiales (Altzibar y cols., 2011) y la gasificación de biomasa (Erkiaga y cols., 2014) y plásticos (Erkiaga y cols., 2013b). La insignificante segregación es una cualidad adecuada para la utilización de catalizadores *in situ*, en la pirólisis (Elordi y cols., 2011a-c, 2012a,b) y en la

gasificación (Erkiaga y cols., 2013a). Por otro lado, diferentes limitaciones fluidodinámicas del flujo de gas y de sólido son modificadas con soluciones de diseño como la incorporación de dispositivos internos (Altzibar y cols., 2013).

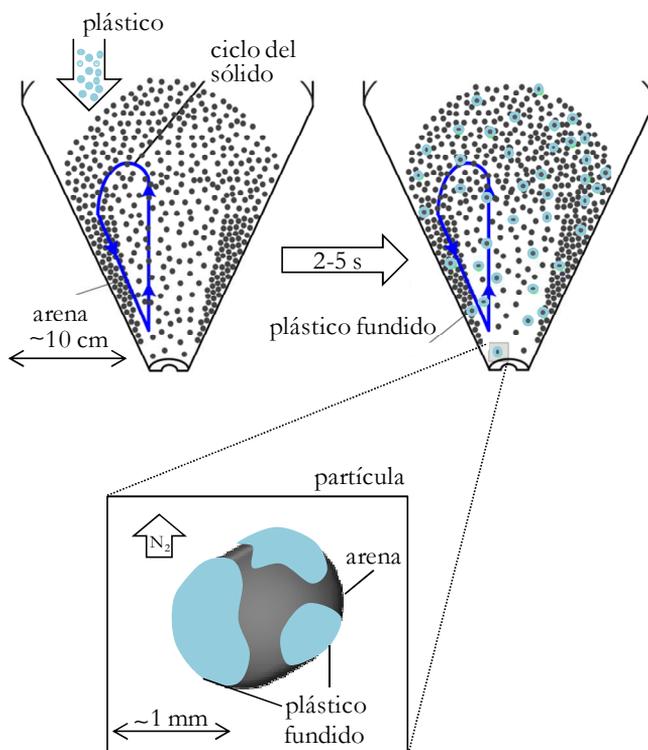


Figura 1.27. Esquema de las etapas de la pirólisis de poliolefinas en reactor de spouted bed cónico (Elordi, 2010).

2. EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

2.1.1. Alimentaciones

Los materiales utilizados como alimentación han sido polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET) y poliestireno (PS).

El HDPE, PP y PS han sido suministrados por *Dow Chemical* (Tarragona) y el PET por *Artenius PET Brand Seda Group* (Barcelona). En la Tabla 2.1 se muestran los valores de las propiedades. El peso molecular medio, la densidad real y la polidispersidad (relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número) han sido proporcionados por los fabricantes. La potencia calorífica superior ha sido determinada por calorimetría diferencial de barrido (*Setaram TG-DSC 111*) y con una bomba calorimétrica isoperibólica (*Parr 1356*).

Tabla 2.1. Propiedades de los materiales plásticos utilizados.

Plástico	M_w (g mol ⁻¹)	Polidispersidad	ρ (kg m ⁻³)	P.C.(MJ kg ⁻¹)
HDPE	46200	2.9	940	43
PP	50000-90000	2.0	890	44
PET	25000-30000	2.0	1308	33
PS	311600	2.4	1030	37

El HDPE y PP han sido suministrados en forma de granza, de unos 4 mm de diámetro, el PS en forma de pellets cilíndricos, con dimensiones de 3.5 mm de longitud x 2 mm de diámetro y el PET con dimensiones de 3 mm x 2.5 mm x 2 mm. Debido al buen comportamiento del spouted bed cónico en la pirólisis de materiales plásticos de este tamaño, las diferentes granzas se han alimentado directamente.

2.1.2. Catalizador

Se ha utilizado un catalizador comercial de reformado, denominado G90LDP, que ha sido suministrado por *Süd Chemie*. El catalizador en forma de anillo perforado (19 x 16 mm), consta de una fase metálica de Ni soportada en Al_2O_3 , la cual está dopada con Ca. Debido al acuerdo de confidencialidad firmado con la empresa suministradora, no se puede desvelar su composición, pero sí los constituyentes de su formulación química, que son: NiO, CaAl_3O_4 , Al_2O_3 .

Este catalizador ha sido molido y tamizado dentro del intervalo de tamaño de partícula de 0.4-0.8 mm para su utilización en el reactor de lecho fluidizado.

2.2. PLANTA PILOTO

El esquema general de la planta piloto utilizada se muestra en la Figura 2.1. El desarrollo de esta planta está basado en la experiencia previa del grupo obtenida en estudios fluidodinámicos en frío (Olazar y cols., 1992, 1993b,c, 1994a,c) y en el diseño y utilización de otras plantas, también con reactor de spouted bed cónico, para la polimerización catalítica en fase gas (Zabala, 1997), pirólisis y gasificación de biomasa vegetal (Aguado, 1999; Amutio, 2011), pirólisis de neumáticos (Velez, 2004; Arabiourrutia, 2007; Lopez, 2008) y pirólisis y gasificación de plásticos (Gaisan, 2002; Elordi, 2010; Artetxe, 2012; Erkiaga, 2014).

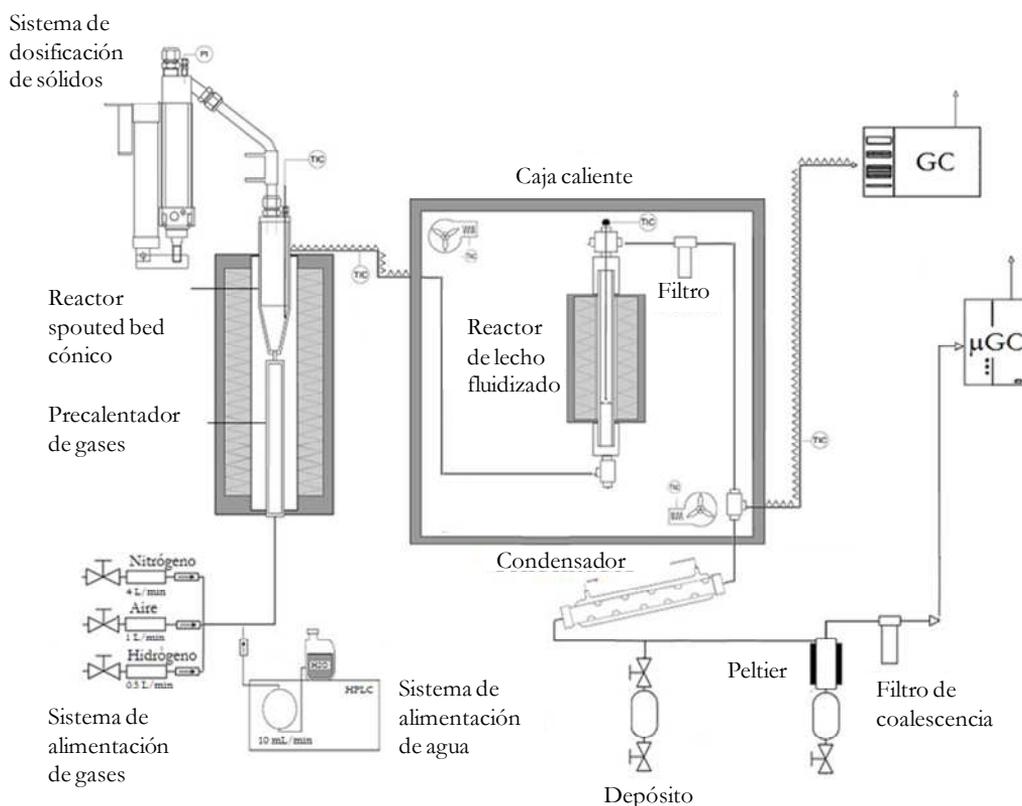


Figura 2.1. Esquema de la planta piloto.

La planta piloto consta de los siguientes componentes: 1) sistema de dosificación de sólidos; 2) sistema de alimentación de gases; 3) sistema de alimentación de agua; 4) precalentador de gases; 5) reactor de pirólisis, de spouted bed cónico; 6) reactor de reformado catalítico, de lecho fluidizado; 7) sistema de separación de productos; 8) sistema de análisis de gases, y; 9) sistema de control.

Se ha dispuesto un medidor de presión, que resulta especialmente útil para detectar un aumento de la pérdida de carga por la obturación de los filtros, que indica el momento adecuado para su sustitución. A continuación se describen cada uno de los componentes de la planta.

2.2.1. Alimentación de sólidos y gases

2.2.1.1. Dosificación de sólidos

El sistema de alimentación de plásticos al reactor de pirólisis (Figura 2.2) consta de un cilindro de dosificación que tiene un diámetro interno de 20 mm, provisto de un émbolo que tiene 40 cm de carrera, que empuja al sólido hacia la parte superior, y que es actuado eléctricamente. Para facilitar la dosificación del sólido, el alimentador dispone de un vibrador, accionado mediante un interruptor situado en la unidad de control.

La alimentación del plástico se realiza mediante un conducto situado en la parte superior del sistema. Al ascender el émbolo, el plástico cae al reactor por un cabezal de rebose, a través de un tubo de 3/4", el cual está refrigerado en contracorriente con agua de la red, con objeto de evitar la fusión del plástico antes de la entrada al reactor. El sistema está conectado con el gas inerte (N_2) a una presión superior a la de entrada de los gases, para facilitar el flujo de sólidos hacia el interior del reactor y evitar la condensación de los volátiles en el mismo.

La velocidad de ascensión del émbolo es regulada por un controlador *Tobo 204*, programado en fábrica para una velocidad entre 0 y 100 donde el valor 100 corresponde a una velocidad máxima de ascensión de 35 mm min^{-1} y un caudal de HDPE máximo de 5.5 g min^{-1} .

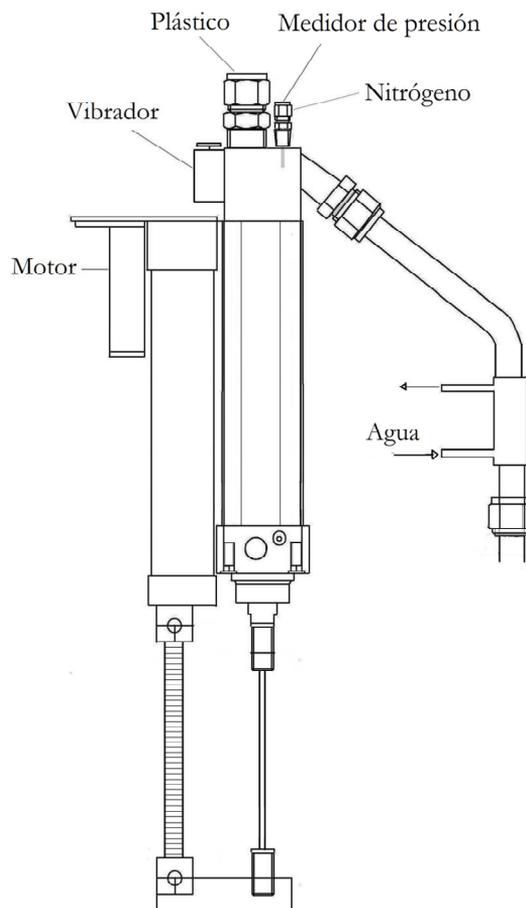


Figura 2.2. Dispositivo de alimentación de los plásticos.

2.2.1.2. Alimentación de gases

Al reactor de pirólisis se alimentan por su parte inferior N_2 , aire o H_2 . Para ello se han instalado los siguientes elementos:

- *Válvulas manuales (HOKE)*

Permiten la entrada de cada uno de los gases al sistema mediante su apertura manual. Se han instalado tres válvulas, una por cada línea de gas, con presión y temperatura máximas de diseño de 345 bar y 232 °C.

- *Controladores de flujo másico (MFCs)*

Para regular el caudal en cada una de las tres líneas de alimentación de gases se utiliza un medidor de flujo másico, de la firma *Bronkhorst High-Tech*. Los tres MFCs poseen una presión máxima de diseño de 8 bar, una presión de entrada de 4 bar y de salida de 1 bar. El controlador de flujo másico de N₂ proporciona un caudal máximo de 4 l min⁻¹, el del aire 1 l min⁻¹ y el de H₂ 0.5 l min⁻¹.

- *Válvulas antirretorno (HOKE)*

Se encuentran situadas después de los medidores de flujo másico e impiden que el fluido pueda circular en sentido contrario en la línea. La presión y temperatura máximas de diseño de estas válvulas son 414 bar y 177 °C. Las tres líneas de gases se unen mediante una “cruz”, dando lugar a una línea común de entrada de las corrientes gaseosas.

2.2.1.3. Alimentación de agua

Para generar el vapor de agua necesario para el reformado se ha instalado una bomba de dosificación de líquidos para alta presión (tipo HPLC), de la firma *Gilson*. Se trata de una bomba de desplazamiento positivo, cuyo caudal máximo de diseño es 10 ml min⁻¹. El agua impulsada atraviesa una válvula reguladora de presión (*back pressure*) que impide el flujo en sentido contrario en la línea y genera una sobrepresión de 34 bar en el cabezal de la bomba respecto del sistema de reacción, mejorando el funcionamiento de la bomba. El agua es vaporizada previamente a su entrada al precalentador del reactor en un tubo espiral enrollado a un cartucho calefactor.

2.2.1.4. Precalentador de gases

El precalentador de gases y el reactor de spouted bed cónico están situados en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable 316 con relleno de fibra cerámica. El horno tiene 52 cm de longitud y 1250 W de potencia,

y proporciona la energía calorífica requerida para alcanzar la temperatura de reacción en el reactor y para precalentar la corriente de gases hasta la temperatura de reacción.

El precalentador consiste en una carcasa cilíndrica de acero inoxidable, de 31 cm de longitud y 2.7 cm de diámetro interno. Está relleno con un haz de tubos de cuarzo, con el fin de aumentar el área de contacto gas-sólido y mejorar la transferencia de calor.

2.2.2. Reactor de pirólisis

Se trata de un spouted bed de geometría cónica, con una sección cilíndrica en la parte superior (Figura 2.3). La altura total del reactor, H_T , es 297 mm, la altura de la sección cónica, H_C , es 77 mm y el ángulo de la zona cónica, γ , 30° . El diámetro de la sección cilíndrica, D_C , es 54.8 mm, el diámetro de la base, D_b , 12.5 mm y el diámetro de la entrada de gas, D_o , 7.6 mm. Estas dimensiones garantizan la estabilidad del lecho, con una gran versatilidad en las condiciones de proceso y se han establecido a partir del conocimiento previo del grupo de investigación sobre la fluidodinámica del spouted bed cónico para diferentes materiales (Olazar y cols., 1992, 1993a,b, 1994a, 1995a; San José y cols., 1993, 1995).

Esta versatilidad, permite trabajar con un amplio intervalo de caudales de gas, de forma que al aumentar la velocidad de las partículas (y como consecuencia la cantidad de movimiento) se maximizan los choques entre partículas y su energía, lo que evita la segregación y la defluidización del lecho, motivada por la adherencia entre partículas recubiertas con plástico fundido (Aguado y cols., 2005). Además, la elevada velocidad del gas permite reducir su tiempo de residencia en el reactor, desde valores en torno a 1 s hasta valores cercanos a 20 ms (Olazar y cols., 1994c; San José y cols., 1995), lo que minimiza el avance de las reacciones secundarias de transformación de los volátiles, y en el caso de la pirólisis de poliolefinas, maximiza el rendimiento de ceras (C_{21+}) como productos primarios. Los elevados valores de la velocidad de sólido y de gas contribuyen a mejorar el transporte de calor entre fases (Makibar y cols., 2011). Estas características justifican el buen comportamiento del reactor de spouted bed cónico en procesos de pirólisis flash, y en particular la de sólidos de textura irregular, tamaño no uniforme y/o adherentes, cuyo manejo tiene serias limitaciones con otras tecnologías de contacto G-S.

Como ha sido mencionado en el Apartado 2.2.1.4, el reactor se encuentra situado en el interior de un horno de 1250 W que permite alcanzar hasta 900 °C. Además del tubo de alimentación del sólido, el reactor está provisto en su parte superior de una entrada de 1/8", donde se ha colocado un termopar para controlar la temperatura del lecho.

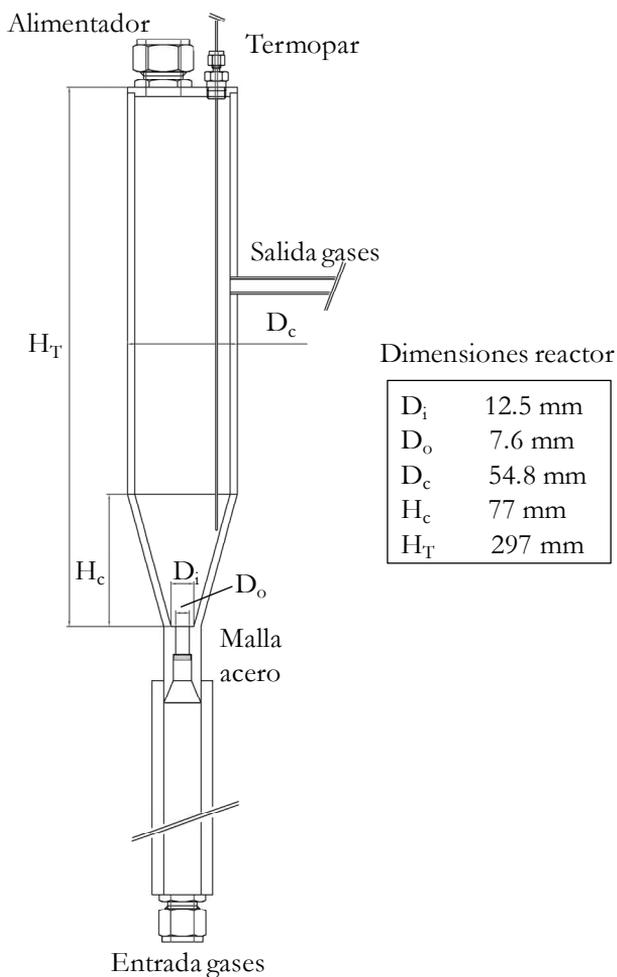


Figura 2.3. Esquema del reactor de pirólisis (spouted bed) cónico y sus principales dimensiones, en mm.

2.2.3. Reactor de reformado catalítico

El reactor de reformado en línea de los volátiles emanados del reactor de pirólisis, es un reactor de lecho fluidizado (Figura 2.4), cilíndrico y de acero, con una longitud de 345 mm y un diámetro interno de 24 mm. Se encuentra en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable 316 con relleno de fibra cerámica. Este horno tiene 210 mm de longitud y 275 W de potencia y proporciona la energía calorífica requerida para mantener la temperatura de reacción (controlada por un termopar inmerso en el lecho de catalizador).

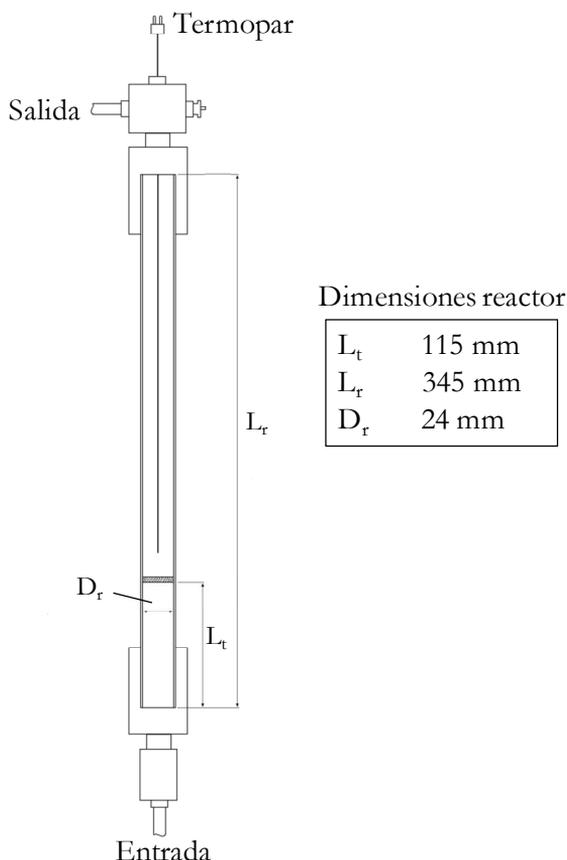


Figura 2.4. Esquema del reactor fluidizado y sus principales dimensiones en mm.

A su vez, el horno que contiene el reactor se encuentra situado dentro de un horno de convección forzada, el cual es una caja de acero inoxidable de dimensiones 600 x 600 x 250 mm. Para mantener la temperatura uniforme (300 °C), este horno externo cuenta con dos ventiladores centrífugos que originan la convección forzada. El sistema calefactor está constituido por una pieza de acero con múltiples huecos de 6.25 mm de diámetro, disponiendo de cuatro cartuchos calefactores de 165 W cada uno. El horno externo cumple el objetivo de evitar la condensación de los compuestos pesados antes y después del reactor fluidizado, en este caso evitando la condensación antes del análisis cromatográfico de los productos volátiles.

Además, los gases de salida del reactor de reformado circulan a través de un filtro, con el fin de eliminar las pequeñas partículas formadas por atrición del catalizador y que son arrastradas del lecho.

2.2.4. Sistema de separación

Tras superar el filtro final, la corriente de salida del reactor de reformado circula hasta una “T” que permite desviar una muestra para su análisis por cromatografía de gases y dirigir el resto a un sistema de separación líquido-gas compuesto por los siguientes elementos:

- *Condensador*

La corriente de gases accede a un condensador constituido por dos tubos coaxiales, donde circula por el tubo interior mientras que por el tubo exterior circula agua a temperatura ambiente, en contracorriente. Los productos condensados son recogidos en un depósito de 0.5 l.

- *Depósito de separación*

Tiene 150 ml de capacidad y en él tiene lugar la separación por condensación de los productos menos volátiles. Para ello, se refrigera hasta una temperatura de 2-3 °C, mediante una célula Peltier, que se activa automáticamente con el encendido de las unidades de control. Los productos no condensados (gases) abandonan el depósito por su parte superior, mientras que los líquidos se evacúan por la parte inferior a un depósito de recogida.

- *Filtro de coalescencia (SMC)*

El propósito de este filtro es retener, mediante coalescencia, el líquido arrastrado en la corriente gaseosa en forma de microgotas y neblinas. La presión máxima de diseño de este filtro es de 10 bar.

2.2.5. Sistema de control

Las principales variables del proceso son controladas y monitorizadas mediante un ordenador, utilizando el programa *Adkir* diseñado al efecto. Una comunicación digital vía RS-485 en dos sentidos permite el envío de valores de punto de consigna a los dispositivos (controladores, variadores de frecuencia, autómatas programables, etc.) y del mismo modo la lectura de valores actuales del proceso.

La aplicación *Adkir* puede manejar protocolos de diferentes fabricantes e incluso trabajar con cada uno de los elementos, sobre la base de diferentes velocidades de comunicación, número de bits del mensaje, diferentes paridades, etc. La ventaja del uso de una comunicación RS-485 reside en que es posible insertar en la misma hasta 256 dispositivos.

Este programa resulta útil para el seguimiento de las variables de proceso, ya que permite una gran variedad de posibilidades a la hora de realizar gráficas en tiempo real. Es posible representar tanto las variables medidas como la actuación de los distintos controladores, facilitando esto un buen ajuste de los parámetros de control al permitir seguir su funcionamiento.

2.2.6. Condiciones de operación

2.2.6.1. Etapa de pirólisis

Para establecer las condiciones de operación de la etapa de pirólisis se ha contado con la experiencia previa del grupo en la pirólisis de plásticos (Elordi, 2010; Elordi y cols., 2011b; Artetxe, 2012; Artetxe y cols., 2012a). La temperatura ha sido de 500 °C, ya que por debajo la cinética de pirólisis es muy lenta y la defluidización del lecho resulta inevitable, debido a la adhesión de las partículas que forman aglomerados (Elordi y cols., 2011b). El contenido de arena ha sido de 50 g, adecuado al caudal de plásticos alimentado (0.75 g min⁻¹). El caudal de agua mínimo ha sido de 3 ml min⁻¹, correspondiente a un caudal de vapor de 3.73 NI min⁻¹, superior al estequiométrico.

Los requerimientos fluidodinámicos de los dos reactores en línea y con un caudal de gases común, han condicionado el caudal de vapor de agua y los tamaños de partícula de arena en el reactor de spouted bed, y de catalizador y arena en el reactor fluidizado. Tras una serie de ensayos fluidodinámicos en cada uno de los reactores, se estableció un caudal de vapor de agua, que corresponde en el spouted bed a una velocidad relativa de 1.2 (respecto a la velocidad mínima de spouted bed), con arena de diámetro en el intervalo 0.3-0.355 mm y para la temperatura de reacción (500 °C). En estas condiciones, el lecho tiene un movimiento vigoroso y no se produce aglomeración de las partículas de arena recubiertas de plástico fundido (Aguado y cols., 2005).

No se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula del plástico alimentado ya que éste no influye en la distribución de productos, debido a la elevada velocidad y a la homogeneidad de la fusión en el spouted bed cónico.

2.2.6.2. Etapa de reformado catalítico

Mediante ensayos fluidodinámicos en el reactor de lecho fluidizado, se ha determinado que a la temperatura de reacción (entre 600 y 700 °C) y para el caudal de volátiles emanados del spouted bed, y una masa de lecho de 25 g, resultan adecuados los diámetros de catalizador y arena de 0.4-0.8 mm y 0.3-0.335 mm, respectivamente, para trabajar con una velocidad relativa entre 3 y 4 (respecto a la mínima de fluidización). En estas condiciones se garantiza la completa fluidización del lecho cuando el catalizador tiene un contenido de coque elevado, y por otro lado, la atrición del catalizador es moderada.

En el reformado con vapor de los productos de pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE), las variables a estudiar han sido: temperatura, tiempo espacial y relación vapor/plástico.

Los ensayos para el estudio de la temperatura se han realizado con el catalizador G90LDP (descrito en el Apartado 2.1.2), a 600, 650 y 700 °C, con un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y relación vapor/plástico de 4. El límite superior está condicionado por la temperatura de reducción del catalizador (710 °C), de forma que a temperatura superior tendría lugar la desactivación irreversible del catalizador por sinterización. Por otro lado, se ha fijado 600 °C como límite inferior con el objetivo de conseguir la conversión completa de las ceras (producto mayoritario en la pirólisis de HDPE) debido a los problemas operacionales y generación de material carbonoso (coque) sobre el catalizador.

El efecto del tiempo espacial se ha estudiado en el intervalo entre 2.8 y 20.8 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, que corresponde a masas de catalizador entre 2.1 y 15.6 g. El resto de condiciones han sido, 700 °C y relación vapor/plástico de 4.

El efecto de la relación vapor/plástico se ha estudiado entre 3 y 5, a la temperatura de 700 °C y con un tiempo espacial de 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas del reformado con vapor del HDPE, se ha estudiado el reformado del polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS) y de una mezcla de éstos, para llevar a cabo una comparación entre ellos. Las condiciones de operación para el estudio de reformado con vapor de los diferentes plásticos y para la mezcla conjunta han sido 700 °C, 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y la relación vapor/plástico de 4. Para realizar la mezcla de los diferentes plásticos se ha tenido en cuenta la distribución de los diferentes plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos, 48 % de HDPE, 35 % de PP, 9 % de PS y 8 % de PET (Figura 1.23b).

Para el estudio de la desactivación del catalizador se han tomado muestras para diferentes tiempos de reacción, con objeto de analizar la evolución de la formación del coque y el deterioro de las propiedades del catalizador.

2.3. ANÁLISIS DEL CATALIZADOR Y DE LOS PRODUCTOS

2.3.1. Catalizador fresco

Como ya se ha indicado en el Apartado 2.1.2, se ha utilizado un catalizador de Ni comercial (suministrado por *Süd Chemie* y utilizado industrialmente para el reformado de CH_4) denominado G90LDP, cuya formulación genérica es (NiO , CaAl_3O_4 , Al_2O_3). La selección de este catalizador está motivada en primer lugar en su disponibilidad, evitando problemas de reproducibilidad en la preparación, dado que se requiere una cantidad importante para la experimentación programada. El hecho que sea un catalizador comercial garantiza la continuidad de la investigación con el mismo y la utilización por otros investigadores. En segundo lugar, este catalizador ha tenido un buen comportamiento en los estudios del grupo de reformado de etanol, con pequeñas diferencias respecto a catalizadores de Ni y Co soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 y preparados específicamente (Vicente, 2012).

2.3.1.1. Propiedades físicas

La superficie específica BET y las propiedades de la estructura porosa del catalizador se han determinado con un equipo de adsorción de N_2 *ASAP 2012 de Micromeritics*, el cual usa la técnica de volumen estático, es decir, la adsorción se mide utilizando ecuaciones de balance de materia, ecuaciones de estado apropiadas para el gas, y medida de las presiones. El procedimiento experimental consiste en una desgasificación de la muestra a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h para eliminar toda posible impureza, seguido de una adsorción-desorción de N_2 de pureza 99.9995 % en múltiples etapas de equilibrio hasta la saturación de la muestra a temperatura criogénica (N_2 líquido).

En la Figura 2.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y en la Tabla 2.2 los valores de superficie específica, volumen de poros y tamaño medio de poro, determinados a partir de las isotermas de la Figura 2.5. Al ser un catalizador comercial no se ha analizado por medio de ICP-AES, respetando los acuerdos de confidencialidad firmados con la empresa suministradora.

La isoterma presenta una histéresis característica de las isotermas H3 y a presiones relativas superiores a 0.4 muestra el ciclo de histéresis propio de materiales

mesoporosos (el diámetro medio de poro es de 122 Å), con una mayor adsorción de N₂ a presiones relativas cercanas a la unidad.

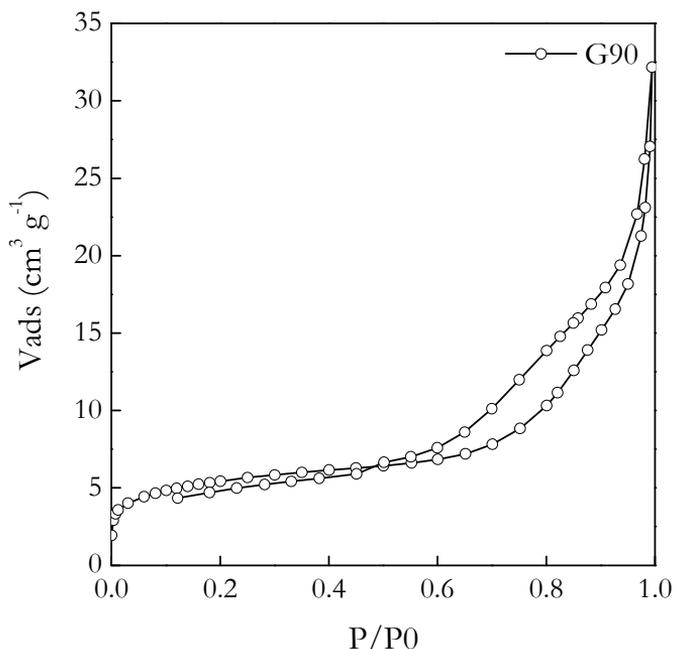


Figura 2.5. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador G90LDP.

Tabla 2.2. Contenido metálico y propiedades físicas del catalizador.

Catalizador	Carga metálica, % peso	S _{BET} , m ² g ⁻¹	V _{poros} , cm ³ g ⁻¹	d _{poro} , Å
G90LDP	>1 ^b	19	0.04	122

^bDato facilitado por el proveedor.

2.3.1.2. Reducibilidad y naturaleza de las especies metálicas

La reducción a temperatura programada (TPR) permite determinar el tipo de especies metálicas reducibles presentes en el catalizador (diferentes estados de oxidación o diferentes interacciones metal-soporte) y la temperatura a la que ocurre dicha reducción.

Esta técnica de análisis cualitativo de los óxidos metálicos consiste en exponer el sólido a un flujo de gas reductor (habitualmente H_2 diluido en un gas inerte) manteniendo una secuencia lineal de temperatura. La velocidad de reducción se determina midiendo de forma continua el H_2 consumido, lo que permite seguir la extensión de la reducción, y conocer la naturaleza de las especies reducidas presentes en la muestra. Este análisis se ha llevado a cabo en un equipo *AutoChem 2920 de Micromeritics*, pasando una corriente de 10 % en volumen de H_2 en Ar ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) sobre unos 50-100 mg de muestra. A continuación, la muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento constante ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), mientras se registran continuamente las señales de temperatura y del detector TCD. El agua formada durante la reducción es retenida por un lecho guarda de 1-propanol/ N_2 (liq.), situado entre la muestra y el detector, para evitar interferencias en la señal de TCD.

En la Figura 2.6 se muestra el perfil de TPR del catalizador, que ha servido para establecer la temperatura necesaria para la reducción, previa a su utilización.

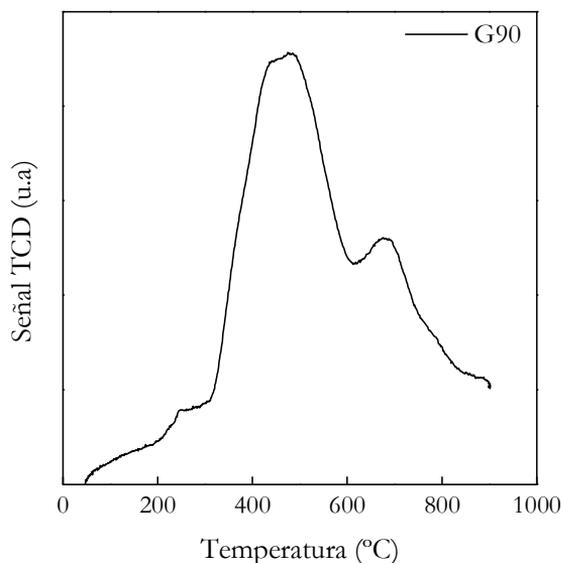


Figura 2.6. Perfil de TPR del catalizador G90LDP.

Como es conocido, el perfil no solo depende de la naturaleza de la función metálica, sino que la interacción metal-soporte juega un papel importante. Independientemente del metal, los catalizadores más fácilmente reducibles son los soportados sobre ZnO y SiO₂ (se reducen completamente por debajo de 550 °C), mientras que los soportados sobre α -Al₂O₃, promovida o sin promover, requieren mayor temperatura (~900 °C) para su completa reducción (como se observa en la Figura 2.6).

El perfil de TPR presenta un pico mayoritario en torno a 550 °C, atribuible a la reducción de NiO que interacciona con el soporte de α -Al₂O₃, y un pico minoritario a 700 °C, que debe corresponder a la espinela NiAl₂O₄, atendiendo a la composición genérica facilitada por el proveedor. Por motivos de confidencialidad no ha sido posible corroborar este resultado por XRD, pero parece evidente su carácter de catalizador de Ni-Al, con una composición similar al utilizado en la bibliografía en la gasificación con vapor de biomasa y piro-gasificación (sin coalimentar agua) (Arauzo y cols., 1994, 1997; García y cols., 1999, 2002) preparado por estos autores por coprecipitación. Tienen también características similares los catalizadores de Ni-Al utilizados por Wu y Williams (2009b,c) en la gasificación de plásticos, que también fueron preparados por coprecipitación.

2.3.1.3. Quimisorción de H₂

La técnica de quimisorción de H₂, fundamentada en la teoría de Langmuir, mide la cantidad de adsorbato quimisorbido sobre la muestra en función de su presión parcial, a temperatura constante (normalmente próxima a temperatura ambiente). Considerando una adsorción irreversible en la fase metálica y reversible en el soporte, se calcula, por diferencia entre el primer y segundo análisis, la cantidad de H₂ consumido durante la quimisorción, y a partir de este dato se calcula la superficie metálica específica, conociendo el área del adsorbato y la estequiometría de la adsorción (número de átomos metálicos por molécula adsorbida). El valor de este último parámetro depende del tamaño de partícula, de la temperatura y del grado de cobertura del metal, lo que explica que para algunos sistemas metal-adsorbato exista cierta controversia. Aquí se ha asumido una estequiometría de una molécula de H₂ adsorbida por un átomo de metal Ni (Ibrahim y cols., 2007).

El equipo utilizado ha sido un *Micromeritics ASAP 2010C* y el procedimiento consiste en una desgasificación previa de la muestra (~ 1 g) a 450 °C, para la desorción de posibles impurezas, seguida de una reducción de la fase metálica en atmósfera de 10 % en volumen de H₂ en Ar trabajando a las temperaturas resultantes de los experimentos de TPR. A continuación se lleva a cabo una última

evacuación de la superficie a esa temperatura, antes de realizar el análisis de adsorción a 35 °C, siguiendo la metodología utilizado por Ibrahim y cols. (2007) para catalizadores de Ni.

2.3.2. Volátiles y gases permanentes

El análisis de los productos se ha realizado en línea, utilizando un cromatógrafo de gases para los productos volátiles y un micro-cromatógrafo para los gases permanentes. Una muestra de la corriente de salida del reactor de reformado (previa a la condensación) es enviada al cromatógrafo mediante una línea termostatazada a 280 °C, impulsada por una bomba de succión conectada al venteo del cromatógrafo. El punto de muestreo de los gases permanentes se sitúa después del sistema de condensación del líquido. En cada reacción y siempre trabajando bajo condiciones de estado estacionario se ha repetido el muestreo, con el fin de comprobar la reproducibilidad del ensayo.

2.3.2.1. Cromatografía de gases

El cromatógrafo de gases *Varian 3900* está provisto de una válvula de muestreo, un inyector, una columna y un detector de ionización de llama (FID).

El esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo se muestra en la Figura 2.7. En la posición “off” la muestra circula por el *loop* impulsada por la bomba de succión para después ser enviada a la atmosfera. El H₂ que actúa como gas portador atraviesa la columna y llega finalmente al detector. Por medio de un actuador neumático se hace girar la válvula, que pasa a la posición “on”, con la consiguiente inversión de flujos. En este caso, el H₂ se hace pasar por el *loop*, de forma que su contenido se envía al inyector. El inyector es de tipo *split/splitless*, donde una pequeña parte de la muestra es la que se inyecta en la columna y el resto se envía a venteo.

La columna utilizada ha sido una HP Pona, de 50 m de longitud, 0.2 mm de diámetro interno y espesor de 0.5 µm, y el programa de temperaturas empleado en el horno cromatográfico se muestra en la Figura 2.8: 2 min a 40 °C, con el fin de obtener una buena separación entre los hidrocarburos ligeros; una secuencia de 30 °C min⁻¹ hasta 305 °C y 10 min a esta temperatura, para asegurar que todos los productos son arrastrados de la columna.

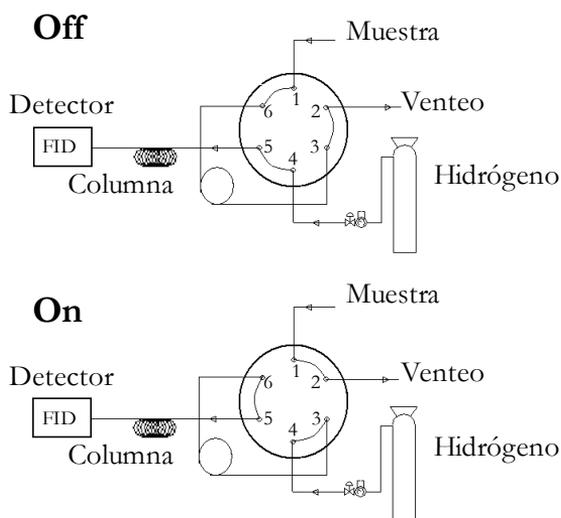


Figura 2.7. Sistema de muestreo del cromatógrafo Varian 3900.

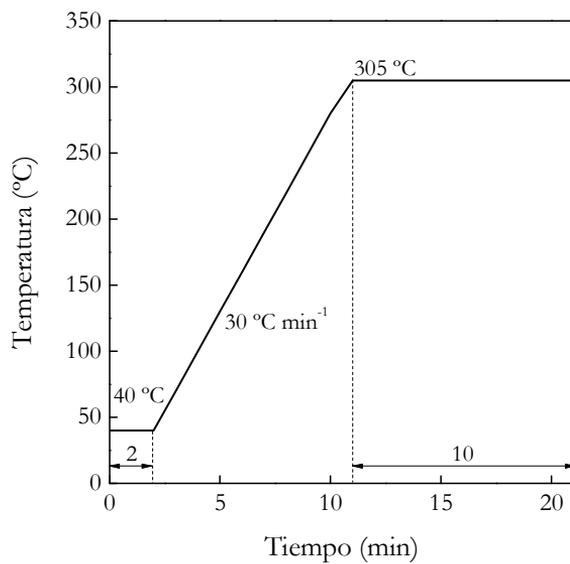


Figura 2.8. Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo Varian 3900.

En la Figura 2.9 se muestra un ejemplo del cromatograma de la corriente de hidrocarburos volátiles obtenida como subproducto en el reformado catalítico de HDPE, correspondiente a 700 °C con $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ de tiempo espacial y una relación vapor/plástico de 4. Cabe señalar que la señal del cromatograma de la Figura 2.9a (correspondiente a los hidrocarburos ligeros) es 20 veces superior a la señal de la Figura 2.9b (hidrocarburos pesados), cuya escala se ha ampliado para facilitar la visión de éstos. La fracción C_1 - C_4 (Figura 2.9a) es la mayoritaria y aparece entre 2 y 3.5 min. También se observa que, por un lado metano, etano y etileno, y por otro propano y propileno, aparecen en un solo pico, por lo que se requiere el uso adicional de un micro-cromatógrafo de gases para su cuantificación individual. Las fracciones C_5 y C_6 (Figura 2.9a) aparecen entre 3.5 y 5.5 min y desde el min 5.5 hasta el min 14 aparecen las fracciones C_7 - C_{21} (Figura 2.9b).

El cromatógrafo *Varian 3900* está provisto de un detector FID, que da una relación área/masa proporcional para los hidrocarburos (Harmanos, 1997) por lo que el factor de los hidrocarburos se considera la unidad. Por otro lado, la cantidad de coque formada en el reformado es insignificante en el balance de materia, aunque sea una cantidad considerable respecto a la cantidad de lecho del catalizador.

2.3.2.2. Micro-cromatografía de gases

El micro-cromatógrafo de gases *Varian 4900* se ha utilizado para cuantificar la concentración de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 y determinar las relaciones etano/etileno y propano/propileno, dado que estos compuestos aparecen solapados en el GC. Este cromatógrafo dispone de cuatro canales compuestos por cuatro módulos analíticos, que incluyen inyector, columna y detector.

- *Canal analítico 1*: Provisto de una columna capilar tipo tamiz molecular, Molecular Sieve 5 (10 x 0.12 mm) y detector micro TCD. Este canal está configurado para el análisis de H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO .
- *Canal analítico 2*: Constituido por una columna capilar Porapak Q (PPQ, 10 m x 0.32 mm) y detector micro TCD. Se analizan: CH_4 , CO_2 , etileno, etano, propileno y propano.
- *Canal analítico 3*: Provisto de columna capilar CPSil (8 m x 0.02 mm) y detector micro TCD. Está configurado para el análisis de hidrocarburos C_6 - C_{12} .

- *Canal analítico 4*: Constituido por una columna capilar tipo Plot Alúmina (10 m x 0.32 mm) y detector micro TCD. Se analizan: etano, etileno, propano, propileno e hidrocarburos C₄-C₆, y los isómeros de butenos y pentenos.

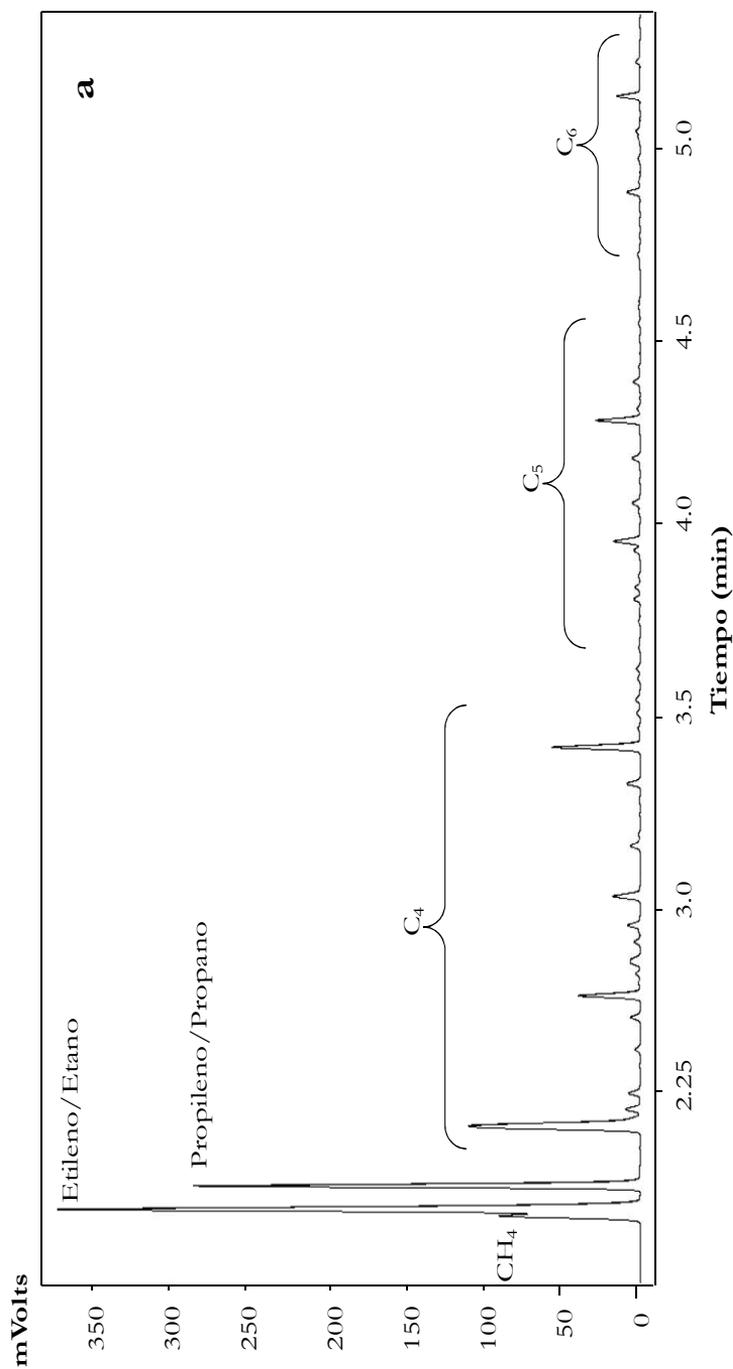


Figura 2.9. Cromatograma correspondiente al reformado catalítico de los productos de pirólisis de HDPE con el catalizador G90LDP a 700 °C, tiempo espacial de 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ y S/P=4.
a) Fracción C₁-C₆; b) Fracción de ceras.

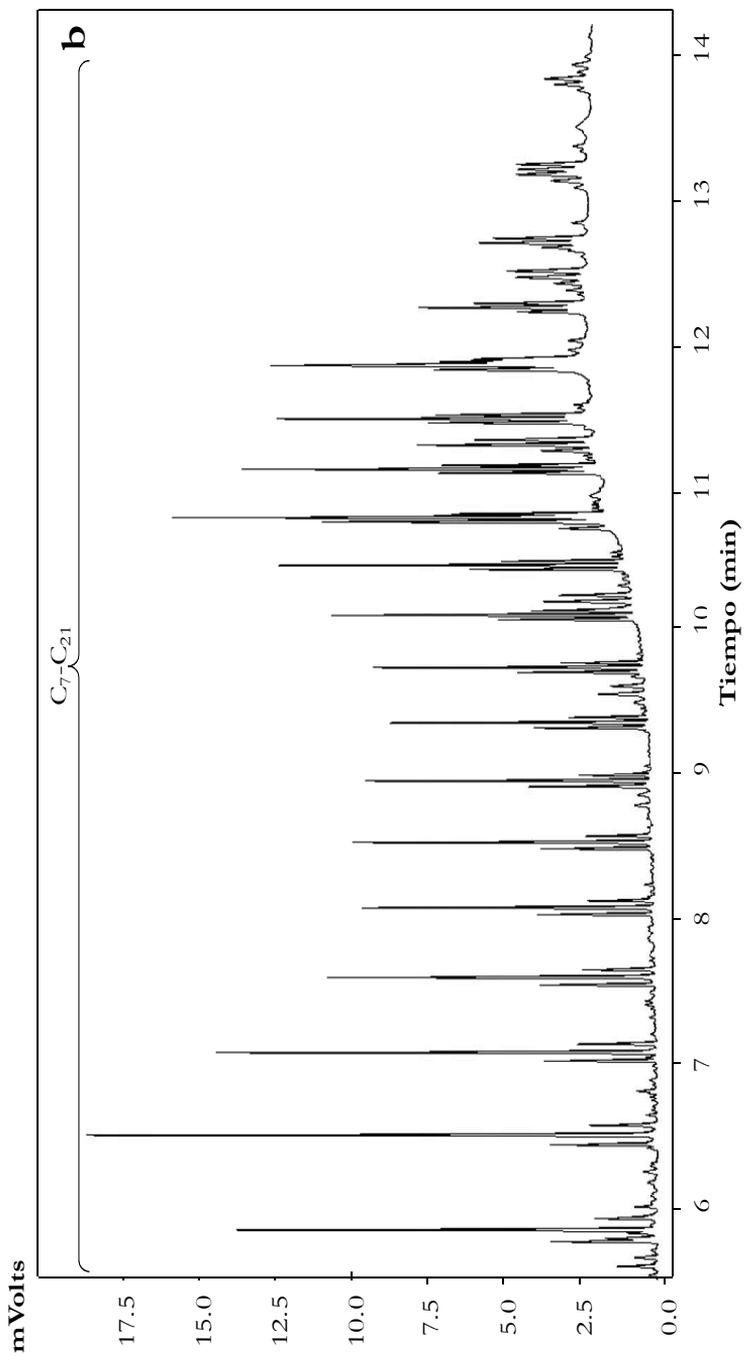


Figura 2.9. Continuación

Los canales cromatográficos 1, 2 y 4 disponen de un módulo de microinyector con reflujo (*backflush*) con volumen de inyección variable. El sistema (Figura 2.10), permite la programación de flujos, así como la inversión de flujo en cada columna, para evitar la entrada en la misma de compuestos no deseados. Consiste en una pre-columna y una columna analítica, ambas acopladas a un punto de presión, que hace posible invertir el flujo del gas portador a través de la pre-columna a un tiempo prefijado, denominado tiempo de *backflush*. Cuando los compuestos deseados son transferidos a la columna analítica, en la que se lleva a cabo la separación de componentes, la válvula de *backflush* se acciona. Esto invierte el flujo en la pre-columna, con lo que los compuestos que permanecen en ella son enviados a venteo.

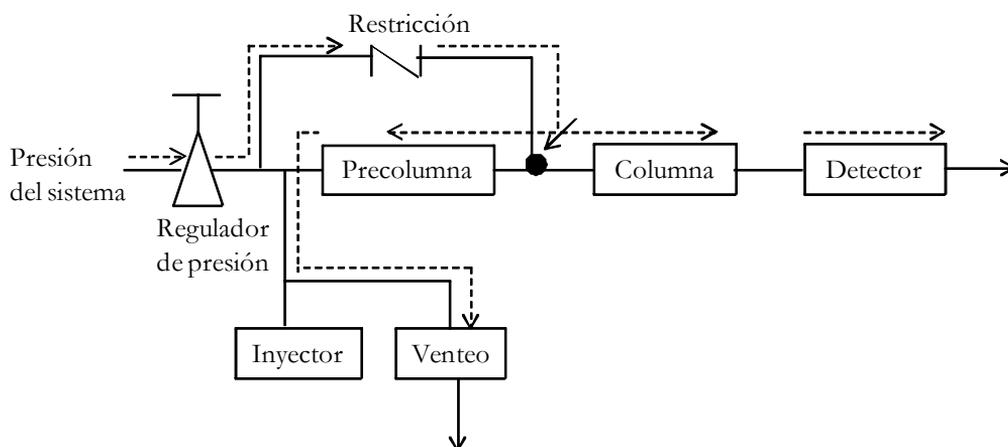


Figura 2.10. Diagrama de flujo del sistema de reflujo del micro-cromatógrafo *Varian 4900*.

El micro-cromatógrafo también permite la termostatación del sistema de inyección, con control de temperatura independiente, hasta 110 °C y del sistema de entrada de muestras y línea de muestra de cada canal. En la Tabla 2.3 se indican las condiciones del método de análisis del cromatógrafo utilizadas. Para determinar la fracción másica de cada compuesto a partir del área de cada pico cromatográfico es necesario aplicar los factores de calibrado, Tabla 2.4.

Tabla 2.3. Condiciones del método de análisis del micro- GC *Varian 4900*.

Parámetro	MS5	PPQ	CPSil	Alúmina
Temperatura columna (°C)	120	95	120	110
Temperatura inyector (°C)	110	110	110	110
Presión (psi)	20	20	20	20
Tiempo de <i>backflush</i> (s)	15	30	-	25
Tiempo de inyección (ms)	50	50	50	20
Tiempo de análisis (s)	240	240	240	240

Tabla 2.4. Factores de respuesta en el micro-GC *Varian 4900* para los compuestos identificados.

Compuesto	TCD 1	TCD 2	TCD 4
Hidrógeno	376	-	-
Metano	4.2	2.1	-
Monóxido de carbono	3.5	-	-
Dióxido de carbono		1.7	-
Etileno	-	2.8	4.3
Etano	-	2.8	4.2
Propileno	-	1.8	3.5
Propano	-	1.7	3.3

2.3.3. Naturaleza y contenido de coque

Para analizar el efecto de la deposición del coque se han medido las propiedades físicas del catalizador utilizado, mediante adsorción-desorción de N_2 , con la metodología descrita en el Apartado 2.3.1.1. Además, se han utilizado las técnicas que se describen a continuación para la caracterización del coque.

La naturaleza y ubicación del coque en la partícula de catalizador se ha estudiado mediante: i) oxidación a temperatura programada (TPO), que además permite conocer el contenido de coque; ii) imágenes SEM (microscopía electrónica de barrido), y; iii) TEM (microscopía electrónica de transmisión).

2.3.3.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)

La medida del contenido de coque depositado sobre la superficie del catalizador, causante de la desactivación de éste, ha sido realizada mediante oxidación a temperatura programada (TPO) con aire, en una termobalanza *SDT 2960* de *T.A. Instruments*, conectada en línea a un espectrómetro de masas *Thermostar* (*Balzers Instruments*) mediante una línea termostatizada.

Habitualmente, la cantidad total de coque depositado se determina por diferencia entre la masa inicial y final de la muestra durante el experimento TPO. Sin embargo, este método es inviable en muestras en las que su masa aumenta durante la combustión, tal y como ocurre con el catalizador desactivado de esta tesis, ya que el Ni del catalizador se oxida en paralelo a la combustión. Como método alternativo, adecuado además para determinar contenidos de coque bajos (< 10 % en peso), se ha utilizado un espectrómetro de masa acoplado en línea con una termobalanza *TGA Q5000* de *T.A. Instruments*, que registra las señales de masa 14, 18, 28 y 44 correspondientes al N_2 , H_2O , CO y CO_2 , respectivamente. Para el cálculo del contenido de coque solo se ha tenido en cuenta la señal del CO_2 porque: i) no se puede diferenciar el H_2O formada en la combustión de coque respecto a la humedad, y ii) la combustión es completa, siendo el contenido de CO en la corriente de salida insignificante, debido a que se oxida inmediatamente a CO_2 (reacción activada por la función metálica). En consecuencia el contenido de coque se calcula:

$$C_C = \frac{m_{CO_2} \cdot 12g_C / 44g_{CO_2}}{W} \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde: m_{CO_2} es la masa de CO_2 generada y W la masa de catalizador libre de coque.

La ausencia de CO en la corriente de productos se ha comprobado realizando experimentos de TPO con mezclas de O₂ diluido con He, constatando la ausencia de la señal 28, correspondiente al CO.

El procedimiento de combustión de coque se inicia estabilizando las señales registradas por la termobalanza (temperatura, masa y diferencia de temperatura) y las registradas en el espectrómetro de masas, durante 30 min, con un flujo de aire o de O₂ diluido en He a 75 y 200 °C. Estas temperaturas son lo suficientemente bajas para evitar la combustión de parte del coque depositado, activada por el Ni del catalizador. A continuación, se inicia el proceso de calentamiento controlado de la muestra (5 °C min⁻¹) hasta 800 °C, manteniéndose esta temperatura durante 30 min con objeto de completar la combustión del coque.

2.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se ha realizado en un equipo JEOL JSM-6400, con filamento de W. La tensión de aceleración aplicada al haz de electrones ha sido de 20 kV y la intensidad de la corriente ha estado comprendida entre $6 \cdot 10^{-11}$ y $6 \cdot 10^{-10}$ A. Los sólidos estudiados se prepararon en forma de pastillas y se adhirieron en un soporte de bronce con pasta de Ag coloidal, para la posterior aplicación de la técnica descrita anteriormente.

2.3.3.3. Microscopía electrónico de transmisión (TEM)

Las imágenes nanométricas de los catalizadores se han obtenido en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips CM200 con una lente supertwin (resolución puntual 0.235 nm), dotado de un sistema de microanálisis EDX (espectroscopía de dispersión energética de rayos X), con una resolución de 137.4 eV. Las muestras son colocadas en un porta-muestras de doble inclinación (Philips PW6595/05), se hace vacío y se procede a obtener sus imágenes.

3. ETAPA DE PIRÓLISIS

3. ETAPA DE PIRÓLISIS

En esta tesis el interés de la pirólisis de los plásticos reside en que constituye la primera etapa de la estrategia integrada de pirólisis-reformado y por consiguiente, los productos volátiles de la pirólisis son los reactantes de la etapa de reformado catalítico. En consecuencia, es de vital importancia conocer la composición de la corriente de volátiles de la etapa de pirólisis y que esta composición sea constante, para comprender los resultados del reformado y más aún para realizar el modelado cinético de la reacción catalítica. Con este objetivo, en los Apartados 3.1-3.3, se ha determinado la composición de la corriente de volátiles para la pirólisis de poliolefinas (HDPE y PP), PET y PS, respectivamente.

Por otro lado, la etapa de pirólisis resulta clave para la viabilidad del proceso integrado, por las dificultades inherentes a la pirólisis de plásticos y porque no todos los productos son volátiles. Téngase en cuenta la presencia de productos sólidos, como en el caso de la pirólisis de PET, requiere una adecuada tecnología del reactor de pirólisis para la separación continua de este sólido.

En la etapa de pirólisis los plásticos son degradados térmicamente en atmósfera inerte y a temperatura moderada. La operación con alimentación continua y en régimen estacionario, da lugar a una corriente de composición constante, lo cual resulta indispensable para un correcto estudio de las condiciones de operación de la segunda etapa. Por otro lado, la composición de la corriente de volátiles formada en el primer reactor es fuertemente dependiente del tipo de plástico alimentado, lo que se ha estudiado en el Apartado 3.1.

La etapa de pirólisis se ha estudiado en el reactor de spouted bed cónico descrito en el Apartado 2.2.2. En el grupo de investigación se cuenta con una amplia experiencia en la pirólisis de diferentes materiales plásticos empleando esta tecnología, lo cual ha permitido establecer las condiciones de operación adecuadas (Apartado 2.2.6). Por otro lado, con la operación con alimentación continua se progresa hacia la implantación de la tecnología del spouted bed cónico para la pirólisis de plásticos a mayor escala.

En trabajos anteriores ha sido demostrado el buen comportamiento del reactor de spouted bed cónico para la pirólisis de poliolefinas a baja temperatura (Elordi, 2010; Elordi y cols., 2011b; Artetxe y cols., 2012a), pirólisis de PET (Artetxe y cols., 2010), PMMA (Lopez y cols., 2010) y PS (Aguado y cols., 2003). Este buen comportamiento es debido a diferentes características del flujo de sólido y gas, así

como a la versatilidad de la operación. Entre estas características, el movimiento cíclico de las partículas favorece el recubrimiento de la arena con plástico fundido, con un pequeño y uniforme espesor. Este movimiento y el elevado caudal de gas (parcialmente en contracorriente con el sólido descendente en la zona anular) justifican la isothermicidad del lecho y el elevado coeficiente de transmisión de calor entre fases (Makibar y cols., 2011), que resulta determinante debido a la baja conductividad térmica de los materiales plásticos.

Por otro lado, el movimiento vigoroso de las partículas, que favorece el choque entre ellas, así como la presencia de la zona del spout, minimizan la formación de aglomerados por la adherencia de las partículas (Aguado y cols., 2005). Además, como consecuencia del elevado caudal de gas inerte, el tiempo de residencia es reducido, lo que minimiza el avance de las reacciones secundarias de los volátiles, tanto de polimerización a sólidos, como de condensación de olefinas en aromáticos o policondensación de éstos.

Una característica del proceso integrado estudiado aquí es la utilización de vapor de agua en la etapa de pirólisis, como gas coadyuvante del régimen de spouted bed. Esta es una característica diferente a la utilizada por el grupo del Prof. Williams de la Universidad de Leeds (Reino Unido), que ha llevado a cabo la pirólisis-reformado de poliolefinas en un sistema discontinuo (para el plástico) que consiste en dos reactores en línea, usando una atmósfera de N_2 en la primera etapa y alimentando vapor de agua a la entrada del reactor de reformado (Wu y Williams, 2009b-d, 2010a-c). La estrategia de esta tesis, es la utilizada por Czernik y French (2006), del Centro Nacional de Bioenergía de Colorado (USA), quienes desarrollaron un sistema de dos lechos fluidizados en línea para la operación en continuo, alimentando vapor de agua al primer reactor de pirólisis. Con esta estrategia de alimentación de vapor al reactor de pirólisis se simplifica la operación y se favorece en gran medida la etapa de reformado, al evitarse la dilución con N_2 de la corriente de entrada, con el consiguiente aumento de la velocidad de reacción. Sin embargo, como contrapartida la utilización de vapor de agua tiene el coste energético requerido para la vaporización.

Cabe señalar que Erkiaga (2014) ha comprobado que en las condiciones del reactor de spouted bed cónico y a 500 °C, el vapor de agua actúa como gas inerte en la pirólisis de HDPE, obteniendo resultados similares a los obtenidos previamente con N_2 (Elordi y cols., 2011b). El estudio realizado aquí, con éste y otros plásticos permitirá ratificar este carácter inerte del vapor de agua en la pirólisis de diferentes plásticos.

3.1. PIRÓLISIS DE POLIOLEFINAS

Las poliolefinas constituyen aproximadamente 2/3 de los plásticos recogidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) y resulta especialmente interesante valorizarlas conjuntamente, para lo que se ha estudiado la pirólisis por separado de HDPE y PP, con objeto de comparar los rendimientos de las fracciones de productos y su composición. Atendiendo a los resultados de la bibliografía y a la consideración generalizada de que puede realizarse la pirólisis conjunta de las poliolefinas (Al-Salem y cols., 2010; Panda y cols., 2010; Kumar y cols., 2011), cabe esperar que estas diferencias sean moderadas, lo que evitaría los costes adicionales de una separación más selectiva.

3.1.1. Rendimiento de las fracciones de productos

3.1.1.1. HDPE

En la Tabla 3.1 se muestran los rendimientos de los productos de la pirólisis de HDPE, a 500 °C y en las condiciones detalladas en el Apartado 2.2.6. Los productos se han agrupado en las siguientes fracciones: C₁-C₄, C₅-C₁₁, C₁₂-C₂₀ (gasóleo) y ceras (C₂₁₊). Las ceras constituyen la fracción mayoritaria, con un rendimiento del 67 %, y con la fracción de gasóleo alcanzan un rendimiento conjunto del 92 %. Estos resultados son similares a los obtenidos por Erkiaga (2014) también con vapor de agua, y por Elordi y cols. (2011b) con N₂. El elevado rendimiento de ceras es consecuencia del reducido tiempo de residencia de los volátiles en el reactor, que minimiza el craqueo de las ceras (productos primarios).

Por otro lado, desde el punto de vista operacional, las características del flujo de sólido, antes comentadas, evitan el bloqueo del lecho a pesar de este elevado contenido de ceras. Cabe señalar que si bien Predel y Kaminsky (2000) obtuvieron un rendimiento similar de gasóleo y ceras, en lecho fluidizado y a 500 °C, observaron problemas operacionales en estas condiciones de baja temperatura y la formación de residuos carbonosos. Por otro lado, Williams y Williams (1999) obtuvieron en la pirólisis de LDPE en lecho fluidizado y a 500 °C un rendimiento del 90 % del conjunto de las fracciones de gasolina, gasoil y ceras.

La fracción C₁-C₄ (con un rendimiento muy bajo, 1.50 %) es mayoritariamente olefínica, con propileno y butenos como componentes principales. El rendimiento de la fracción C₅-C₁₁ es también pequeño (5.86 %), con un elevado contenido de

isoparafinas (2.50 %), pero también de olefinas (2.56 %), lo que no es adecuado para su incorporación al *pool* de gasolina de refinería, por lo que requeriría una hidrogenación previa. Igualmente, la fracción de gasóleo (C_{12} - C_{20}), con un notable rendimiento (25.64 %), tiene un elevado contenido de olefinas que exige la hidrogenación previa a su incorporación al *pool* de combustible diesel de refinería.

Tabla 3.1. Rendimiento (% masa) de las fracciones de productos en la pirólisis de HDPE a 500 °C.

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
C₁-C₄		1.50
	Metano	0.03
	Etano	0.06
	Etileno	0.08
	Propano	0.08
	Propileno	0.50
	Butanos	0.18
	Butenos	0.57
C₅-C₁₁		5.86
	Parafinas	0.34
	Isoparafinas	2.50
	Aromáticos	0.28
	Naftenos	0.19
	Olefinas	2.56
C₁₂-C₂₀		25.64
	Diolfinas	3.22
	Olefinas	13.07
	Parafinas	9.35
Ceras		67.00
	Ligeras (C_{21} - C_{40})	29.50
	Pesadas (C_{41+})	37.50

Los componentes de la fracción C_{12} - C_{20} se han agrupado atendiendo a la naturaleza de los enlaces y la relación parafinas:olefinas:diolefinas es 1.00:1.40:0.34, que corresponde a una corriente menos olefínica que la obtenida en lecho fluidizado y a 514 °C por Predel y Kaminsky (2000), 1.00:2.20:0.25 y más olefínica que la obtenida a 500 °C por Hernández y cols. (2007), 1.00:1.21:0.10.

La capacidad del reactor de spouted bed cónico para la obtención selectiva de una corriente de productos de composición bien definida, constituida mayoritariamente por ceras, abre un amplio abanico de posibilidades para valorizar esta corriente de productos en régimen continuo, mediante un segundo reactor en línea. Artetxe y cols. (2012a,b) han estudiado como alternativas para obtener selectivamente olefinas ligeras en la segunda etapa: i) el craqueo térmico (900 °C), con un rendimiento de olefinas C_2 - C_4 del 77 %; ii) el craqueo catalítico, utilizando un catalizador de zeolita HZSM-5 en reactor de lecho fijo, obteniendo un rendimiento de olefinas C_2 - C_4 del 69 % a 550 °C.

3.1.1.2. PP

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de los rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis de PP a 500 °C. Se puede observar que se obtiene un rendimiento mayor de ceras (75 %) que el obtenido en la pirólisis de HDPE (67 %), lo cual puede atribuirse a la estructura más ramificada del PP. La baja temperatura de pirólisis utilizada (500 °C) da lugar a un principal craqueo de las cadenas ramificadas del PP y el corto tiempo de residencia de los volátiles en el reactor desfavorece el craqueo de la cadena principal, lo cual conlleva a un mayor rendimiento de ceras y menor del resto de fracciones de productos.

Como en el caso del HDPE, la fracción C_1 - C_4 es mayoritariamente olefínica, con un rendimiento del 0.22 % de propileno y 0.67 % de butenos. El rendimiento de la fracción C_5 - C_{11} es menor (3.79 %) que el obtenido con HDPE (5.86 %) y además esta fracción es mayoritariamente olefínica, por lo que requiere un acondicionamiento previo para su incorporación al *pool* de gasolina de refinería como se ha comentado anteriormente. La fracción de gasóleo, C_{12} - C_{20} , tiene un rendimiento de casi el 20 %, donde predominan las olefinas como para el HDPE. El menor rendimiento de estas tres fracciones de productos respecto a la pirólisis del HDPE es debido al ya mencionado mayor aumento del rendimiento de la fracción de ceras.

Tabla 3.2. Rendimiento (% masa) de los productos de la pirólisis de PP a 500 °C.

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
C₁-C₄		1.28
	Metano	0.02
	Etano	0.06
	Etileno	0.07
	Propano	0.04
	Propileno	0.22
	Butanos	0.20
	Butenos	0.67
C₅-C₁₁		3.79
	Parafinas	0.22
	Isparafinas	1.60
	Aromáticos	0.16
	Naftenos	0.11
	Olefinas	1.70
C₁₂-C₂₀		19.93
	Diolfinas	2.50
	Olefinas	10.16
	Parafinas	7.27
Ceras		75.00
	Ligeras (C ₂₁ -C ₄₀)	34.50
	Pesadas (C ₄₁₊)	40.50

El elevado rendimiento de ceras en el spouted bed cónico puede explicarse atendiendo al mecanismo de pirólisis de poliolefinas. Murata y cols. (2002), han identificado dos etapas determinantes de la distribución de productos en el craqueo térmico de poliolefinas a 500 °C: i) escisión aleatoria de los enlaces de las macromoléculas fundidas para dar hidrocarburos de cadena larga; ii) escisión en terminación de los oligómeros (ceras) para producir productos de bajo peso molecular. La alta velocidad de transferencia de calor y de materia entre fases en el reactor de spouted bed cónico promueve el primer mecanismo, favorecido porque las poliolefinas fundidas recubren uniformemente las partículas de arena, dando lugar a una alta velocidad de formación de ceras. Por otro lado, el pequeño tiempo de residencia de estas ceras en el reactor minimiza las reacciones de despolimerización. Por lo tanto, se puede decir que el reactor de spouted bed cónico permite alcanzar un adecuado equilibrio entre los mecanismos de volatilización y despolimerización, dando lugar a la producción selectiva de ceras.

3.1.2. Características de las ceras

3.1.2.1. Composición

En la Figura 3.1 se muestran los resultados de la destilación simulada de las ceras (C_{21+}) obtenidas en la pirólisis de HDPE y PP, a 500 °C. Se observa que las dos curvas son muy similares. En ambos casos las ceras contienen una fracción más ligera (C_{20-}) retenida, correspondiente al 27 % en masa del conjunto. Por otra parte, se han cuantificado dos fracciones (cera ligera y cera pesada), que han sido definidas como: i) cera ligera, fracción $C_{21}-C_{40}$, correspondiente a compuestos con temperaturas de ebullición en el intervalo 343-525 °C; ii) cera pesada, o resto, con temperaturas de ebullición superiores. Se puede ver que en la curva de HDPE el 42 % en masa de las ceras son ligeras, dado que el 69 % en masa es destilado por debajo de 525 °C, siendo el resto ceras pesadas. La fracción de ceras ligeras es mayor para el PP, el 48 % en masa, destilando por debajo de 525 °C el 75 % en masa del total de ceras.

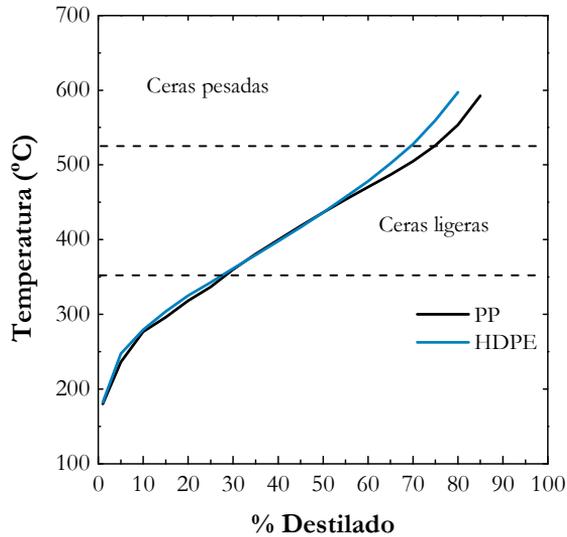


Figura 3.1. Curva de destilación simulada de las ceras obtenidas en la pirólisis de HDPE y PP a 500 °C.

3.1.2.2. Aplicaciones

El término “cera” corresponde a una familia de materiales de diferente composición, con la característica común de ser materiales plásticos, sólidos a temperatura ambiente y que funden fácilmente (Sánchez y cols., 2008).

La principal fuente de ceras comerciales es el petróleo, obteniéndose como subproductos en la producción de aceites lubricantes, al someter estos aceites (obtenidos por destilación a vacío de las fracciones pesadas del petróleo), a extracción con disolventes. El término “cera parafínica” se utiliza para las ceras derivadas de los destilados de aceites lubricantes ligeros. Son parafinas de color entre blanco y amarillo, mayoritariamente constituidas por cadenas lineales, con 20-30 átomos de C (aunque pueden contener hasta 60). El contenido de parafinas ramificadas (isoparafinas) y de cicloparafinas es variable. Otro tipo de ceras “ceras microcristalinas” se obtienen mediante extracción y *dewaxing* de residuos de destilación a vacío y de los fondos de los tanques de almacenaje de petróleo. Tienen una estructura parcialmente cristalina, color marrón oscuro y mayor

viscosidad y punto de fusión que las ceras parafínicas. Además, los cristales retienen un notable contenido de parafinas de bajo peso molecular.

Para su aplicación comercial estas ceras derivadas del petróleo deben ser refinadas, generalmente con adsorbentes (como arcillas) para obtener materiales incoloros, insípidos y sin olor. Para las industrias alimentarias (papel de estraza, envolturas de frutas y quesos, goma de mascar), de perfumería (lápiz de labios) y farmacéutica (sellado de medicinas), se requieren tratamientos químicos que garanticen la calidad y pureza final, eliminando el color (característico de la presencia de heteroátomos) y el contenido de parafinas de bajo peso molecular. Igualmente es requerido que el material sea estable, sin adoptar color, que es una característica de contener heteroátomos y compuestos insaturados. Sánchez y col. (2008) han estudiado el hidrotreamiento de ceras derivadas del petróleo, con catalizadores de NiW, obteniendo buenos resultados de purificación en el intervalo 275-350 °C y 9.81-13.7 MPa según las características de las ceras a tratar.

Debe destacarse la creciente severidad de los requisitos de calidad, no solo en las ceras para alimentación y medicina, sino en aplicaciones como la fabricación de velas (supone el 50 % de las ceras derivadas del petróleo), sujetas a limitaciones en la composición de compuestos que puedan generar contaminantes en su combustión. Esta tendencia está potenciando la producción de ceras derivadas de aceites vegetales.

Las “ceras sintéticas” son una alternativa a las derivadas del petróleo. Entre éstas, las ceras (fracción pesada de los productos) de la síntesis de Fischer-Tropsch, que tras la decoloración son utilizadas como adhesivos y para recubrimientos de materiales. En esta clasificación está el polietileno de bajo peso molecular, utilizado para facilitar el moldeo y extrusión de otros plásticos, el reciclado mecánico de los mismos, y la homogenización del color. También pueden considerarse en esta familia las ceras derivadas de la pirólisis de poliolefinas, las cuales atendiendo a los resultados comentados se podrían producir a gran escala y desde materiales (las poliolefinas) con una composición más homogénea que las de las fracciones del petróleo y de los productos de la síntesis Fischer-Tropsch.

Por lo tanto, entre las perspectivas de utilización de las ceras obtenidas en la pirólisis de poliolefinas también se encuentra la preparación de nuevos materiales. Por un lado, las ceras de pirólisis de poliolefinas serían adecuadas para sustituir a las poliolefinas de bajo peso molecular utilizadas en la síntesis de nuevos plásticos y en el reciclado mecánico (secundario) de los plásticos usados. Por otro lado, las ceras de pirólisis pueden sustituir a las ceras derivadas de la síntesis Fischer-Tropsch en la mezcla con asfalto (WMA, *Warm Mix Asphalt*), cuyo interés primario

es la preparación de asfalto a menor temperatura, minimizando los problemas medioambientales de emisión de volátiles y además, mejorando las propiedades de resistencia a la fatiga y rigidez, gracias a la peculiar estructura cristalina de las ceras (Petit y cols., 2012).

Además, se ha comprobado que las ceras derivadas de poliolefinas (obtenidas mediante craqueo con catalizadores de metalocenos), pueden ser utilizadas en la preparación de plásticos reforzados con fibras naturales (Arrakhiz y cols., 2012). De esta forma, se evita el tratamiento térmico para degradar el polietileno y el polipropileno utilizados en la síntesis del *composite* termoplástico. También son utilizadas como *binder* (aglomerante) en la preparación mediante moldeado de *composites* (como carburos de WC-TiC-CO), mejorando sus propiedades mecánicas (Qu y cols., 2005). Asimismo, utilizadas en el recubrimiento de metales disminuyen la emisividad de infrarrojo del metal (dada la elevada transparencia y baja emisividad de las ceras) y disminuyendo el envejecimiento por oxidación del metal (importante en el caso del Cu) (Wu y Yu, 2012).

Por otro lado, las ceras son materiales orgánicos de cambio de fase (PCM) con capacidad para absorber y liberar calor latente, con un balance positivo durante su cambio de fase, el cual tiene lugar durante su exposición al sol y durante la noche. Sarier y Onder (2012) hacen un análisis de esta capacidad de las ceras de diferente origen, que es dependiente del peso molecular. Esta aplicación tiene un gran potencial, debido al elevado calor latente de fusión de las ceras, a su baja presión de vapor en la fusión, carácter inerte y estabilidad. La eficiencia energética puede mejorarse incorporando las ceras en materiales de construcción y mediante tecnologías de encapsulamiento, que facilitan su aplicación en materiales textiles. Gran parte de los estudios se han realizado con mezclas de ceras derivadas de la síntesis Fischer-Tropsch con polietileno de baja densidad, para obtener un material estable (Mhike y col., 2012), por lo que previsiblemente las ceras de pirólisis de polietileno serían un material adecuado para estos fines.

Desde la perspectiva de esta tesis, la corriente de productos volátiles del reactor de pirólisis está constituida mayoritariamente por estas ceras, y es adecuada para ser alimentada en línea a una etapa posterior de reformado catalítico con vapor. Debido a la ausencia de reacciones secundarias en la pirólisis es una corriente homogénea, sin subproductos indeseables para el reformado, como el CH₄, CO₂, poliaromáticos o residuo sólido.

3.2. PIRÓLISIS DE PET

3.2.1. Rendimientos de las fracciones de productos

En la Tabla 3.3 se han relacionado los rendimientos de los productos de la pirólisis de PET a 500 °C. Los productos se han agrupado en cinco fracciones: gases, líquido, producto sólido, un residuo no volátil (sólido) y una fracción de compuestos no identificados. La fracción gaseosa, (con un rendimiento del 42.78 % en masa), constituye la fracción mayoritaria. El producto sólido tiene un rendimiento del 35.45 % y es un polvo blanquecino, compuesto principalmente por ácidos orgánicos y otros oxigenados. En cuanto a la fracción líquida, con un bajo rendimiento (12.82 %), cabe señalar que es recogida junto con la fracción sólida, en el condensador y en los filtros de la planta, y debido a su carácter untuoso, también en los conductos de la planta. En las condiciones de pirólisis, descritas en el Apartado 2.2.6, se asegura un movimiento vigoroso del lecho que permite trabajar sin problemas de defluidización, aunque se acumula una cantidad de residuo sólido significativa (con un rendimiento del 7.02 %).

Tabla 3.3. Rendimiento (% masa) de los productos de la pirólisis de PET a 500 °C.

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
Gas		42.78
	CO	9.88
	CO ₂	29.28
	Etileno	3.09
	Propileno	0.37
	Ciclobuteno	0.16

Tabla 3.3. Continuación.

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
Líquido		12.82
	Acetaldehído	11.11
	Acetona	0.14
	2-Propenal	0.03
	Furano	0.06
	Benceno	1.04
	Tolueno	0.10
	2,3-Dimetil-2-penteno	0.04
	4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	0.25
	Benzaldehído	0.05
Sólido		35.45
	Fenol	0.02
	Acetofenona	0.12
	Ácido benzoico	26.98
	3-Fenil-2-propenal	0.30
	1-(3-metilfenil)-etanona	0.79
	Ácido 4-metilbenzoico	0.10
	Hidroxietilbenzoato	0.21
	Ácido benzoformico	2.55
	Bifenilo	0.41
	Vinil-3-fenil-2-propenoato	0.35
	2-Hidroxi-2-metoxi-1H-inden-1,3(2H)-diona	3.62
Residuo		7.02
Otros		1.93

La fracción gaseosa esta principalmente compuesta por CO (rendimiento del 9.88 %) y CO₂ (29.28 %), formados mediante reacciones de descarbonilación y descarboxilación de las cadenas del PET. El rendimiento de C₁-C₄ es muy bajo (3.62 %), y su naturaleza es olefínica, siendo el etileno el principal componente (3.09 %). En lo que respecta a la fracción líquida, el compuesto principal es el acetaldehído (rendimiento del 11.11 %). Dado que el acetaldehído es reconocido como el principal producto en la etapa inicial de la pirólisis de PET (Samperi y cols., 2004), su elevado rendimiento ratifica el buen comportamiento del reactor de spouted bed cónico para la pirólisis rápida y obtención de una corriente compuesta principalmente por productos primarios de la pirólisis. Esta capacidad para minimizar las reacciones secundarias es interesante para modular la composición de la corriente de pirólisis, adecuándola a la idónea para su valorización mediante una segunda etapa en línea.

En lo referente a la fracción sólida a temperatura ambiente (volátil en la corriente de productos), casi todos los compuestos son oxigenados. El producto principal es el ácido benzoico, con un rendimiento del 26.98 % y otros productos significativos son el ácido benzoilfórmico y una diona, con un rendimiento del 2.55 % y 3.62 %, respectivamente.

3.2.2. Valoración de los resultados

Los rendimientos comentados son similares a los obtenidos por Arena y Mastellone (2000) en reactor fluidizado, aunque estos autores hacen hincapié en que la naturaleza adherente del PET da lugar a problemas operacionales de defluidización del lecho, debido a la formación de agregados de plástico. Yoshioka y cols. (2004), también en reactor fluidizado, obtuvieron un rendimiento de residuo sólido es muy elevado (11 % a 630 °C), lo que conlleva los problemas de fluidización ya mencionados.

El riesgo de defluidización en la pirólisis de PET tiene como causa original la baja capacidad de transmisión de calor, con la consiguiente creación de un pronunciado gradiente de temperatura en el interior de la partícula. Por ello, mientras la parte exterior piroliza, la parte interior se encuentra a una temperatura menor y no llega a pirolizar. Debido a la adherencia característica del plástico fundido, la fracción remanente va formando agregados con la arena del lecho, los cuales crecen progresivamente hasta grandes agregados que provocan la defluidización del lecho. Además, al crearse grandes agregados entre la arena y el plástico fundido, la capacidad de transferencia de calor es aun más baja y el problema es creciente.

Por lo tanto, para evitar la defluidización es necesario maximizar las velocidades de las etapas físicas previas a la pirólisis. En primer lugar, consiguiendo la uniformidad en el recubrimiento del plástico sobre la arena, con una fina capa de plástico. Para ello, Arena y Mallestone (2000) consideran clave establecer un caudal máximo de alimentación del PET al lecho fluidizado. Por otro lado, y para aumentar la velocidad de transmisión de calor, consideraron el efecto favorable de mejorar la transmisión de calor entre fases aumentando el caudal de gas, pero comprobaron que esta medida empeora la fluidodinámica del lecho y además de empeorar el contacto gas-sólido y aumentar la segregación por defluidización, favorece la atrición de la arena, con el consiguiente arrastre parcial del plástico sin reaccionar que recubre las pequeñas partículas.

Como se ha dicho anteriormente, el spouted bed cónico no tiene problemas para adecuar el flujo de gas y de sólido a los requerimientos para minimizar las limitaciones de las etapas físicas de la pirólisis de plásticos. Tiene como una de sus principales características, la versatilidad del flujo de gas, y dependiente de éste la velocidad del sólido y la trayectoria de circulación de éste en el lecho (Olazar, 1998). El movimiento cíclico de las partículas es idóneo para alcanzar un recubrimiento uniforme de las partículas de arena con plástico fundido, pero además, la presencia del spout resulta eficaz para disgregar los incipientes aglomerados, cuya formación está dificultada por el movimiento vigoroso de la partículas, que chocan entre sí con una elevada cantidad de movimiento (Aguado y cols., 2005). Por otro lado, el elevado caudal de gas y el hecho de que su circulación es parcialmente en contracorriente con el sólido (en la zona anular) justifica que el coeficiente de transmisión de calor entre fases sea elevado (Makibar y cols., 2011). Además, el elevado caudal de gas deriva en un reducido tiempo de residencia de los volátiles, minimizando el avance de las reacciones de repolimerización, que es presentado como un grave problema en la pirólisis de plásticos y en particular en la de PET.

Como consecuencia de estas características, el rendimiento de residuo sólido en la pirólisis de PET es bajo, del 7.02 % (Tabla 3.3). Estos residuos de material carbonoso quedan depositados uniformemente sobre la arena y por su bajo contenido y poca adherencia no dan lugar a problemas de defluidización, como ya habían comprobado Artetxe y cols. (2010) en la pirólisis con N_2 . Una operación de larga duración exigiría su combustión periódica o bien la operación con una corriente de entrada de arena fresca y de salida de arena con residuo, para su combustión en el exterior con valorización energética. En la Figura 3.2 se muestran imágenes de las partículas de arena fresca (a) y después de varios minutos de operación (b).



Figura 3.2. Imágenes de la arena fresca (a) y utilizada en la pirólisis de PET (b).

Desde la perspectiva de esta tesis, en la que los volátiles son reformados en línea (Capítulo 4), cabe señalar que esta estrategia de pirólisis-reformado es idónea para valorizar (mediante reformado) el PET, cuya pirólisis da lugar a una compleja corriente de volátiles, con un elevado contenido de compuestos que son sólidos a temperatura ambiente (correspondientes a un rendimiento del 35.45 %, Tabla 3.3). Con la pirólisis-reformado se evita la separación de las diferentes corrientes, necesaria para su valorización individual.

3.3. PIRÓLISIS DE PS

La descomposición térmica del PS transcurre mediante un mecanismo radicalario, con tres etapas: i) iniciación; ii) propagación de la despolimerización; iii) acoplamiento de radicales. Por encima de 300 °C aparecen los primeros volátiles, con estireno y sus oligómeros (dímeros, trímeros etc.), y por encima de 350 °C se forman otros productos, como tolueno, benceno y naftaleno (Marczewski y cols., 2013).

3.3.1. Rendimientos de las fracciones de productos

En la Tabla 3.4 se muestran los rendimientos de los productos de la pirólisis de PS a 500 °C. Todos los productos son volátiles y han sido agrupados en seis fracciones: productos intermedios primarios (dímeros de estireno), estireno, C₁-C₄, compuestos aromáticos de un anillo, compuestos poliaromáticos (PAH), y compuestos no identificados. Las cuatro últimas fracciones son productos derivados de las reacciones secundarias de los productos primarios (estireno y sus dímeros y trímeros). Es de destacar el bajo rendimiento de PAHs (7.48 %) y que no se forma un residuo carbonoso sólido, característico de otras tecnologías de pirólisis (Jung y cols., 2013; Mo y cols., 2014).

Tabla 3.4. Rendimiento (% masa) de los productos de la pirólisis de PS a 500 °C.

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
C ₁ -C ₄		1.49
	Metano	0.09
	Etano	0.10
	Etileno	0.40
	Propano	0.04
	Propileno	0.18
	Butadieno	0.63
	Butano	0.03
	Buteno	0.02

Tabla 3.4. Continuación.

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
Estireno		70.57
Aromáticos de un anillo		10.25
	Benceno	0.44
	Tolueno	3.54
	Etilbenceno	1.28
	α -metil estireno	3.60
	1-propenil benceno	0.26
	3-butenil benceno	0.59
	2-propenil benceno	0.17
	1-etil 2-propenil benceno	0.37
Poliaromáticos		7.48
	Indeno	0.10
	Naftaleno	0.14
	1-metil naftaleno	0.18
	Bifenilo	0.11
	Bifenil metano	0.04
	1,1-bifenil etileno	0.12
	Bencilo	2.05
	α -metil bifenilo	1.12
	1,3-difenil propano	0.79
	1,2-difenil etileno	1.08
	Antraceno	0.20
	2,5-difenil 1,5-hexadieno	1.55
Dímeros		1.96
Otros		8.25

El estireno es el producto principal, con un rendimiento del 70.57 %. Cabe señalar que 500 °C ya fue señalada por Murata y cols. (2002) como una temperatura adecuada para alcanzar unas elevadas velocidades de volatilización del PS y de las reacciones de escisión- β en la terminación de la cadena. En consecuencia, se obtiene un rendimiento alto de estireno y bajo de dímeros, 1.96 %. Por otra parte, por encima de 500 °C son importantes las reacciones secundarias de los productos primarios (estireno y sus dímeros y trímeros), disminuyendo el rendimiento de estireno y aumentando los de las fracciones C_1 - C_4 y de aromáticos de un anillo (Liu y cols., 2000). Del mismo modo, a temperatura superior se favorecen las reacciones de deshidrogenación y condensación de los monoaromáticos, para formar compuestos poliaromáticos (Liu y cols., 2000).

Los aromáticos, con un rendimiento del 10.25 %, son la segunda fracción en importancia. Los compuestos mayoritarios de esta fracción son: tolueno (con un rendimiento del 3.54 %), etilbenceno (1.28 %) y α -metilestireno (3.60 %). Jung y cols. (2013) ya identificaron estos aromáticos en la pirólisis del poliestireno en reactor de lecho fluidizado.

Los principales compuestos de la fracción de poliaromáticos (PAHs) son: el bencilo con un rendimiento del 2.05 %, el 2,5-difenil 1,5-hexadieno (1.55 %), el α -metil bifenilo (1.12 %) y el 1,2-difenil etileno (1.08 %). Liu y cols. (2000), también han observado otros productos, como 1,3-difenil propano o 2,4-difenil 1-penteno en reactor de lecho fluidizado.

Respecto a la fracción C_1 - C_4 , que es producto del craqueo de cadenas laterales, tiene un rendimiento muy bajo, del 1.49 %, y es mayoritariamente olefínica, con butadieno y etileno como componentes mayoritarios.

Por otro lado, la fracción de los compuestos no identificados de la Tabla 3.4, está compuesta principalmente por compuestos pesados.

3.3.2. Valoración de los resultados

La diferencia con los resultados mostrados y la disparidad en los resultados obtenidos en la bibliografía en la pirólisis de PS, puede justificarse por las diferencias del contacto gas-sólido y del régimen para el sólido en las diferentes tecnologías, así como a las diferentes condiciones utilizadas. Por consiguiente, los estudios de optimización están condicionados por las características particulares del estudio, que afectan a la velocidad de calentamiento, control de temperatura y tiempo de residencia de los volátiles. La temperatura óptima determinada por Liu y

cols. (2000) en un reactor de lecho fluidizado ha sido de 600 °C (100 °C por encima de la utilizada en esta tesis), con un rendimiento de estireno del 78 %. Park y cols. (2003), utilizando un reactor discontinuo agitado y a 450 °C, han obtenido un rendimiento de estireno del 70 %, el cual aumenta notablemente con catalizadores de BaO y ZnO. Chauhan y cols. (2008) utilizando un reactor de lecho fijo han obtenido un rendimiento superior al 80 % a 500 °C (temperatura máxima en su estudio). Jung y cols. (2013) en reactor de lecho fluidizado han obtenido el rendimiento máximo, del 59 %, también a la máxima temperatura estudiada, 515 °C. Mo y cols. (2014) en lecho fijo y con bajas velocidades de calentamiento, han obtenido el máximo rendimiento de estireno, del 65 %, a 490 °C.

Cabe señalar que la mayoría de estos estudios de la bibliografía han sido realizados en régimen discontinuo para el sólido, al igual que un estudio previo llevado a cabo también en reactor de spouted bed cónico (Aguado y cols., 2003). El rendimiento máximo de estireno en este estudio previo fue del 64.5 %, en el intervalo 450-500 °C, significativamente inferior al obtenido en esta tesis (70.6 %), lo que indica que la selectividad de estireno es favorecida por la operación en condiciones correspondientes al estado estacionario de la composición del plástico fundido y de los volátiles en el medio de reacción.

Los resultados comentados anteriormente ponen de manifiesto el buen comportamiento del spouted bed cónico para la pirólisis en continuo de diferentes plásticos. La operación es adecuada para minimizar problemas operacionales de otras tecnologías y para conseguir una corriente de volátiles de composición bien definida en cada caso, lo que resulta necesario para implantar una etapa en línea, con el objetivo de valorizar estos volátiles, mediante la intensificación de la obtención de monómeros o para producir combustibles y/o H₂. En la mayor parte de estrategias de dos etapas en línea, la segunda es catalítica, lo que presenta ventajas respecto a la utilización del catalizador *in situ* en el reactor de pirólisis: i) se favorece la capacidad del catalizador, al estar libre de plástico fundido y disponer de los centros activos para el acceso de los volátiles exclusivamente; ii) se atenúa la desactivación. Estos aspectos han sido comprobados por Artetxe y cols. (2012a, 2013) al comparar los resultados con las estrategias de una y dos etapas para la obtención selectiva de olefinas por pirólisis-transformación catalítica (con catalizador de zeolita HZSM-5) de HDPE, en un sistema conformado por un reactor de spouted bed cónico y un lecho fijo catalítico en línea.

***4. REFORMADO CATALÍTICO
CON VAPOR EN LÍNEA DE LOS
PRODUCTOS DE PIRÓLISIS***

4. REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR EN LÍNEA DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS

Como se ha explicado en el Capítulo 3, con la tecnología de spouted bed cónico se maximiza en la pirólisis de plásticos el rendimiento de volátiles, los cuales tienen una composición homogénea y que puede adecuarse en función de las condiciones de operación, para su reformado catalítico en serie (Figura 4.1). El proceso con dos etapas ha sido estudiado con otras tecnologías de pirólisis, realizando la segunda etapa con catalizadores de reformado para la obtención de H_2 (Wu y Williams, 2010d; Park y cols., 2010; Namioka y cols., 2011), con catalizadores de craqueo para la obtención de olefinas ligeras y de combustibles (Aguado y cols., 2007; Bagri y Williams, 2002) o bien mediante craqueo térmico a alta temperatura, dirigido a la obtención de olefinas ligeras (Della Zassa y cols., 2010). Como antecedentes en la investigación del grupo sobre la integración de la pirólisis de plásticos en spouted bed cónico con una posterior etapa en línea, se ha estudiado la obtención de olefinas mediante craqueo catalítico con catalizadores de zeolita HZSM-5 (Artetxe y cols., 2012a) o mediante craqueo térmico a elevada temperatura (Artetxe y cols., 2012b). También se ha estudiado el reformado catalítico en línea de los volátiles de pirólisis de plástico (Erkiaga y cols., 2015) y de gasificación de plástico (Lopez y cols., 2015b). En todos estos estudios el reactor de transformación catalítica ha sido de lecho fijo.

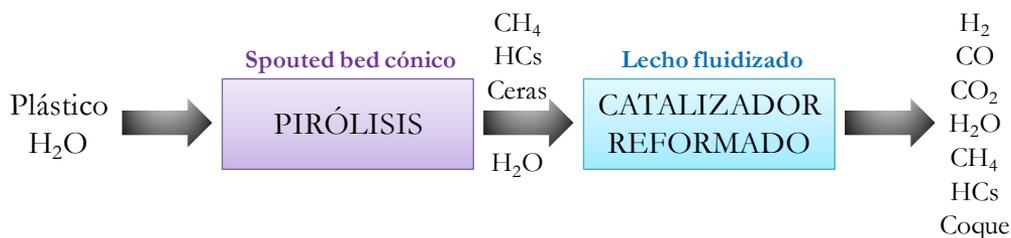


Figura 4.1. Esquema del proceso de dos etapas.

Al realizar el proceso de reformado con dos etapas, se separan las etapas físicas (de fusión del plástico, recubrimiento de las partículas, y pirólisis térmica), que se realizan en el reactor de spouted bed con un lecho de arena, sin afectar al

catalizador utilizado en la segunda etapa (con reactor de lecho fijo o fluidizado). Esta separación conlleva notables ventajas: 1) se puede optimizar la temperatura de cada etapa; 2) el proceso es más versátil para establecer la relación catalizador/plástico; 3) la alimentación al reactor catalítico es homogénea; 4) el catalizador es más eficaz para la transformación de los volátiles, porque no está parcialmente recubierto de polímero y toda su masa es útil para el contacto con los volátiles de la pirólisis, por lo que disminuye la cantidad necesaria para obtener el máximo rendimiento de H_2 (Figura 4.2); 5) se obtiene una corriente de productos más homogénea, porque como consecuencia de la mayor eficacia del catalizador hay una atenuación de las reacciones secundarias.

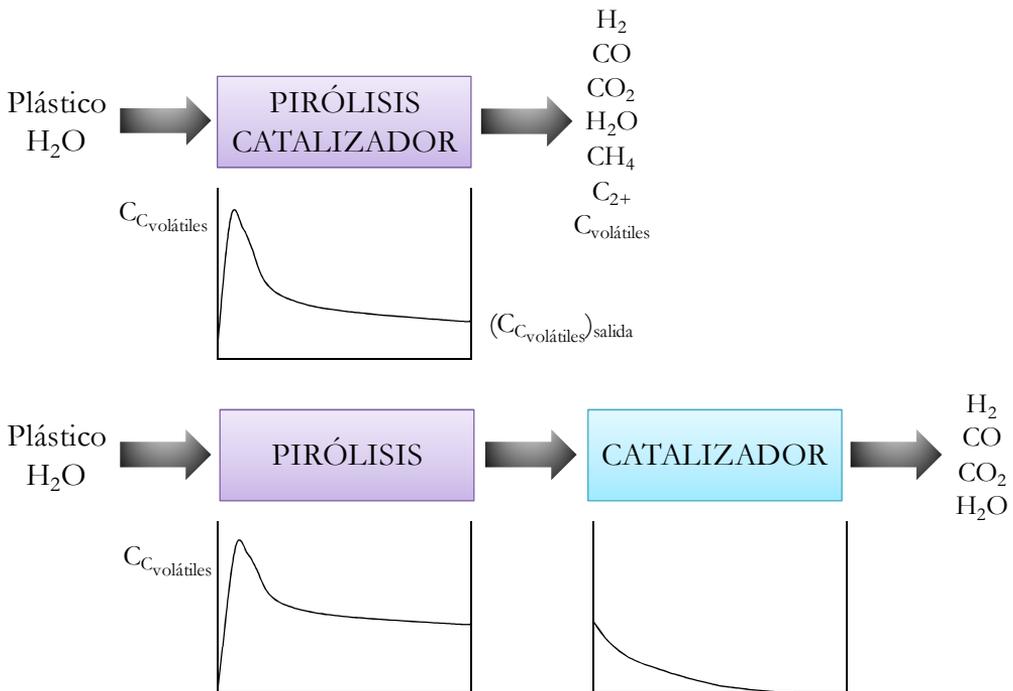


Figura 4.2. Perfil de la concentración de volátiles reactantes en el reformado de plásticos en una y en dos etapas.

En este capítulo se ha estudiado la segunda etapa, de reformado de los volátiles emanados en la pirólisis de diferentes plásticos. Se hace un estudio paramétrico del reformado para la pirólisis de HDPE (Apartado 4.2) determinando el efecto de las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial y relación vapor/plásticos) sobre los índices de reacción definidos previamente en el Apartado 4.1. Posteriormente se ha estudiado la valorización de otros plásticos presentes en los residuos sólidos urbanos (PP, PET, PS) (Apartado 4.3) y de una mezcla (Apartado 4.4).

Cabe señalar que para planificar los experimentos se disponía de una amplia información sobre la etapa de pirólisis de los plásticos (Aguado y cols., 2003; Elordi y cols., 2007, 2009, 2011a, Artetxe y cols., 2010; Lopez y cols., 2010a) completada con los resultados del Capítulo 3. En consecuencia, la selección de la temperatura de 500 °C para esta etapa está motivada por ser la mínima que garantiza la volatilización rápida y completa de las poliolefinas (con formación mayoritaria de ceras y minimizando el coste energético). Además, a esta temperatura está garantizado que el vapor de agua no da lugar a la gasificación parcial de los plásticos y que los volátiles son los propios de la pirólisis (Capítulo 3). Por otro lado, puede esperarse un efecto de la composición de la corriente de volátiles emanada de la pirólisis de cada plástico sobre los resultados de su posterior reformado, aunque este efecto es limitado, como observan Czernik y French (2006) en la pirólisis-reformado de PP en dos reactores de lecho fluidizado en línea, comprobando que la temperatura de la etapa de pirólisis (en el intervalo 600-700 °C) tiene poca incidencia en los resultados del reformado (a 800 °C). En este sentido se ha dado aquí más importancia a comparar los resultados con diferentes plásticos.

En la bibliografía sobre procesos relacionados con el estudiado aquí, encaminados a la obtención de gas de síntesis o H₂ (mediante gasificación catalítica o pirólisis (o gasificación)-reformado en línea), se han utilizado catalizadores de Ni de diferente composición y con diferentes soportes y promotores (Czernik y French, 2006; Wu y Williams, 2008, 2009b, 2010b; He y cols., 2009; Tsuji y Hatayama, 2009; Donatelli y cols., 2010; Luo y cols., 2012; Acomb y cols., 2014). También se han utilizado en la pirólisis-reformado de plásticos catalizadores de Ru (Park y cols., 2010; Namioka y cols., 2011).

La utilización aquí de un catalizador que es comercializado para el reformado de metano (G90LDP de *Süid Chemie*, Apartado 2.1.2), está fundamentada en los buenos resultados obtenidos con este catalizador en estudios de pirólisis-reformado (Erkiaga y cols., 2015) y gasificación-reformado (Lopez y cols., 2015b) de HDPE, utilizando en ambos casos un reactor de reformado de lecho fijo.

Además, el hecho de que sea un catalizador comercial y su consiguiente disponibilidad con comportamiento reproducible, lo hacen adecuado para la puesta a punto de esta nueva tecnología y para estudios posteriores encaminados al aumento de escala. También debe considerarse que este catalizador comercial está diseñado para atenuar la desactivación por coque en un proceso tan exigente en este sentido como el reformado de metano, y que además, tiene una notable resistencia mecánica, tal como es requerido para su uso en el reactor de lecho fluidizado.

Merece también atención que se ha utilizado un reactor fluidizado, lo que está motivado por la comprobada elevada formación de coque (interno y externo a las partículas de catalizador), que en trabajos previos utilizando un reactor de lecho fijo, se ha comprobado que bloquea el flujo de gas y obliga a detener la operación transcurridos 30 min (Erkiaga y cols., 2015; Lopez y cols., 2015b). Cabe esperar que el reactor de lecho fluidizado evite este bloqueo y que incluso atenúe el efecto de la deposición de coque sobre la desactivación, dado que la actividad es uniforme en el lecho y además será más eficaz la acción atenuadora de la desactivación del flujo de vapor, al arrastrar los precursores del coque. Por otro lado, desde la perspectiva de aumento de escala el reactor de lecho fluidizado es adecuado para operar con circulación de catalizador, manteniendo constante con el tiempo la actividad del catalizador del lecho.

4.1. ÍNDICES DE REACCIÓN

Para cuantificar los resultados, se han definido los siguientes índices de reacción:

- *Rendimiento del producto carbonado i*: El rendimiento de cada producto o fracción de productos, i , se ha calculado referido al plástico alimentado, como:

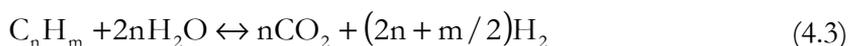
$$Y_i = \frac{F_i \text{ (en moles de C contenidos)}}{F_{\text{plástico}} \text{ (en moles de C contenidos)}} 100 \quad (4.1)$$

donde F_i y $F_{\text{plástico}}$ son los caudales molares de cada producto i y del plástico en la alimentación, en unidades de carbono contenidos.

- *Rendimiento de H_2* : El rendimiento de H_2 se ha expresado como porcentaje del máximo estequiométrico:

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2}^0} 100 \quad (4.2)$$

donde F_{H_2} y $F_{H_2}^0$ son los caudales molares de H_2 obtenido y el máximo estequiométrico, considerando la estequiometría:



Con esta definición del rendimiento de H_2 , se puede valorar el interés de una etapa posterior de reacción de gas de agua (WGS) para intensificar el rendimiento de H_2 . Además, como es un criterio general se pueden comparar los resultados con los de reformado de otras materias primas de diferente composición y con los resultados de otras tecnologías.

- *Conversión*: Como es habitual en las transformaciones de hidrocarburos y oxigenados en las que tiene lugar una variación en el número de moles, este índice se define como la eficiencia en la conversión del carbono, en este caso como el porcentaje de los moles de carbono contenidos en la alimentación de plásticos, que es recuperado, pasando a formar parte de los productos gaseosos:

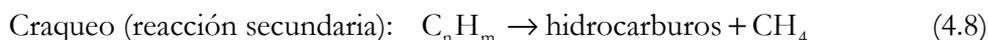
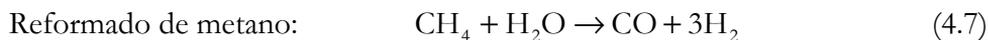
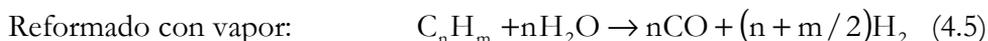
$$X = \frac{\text{moles de C en la corriente de gases}}{\text{moles de C en el plástico alimentado}} 100 \quad (4.4)$$

De esta forma la conversión del proceso integrado (pirólisis-reformado) está referida a la alimentación a la primera etapa.

4.2. ESTUDIO PARAMÉTRICO PARA LA VALORIZACIÓN DE HDPE

En este apartado se describen los resultados del estudio paramétrico del reformado, que comprende el efecto de la temperatura (Apartado 4.2.1), del tiempo espacial (Apartado 4.2.2) y de la relación vapor/plástico alimentado (Apartado 4.2.3) sobre los rendimientos y concentraciones de las fracciones de productos a tiempo cero. En el Capítulo 5 se estudiará la evolución de estos resultados con el tiempo, como consecuencia de la desactivación. Las condiciones para la etapa de pirólisis, a 500 °C, han sido las mismas, descritas en el Apartado 2.2.6.

Por otro lado, para interpretar el efecto de las condiciones de operación sobre los índices de reacción deben tenerse en cuenta las diferentes reacciones implicadas en el reformado de los hidrocarburos C_nH_m que acceden al reactor:



4.2.1. Efecto de la temperatura

Se ha determinado el efecto de la temperatura, en el intervalo 600-700 °C, sobre la distribución de productos, a tiempo cero (catalizador fresco). Las condiciones de operación, con un alto tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y una relación vapor/plástico de 4, se han establecido con objeto de evitar problemas operacionales por la alimentación de ceras.

Los productos gaseosos cuantificados son: H_2 , CO_2 , CO , CH_4 y una fracción de hidrocarburos ligeros (C_2 - C_4), compuesta mayoritariamente por etileno, etano, propileno y propano. La fracción líquida no reformada, presente en la corriente de

volátiles, se ha denominado C_{5+} . Esta fracción es la denominada convencionalmente *tar*, desde la perspectiva de utilización del gas producto como gas de síntesis o para separar el H_2 .

En la Figura 4.3 se muestra la evolución de la conversión con la temperatura. Se puede observar que la conversión es superior al 94 % en el intervalo de temperaturas estudiado. Además, un aumento de la temperatura favorece el reformado, alcanzándose una conversión del 98 % a 700 °C. Por tanto, a 700 °C únicamente queda sin transformarse en gas un 2 % del C alimentado, que está en los compuestos C_{5+} de la corriente de productos. Debe destacarse por tanto que en este intervalo de temperaturas la conversión de los hidrocarburos que acceden al reactor (mayoritariamente ceras y fracción $C_{12}-C_{20}$) es prácticamente completa.

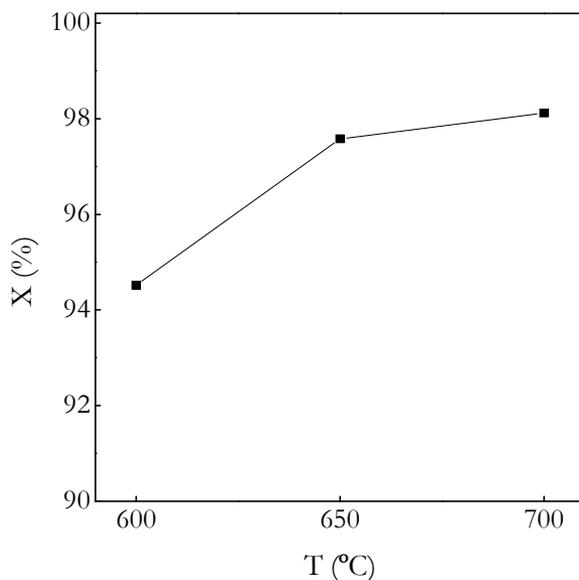


Figura 4.3. Evolución con la temperatura de la conversión de HDPE. Condiciones de reacción: tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

El aumento de la conversión al aumentar la temperatura, general en las reacciones endotérmicas, es explicado en el reformado catalítico con vapor de residuos sólidos urbanos (Luo y cols., 2012), porque se favorecen todas las etapas endotérmicas implicadas: i) la pirólisis inicial de los residuos; ii) las reacciones de

gasificación del char; iii) el craqueo y reformado con vapor del *tar*. En este caso se explica porque el aumento de la temperatura favorece las reacciones endotérmicas de reformado, ecs. (4.5) y (4.7), así como el craqueo, ec. (4.8), también endotérmico.

En la Figura 4.4a se observa que el aumento de la temperatura de reformado conlleva un aumento del rendimiento de H_2 , desde el 78.1 % molar a 600 °C hasta el 85.7 % a 700 °C. A su vez, se observa que el aumento de la temperatura favorece la formación de CO, obteniéndose un rendimiento del 29.2 % a 700 °C. El efecto de la temperatura sobre el rendimiento del CO_2 es menor, ya que permanece prácticamente constante.

El aumento del rendimiento de H_2 y CO es consecuencia de que al aumentar la temperatura se favorece el reformado de las ceras, hidrocarburos ligeros y CH_4 , ecs. (4.5) y (4.7), respectivamente. Así, aunque el rendimiento de CH_4 , C_2-C_4 y C_{5+} es muy bajo en todo el intervalo de temperatura estudiado, se puede apreciar una ligera disminución al aumentar la temperatura, obteniéndose a 700 °C un rendimiento de CH_4 del 0.8 %, de C_2-C_4 del 0.7 % y de C_{5+} del 1.9 %. Este resultado indica que se favorece selectivamente el reformado de estos compuestos, respecto a su formación, en el caso de CH_4 y C_2-C_4 , por craqueo. Por otro lado contribuye al aumento del CO, el hecho de que la reacción WGS, ec. (4.6), es exotérmica, y por tanto su equilibrio termodinámico es desfavorecido al aumentar la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre las concentraciones de los productos gaseosos es poco acusado (Figura 4.4b). Así la concentración de H_2 aumenta desde el 68 % hasta el 70 % en el intervalo 600-700 °C. En el caso del CO_2 , la concentración disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, siendo un 21 % en volumen a 700 °C. Al desfavorecerse la reacción exotérmica WGS, ec. (4.6), aumenta la concentración del CO, desde el 6.8 % a 600 °C hasta el 9 % a 700 °C. Como ha sido mencionado anteriormente, el reformado de CH_4 y C_2-C_4 es casi completo, y se favorece ligeramente al aumentar la temperatura, de forma que disminuye su concentración desde el 1 % a 600 °C, hasta el a 0.2 % a 700 °C, para el CH_4 y desde 0.3 % a 600 °C a 0.07 % a 700 °C, para C_2-C_4 .

Para comparar los resultados de las gráficas a y b de la Figura 4.4, y para comprender sus diferencias, se ha de señalar que el rendimiento de H_2 está referido al máximo estequiométrico ideal, ec. (4.2), mientras que los rendimientos de los demás compuestos están referidos al plástico alimentado, ec. (4.1). Por lo tanto, la suma de todos los rendimientos de la Figura 4.4a no resulta 100, aunque sí cumpliría esta condición la suma de los rendimientos de los compuestos

carbonatados. En la Figura 4.4b la suma de todas las concentraciones obviamente sí suma 100.

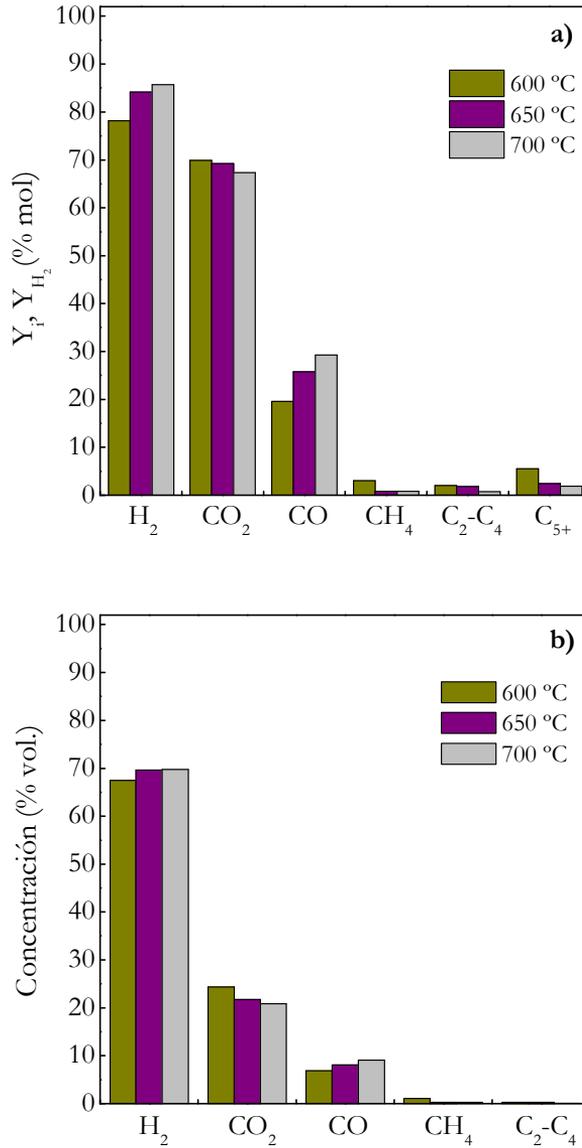


Figura 4.4. Evolución con la temperatura de los rendimientos de productos (a) y la composición de la fracción gas (b), en la pirólisis-reformado de HDPE. Condiciones de reacción: tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

Resulta difícil la comparación de los resultados comentados con los de la bibliografía, dadas las diferencias en las estrategias de operación, reactores, condiciones y alimentaciones. He y cols. (2009) estudiaron el efecto de la temperatura (700-900 °C) en la gasificación catalítica con vapor de PE, en lecho fijo y en régimen continuo, sobre un catalizador de NiO/ γ -Al₂O₃. Observaron al igual que en esta tesis que un aumento de la temperatura conlleva al aumento de la concentración de H₂, hasta el 37 % en volumen a 900 °C. Este resultado, notablemente inferior al obtenido aquí, es fiel reflejo de la ventaja de operar con dos etapas. El estudio de Wu y Williams (2010d) del efecto de la temperatura de reformado en la pirólisis-reformado de la mezcla PET/HDPE, en reactores de lecho fijo, pone igualmente de manifiesto el aumento de la concentración de H₂ desde el 25 % hasta el 48 % al aumentar la temperatura de reformado en el intervalo 600-700 °C. La diferencia de resultados con los de esta tesis puede asociarse con la ventaja de operar en régimen continuo.

También ha sido estudiado el efecto de la temperatura en la gasificación con vapor de residuos sólidos urbanos. Wang y cols. (2012) utilizando un catalizador de NiO soportado en una dolomita modificada, comprobaron que un aumento en la temperatura aumentaba el rendimiento de H₂ hasta el 3.1 % a 700 °C. En este caso, la elevada presencia de residuos orgánicos e inorgánicos carentes de H₂ justifica este bajo rendimiento.

4.2.2. Efecto del tiempo espacial

El efecto del tiempo espacial de la etapa de reformado se ha estudiado en el intervalo 2.8-20.8 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹. El resto de condiciones han sido: 700 °C; relación vapor/HDPE, 4.

En la Figura 4.5 se puede observar un aumento acusado de la conversión al aumentar el tiempo espacial desde 2.8 (68.3 %) hasta 8.3 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ (97.5 %). Un aumento del tiempo espacial por encima de este valor solo contribuye a aumentar ligeramente la conversión, la cual es prácticamente completa (99.7 %) para un tiempo espacial de 20.8 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹.

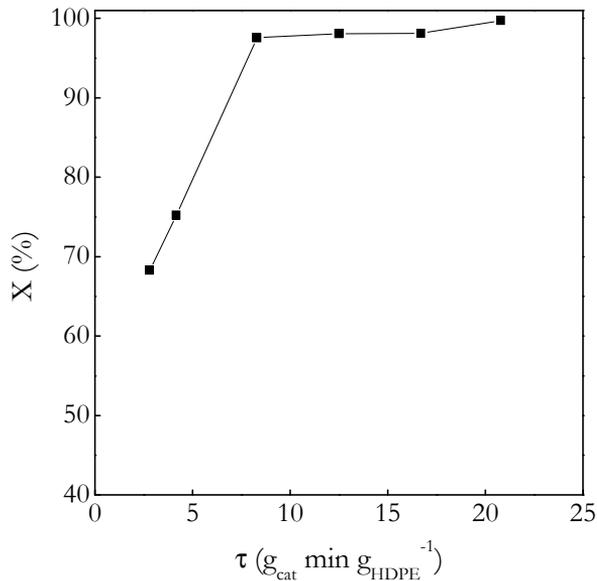


Figura 4.5. Evolución con el tiempo espacial de la conversión de HDPE. Condiciones de reacción: 700 °C; relación vapor/HDPE, 4.

Al favorecer el avance de las reacciones de reformado, ecs. (4.5) y (4.7) y de la WGS, ec. (4.6), el aumento del tiempo espacial tiene como consecuencia el aumento de los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO , así como la disminución del rendimiento de CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} (Figura 4.6a).

Al igual que para la conversión (Figura 4.5), al aumentar el tiempo espacial desde 2.8 hasta $8.3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ (Figura 4.6a) se observa un pronunciado aumento del rendimiento de H_2 y CO_2 , hasta valores del 73.8 % y 69.3 % respectivamente. El aumento del rendimiento de CO en este intervalo es importante, pero menor, hasta el 23.2 % para $8.3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, por lo que parece que al aumentar el tiempo espacial en este intervalo se favorece selectivamente la reacción WGS. Es también importante resaltar la disminución de los rendimientos de CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} , especialmente en el caso de los $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} , cuyos rendimientos disminuyen desde el 27.2 % para un tiempo espacial de 2.8 hasta el 3.8 % para $8.3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ en el caso de $\text{C}_2\text{-C}_4$ y desde el 31.7 % hasta 2.4 % en el caso de C_{5+} .

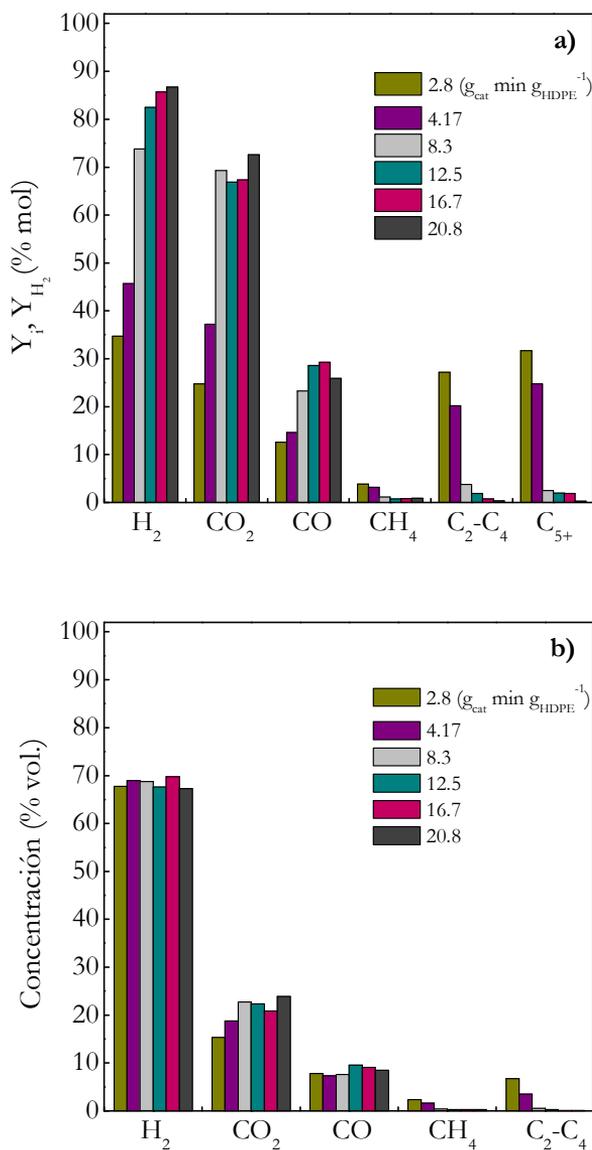


Figura 4.6. Evolución con el tiempo espacial de los rendimientos de productos (a) y la composición de la fracción gas (b), en la pirólisis-reformado de HDPE. Condiciones de reacción: 700 °C; relación vapor/HDPE, 4.

Para tiempos espaciales superiores a $8.3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, la variación de los rendimientos no es tan importante al aumentar esta variable. En el caso del H_2 , su rendimiento sigue aumentando, alcanzando un 86.7 % para un tiempo espacial de $20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. Por otro lado, un aumento del tiempo espacial desde 8.3 hasta $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ no tiene gran incidencia en el rendimiento de CO_2 , mientras que conlleva a un ligero aumento del CO, que alcanza un rendimiento máximo del 29.3 %, porque para un tiempo espacial superior ($20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$) disminuye, a la par que aumenta el de CO_2 . En cualquier caso, estas últimas variaciones comentadas para valores muy elevados del tiempo espacial, son poco significativas.

El notable efecto de la cantidad de catalizador sobre la conversión y rendimientos de productos gaseosos está bien establecido en la bibliografía, con resultados de la pirólisis-reformado de PP (Wu y Williams, 2008) y de la gasificación-reformado de residuos sólidos (Luo y cols., 2012; Wang y cols., 2012), al favorecerse el avance de las reacciones de reformado y WGS. En este sentido, Wu y Williams (2008) también observaron un máximo en el rendimiento de CO, explicado porque se favorece la reacción WGS para elevados tiempo espaciales.

El efecto del tiempo espacial sobre la concentración de los productos gaseosos (Figura 4.6b) es menos notable que el comentado para los rendimientos. La concentración de H_2 está en torno al 70 % en todo el intervalo, e igualmente la de CO también es casi constante, del 8 %. Sin embargo, la concentración del CO_2 sí aumenta al aumentar el tiempo espacial, para bajos valores de esta variable, mientras que disminuyen las de CH_4 y $\text{C}_2\text{-C}_4$ hasta valores casi insignificantes (menor que 0.3 % en ambos casos) para tiempos espaciales superiores a $8.3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. Esta evolución de las concentraciones indica que el aumento del tiempo espacial favorece las reacciones de reformado (lo que es notable con la disminución continuada de CH_4 y $\text{C}_2\text{-C}_4$) y también la reacción WGS, si bien el equilibrio termodinámico de esta reacción a 700 °C pone límite a su avance para tiempos espaciales elevados.

4.2.3. Efecto de la relación vapor/plástico

El efecto de la relación vapor/plástico sobre la conversión y distribución de productos se ha estudiado en el intervalo 3-5. El resto de condiciones han sido: 700 °C y tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. En la Figura 4.7, en la que se muestra la evolución de la conversión con la relación vapor/HDPE, se puede observar que en el intervalo estudiado la conversión es superior al 98 %, alcanzando casi el 99.6 % con una relación de 5. Al aumentar la relación vapor/HDPE de 3 a 4, el efecto de la relación no es muy relevante pero, tal como

se ha mencionado anteriormente, al aumentar más esa relación la conversión casi llega a ser completa. Se ha de mencionar que la presencia de vapor de agua en el medio de reacción aumenta la velocidad de las reacciones de reformado, ecs. (4.5) y (4.7) y de WGS, ec. (4.6), lo que justifica la obtención de estas conversiones tan altas. Por otro lado, la complejidad del sistema de reacción no permite una interpretación precisa de la causa de que el efecto no sea lineal.

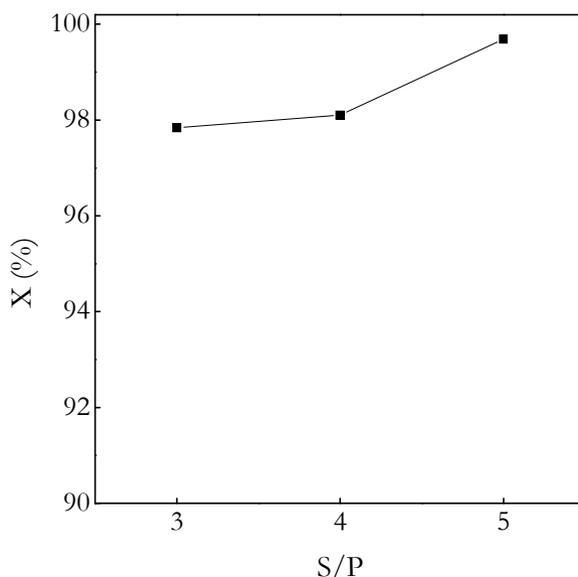


Figura 4.7. Evolución de la conversión con la relación vapor/HDPE. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

En la Figura 4.8 se muestra el efecto de la relación vapor/HDPE sobre los rendimientos (gráfica a) y concentraciones (gráfica b) de los compuestos del gas. Se observa (Figura 4.8a) que un aumento en la relación conlleva un aumento progresivo del rendimiento de H_2 y CO_2 y una disminución del rendimiento de CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} . Este efecto se debe a que la mayor concentración de vapor en el medio de reacción favorece tanto el desplazamiento de las reacciones de reformado de los hidrocarburos, como de la reacción WGS.

Al favorecerse todas las reacciones implicadas en el reformado, al aumentar la relación vapor/HDPE aumenta el rendimiento de H_2 y de CO_2 (Figura 4.8a), hasta valores del 92.5 % y del 80.9 % para una relación de 5. Como consecuencia disminuye el rendimiento de CO hasta el 18.1 %. Los rendimientos de CH_4 , C_2-C_4 y C_{5+} , ya pequeños para la relación vapor/HDPE de 4, disminuyen hasta hacerse insignificantes.

En la Figura 4.8b se observa que la concentración de H_2 se mantiene en torno al 70 %, aumentando solo ligeramente (en un 4 %) al aumentar la relación vapor/HDPE en el intervalo estudiado. También aumenta un 4 % la concentración de CO_2 hasta el 22.2 %. La concentración de CO presenta una pronunciada disminución, desde el 12.8 % para la relación de 3 hasta el 5 % para la relación de 5, debido al ya mencionado desplazamiento de la reacción WGS. Por otro lado, la concentración de los C_2-C_4 en la fracción gaseosa es insignificante para las tres relaciones de vapor/HDPE estudiadas.

Un efecto de la relación vapor/plástico cualitativamente similar al mostrado, fue observado en la pirólisis-reformado de PP (Wu y Williams, 2009a; Acomb y cols., 2014), LDPE y PS (Acomb y cols., 2014), y de residuos plásticos urbanos (con mayoría de HDPE y PET) (Wu y Williams, 2010d) y está ampliamente comprobado en la gasificación de diferentes materiales poliméricos (Tsuji y Hatayama, 2009; Donatelli y cols., 2010), así como de residuos sólidos urbanos (Wang y cols., 2012).

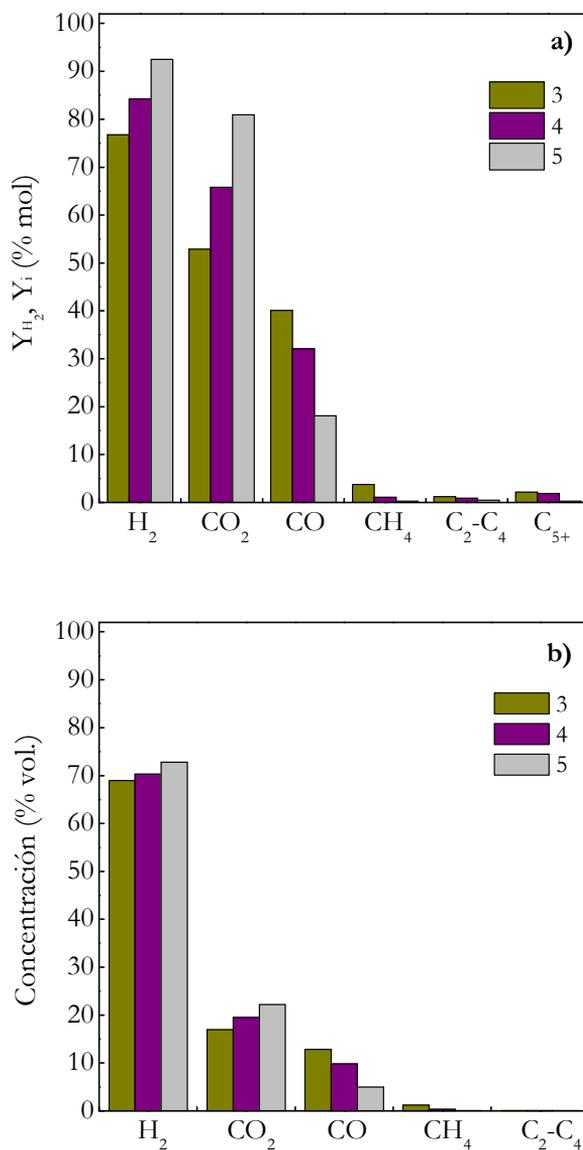


Figura 4.8. Evolución con la relación vapor/plástico de los rendimientos de productos (a) y la composición de la fracción gas (b), en la pirólisis-reformado de HDPE. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

4.3. VALORIZACIÓN INDIVIDUAL DE DIFERENTES PLÁSTICOS

Además del HDPE se han utilizado como alimentaciones, PP, PET y PS, atendiendo al interés de valorización de estos otros plásticos y sobre todo de su mezcla, considerando que la viabilidad a gran escala de un proceso como el estudiado aquí, requerirá presumiblemente la valorización conjunta de diferentes plásticos de los residuos urbanos. Sirven por tanto los resultados de este apartado como referencia para el estudio de valorización de una mezcla del Apartado 4.4.

La etapa de pirólisis de cada uno de estos plásticos ya ha sido estudiada a 500 °C y los resultados explicados en el Capítulo 3, en el que se han caracterizado las correspondientes corrientes de volátiles. En este apartado se ha estudiado la etapa de reformado, en las siguientes condiciones: 700 °C; tiempo espacial, 4.1 y 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/plástico, 4. Estas condiciones se han establecido atendiendo a los resultados del Apartado 4.2 para el HDPE, con objeto de garantizar: i) la conversión total de la alimentación; ii) la casi nula presencia de CH_4 e hidrocarburos ligeros en la corriente de productos.

4.3.1. Conversión

En la Figura 4.9 se comparan las conversiones de los diferentes plásticos y se puede observar que para un tiempo espacial suficientemente alto (16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{plástico}}^{-1}$), las conversiones son superiores al 98 %. Por consiguiente, este tiempo espacial es adecuado para este objetivo, pero queda enmascarada la diferente reactividad de los volátiles de la pirólisis de los diferentes plásticos.

Esta diferente reactividad se pone de manifiesto al comparar las conversiones para un tiempo espacial menor (4.1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$). En estas condiciones la conversión de HDPE y PP es muy similar, 75.2 % y 77.1 %, respectivamente. La ligera mayor conversión del PP respecto al HDPE puede atribuirse al mayor contenido de hidrocarburos ligeros no reformados presentes en el gas de salida, como consecuencia de que las ceras de pirólisis de PP son más ramificadas. En cualquier caso, la similitud en la conversión tiene un gran interés para un tratamiento conjunto, sin separación previa, dado que las poliolefinas constituyen aproximadamente 2/3 de los plásticos en los residuos sólidos urbanos.

La menor conversión, del 60 %, corresponde al PS, con una mayor densidad de carbono en su estructura molecular. La menor conversión del PS respecto al

HDPE y PP ya fue comprobada por Wu y Williams (2010c), en la pirólisis-reformado con reactores de lecho fijo operando a 500 y 800 °C en cada etapa y fue justificada por el mayor requerimiento de energía para el reformado de los aromáticos volátiles producidos en la pirólisis de PS, con el 70.6 % de estireno, 10.3 % de otros monoaromáticos y el resto de componentes aromáticos condensados. Es reconocida la mayor dificultad de reformado de los volátiles emanados de la pirólisis de PS respecto a los productos mayoritariamente alifáticos de la pirólisis de las poliolefinas (Williams y Slaney, 2007).

Cabe señalar que la conversión del PET es la más alta, en torno al 78 %. Se explica por su menor contenido de carbono por unidad de masa (ya que contiene oxígeno en su estructura molecular). En consecuencia, el tiempo espacial efectivo (si fuese referido al caudal de átomos de carbono en el plástico, en lugar de al caudal másico de plástico) sería mayor que para los otros plásticos. Para el PS, con la mayor densidad de átomos de carbono sucede lo contrario y el tiempo espacial que denominamos efectivo es menor y esto contribuye a que la conversión sea menor que para los otros plásticos.

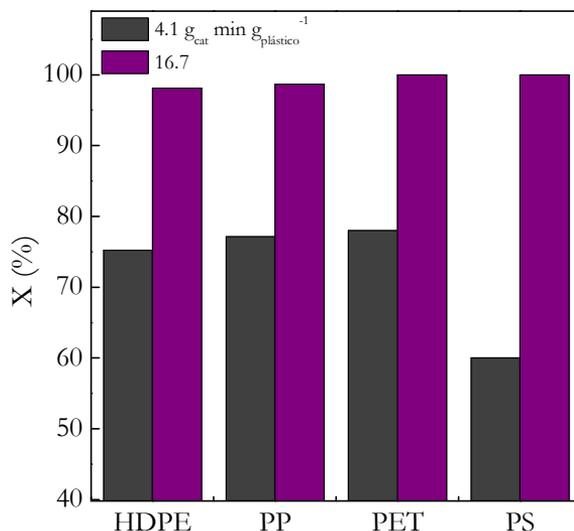


Figura 4.9. Comparación de la conversión en la pirólisis-reformado de los diferentes plásticos. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 4.1 y 16.7 g_{cat} min g_{plástico}⁻¹; relación vapor/plástico, 4.

Por otro lado, es importante resaltar que el catalizador utilizado, de Ni y por tanto con un coste reducido, permite alcanzar una conversión superior al 98 % con un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$. Este resultado es comparable con los obtenidos en la bibliografía con catalizadores de Ru. Park y cols. (2010) obtienen una conversión similar en la pirólisis-reformado de PP, con un sistema de régimen continuo con reactores de lecho fijo, a 400 y 630 °C en cada reactor, y con un tiempo espacial de $9.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$. Atendiendo a este resultado, los autores constatan que la ventaja de utilizar catalizadores de Ru en lugar de Ni es la disminución en 70 °C de la temperatura de reformado. Namioka y cols. (2011) extendieron el estudio con catalizadores de Ru a la pirólisis-reformado de PS, comprobando que en las condiciones indicadas las diferencias entre los resultados para el PP y el PS son pequeñas.

4.3.2. Rendimientos y concentraciones de productos gaseosos

En las Figuras 4.10 y 4.11 se muestran los rendimientos y concentraciones de los compuestos de la corriente gaseosa, respectivamente. Los resultados corresponden a los mismos experimentos descritos en el Apartado 4.3.1. En la Figura 4.10a se observa que para un tiempo espacial suficiente ($16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$), para el que la conversión es muy elevada y similar para los diferentes plásticos (Figura 4.9), hay notables diferencias en la distribución de los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO. Así, por un lado los rendimientos de estos tres productos son muy similares para HDPE y PP, como consecuencia de que tiene lugar el reformado de corrientes de volátiles de composición similar. Siendo los rendimientos de H_2 del 85.7 % para el HDPE y 83.3 % para el PP, los de CO_2 del 67.4 % y 64.6 % y los de CO, del 29.3 % y 30.9 %, respectivamente.

Ahora bien, debido a la diferente distribución de productos en la etapa de pirólisis del PET, con un rendimiento de CO_2 del 29.28 % y del CO del 9.88 % (Apartado 3.2.1), la distribución de productos del reformado es diferente, destacando el elevado rendimiento de H_2 (94.1 %) y de CO_2 (89.2 %) así como el bajo rendimiento de CO (10.8 %). El elevado rendimiento de H_2 y también el bajo rendimiento de CO permiten desechar la hipótesis de que el origen del CO_2 sea la descomposición térmica de derivados oxigenados, por lo que debe atribuirse a la reacción WGS, la cual tiene un mayor avance debido al mayor valor del tiempo espacial efectivo (referido a los átomos de carbono) para este plástico, como se ha explicado anteriormente. Además, cabe señalar que si bien hay un pequeño rendimiento de CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} en el reformado de HDPE y PP, este rendimiento es muy pequeño para el PET, lo que también es acorde con el mayor

tiempo espacial efectivo para este plástico, cuya consecuencia es un mayor reformado de estos compuestos hidrocarbonados.

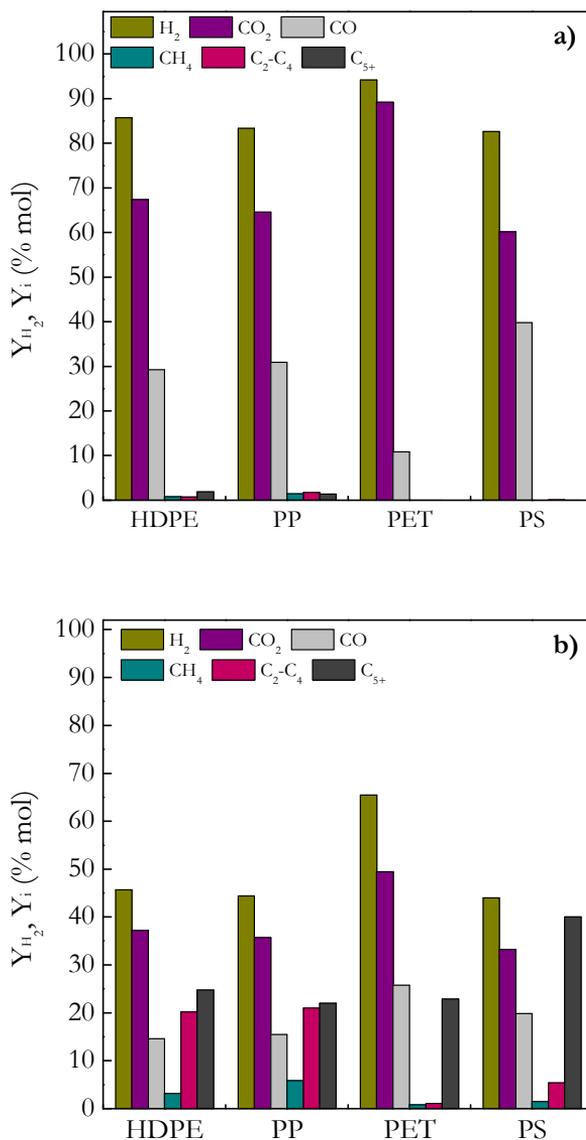


Figura 4.10. Comparación de los rendimientos de los productos en la pirólisis-reformado de los diferentes plásticos, para un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ (a) y de $4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ (b). Condiciones de reacción: $700 \text{ }^\circ\text{C}$; relación vapor/plástico, 4.

Por otro lado, para el PS se obtiene un rendimiento de H_2 similar al de HDPE y PP con un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$, mientras que el rendimiento de CO_2 es ligeramente menor (60.2 %) y el CO mayor (39.8 %). Este resultado puede igualmente asociarse al menor avance de la reacción WGS, porque a este plástico corresponde el menor tiempo espacial efectivo.

También debe señalarse que los rendimientos obtenidos con el tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ para el PP y HDPE son similares a los obtenidos en la bibliografía con catalizadores de Ru (Park y cols., 2010; Namioka y cols., 2011), si bien con estos catalizadores de Ru se obtienen a menor temperatura (630 °C) y con un tiempo espacial menor ($9.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$). Las pequeñas diferencias entre la distribución de los rendimientos para los diferentes catalizadores se explican porque son resultados correspondientes al equilibrio termodinámico (Namioka y cols., 2011).

Además, debe hacerse la observación de que no pueden compararse los rendimientos de los compuestos en el reactor de pirólisis descritos en el Capítulo 3, con los mostrados en este capítulo. La razón es que en el Capítulo 3 los rendimientos están definidos respecto a la masa de plástico transformada a la salida del reactor, y en este capítulo respecto a los átomos de carbono del plástico transformados.

La importancia del tipo de plástico sobre la distribución de productos se puede observar trabajando a bajos tiempos espaciales (Figura 4.10b, correspondiente a $4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$). Se puede apreciar que para el HDPE y PP los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO son menores que los obtenidos con el PET, lo cual es consecuencia de que para el HDPE y PP es importante el rendimiento de C_2 - C_4 y C_{5+} y apreciable el de CH_4 , debido a que es menor el tiempo espacial efectivo (referido a los átomos de carbono en el plástico) que para el PET. Los resultados para el PS son intermedios entre los correspondientes a las poliolefinas y al PET.

Igualmente es más importante la presencia de subproductos gaseosos para el PP que para el HDPE, lo que debe atribuirse a la diferente composición de los volátiles de su pirólisis (Apartado 3.1.1). En consecuencia, puede considerarse que el efecto del tiempo espacial sobre la distribución de productos para el PP será cualitativamente similar al observado en la Figura 4.6a para el HDPE, con un tiempo espacial intermedio entre los estudiados para el que los rendimientos alcanzan ya un valor límite, con el rendimiento de H_2 cercano al máximo. Presumiblemente este tiempo espacial será ligeramente mayor que el correspondiente al HDPE.

El efecto de la disminución del tiempo espacial en el proceso con PET es notablemente menor, hasta el punto de que los rendimientos de C_2-C_4 y CH_4 son muy pequeños. Además, el rendimiento de H_2 , CO_2 y CO ha sufrido una menor disminución que la antes comentada para las poliolefinas y en estas condiciones de bajo tiempo espacial el mayor rendimiento de H_2 corresponde al PET. Este efecto puede ser atribuible al antes mencionado mayor tiempo espacial efectivo con el PET. Asimismo, este efecto del tiempo espacial efectivo se puede observar en la distribución de productos del PS, siendo en este caso menor el tiempo espacial efectivo (referido a los átomos de carbono en el plástico) utilizado. Así, para el PS se puede apreciar un menor rendimiento de los productos tanto a alto como a bajo tiempo espacial. Además, el elevado rendimiento de los compuestos C_{5+} en el caso del PS puede atribuirse a que la corriente de entrada al reactor de reformado está constituida, en gran parte, por compuestos menos reactivos para ser reformados como son los aromáticos.

Los resultados de la Figura 4.11 corresponden a los mismos experimentos, comparando ahora la composición de la corriente de gases, para el tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ (gráfica a) y de $4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ (gráfica b). A elevado tiempo espacial, se observa una mayor concentración de H_2 en la corriente de producto de las poliolefinas, en torno al 70 % para ambas, mientras que para el PET y PS está en torno al 65 %. Para las poliolefinas son también similares las concentraciones de CO_2 (del 20 %) y CO (ligeramente inferiores al 10 %), mientras que para el PET es mayor la concentración de CO_2 (30 %) y menor la de CO (5 %). El gas obtenido con el PS tiene la misma concentración de CO_2 que el de las poliolefinas (20 %), pero con una concentración mayor de CO (15 %).

Como se ha explicado a partir de los resultados de la Figura 4.10, al disminuir el tiempo espacial hasta $4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ disminuyen notablemente los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO , en particular para las poliolefinas, pero sin embargo, el cambio de las concentraciones es menor (Figura 4.11b). Así, para la corriente derivada del HDPE la concentración de cada uno de estos tres compuestos disminuye el 1 %, como consecuencia de la presencia de CH_4 y C_2-C_4 .

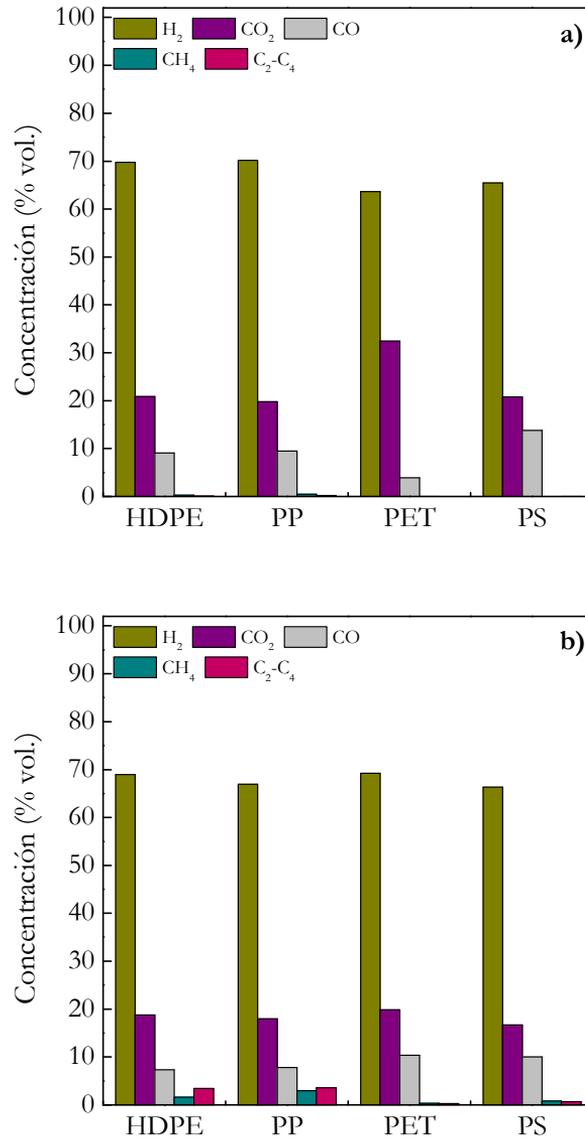


Figura 4.11. Comparación de la composición de la fracción gas en la pirólisis-reformado de los diferentes plásticos, para un tiempo espacial de 16.7 g_{cat} min g_{plástico}⁻¹ (a) y de 4.1 g_{cat} min g_{plástico}⁻¹ (b). Condiciones de reacción: 700 °C; relación vapor/plástico, 4.

Los resultados mostrados aquí y en particular los correspondientes a un tiempo espacial elevado (suficiente para unas concentraciones próximas a las de equilibrio) son cualitativamente similares a los obtenidos en la bibliografía con catalizadores de Ni y de Ru, con diferencias que pueden atribuirse principalmente a las diferentes condiciones de reformado. Con un catalizador de Ni, Wu y Williams (2010c) obtuvieron en la pirólisis-reformado de HDPE concentraciones de H₂, CO₂ y CO del 64 %, 8 % y 26 %, respectivamente. También observaron que para el PP la concentración de H₂ era similar a la del HDPE, pero que la de CO₂ era ligeramente menor (6 %) y la de CO ligeramente superior (28 %). Para el PS determinaron una menor concentración de H₂ (56 %), similar de CO₂ y mayor de CO (35 %) Con los tres plásticos la concentración de CH₄ y C₂-C₄ era despreciable.

Park y cols. (2010) utilizaron un catalizador de Ru, obteniendo en la pirólisis-reformado de PP (a 400 y 630 °C en cada una de las etapas), concentraciones de H₂, CO₂ y CO del 69.8 %, 16.4 % y 11.5 %, y una concentración global de CH₄ y C₂-C₄ del 2.3 %, superior a la obtenida en esta tesis (del 0.6 %). Namioka y cols. (2011) también con catalizador de Ru y en las mismas condiciones, obtuvieron para el PS concentraciones similares a las previas para el PP, del 68.2 %, 22.4 y 8.6 %, para el H₂, CO₂ y CO, respectivamente. Cabe señalar que estos resultados, al igual que los de esta tesis para un tiempo espacial suficientemente elevado, son prácticamente los correspondientes al equilibrio termodinámico.

4.4. VALORIZACIÓN DE UNA MEZCLA DE PLÁSTICOS

Una de las principales ventajas de los tratamientos térmicos terciarios y en especial de la pirólisis, es que en reactores adecuados pueden tratarse conjuntamente residuos de diferente naturaleza (plásticos, neumáticos, biomasa), lo que evita los costes de separación de los residuos sólidos y aumenta la disponibilidad de materia prima, adecuándola a los periodos estacionales y de recogida, y por otro lado, favoreciendo la economía del aumento de escala y dando una mayor utilización a la infraestructura (Ruoppolo y cols., 2012). En este sentido, resulta especialmente interesante la valorización del conjunto de plásticos presentes en los residuos sólidos. Para progresar en este objetivo, se ha estudiado la pirólisis-reformado de una mezcla, cuya composición se ha establecido teniendo en cuenta su presencia en los residuos sólidos urbanos: 48 % de HDPE, 35 % de PP, 9 % de PS y 8 % de PET (Figura 1.23b).

Las condiciones de operación en la pirólisis-reformado han sido las mismas de los apartados anteriores. Así, la etapa de pirólisis se ha realizado a 500 °C en el reactor de spouted bed y sobre ella se dispone de la información en los Apartados 3.1, 3.2 y 3.3, correspondiente a la pirólisis individual de cada plástico. La etapa de reformado se ha realizado con las condiciones: 700 °C; tiempo espacial, 4.1 y 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/plásticos, 4. Estas condiciones se han establecido atendiendo a los resultados del Apartado 4.3 en el que se ha estudiado la pirólisis-reformado de cada uno de los plásticos.

Cabe señalar que la conversión obtenida con un tiempo espacial de 4.1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ es del 74.5 % y casi del 100 % con un tiempo espacial de 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{plástico}}^{-1}$, lo que pone de manifiesto el importante efecto del tiempo espacial en este intervalo. Comparando estos valores de conversión con los esperados según la media ponderada para la mezcla, no se observan efectos sinérgicos ya que se obtienen valores muy similares en ambos casos, siendo la conversión teórico del 74.9 % para el tiempo espacial de 4.1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ y 98.6 % para 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{plástico}}^{-1}$.

En la Figura 4.12 se muestra el efecto del tiempo espacial sobre los rendimientos de productos (gráfica a) y composición del gas (gráfica b). Se observa un notable aumento del rendimiento de H_2 , CO_2 y CO al aumentar el tiempo espacial, mientras que disminuyen los rendimientos de CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} debido a una mayor extensión de la reacción de reformado al aumentar la cantidad de catalizador (Figura 4.12a). Así, para el tiempo espacial de 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ el

reformado de hidrocarburos es prácticamente completo, con un rendimiento de H_2 en torno al 86.9 %. Como consecuencia del aumento del tiempo espacial, la concentración de H_2 , CO_2 y CO solo aumentan ligeramente, sin que se produzca un cambio sustancial en la distribución de estos productos (Figura 4.12b). Ahora bien, la casi nula concentración de CH_4 y la pequeña concentración de C_2 - C_4 ponen de manifiesto el interés de esta tecnología para la valorización de mezclas de plásticos.

Al igual que con la conversión, se ha llevado a cabo para los dos tiempos espaciales una comparación de los rendimientos obtenidos con los esperados realizando una media ponderada con la composición de la mezcla. Aunque se han observado pequeñas desviaciones, las cuales podrían atribuirse al error experimental, se puede decir que los resultados experimentales son prácticamente iguales a los teóricamente esperados. Por un lado, solo se ha observado una desviación menor al 2 % en el rendimiento de los C_2 - C_4 para un tiempo espacial de $4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$. Por otro lado, para un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$, se ha observado una desviación del 1.7 % en el caso de los rendimientos de H_2 y CO .

Con las salvedades anteriormente indicadas sobre las diferencias de las condiciones experimentales, se pueden hacer algunas comparaciones con los resultados de otros autores que han valorizado mezclas de plásticos. Wu y Williams (2010d), realizaron la pirólisis-reformado con una mezcla (con mayoría de HDPE y PET), obteniendo con el reformado a 800 °C valores similares a esta tesis, con concentraciones de H_2 , CO_2 y CO , del 68 %, 9 % y 22 %, respectivamente. El rendimiento de H_2 a 700 °C (48 %), es notablemente inferior, lo cual es una característica ya comentada de la operación en régimen discontinuo de estos autores.

En la gasificación-reformado de una mezcla de residuos sólidos urbanos que consistía en: 19.9 % en peso de textiles, 11.4 % de madera, 42.4 % de residuos de cocina, 9.6 % de plásticos y 16.7 % de papel, Wang y cols. (2012) obtuvieron unas concentraciones de H_2 , CO_2 y CO , del 55 %, 25 % y 15 %, respectivamente, con un 5 % de CH_4 e hidrocarburos (C_2H_4 y C_2H_6). Luo y cols. (2012), con una mezcla similar, pero con distinto porcentaje de cada componente: 2.2 % de textiles, 7.4 % de madera, 68.9 % residuos de cocina, 11.5 % de plástico y 9.9 % de papel, también mediante gasificación-reformado, obtuvieron una composición de la fracción gaseosa de: 46.5 % de H_2 , 32.6 % de CO_2 y 14.7 % de CO . Estos resultados, peores que los de esta tesis y en general que los de pirólisis-reformado de plásticos antes comentados, no permiten concluir que el rendimiento de H_2 sea mayor con esta tecnología que con la de gasificación-reformado, porque los residuos sólidos urbanos contienen materiales cuyo rendimiento de H_2 es inferior

al de los plásticos. De hecho, Blanco y cols. (2014) han estudiado la pirólisis-reformado de una mezcla representativa de los residuos sólidos urbanos, con temperaturas de 600 °C y 800 °C en cada etapa, y sus resultados se acercan más a los de Wang y cols. (2012) que a los de pirólisis-reformado de plásticos.

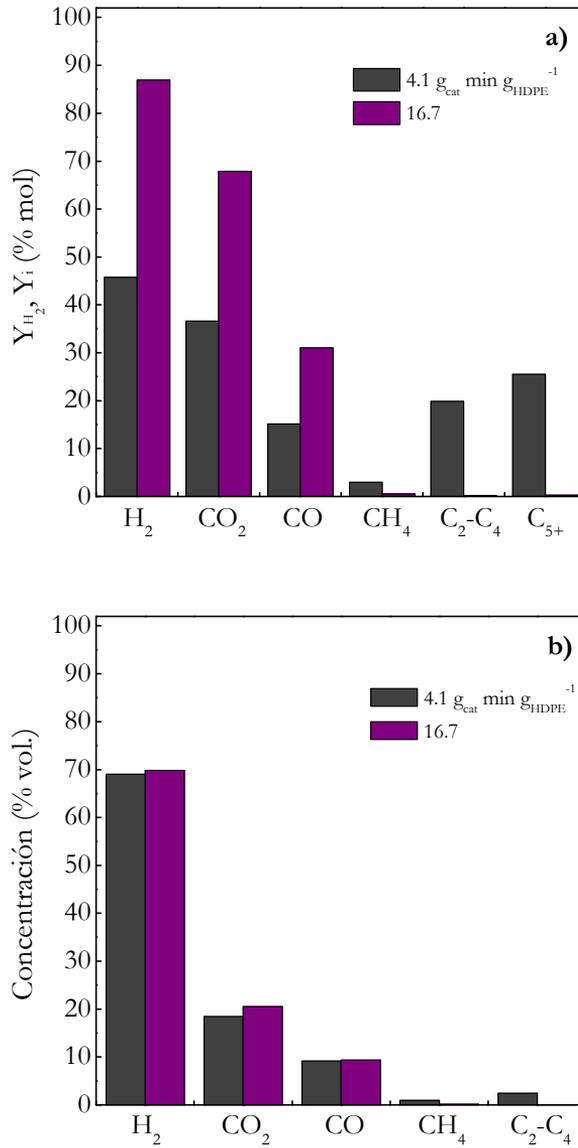


Figura 4.12. Efecto del tiempo espacial sobre el rendimiento de los productos (a) y la composición de la fracción gas (b), en la pirólisis-reformado de una mezcla de plásticos. Condiciones de reacción: 700 °C; relación vapor/plástico, 4.

***5. EFECTO Y ORIGEN
DE LA DESACTIVACIÓN
DEL CATALIZADOR***

5. EFECTO Y ORIGEN DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

La desactivación de los catalizadores es un factor determinante para su elección, diseño del reactor y establecimiento de la estrategia óptima de operación de los procesos catalíticos industriales. En este capítulo se ha estudiado en primer lugar (Apartado 5.1) el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo espacial y relación vapor/plástico) en la etapa de reformado, sobre la disminución de los índices de reacción (conversión, rendimientos de productos y composición del gas) con el tiempo, como consecuencia de la desactivación. Para ello se analizan en el Apartado 5.1.1 los resultados para la pirólisis-reformado de HDPE, y en el Apartado 5.1.2 los correspondientes a los diferentes plásticos y a la mezcla. En el Apartado 5.2 se estudia el deterioro de las propiedades físicas del catalizador como consecuencia de la desactivación, y en el Apartado 5.3, la naturaleza del coque, cuya deposición es el origen de la desactivación.

Con este estudio se valorará la magnitud del problema de la desactivación y se obtendrá información clave para su posterior modelado cinético en el Apartado 6.2, a su vez necesario para el diseño del proceso con una estrategia de operación adecuada.

Cabe señalar que los antecedentes de estudios de desactivación para el proceso de pirólisis-reformado de plásticos corresponden a los trabajos del grupo del Profesor Williams (Universidad de Leeds) (Wu y Williams, 2008, 2010a,c; Acomb y cols., 2014) en un sistema discontinuo para el plástico. Atendiendo a la composición de la corriente reformada (fundamentalmente C_{5+} , salvo para el PET, donde es mayoritario el ácido benzoico y el acetaldehído, Capítulo 3), otros referentes de este estudio pueden considerarse los resultados correspondientes al reformado de hidrocarburos puros, como n-octano (Zhang y cols., 2003a), isooctano (Al-Musa y cols., 2014; Jiménez-González y cols., 2015) metilciclohexano (Zhang y cols., 2014) y tolueno (Murata y cols., 2004), y a los pocos trabajos en los que se aportan resultados de desactivación para el reformado de mezclas de hidrocarburos, como diesel (Fauteux-Lefebvre y cols., 2011; Achouri y cols., 2013), gasolina (Wang y cols., 2006) y mezcla de n-dodecano y tetralina (representativa de combustible de aviación) (Gould y cols., 2007). En estos trabajos, que corresponden a diferentes estrategias de reformado (con vapor, oxidación parcial, autotérmico) el estudio de la desactivación es generalmente secundario y se ha tratado con los fundamentos establecidos para el reformado de metano (Trimm, 1997, 1999; Bartholomew,

2001; Rostrup-Nielsen y Sehested, 2001; Bengaard y cols., 2002; Helveg y cols., 2011).

Aunque se estudiará con detalle en el Apartado 5.3, es conocido (Trimm, 1997, 1999) y resulta evidente en la experimentación de la pirólisis-reformado de plásticos (Wu y Williams, 2008, 2010a,c; Acomb y cols., 2014), que la causa de la desactivación, como es habitual tanto en el reformado de hidrocarburos como de oxigenados (metanol, DME, etanol, bio-oil) (Remiro y cols., 2013a; Montero y cols., 2014; Vicente y cols., 2014b) es la deposición de coque, tanto interno como externo a las partículas de catalizador. Esta deposición es especialmente elevada para los catalizadores de Ni, lo que dificulta la operación en reactor de lecho fijo (Erkiaga, 2014) y ha motivado la utilización de un reactor fluidizado en esta tesis. La operatividad de este reactor, manteniendo un flujo de gas próximo al ideal aunque esté presente en el lecho de catalizador un notable contenido de coque, ha permitido realizar experimentos de 2 h.

5.1. EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO DE LOS ÍNDICES DE REACCIÓN

Este apartado corresponde a un estudio paramétrico de la desactivación del catalizador en el reformado de los diferentes plásticos, valorizados individualmente y en una mezcla. Los resultados para el HDPE serán utilizados en el modelado cinético del Capítulo 6.

5.1.1. Valorización de HDPE

El análisis de los productos se ha centrado en la fracción gaseosa, constituida por: H_2 , CO_2 , CO , metano CH_4 , e hidrocarburos ligeros (C_2 - C_4). A la fracción de líquidos en los productos se le ha denominado C_{5+} .

5.1.1.1. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la desactivación del catalizador se muestra en las Figuras 5.1-5.3, en las que se han representado los resultados de evolución con el tiempo de la conversión, rendimientos de los productos y composición de la fracción gaseosa, respectivamente. Cada gráfica corresponde a una temperatura de reformado (600, 650 y 700 °C), y todos los resultados se han obtenido con un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y una relación vapor/HDPE de 4.

En la Figura 5.1 se observa que al aumentar la temperatura la disminución de la conversión es más lenta, resultando prácticamente lineal a 700 °C. Esta tendencia es una característica en los procesos de reformado con vapor sobre catalizadores de Ni, debido a que al aumentar la temperatura se favorece el reformado de los precursores del coque y la gasificación de éste, y a que además se favorece un cambio en la naturaleza del coque, que a baja temperatura es de carácter amorfo, y con un notable efecto de desactivación, dado que encapsula los centros metálicos. Sin embargo, a alta temperatura se configura un coque de naturaleza filamentosa, que no bloquea directamente los centros metálicos (Helveg y cols., 2011; Remiro y cols., 2013a; Montero y cols., 2014; Vicente y cols., 2014b).

También se observa en la Figura 5.1 que con el transcurso del tiempo hay una aceleración de la desactivación, explicable por un efecto autocatalítico, atribuible al papel de los C_{5+} reactantes en la formación de coque, aspecto que deberá ser considerado en la ecuación cinética de desactivación.

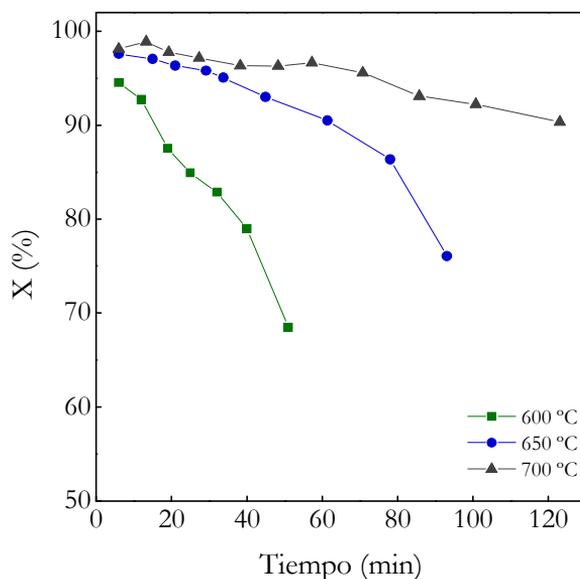


Figura 5.1. Efecto de la temperatura en la evolución de la conversión con el tiempo. Condiciones de reacción: tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

Los resultados de la Figura 5.2 corresponden a la evolución con el tiempo de los rendimientos de H_2 y del resto de productos, para 600 °C (gráfica a), 650 °C (b) y 700 °C (c). El rendimiento de H_2 disminuye con el tiempo con la misma tendencia antes observada para la conversión. A 600 °C rápidamente desde el 78.1 % a tiempo cero hasta el 59.1 % a 40 min, para posteriormente disminuir de forma más pronunciada hasta el 44.7 % en un periodo de 11 min. A 650 y 700 °C la disminución del rendimiento de H_2 es más lenta, siendo atenuada al aumentar la temperatura, de forma que la disminución en 93 min es desde el 84.1 % hasta el 52.3 % a 650 °C y en 123 min desde el 85.7 % hasta el 64.8 % a 700 °C.

Tal como se puede observar en la Figura 5.2, el rendimiento de CO_2 sigue una evolución muy similar a la del rendimiento de H_2 , antes comentado, con una disminución lenta y lineal a $700\text{ }^\circ\text{C}$. También disminuye a las tres temperaturas el rendimiento de CO , pero más lentamente que los de H_2 y CO_2 , lo que pone de manifiesto que la desactivación afecta más a la reacción WGS que a la de reformado.

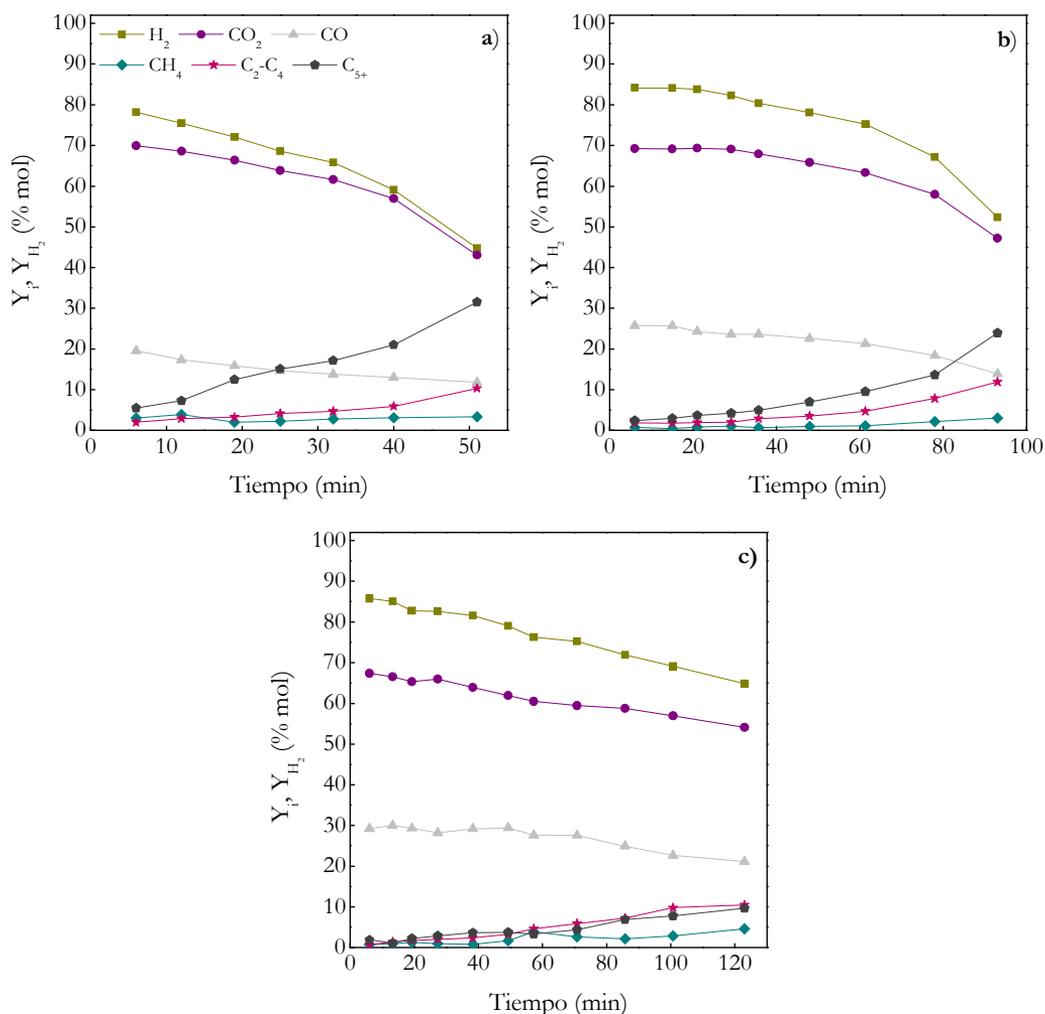


Figura 5.2. Efecto de la temperatura en la evolución de los rendimientos de productos con el tiempo, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $650\text{ }^\circ\text{C}$ (b) y $700\text{ }^\circ\text{C}$ (c). Condiciones de reacción: tiempo espacial, $16.7\text{ g}_{\text{cat}}\text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

Como consecuencia de la disminución de la actividad de reformado, para las tres temperaturas los rendimientos de CH_4 , hidrocarburos ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_4$) y fracción C_{5+} aumentan con el transcurso del tiempo, lo que es más notable a medida que es mayor el peso molecular de los hidrocarburos. La tendencia del aumento de los rendimientos con el tiempo es lineal para un nivel bajo de desactivación y tiende a ser exponencial a medida que progresa la desactivación. Esta tendencia puede explicarse porque el reformado de los C_{5+} puede entenderse que transcurre en paralelo con el craqueo térmico de estos compuestos a CH_4 y $\text{C}_2\text{-C}_4$, por lo que al disminuir la velocidad de reformado, como consecuencia de la desactivación, se favorece el craqueo térmico. Este fenómeno de craqueo en los catalizadores desactivados es bien conocido y es más importante cuanto mayor es el peso molecular de los alifáticos (Joensen y Rostrup-Nielsen, 2002).

Por otro lado, la atenuación de la desactivación al aumentar la temperatura es relevante, como se ha comentado anteriormente, de forma que a $600\text{ }^\circ\text{C}$ el rendimiento de la fracción C_{5+} aumenta desde el 5.4 % a tiempo cero hasta el 31.5 % a 51 min, mientras que a $700\text{ }^\circ\text{C}$ este aumento se ha atenuado y el rendimiento cambia desde el 1.8 % hasta el 9.6 % en 123 min.

Este efecto de atenuación de la desactivación, será la consecuencia de varios factores contrapuestos. Así contribuirá a atenuar la desactivación el hecho que al aumentar la temperatura se favorecerá el reformado de los hidrocarburos (precursores del coque), de forma que a tiempo cero la concentración de estos (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+}) es menor y por tanto menor su velocidad de condensación a coque. Está establecido en la bibliografía la mayor capacidad de formación de coque de las parafinas al aumentar su peso molecular (Angeli y cols., 2014), así como la especial capacidad de formación de coque del etileno y del benceno, superior a la de las parafinas (Joensen y Rostrup-Nielsen, 2002). Además, al aumentar la temperatura se favorecerá la gasificación del coque depositado, atenuando su evolución. También está bien establecido que el coque formado sobre catalizadores de Ni a elevada temperatura es más filamentososo y con menor capacidad de bloqueo de los centros de Ni (Joensen y Rostrup-Nielsen, 2002; Helveg y cols., 2011; Remiro y cols., 2013a). Como contrapartida, al aumentar la temperatura aumenta la cinética intrínseca de evolución del coque filamentososo (Helveg y cols., 2011). Estos aspectos podrán ser analizados al estudiar la composición del coque (Apartado 5.2) y cuantificados con el modelado cinético de la desactivación (Apartado 6.2).

Si bien la desactivación tiene un notable efecto en la disminución con el tiempo del rendimiento de gases, el efecto sobre la distribución de estos gases es muy pequeño. En la Figura 5.3 se observa que para las tres temperaturas la

concentración de los gases mayoritarios (H_2 , CO_2 , y CO) se mantiene prácticamente constante con el tiempo. Por otro lado, estos valores de concentración quedan bien definidos. Por el carácter exotérmico de la reacción WGS, cuyo equilibrio se desplaza hacia los reactantes al aumentar la temperatura, la concentración de CO_2 disminuye al aumentar la temperatura desde el 24 % a 600 °C hasta el 21 % a 700 °C. Por lo tanto, el ligero aumento en la concentración de H_2 (del 67 al 69 %) y de CO (del 7 % al 9 %) al aumentar la temperatura puede atribuirse al aumento de la velocidad de las reacciones de reformado. Por otro lado, la concentración de CH_4 es muy pequeña y la de hidrocarburos C_2-C_4 es insignificante en todas las condiciones estudiadas.

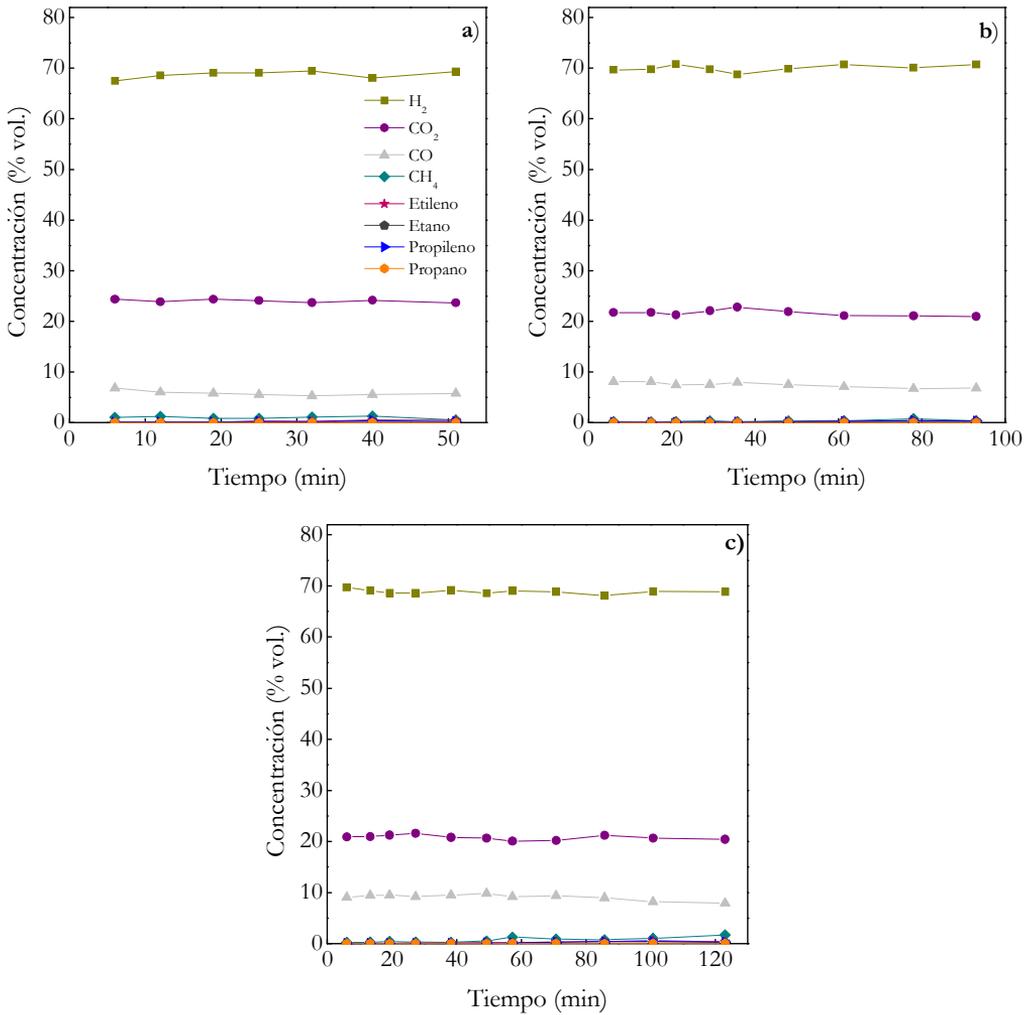


Figura 5.3. Efecto de la temperatura en la evolución de la composición de la fracción gas con el tiempo, a 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c). Condiciones de reacción: tiempo espacial, 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹; relación vapor/HDPE, 4.

5.1.1.2. Efecto del tiempo espacial

El efecto del tiempo espacial sobre la desactivación se ha estudiado a 700 °C (temperatura en la que la desactivación es menor), mediante experimentos con tiempos espaciales de 8.3, 12.5, 16.7 y 20.8 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y con una relación vapor/HDPE de 4. En las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se muestran la evolución con el tiempo de la conversión, rendimientos de la fracciones de productos y concentración de los componentes de la fracción de gases, respectivamente.

Como se observa en la Figura 5.4, al aumentar el tiempo espacial se atenúa la disminución de la conversión con el tiempo, lo que pone de manifiesto el presumible papel de los hidrocarburos no reformados como precursores del coque que desactiva el catalizador, de forma que la formación de coque se atenuará al disminuir la presencia de estos componentes en el medio de reacción. Este efecto de la concentración de una familia de componentes tiene una tendencia de aceleración, característica del carácter de reacción autocatalítica del crecimiento del coque.

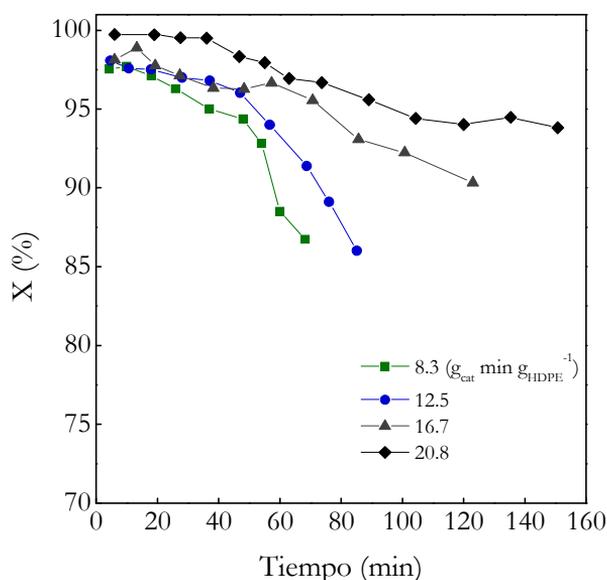


Figura 5.4. Efecto del tiempo espacial en la evolución de la conversión con el tiempo. Condiciones de reacción: 700 °C; relación vapor/HDPE, 4.

Por otro lado, para el mayor tiempo espacial ($20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$) el catalizador está en exceso y no se aprecia la disminución de la conversión en los primeros 40 min.

En la Figura 5.5 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos de productos obtenidos con distintos tiempos espaciales. Se puede observar que el aumento del tiempo espacial atenúa la disminución del rendimiento de H_2 que es desde el 81.7 % hasta el 55.5 % en 68 min para un tiempo espacial de $8.3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y desde el 86.7 % hasta el 53.0 % en 150 min de reacción para $20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. El efecto sobre el rendimiento de CO_2 es muy similar. Por otro lado, el rendimiento de CO disminuye de forma menos acusada con el tiempo, e incluso para el mayor tiempo espacial se mantiene prácticamente constante, corroborando la hipótesis de que la desactivación afecta en mayor medida a la reacción WGS que a las de reformado. Ahora bien, también se desactivan las reacciones de reformado y como consecuencia aumenta con el tiempo el rendimiento de las fracciones CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ y C_{5+} , con una tendencia de crecimiento exponencial, tal como se observaba al estudiar el efecto de la temperatura, atribuible a que al progresar la desactivación y consiguiente aumento de la concentración de C_{5+} reactante, también se favorece su craqueo térmico, con formación de CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$.

Como ha sido mencionado en el Apartado 4.2.2, cabe señalar el efecto del tiempo espacial sobre los rendimientos iniciales de CO y CO_2 . Se puede observar en la Figura 5.5 que un aumento del tiempo espacial desde 8.3 hasta $12.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ conlleva a un aumento del rendimiento del CO desde el 23.2 % hasta el 28.5 %, mientras que el rendimiento de CO_2 se mantiene prácticamente constante. Sin embargo un aumento de tiempo espacial desde 16.7 hasta $20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ acarrea una disminución en el rendimiento de CO desde el 29.2 % hasta el 25.9 % y un aumento del rendimiento del CO_2 desde el 67.3 % hasta el 72.5 %. Las tendencias observadas pueden ser atribuibles a que un aumento de tiempo espacial a bajos tiempos espaciales favorece principalmente las reacciones de reformado, mientras que a altos tiempos espaciales la reacción WGS se ve más favorecida que las de reformado al aumentar el tiempo espacial.

En la Figura 5.6 se observa que el tiempo espacial tiene un reducido efecto en la composición del gas, cuyas concentraciones se mantienen casi constantes con el tiempo, en valores en torno al 70 % para el H_2 , del 20 % para el CO_2 y algo inferior al 10 % para el CO .

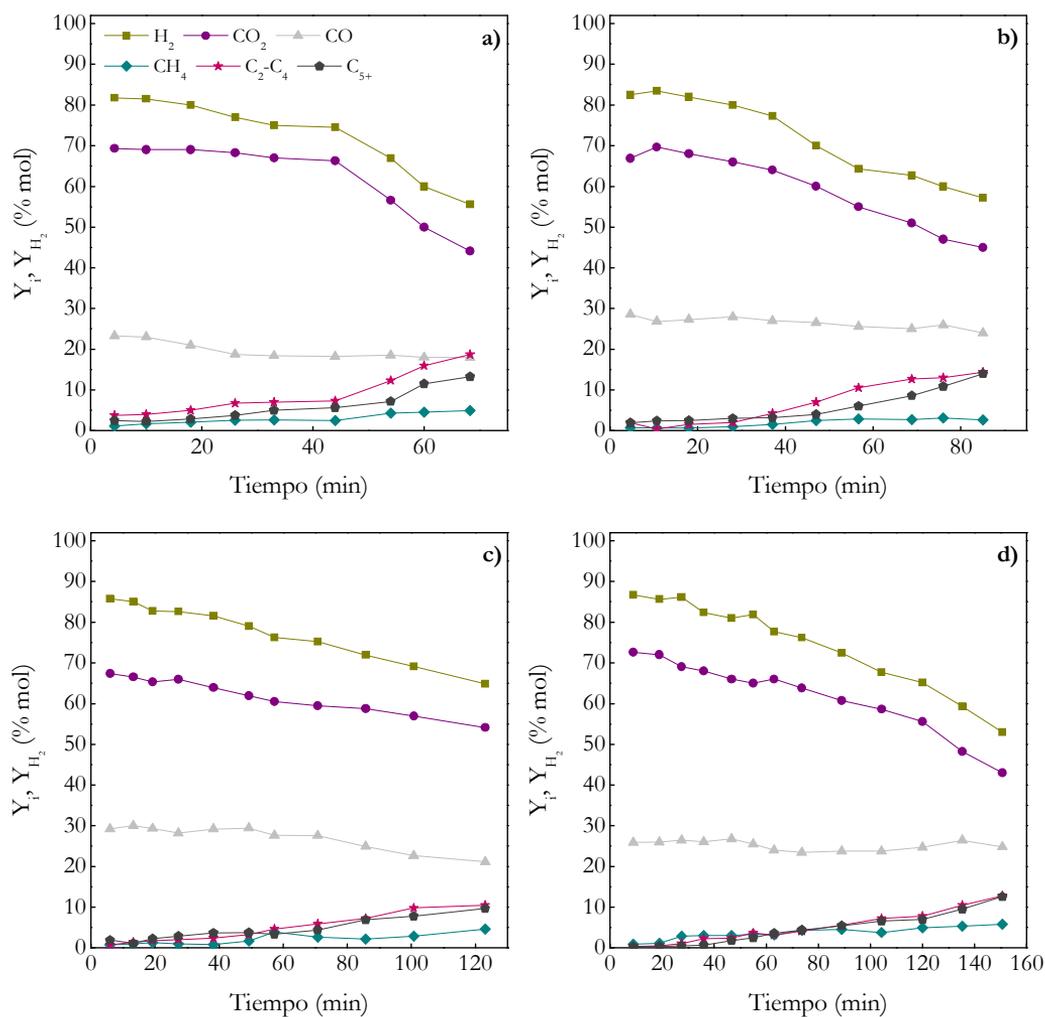


Figura 5.5. Efecto del tiempo espacial en la evolución de los rendimientos de productos con el tiempo, para 8.3 (a), 12.5 (b), 16.7 (c) y 20.8 $g_{cat} \min^{-1} g_{HDPE}^{-1}$ (d). Condiciones de reacción: 700 °C; relación vapor/HDPE, 4.

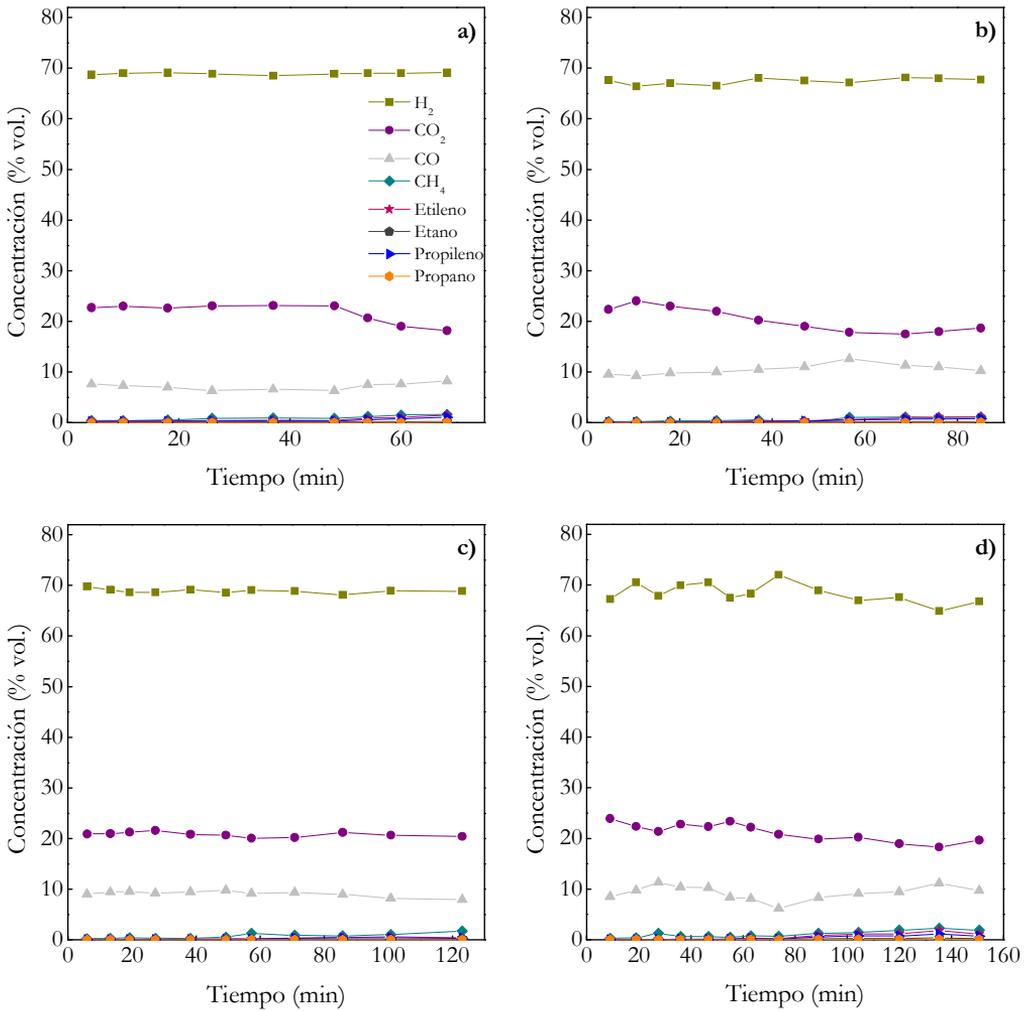


Figura 5.6. Efecto del tiempo espacial en la evolución de la composición de la fracción gas con el tiempo, para 8.33 (a), 12.5 (b), 16.7 (c) y 20.8 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ (d). Condiciones de reacción: 700 °C y relación vapor/HDPE, 4.

5.1.1.3. Efecto de la relación vapor/plástico

El efecto que tiene la relación vapor/HDPE en la alimentación al reactor sobre la desactivación del catalizador se muestra en las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9, en las que se ha representado la evolución con el tiempo de la conversión, rendimientos de los productos y composición de la fracción gaseosa, respectivamente. Los resultados corresponden a tres relaciones vapor/HDPE en masa (3, 4 y 5), a una temperatura de 700 °C y un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

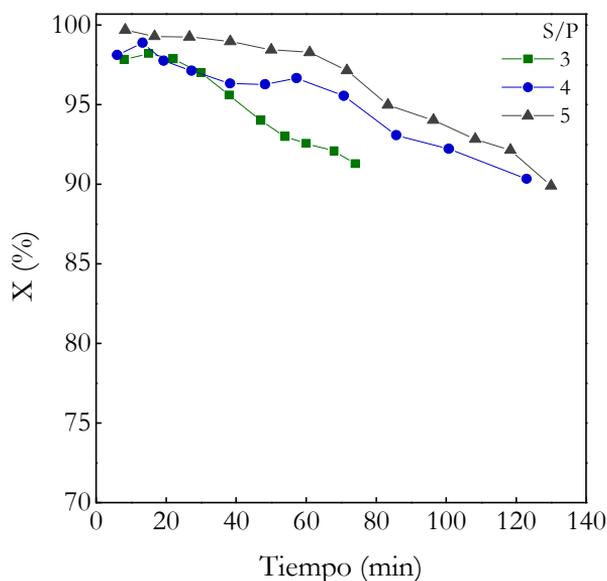


Figura 5.7. Efecto de la relación vapor/HDPE en la evolución de la conversión con el tiempo. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

Los resultados de la Figura 5.7 indican que siendo casi completa la conversión a tiempo cero para las tres relaciones vapor/HDPE, la desactivación se atenúa notablemente al aumentar la relación desde 3 a 4. Contribuirán a este resultado: i) la ligera menor concentración de hidrocarburos en el medio desde tiempo cero (presumibles precursores del coque); ii) la mayor velocidad de reformado de los precursores del coque, y; iii) la mayor velocidad de gasificación del coque ya evolucionado. Sin embargo, no es significativo el efecto de aumentar la relación de 4 a 5, por lo que parece que por encima de una relación de 4 el vapor está en exceso para las reacciones que afectan a la formación de coque. Téngase en cuenta

también que un exceso de H_2O en el medio puede saturar los centros de Ni (Joensen y Rostrup-Nielsen, 2002).

En la Figura 5.8 se observa cómo afecta la relación vapor/HDPE a los rendimientos iniciales de productos y a la desactivación. El efecto sobre los primeros, ya comentado al mostrar los resultados para tiempo cero, es relevante, de forma que al aumentar la relación aumentan los rendimientos de H_2 y de CO_2 y disminuye el de CO , como consecuencia de que se favorecen las reacciones de reformado y la reacción WGS. El efecto sobre la desactivación no es tan relevante, si atendemos al porcentaje de disminución de los rendimientos de H_2 y CO_2 para el mismo tiempo. Ahora bien, es evidente que la presencia de CH_4 , C_2-C_4 (formados por craqueo) y de C_{5+} (índice de la desactivación) en la corriente de productos se retrasa al aumentar la relación vapor/HDPE. También se observa que para una relación vapor/HDPE de 5 (Figura 5.8c) se está trabajando inicialmente con exceso de vapor respecto al mínimo necesario para evitar la desactivación, por lo que los rendimientos de H_2 y CO_2 se mantienen constantes en un periodo de 60 min, transcurrido el cual es apreciable la desactivación y con una evolución con el tiempo del rendimiento de H_2 paralela a la observada para valores menores de la relación vapor/HDPE.

Los resultados de la Figura 5.9 ratifican que en el intervalo de condiciones estudiado, la desactivación apenas incide en la concentración de los productos, aunque para una relación vapor/HDPE= 3 (Figure 5.9a) la presencia de CH_4 y C_2-C_4 empieza a ser significativa para un elevado tiempo de reacción. También se observa que el aumento de la relación vapor/HDPE en el intervalo 3-5 y por tanto ya cerca del equilibrio termodinámico, aumenta muy ligeramente las concentraciones de H_2 y CO_2 en la corriente de gases y disminuye también poco la de CO .

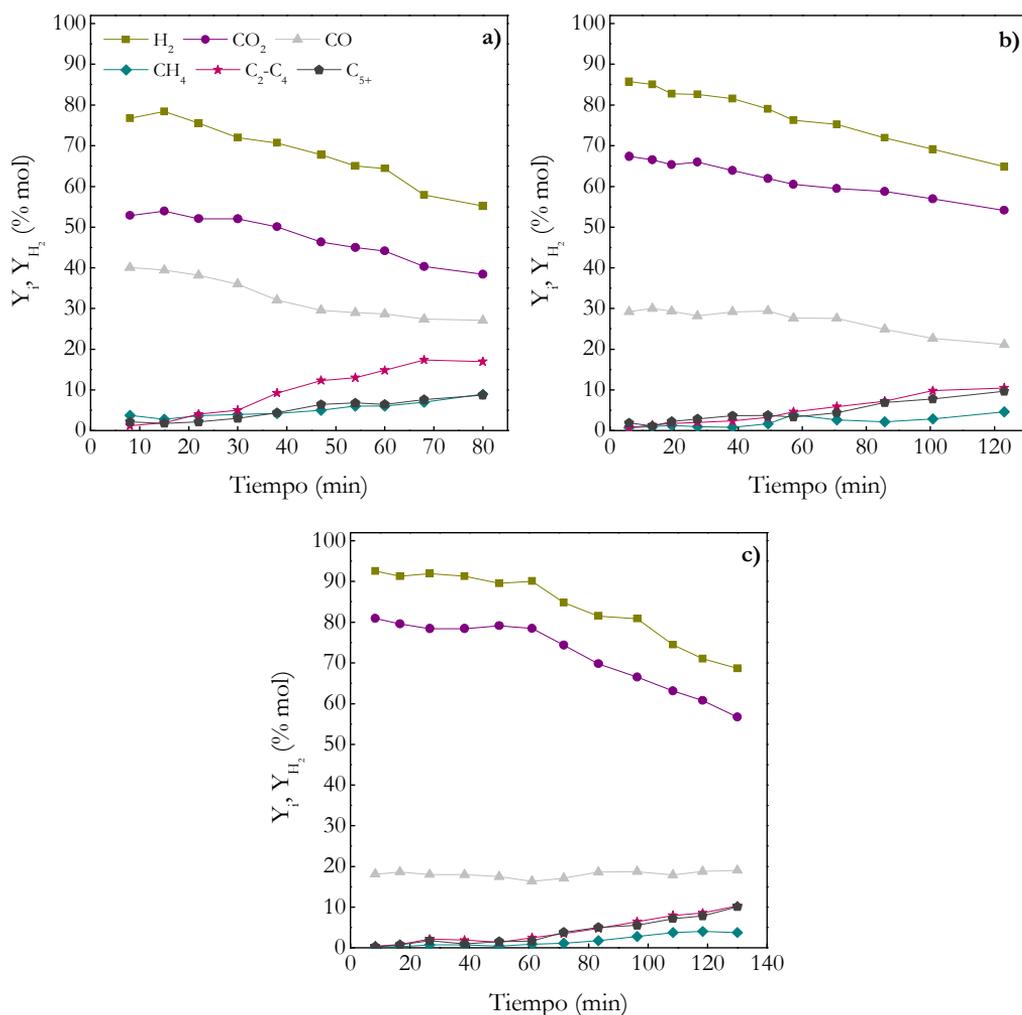


Figura 5.8. Efecto de la relación vapor/HDPE en la evolución de los rendimientos de productos con el tiempo, para relaciones de 3 (a), 4 (b) y 5 (c). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 $\frac{g_{cat}}{min} \frac{1}{g_{HDPE}}$.

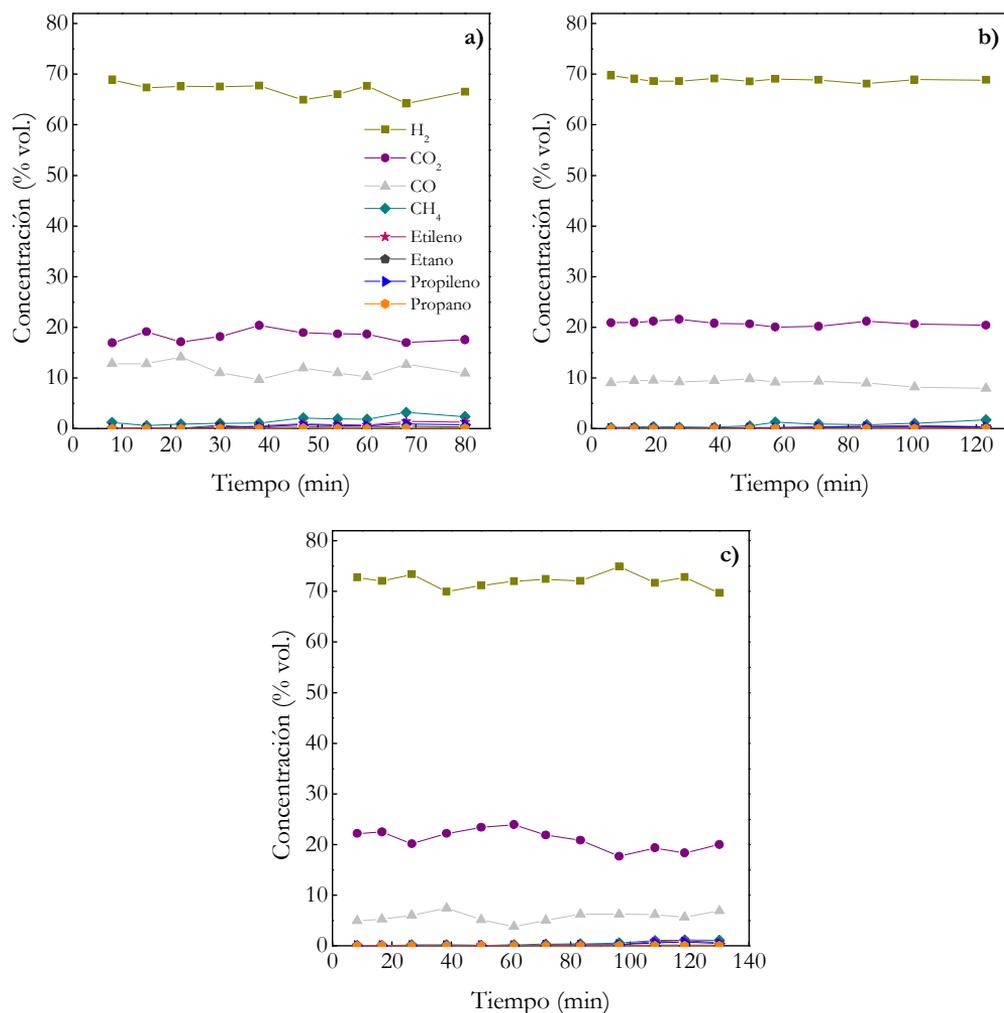


Figura 5.9. Efecto de la relación vapor/HDPE en la evolución de la composición de la fracción gas, para relaciones de 3 (a), 4 (b) y 5 (c). Condiciones de reformado: 700 °C; tiempo espacial $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

5.1.2. Valorización individual de diferentes plásticos y de una mezcla

En este apartado se ha estudiado el efecto del tipo de plástico alimentado sobre la desactivación del catalizador de reformado. Los resultados corresponden a experimentos ya descritos en los Apartados 4.3 (para los plásticos individuales) y 4.4 (para la mezcla), en los que se han estudiado los índices de reacción a tiempo cero para las condiciones de: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ y; relación S/P, 4, condiciones que permiten alcanzar una elevada conversión de los hidrocarburos C₅₊, lo que redundará en menores problemas operacionales.

En la Figura 5.10 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de diferentes plásticos (HDPE, PP, PS y PET) y de su mezcla (HDPE, 48 % en peso; PP, 35 %; PS, 9 % y PET, 8 %). Los resultados ponen de manifiesto una notable diferencia en la desactivación del catalizador para los diferentes plásticos, en el orden: PS > PET > PP ≈ HDPE ≈ mezcla. Estos resultados parecen indicar una notable dependencia de la formación de coque, o de la naturaleza de éste, respecto a la composición del medio de reacción. En este sentido, la elevada desactivación en la valorización del PET puede relacionarse con la elevada concentración de ácido benzoico (27 %) en la corriente de alimentación, así como de oxigenados como el acetaldehído (11 %), con reconocida capacidad de formación de coque encapsulante en el reformado de oxigenados (Vicente y cols., 2014a,b).

En el caso de la valorización de PS, la corriente de volátiles que accede al reactor de reformado está constituido mayoritariamente por estireno (70 %), otros aromáticos de un anillo (10 %) y poliaromáticos (7 %). Estos aromáticos condensan con facilidad a coque (Shekhawat y cols., 2006; Hardiman y cols., 2006) y estas reacciones secundarias están favorecidas por la menor reactividad de estos aromáticos en el reformado, respecto a los hidrocarburos lineales.

Por otro lado, se observa que la disminución de la conversión con el tiempo es muy similar para las poliolefinas HDPE y PP, lo que es acorde con las pequeñas diferencias en la composición de la corriente de volátiles de su pirólisis (Apartado 3.1.1), constituida por olefinas. Esta composición olefínica es también mayoritaria en los volátiles de la pirólisis de la mezcla (en la que HDPE y PP constituyen el 83 %), lo que explica parcialmente la lenta desactivación con esta alimentación. Además presumiblemente existirá algún efecto sinérgico en el mecanismo de formación de coque desde las familias de volátiles, para explicar que la presencia de aromáticos y oxigenados en los volátiles no tenga la incidencia esperada en la desactivación.

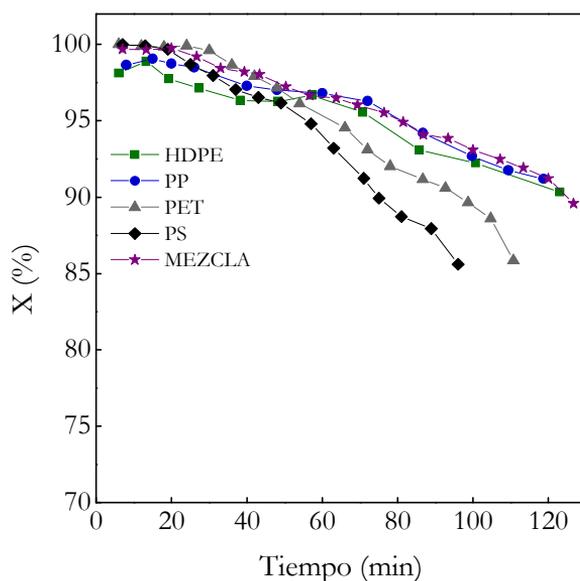


Figura 5.10. Comparación de la evolución de la conversión con el tiempo de reacción, para diferentes plásticos y una mezcla. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹; relación vapor/HDPE, 4.

En la Figura 5.11 se muestran la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de productos para las diferentes alimentaciones. Sobre los comentarios anteriores respecto de la conversión, donde se ponía de manifiesto un orden de la velocidad de desactivación: PS > PET > PP ≈ HDPE ≈ mezcla, pueden hacerse unos comentarios adicionales. Así, para la valorización de las poliolefinas (Figura 5.11a y b) se observa que para tiempos superiores a 60 min es notable la creciente formación de CH₄ e hidrocarburos C₂-C₄, productos del craqueo de los C₅₊. Este craqueo es potenciado por la desactivación del catalizador para el reformado y consiguiente aumento de la concentración de reactantes C₅₊ en la corriente de productos. Otra interesante observación es que la concentración de CO se mantiene casi constante durante un tiempo (40-50 min) y luego disminuye de forma paralela a la de CO₂, por lo que parece que inicialmente y en estado de desactivación incipiente ésta afecta selectivamente a la reacción WGS.

La evolución del rendimiento de CO es diferente en la valorización del PET, donde aumenta continuamente con el tiempo desde el 10.8 % a tiempo cero hasta el 27.9 % a 110 min (Figura 5.11c), como consecuencia de la desactivación selectiva de la WGS, más rápida que la correspondiente al reformado de los C_{5+} . Aquí, además no se observa el craqueo de los C_{5+} , lo que es explicable porque su composición, con ácido benzoico como mayoritario, es refractaria al craqueo, a diferencia de los componentes de la fracción de productos C_{5+} para las poliolefinas.

Igualmente, en la valorización de PS (Figura 5.11d) no se observa el craqueo de la fracción C_{5+} , explicable porque está constituida por estireno y otros aromáticos, también refractarios al craqueo. La evolución del rendimiento del CO tiene una tendencia intermedia a la comentada para las poliolefinas y para el PET, siendo prácticamente constante con el tiempo de reacción, lo que indica que la desactivación de la reacción WGS es más rápida que la de reformado, pero no tan rápida que en el reformado del PET. Estos resultados dan a entender un efecto diferente en las etapas del esquema de reacción de los coques formados en la valorización de los diferentes plásticos, como consecuencia de la diferente naturaleza de estos coques.

Para la mezcla (Figura 5.11e) la evolución de los rendimientos es parecida a la de las poliolefinas (mayoritarias en la mezcla), con una formación notable de CH_4 y C_2-C_4 a partir de 60 min, como productos de craqueo y una tendencia similar del rendimiento de CO, que disminuye con el tiempo.

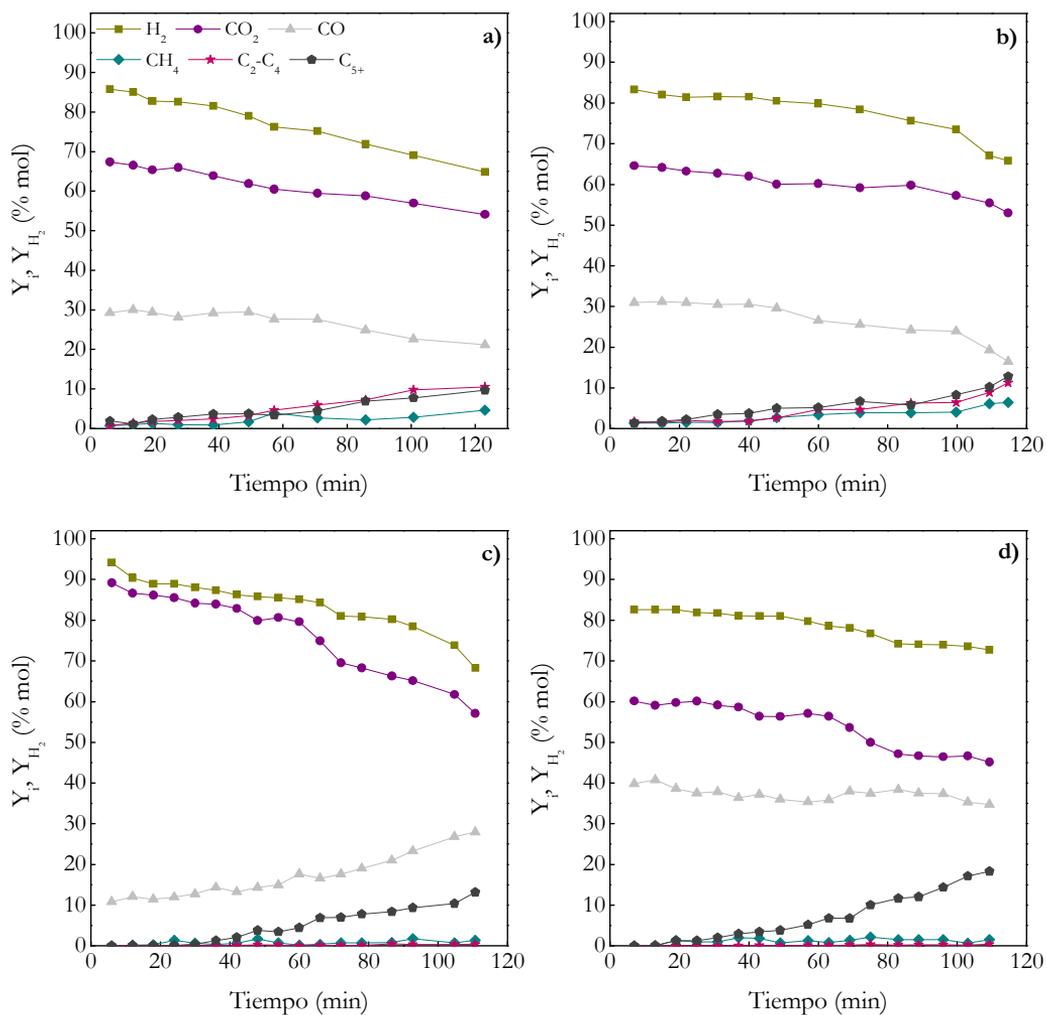


Figura 5.11. Evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de los productos, para diferentes plásticos, HDPE (a); PP (b); PET (c); PS (d) y mezcla (e). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 $g_{cat} \text{ min } g_{HDPE}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

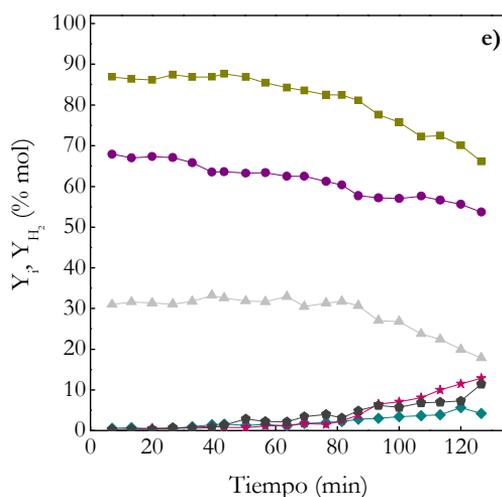


Figura 5.11. Continuación.

Al comparar (Figura 5.12) la evolución con el tiempo de las concentraciones de los componentes de la corriente de gases, se observa que como se ha dicho para los resultados a tiempo cero, la concentración de H_2 es mayor para las poliolefinas (Figuras 5.12a y b), en torno al 70 %, con un 20 % de CO_2 y en el intervalo 9-7 % para el CO , con una concentración de CH_4 y de hidrocarburos ligeros que para 120 min es inferior al 1.5 %.

En cuanto al PET (Figura 5.12c) y PS (Figura 5.12d), la concentración de H_2 es menor, en torno al 62-65 %, con concentraciones de CO_2 del 25 y 20 %, respectivamente y de CO , del 9 y 10 %, respectivamente. La presencia de CH_4 e hidrocarburos ligeros es insignificante para estas dos alimentaciones.

La composición del gas producto de la valorización de la mezcla de plásticos, es similar a la comentada para las poliolefinas.

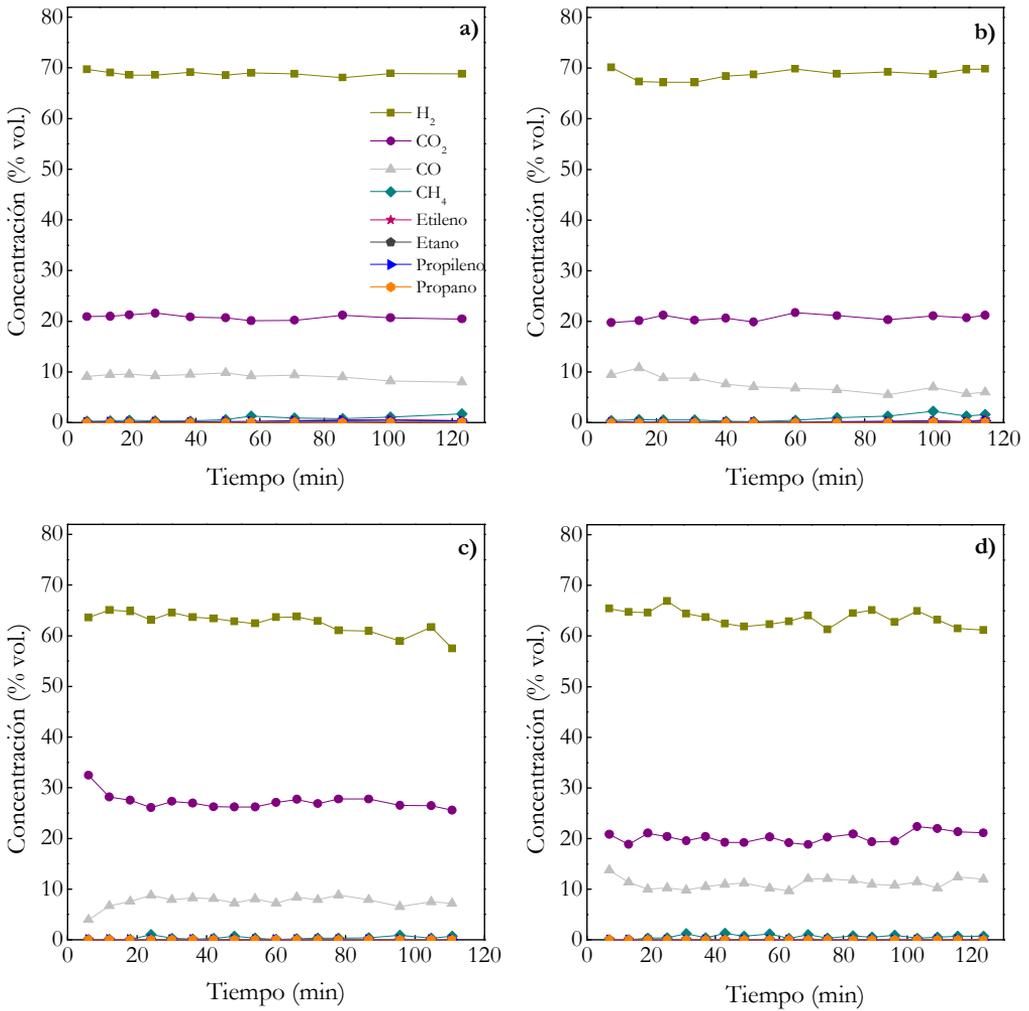


Figura 5.12. Evolución con el tiempo de reacción de la composición de la fracción gas, para diferentes plásticos, HDPE (a); PP (b); PET (c); PS (d) y mezcla (e). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

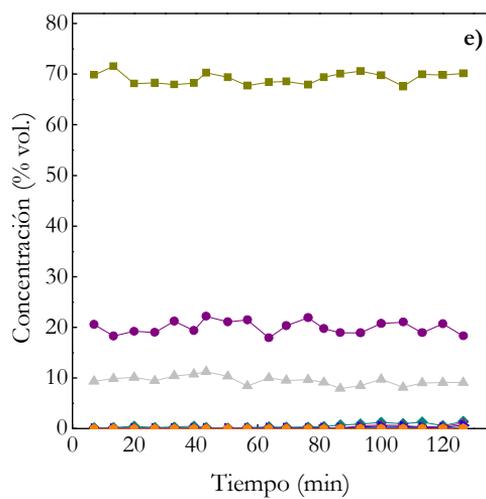


Figura 5.12. Continuación.

5.2. ESTUDIO DEL CATALIZADOR DESACTIVADO

Como se ha dicho anteriormente, la desactivación de los catalizadores es un factor determinante para la viabilidad y operación de los procesos catalíticos industriales. En las reacciones de reformado con catalizadores de Ni, las causas potenciales de desactivación son (Bartholomew, 2001): i) envenenamiento con S (importante en el reformado de gas natural); ii) la sinterización del Ni (irreversible y que dada la estabilidad del Ni sucede a elevada temperatura) y iii) la deposición de coque (reversible, mediante eliminación del coque por combustión) y cuya magnitud y características dependen del catalizador y de las condiciones de reacción.

El catalizador comercial utilizado no sufre sinterización del Ni, porque está preparado para su utilización en el reformado de CH₄, reacción que se realiza a temperatura de alrededor de 850 °C, superior a la más alta utilizada en esta tesis (700 °C). Los plásticos utilizados tampoco contienen S, y por consiguiente, la causa de la desactivación es la deposición de coque, lo que además es visible. El conocimiento de esta deposición tiene su referente histórico en la identificación por Rostrup-Nielsen (1975) de tres tipos de coque en el reformado de CH₄ con catalizadores de Ni: pirolítico, encapsulante y filamentosos (Rostrup-Nielsen y Sehested, 2001). En esta clasificación se soportan numerosos estudios del coque depositado en el reformado de CH₄, hidrocarburos y derivados de la biomasa (metanol, etanol, DME, glicerol, bio-oil y otros).

Wu y Williams (2010a) han comprobado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) que el coque depositado en catalizadores de Ni utilizados en la producción de H₂ mediante pirólisis-reformado de PP, está compuesto por dos tipos, de carácter amorfo y filamentosos, teniendo el segundo características comunes a los nanotubos de carbono, y al grafeno, en función de su grado de grafitización (Helveg y cols., 2011). Las características de los nanotubos de carbono merecieron originalmente la atención de Iijama (1991), por su interés como material con un gran potencial en numerosas aplicaciones mecánicas, térmicas y electrónicas. Considerando el interés comercial del coque filamentosos para estas aplicaciones, Acomb y cols. (2014), han estudiado la producción simultánea de nanotubos de carbono e H₂ mediante pirólisis-reformado del PP, lo que mejora la economía del proceso y supone un incentivo adicional para la viabilidad del reciclado de plástico.

El mecanismo de formación del coque filamentosos sobre catalizadores de Ni ha recibido una gran atención desde la propuesta del mecanismo modificado de

reacción en tres fases (G-L-S) por Baker y cols. (1972, 1973). Tessonier y Su (2011) sostienen la validez de un mecanismo similar, en el que el C se disocia en la superficie del catalizador, se difunde en esta y precipita en forma de nanotubos de carbono, cuyo crecimiento está favorecido por gradientes, bien de concentración o de temperatura. Este mecanismo clásico se fundamenta en que la energía de activación del crecimiento del filamento es similar a la de difusión del C en el Ni. Cabe señalar que ésta difusión es más difícil en metales nobles. Por otro lado, (Helveg y cols., 2011), a partir de estudios espectroscópicos y de cálculo de diferentes autores abren la posibilidad de mecanismos más definidos, con formación de multicapas de grafeno, lo que es favorecido por una determinada orientación de las caras del cristal metálico (Zhang y cols., 2015).

Las propiedades del catalizador, temperatura, composición del medio de reacción y en particular, la concentración de vapor, son factores importantes tanto en la producción de H_2 , como se ha visto en los apartados anteriores de esta tesis, como en la producción de coque filamentoso en paralelo (Wu y Williams, 2010a), así como en la producción específica con fines comerciales de filamentos de carbono con una estructura determinada. Para el objetivo de obtención de nanotubos de carbono, el H_2O actúa como un oxidante débil, reaccionando con los carbonos amorfos, lo que produce el crecimiento más lento y ordenado de los nanotubos, cuya pureza es mayor (Hata y cols., 2004; Ago y cols., 2006).

Desde el punto de vista de evitar el carácter desactivante del coque, el aumento de la concentración de H_2O acelera la gasificación de los precursores del coque amorfo (encapsulante), principal responsable de la desactivación por bloqueo de los centros metálicos, y por consiguiente atenúa la desactivación (Remiro y cols., 2013a). Además, en consecuencia se atenúa la velocidad de evolución del coque encapsulante hacia coque filamentoso, lo que no es deseable cuando el objetivo es la obtención de nanotubos de carbono (Acomb y cols., 2014).

5.2.1. Deterioro de las propiedades físicas del catalizador

El deterioro con el tiempo de las propiedades físicas del catalizador se ha estudiado mediante adsorción-desorción de N_2 , utilizando la metodología y el equipo descritos en el Apartado 2.3.1. Al ser un catalizador comercial no se ha realizado un análisis del deterioro de propiedades químicas y composición, respetando los acuerdos de confidencialidad firmados con la empresa suministradora.

El estudio se ha realizado para la valorización de HDPE (para la que se realiza en el Capítulo 6 el modelado cinético) y en condiciones en las que la desactivación es relativamente severa, valorando el efecto de la deposición incipiente de coque y el de la evolución de esta deposición hasta 185 min. Las condiciones utilizadas han sido: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, y; relación vapor/HDPE, 4. La toma de muestras se ha realizando extrayendo una pequeña cantidad de catalizador cada cierto periodo de tiempo. La operación en lecho fluidizado y con una actividad uniforme del catalizador garantiza la representatividad de la muestra. Por otro lado se ha eliminado en lo posible el coque externo a las partículas de catalizador para centrar el estudio en la estructura porosa de éste y minimizar el enmascaramiento de los resultados por la estructura porosa del coque.

En la Figura 5.13 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el catalizador fresco y para el catalizador utilizado durante diferentes tiempos de reacción.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de superficie específica, volumen de poros y tamaño medio de poro, determinados a partir de las isotermas de la Figura 5.13. La isoterma del catalizador fresco presenta una histéresis característica de las isotermas H3 y a presiones relativas superiores a 0.4 muestra el ciclo de histéresis propio de materiales mesoporosos (el diámetro medio de poros es de 122 Å), con una mayor adsorción de N_2 a presiones relativas cercanas a la unidad. Los valores de la superficie específica BET y del volumen de poros son notablemente bajos.

Con la deposición del coque, la estructura porosa es parcialmente bloqueada, disminuyendo para 50 min la superficie específica y el volumen de poros (meso y microporos) a la mitad, mientras que el diámetro medio de poros se triplica, porque el bloqueo por coque afecta en mayor medida a los poros de menor tamaño.

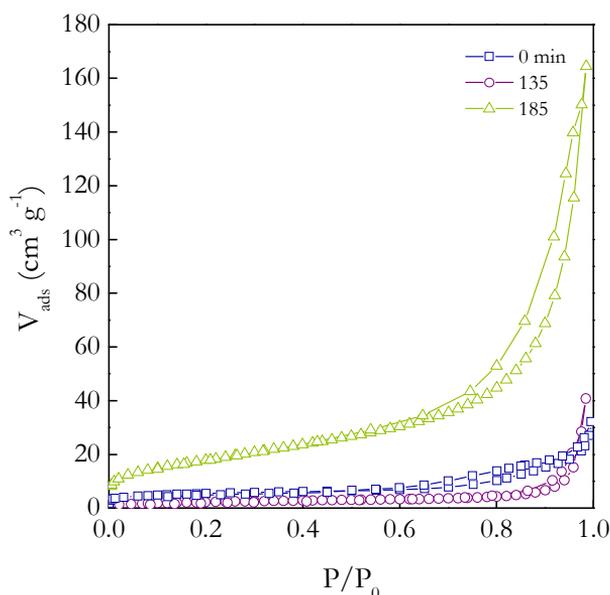


Figura 5.13. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del catalizador fresco y parcialmente desactivado. Condiciones de reacción: $700\text{ }^\circ\text{C}$; tiempo espacial, $16.7\text{ g}_{\text{cat}}\text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

Tabla 5.1. Evolución con el tiempo de reacción de las propiedades físicas del catalizador. Condiciones de reacción: $700\text{ }^\circ\text{C}$; tiempo espacial, $16.7\text{ g}_{\text{cat}}\text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

Tiempo, min	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{ g}^{-1}$	$V_{\text{poros}}, \text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	$d_{\text{poro}}, \text{Å}$
0 (fresco)	19	0.04	122
50	9	0.02	362
100	8	0.01	384
135	8	0.06	338
185	9	0.01	365

5.2.2. Caracterización del coque

5.2.2.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)

La oxidación del coque a temperatura programada es un método eficaz para además de

determinar el contenido de coque depositado en el catalizador, distinguir diferentes tipos de coque, que queman a diferente temperatura, en virtud de su estructura (relación H/C), de su posición en la estructura porosa o de su relación con los centros activos, aportando en este caso también información sobre la ubicación de estas fracciones del coque (Bauer y Karge, 2006). Así, en catalizadores ácidos puede distinguirse el coque externo e interno (en la estructura porosa), que queman en este orden al aumentar la temperatura (Valle y cols., 2012; Epelde y cols., 2014), y el coque depositado sobre los centros metálicos, en los catalizadores de metales soportados o bifuncionales, donde este coque quemará a menor temperatura al estar la combustión catalizada por estos centros (Ereña y cols., 2008; Vicente y cols., 2014a,b; Gayubo y cols., 2014).

De acuerdo con la bibliografía sobre análisis TPO de catalizadores de Ni soportados, utilizados en el reformado de PP (Wu y Williams, 2009b, 2010a; Blanco y cols., 2014), y de oxigenados (Sánchez-Sánchez y cols., 2007; Zhang y cols., 2009; Djinovic y cols., 2012; He y cols., 2012; Lin y cols., 2013), así como los estudios sobre la formación de coque en el reformado de metano (Trimm, 1997, 1999; Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977), el pico a baja temperatura (< 500 °C) en las curvas TPO corresponde a coque amorfo (monoatómico o polimérico) que está adsorbido sobre los centros metálicos, bloqueándolos (coque encapsulante) y cuya combustión es activada por el metal. La oxidación del coque filamentoso, que por otro lado es condensado, se produce a temperatura superior (550-600 °C) tanto mayor cuanto mayor es su grado de grafitización. Estos intervalos de temperatura son solo orientativos y la posición de los picos depende de las condiciones de operación (en particular de la naturaleza de los reactantes, temperatura y relación vapor/carbono), que tienen una gran incidencia en la condensación de las fracciones de coque (Helveg y cols., 2011).

También incidirá en la posición de los picos de combustión, la ubicación y el contenido del coque, de forma que el coque en el exterior de la partícula quema a menor temperatura y sin embargo, cuando el soporte es poroso, permitirá la ubicación de una gran fracción de coque, cuya combustión estará limitada por la dificultad de la difusión del aire en poros parcialmente bloqueados.

Acomb y cols. (2014) distinguen dos picos en el TPO en la combustión del coque depositado en un catalizador de Ni/Al₂O₃ utilizado en la pirólisis-reformado de PP. El pico a 540 °C es asociado al coque amorfo y el de 650 °C a coque filamentoso. Este segundo pico es observado en el intervalo 605-615 °C con catalizadores de Ni-Mg-Al (Wu y Williams, 2010a). Li y cols. (2015) lo observan a 647 °C en el reformado de etanol con un catalizador de Ni/SBA-5.

La identificación de tres picos de combustión, es también una característica motivada por la complejidad del catalizador o por un elevado nivel de deposición. Así Angeli y cols. (2014) en el reformado de parafinas ligeras con un catalizador de Ni/La/CeO₂-ZrO₂ determinan picos a 480, 600 y 680 °C, si bien es mayoritario el segundo.

Erkiaga (2014) ha determinado en la gasificación-reformado de HDPE un pico mayoritario a 580 °C. Por análisis SEM y TEM determinó que este coque tiene mayoritariamente una naturaleza filamentosa, a diferencia del coque formado en la pirólisis-reformado, en el que es mayor el contenido de coque amorfo.

Los autores indicados y también otros que realizan el proceso de reformado con la finalidad de producir nanotubos de carbón a partir de metano (Latorre y cols., 2008, 2010a,b, 2011), hacen hincapié en el papel fundamental del coque encapsulante en la desactivación del catalizador, dando al coque filamentoso un papel secundario en la desactivación. Ahora bien, si bien el coque filamentoso no bloquea los centros metálicos, sí tiene un notable papel para dificultar el acceso de los reactantes a los centros metálicos, e incluso puede arrastrar estos centros por ablación hacia el exterior de la partícula de catalizador, o provocar la ruptura de ésta. Vicente y cols. (2013) han comprobado en el reformado de etanol la evolución con el tiempo del coque, formándose el filamentoso a partir del coque inicialmente amorfo, y la progresiva grafitización del coque filamentoso.

A partir de las curvas TPO de la combustión del coque depositado en diferentes tiempos se han obtenido los resultados de la Figura 5.14, en la que se muestra la evolución con el tiempo del contenido de coque en el catalizador. Se puede observar que el contenido de coque aumenta linealmente durante 100 min, para aumentar luego exponencialmente, hasta un contenido del 18.3 %, de forma que además de bloquear la estructura porosa del catalizador, el coque está depositado en el exterior de las partículas de catalizador. El coque desactivante será, tanto el que queda atrapado en la estructura porosa del catalizador, como el que está depositado sobre la partícula y bloqueando los accesos de reactantes a ésta.

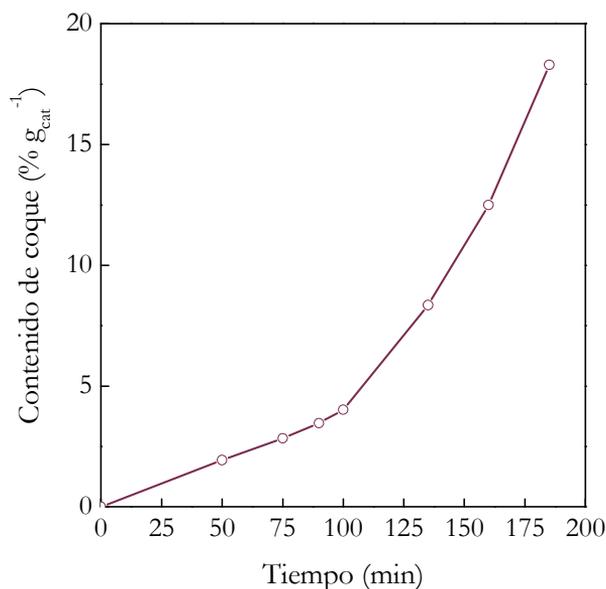


Figura 5.14. Evolución con el tiempo del contenido de coque en el catalizador. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹; relación vapor/HDPE, 4.

En la Figura 5.15 se han representado los perfiles TPO de los catalizadores usados durante diferentes tiempos de reacción. Atendiendo a los comentarios anteriores, se observa una evolución con el tiempo de la naturaleza del coque, de forma que en los primeros 100 min, el coque evoluciona desde un coque mayoritariamente amorfo, con una notable fracción que quema por debajo de 500 °C, hacia un coque más condensado, con una fracción creciente que quema por encima de esta temperatura. Por encima de 135 min, el crecimiento del contenido de coque es muy rápido y es un coque condensado, con un pico de combustión a 570 °C para este tiempo que se desplaza hasta 580 °C para 185 min, como consecuencia de que presumiblemente ya es notable la presencia de coque filamentoso. También se observa que para este tiempo y cuando el catalizador está casi completamente desactivado, se forma una pequeña fracción de coque amorfo, que incluso quema por debajo de 400 °C, lo que parece indicar que el propio coque filamentoso tiene capacidad de activar la formación de este tipo de coque.

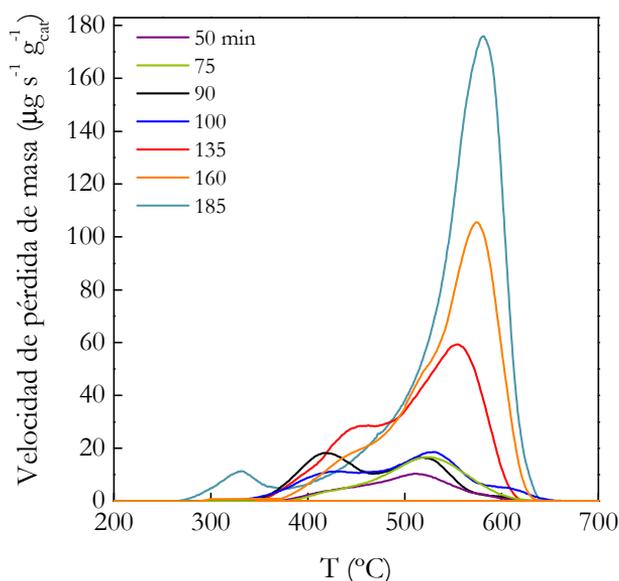


Figura 5.15. Evolución con el tiempo de reacción de los perfiles TPO de la combustión de coque depositado en el catalizador. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min} \text{g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

La evolución y desplazamiento de los perfiles TPO es una consecuencia de los cambios de la composición y localización del coque y los resultados indican que con el transcurso del tiempo de reacción una mayor fracción del coque está más alejado espacialmente del Ni^0 (que cataliza su combustión), y que además este coque es progresivamente más condensado. Además, deberá tenerse en cuenta que esta evolución del coque estará condicionada por su gasificación parcial, que afectará en mayor medida al coque amorfo, tanto por su estructura menos condensada (mayor relación H/C) como por el hecho de que la gasificación es catalizada por los centros de Ni próximos (Remiro y cols., 2013a).

Cabe señalar que la posición del pico de combustión del coque filamentoso a 185 min de reacción se observa a 580 °C, temperatura ligeramente inferior a la determinada por Wu y Williams (2010a) y por Acomb y cols. (2014), por encima de 605 °C, lo que puede justificarse porque estos autores analizaron las partículas de catalizador con un notable contenido de coque en la estructura porosa (su soporte era poroso). Sin embargo, por el reducido volumen de poros del catalizador utilizado en esta tesis ($0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), el contenido de coque interno es

menor y este coque está menos desarrollado, por lo que su combustión es más fácil al no estar limitada la difusión del O_2 y por consiguiente tiene lugar a menor temperatura.

5.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 5.16 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el catalizador utilizado en diferentes tiempos de reacción. Las imágenes complementan los resultados del análisis TPO del apartado anterior. Se puede observar que hasta 90 min (Figuras 5.16a-c), el coque es mayoritariamente amorfo (presumiblemente encapsulando los centros metálicos). Para tiempos superiores (Figuras 5.16d-f) se observa una fracción de coque filamentoso situado entre las partículas de catalizador, cuya presencia es mayor a medida que aumenta el tiempo.

5.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 5.17 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el catalizador utilizado en tres tiempos de reacción. Se han omitido imágenes de los demás catalizadores porque no aportaban más información. En las imágenes se identifican las partículas de Ni^0 como las zonas más oscuras y se observa que para 100 min (Figura 5.17a) el coque amorfo es mayoritario, recubriendo los cristales de Ni. Sin embargo ya se observa la formación de coque filamentoso, la cual progresa de forma que los filamentos son una parte importante del coque a 185 min (Figura 5.17c).

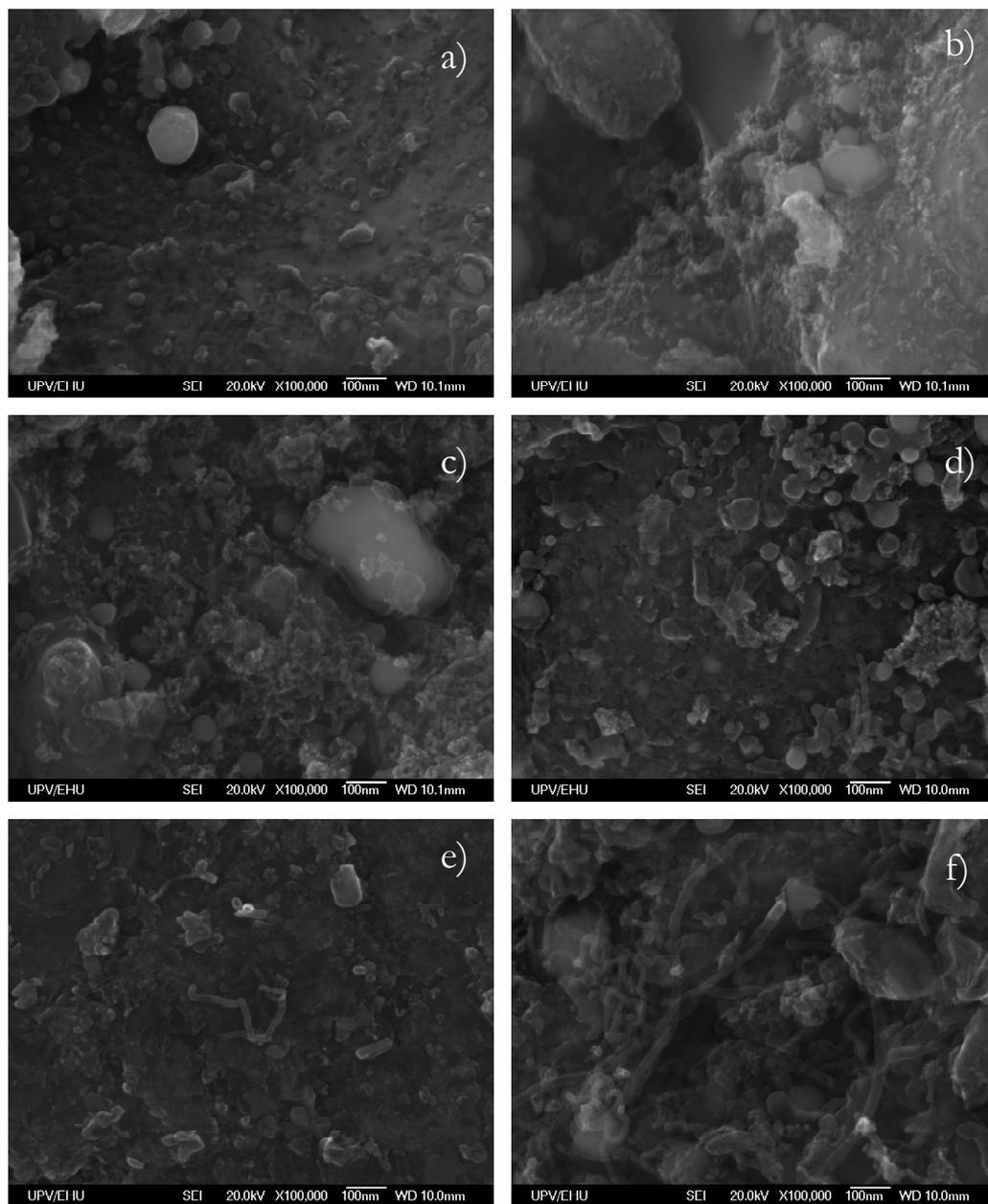


Figura 5.16. Imágenes SEM del catalizador utilizado durante 50 (a), 75 (b), 90 (c), 100 (d), 135 (e) y 185 min (f). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

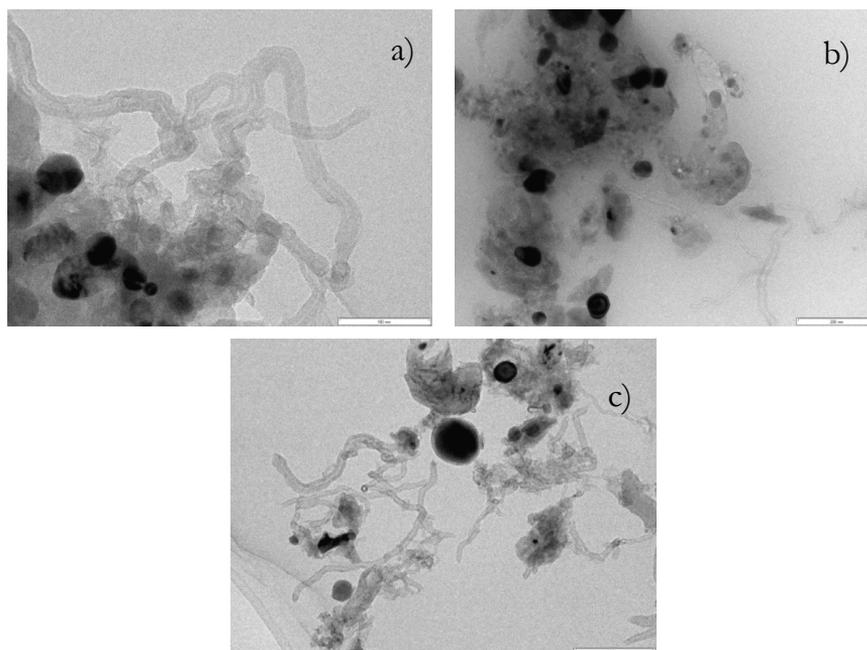


Figura 5.17. Imágenes TEM del catalizador utilizado durante 100 (a), 135 (b) y 185 min (c). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/HDPE, 4.

5.2.2.4. Mecanismo de formación de coque

Como se ha comentado anteriormente, la formación de coque en los catalizadores de Ni ha recibido atención en los estudios de reformado, desde la perspectiva de su papel en la desactivación del catalizador (Rostrup-Nielsen y Sehested, 2001; Wu y Williams, 2010a; Helveg y cols., 2011; Remiro y cols., 2013a). Atendiendo a las hipótesis establecidas en estos trabajos, para el reformado de los volátiles de la pirólisis de HDPE pueden considerarse las siguientes etapas de formación de los coques encapsulante y filamentoso, adoptando como reacciones fundamentales las que tienen como precursores: el etileno (como ejemplo de olefina con reconocida actividad de oligomerización para formar coque encapsulante), el CH_4 y el CO , como precursores de la formación de coque filamentoso, por descomposición y reacción de Boudouard, respectivamente:

- Polimerización de olefinas



- Deshidrogenación del metano



- Reacción de Boudouard



En el proceso estudiado aquí, de pirólisis-reformado, se dan las condiciones adecuadas (concentración de la alimentación al reactor de reformado constituida por poliolefinas) para la formación de coque amorfo y encapsulante, el cual evolucionará con el tiempo hacia estructuras fibrilares, ec. (5.1). Para explicar este evolución del coque amorfo a coque filamentoso se ha establecido que transcurre con carburos metálicos como intermedios reactivos (Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977; Natesakhawat y cols., 2005). Para otros autores (Brukh y Mitra, 2006) el mecanismo de formación de coque filamentoso (en su caso nanotubos de carbono) desde etileno transcurre mediante reacciones sucesivas de radicales libres.

Por otro lado, contribuye al aumento progresivo del coque filamentoso, el hecho de que con la disminución de la actividad para el reformado se favorece el craqueo de las poliolefinas, con formación de CH_4 e hidrocarburos ligeros (Joensen y Rostrup-Nielsen, 2002). Tanto el CH_4 , por descomposición (ec. (5.2)), como estos hidrocarburos (en particular el etileno, ec. (5.1)) tienen una gran capacidad de formación de coque filamentoso. Latorre y cols. (2010a,b, 2011) para establecer un modelo cinético metodológico propusieron un mecanismo en el que el CH_4 forma inicialmente un carburo metaestable, que se descompone a átomos de C, los cuales de acuerdo con el mecanismo clásico (Helveg y cols., 2011) atraviesan la interfase con las nanopartículas metálicas, formando nanotubos de carbono tras una etapa de nucleación. El crecimiento de los nanotubos termina como consecuencia de dos mecanismos de desactivación: i) el bloqueo de los centros metálicos por coque encapsulante, y; ii) el bloqueo de los poros por los nanotubos. Como resultado de la complejidad del sistema de reacción, el carácter de coque encapsulante o de coque filamentoso (nanotubos) depende notablemente de la temperatura (Latorre y cols., 2011).

También debe considerarse que las velocidades de las reacciones de las ecs. (5.1)-(5.3) estarán atenuadas por la gasificación del coque, que afectará en mayor medida al coque amorfo, menos estructurado que el filamentoso y más reactivo (Trimm, 1999; Kroll y cols., 1996). Además, la disminución de la actividad del catalizador para la reacción WGS puede tener como consecuencia el aumento de la concentración de CO, en cuyo caso se favorecería la formación de coque filamentoso por la reacción de Boudouard (ec. (5.3)). Sin embargo, no se da esta situación, como se ve en la Figura 5.3c. También se observa en esta figura que se mantiene constante la concentración de H₂, cuya disminución contribuiría a aumentar la formación de coque filamentoso y en general la condensación del coque (al favorecerse las reacciones de deshidrogenación). En consecuencia, de los diferentes factores que pueden favorecer la formación de coque, con el progreso de la desactivación estará vigente el aumento de la concentración de CH₄ y de olefinas, precursores del coque filamentoso y amorfo, respectivamente.

En base a estos comentarios, resulta evidente que la cantidad de coque en el catalizador y su naturaleza dependen de las condiciones de operación, pero también dependerán del catalizador. Para progresar en la selección del catalizador más adecuado, debe considerarse que requerirá unas propiedades que además de adecuadas para el reformado de los reactantes, minimicen el encapsulamiento y favorezcan la evolución del coque encapsulante hacia coque filamentoso. Asimismo, es aconsejable una estructura porosa del catalizador, que resulte adecuada para facilitar el crecimiento y la circulación de los filamentos hacia el exterior de las partículas, pero evitando el bloqueo total de los poros.

5.2.3. Formación de coque para diferentes plásticos y la mezcla

El objetivo de este apartado se centra en determinar el efecto de la composición de la corriente de volátiles que accede al reactor de reformado en la magnitud de la deposición de coque y en su naturaleza. Cabe esperar que esta diferencia en la composición tenga un efecto relevante en los mecanismos de formación de coque.

Los catalizadores estudiados han sido utilizados en los experimentos de pirólisis-reformado descritos en el Apartado 5.1.2, en los que se han alimentado diferentes plásticos (HDPE, PP, PS y PET) y una mezcla (48 % en peso de HDPE, 48 %; PP, 35 %; PS, 9 % y PET, 8 %).

5.2.3.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)

En la Figura 5.18 se comparan los perfiles de TPO de combustión del coque del catalizador utilizado en la valorización de los diferentes plásticos. El coque formado alimentando poliolefinas presenta un pico mayoritario a 570-580 °C, y un hombro a 480 °C, los cuales, con los criterios explicados en el Apartado 5.2.2.1, pueden atribuirse a coque filamentosos y a coque amorfo y encapsulante, respectivamente. Esta composición del coque es acorde con el carácter olefínico de los volátiles alimentados, activos para la formación de coque encapsulante, que evolucionará hacia coque filamentosos (ec. (5.1)).

El perfil de TPO para el PS presenta un único pico, que por la temperatura del máximo, en torno a 600 °C, podría tener naturaleza filamentosos, o simplemente corresponder a un coque muy condensado, de estructura muy homogénea (es un pico estrecho y bien definido), cuya combustión está poco activada por los centros de Ni. La naturaleza aromática de los volátiles de pirólisis de PS que acceden al reactor de reformado (Tabla 3.4) permite establecer la hipótesis de que se trata de un coque formado por policondensación de aromáticos, presumiblemente no filamentosos, porque los aromáticos no son adecuados como alimentación para la generación de estos materiales nanoestructurados.

En la valorización del PET el perfil de TPO presenta un pico amplio (400-620 °C) con un máximo en torno a 520 °C, lo cual hace suponer que corresponde a un coque heterogéneo, con presencia mayoritaria de coque encapsulante, acorde con la composición de los volátiles de entrada al reactor, con una elevada concentración de benzoico y de acetaldehído, el cual tiene una gran capacidad de formación de coque amorfo (Gayubo y cols., 2014).

El coque formado en la valorización de la mezcla de plásticos, con un perfil de TPO amplio (350-600 °C) y con un máximo a 510 °C, es un compendio de los coques formados desde cada plástico.

Estos resultados son acordes con los de evolución de los índices de reacción con el tiempo (Apartado 5.1.2), con una mayor desactivación para el PET y el PS (con coque mayoritariamente amorfo y encapsulante) y menor para las poliolefinas (para las que el coque es mayoritariamente filamentosos). No se cumple esta relación para la mezcla, porque la desactivación es lenta y sin embargo el coque es mayoritariamente amorfo. Para explicar este resultado debe tenerse en cuenta el reducido contenido de coque. Por otro lado, por el carácter amorfo del coque presumiblemente su origen es la degradación del PET y puede interpretarse que la

formación de este coque inhibe la formación de coque fibrilar a partir de las olefinas.

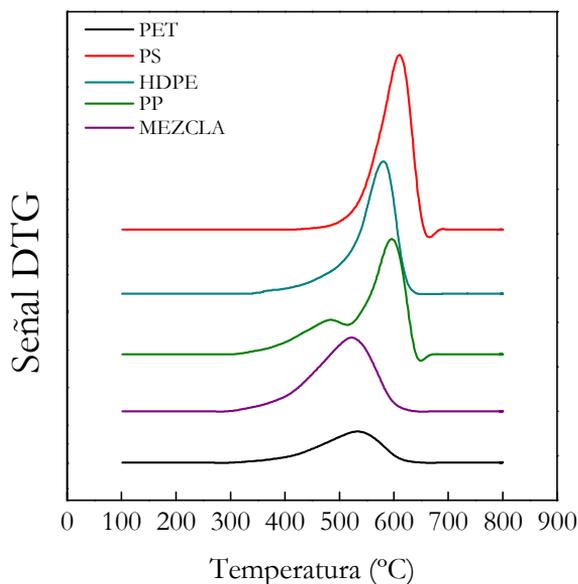


Figura 5.18. Comparación de los perfiles de TPO del coque depositado en el catalizador utilizado en la valorización de diferentes plásticos y de la mezcla. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$.

5.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM (Figura 5.19) de los catalizadores desactivados son diferentes para los diferentes plásticos, y corroboran las interpretaciones anteriores de los perfiles de TPO correspondientes. Alimentando HDPE y PP (Figuras 5.19a y 5.19b) se observa una fracción importante de coque filamentososo, acompañado de coque amorfo. En el caso del PS (Figura 5.19c) no se aprecia una cantidad significativa de coque filamentososo, por lo que la combustión a alta temperatura se justifica por su naturaleza poliaromática y estructurada, con poca relación con los centros metálicos. En lo que respecta al PET, la imagen SEM (Figura 5.19d) muestra una cantidad importante de coque amorfo. Para el coque obtenido

alimentando la mezcla de plásticos (Figura 5.19e) se puede observar que la naturaleza del coque es mixta (amorfa y filamentosa).

5.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Figura 5.20, con las imágenes TEM, permite ratificar las opiniones establecidas con los perfiles de TPO e imágenes SEM, poniendo de manifiesto el carácter más filamentoso del coque obtenido a partir de HDPE y PP (Figuras 5.20a y 5.20b). Para el coque del PS, en la imagen TEM (Figura 5.20c) no se perciben estructuras fibrilares, más bien es un coque de naturaleza muy estructurada. Por otro lado, es amorfo el coque obtenido a partir de PET (Figura 5.20d). En lo referente al coque obtenido con la mezcla (Figura 5.20e) es un coque de naturaleza intermedia, constituido por coque amorfo (derivado de los volátiles del PET), junto con coque estructurado (del PS) y con una presencia de coque filamentoso (derivado de las poliolefinas, mayoritarias en la mezcla). En consecuencia, el carácter desactivante guarda para todos los plásticos una relación con la naturaleza fibrilar (no desactivante) y no fibrilar (desactivante), que en el caso del PS se pone de manifiesto con un coque no fibrilar, pero estructurado y depositado sobre los cristales de Ni.

Por otro lado, relacionando los resultados de evolución con el tiempo de los índices de reacción para los diferentes plásticos (Apartado 5.1.2), con los resultados comentados de la naturaleza del coque, se puede concluir que ésta es determinante en la severidad de la desactivación, porque el orden de desactivación: $PS > PET > HDPE \approx PP$, es acorde con el orden del contenido de la fracción de coque no fibrilar (amorfo o estructurado). Por otro lado en la valorización de la mezcla, se da el resultado contradictorio de que la desactivación es similar a la correspondiente a las poliolefinas, si bien la presencia en el coque de la fracción amorfa es importante. Este resultado requiere atención en el futuro, por el interés práctico de valorizar mezclas de plásticos y porque como sostienen Gould y cols. (2007) pueden darse notables sinergias en el reformado de mezclas de hidrocarburos de diferentes familias (en su caso dodecano y tetralina).

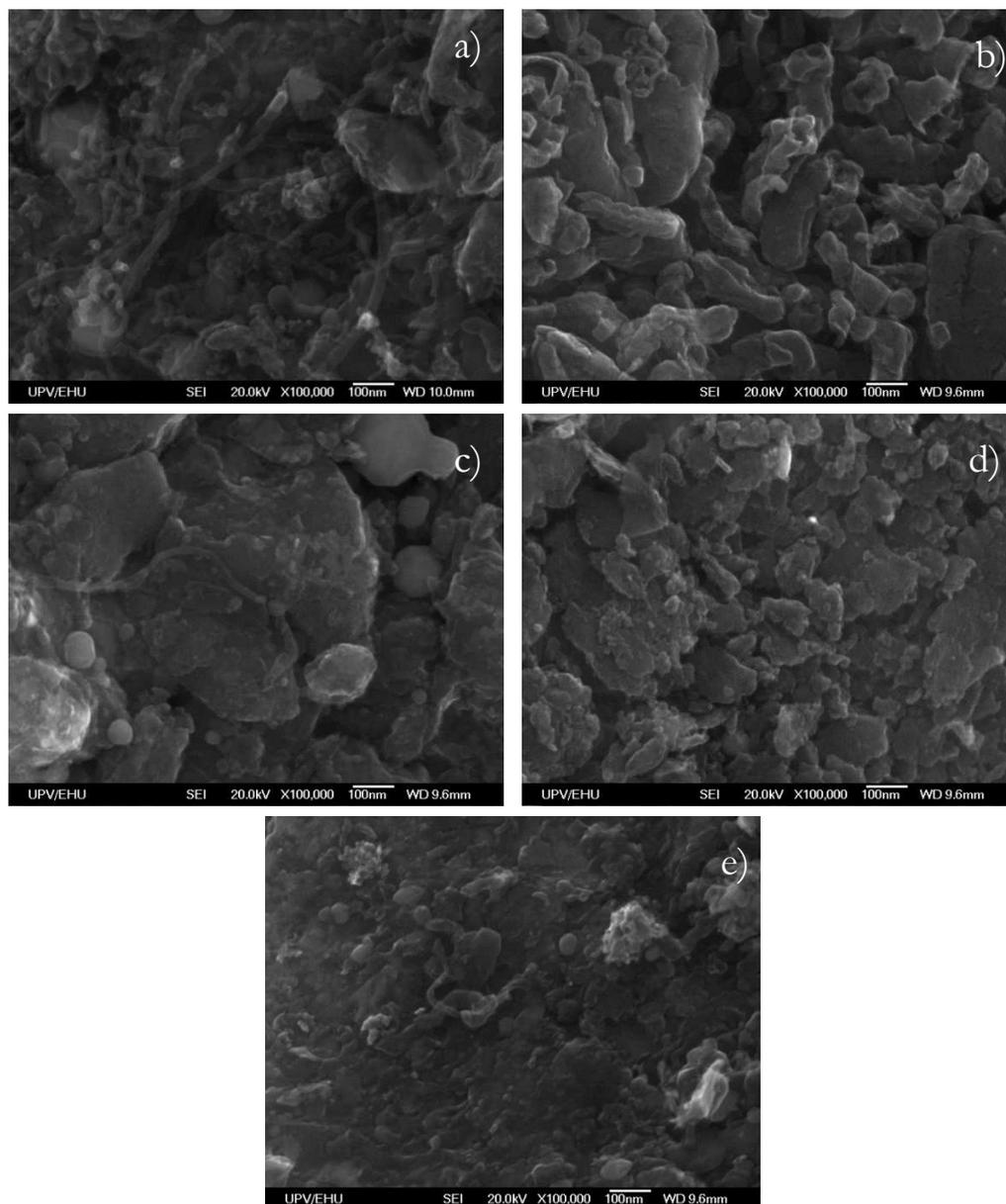


Figura 5.19. Comparación de las imágenes SEM de los catalizadores utilizados en la valorización de HDPE (a), PP (b), PS (c), PET (d) y mezcla (e). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹; relación vapor/plástico, 4.

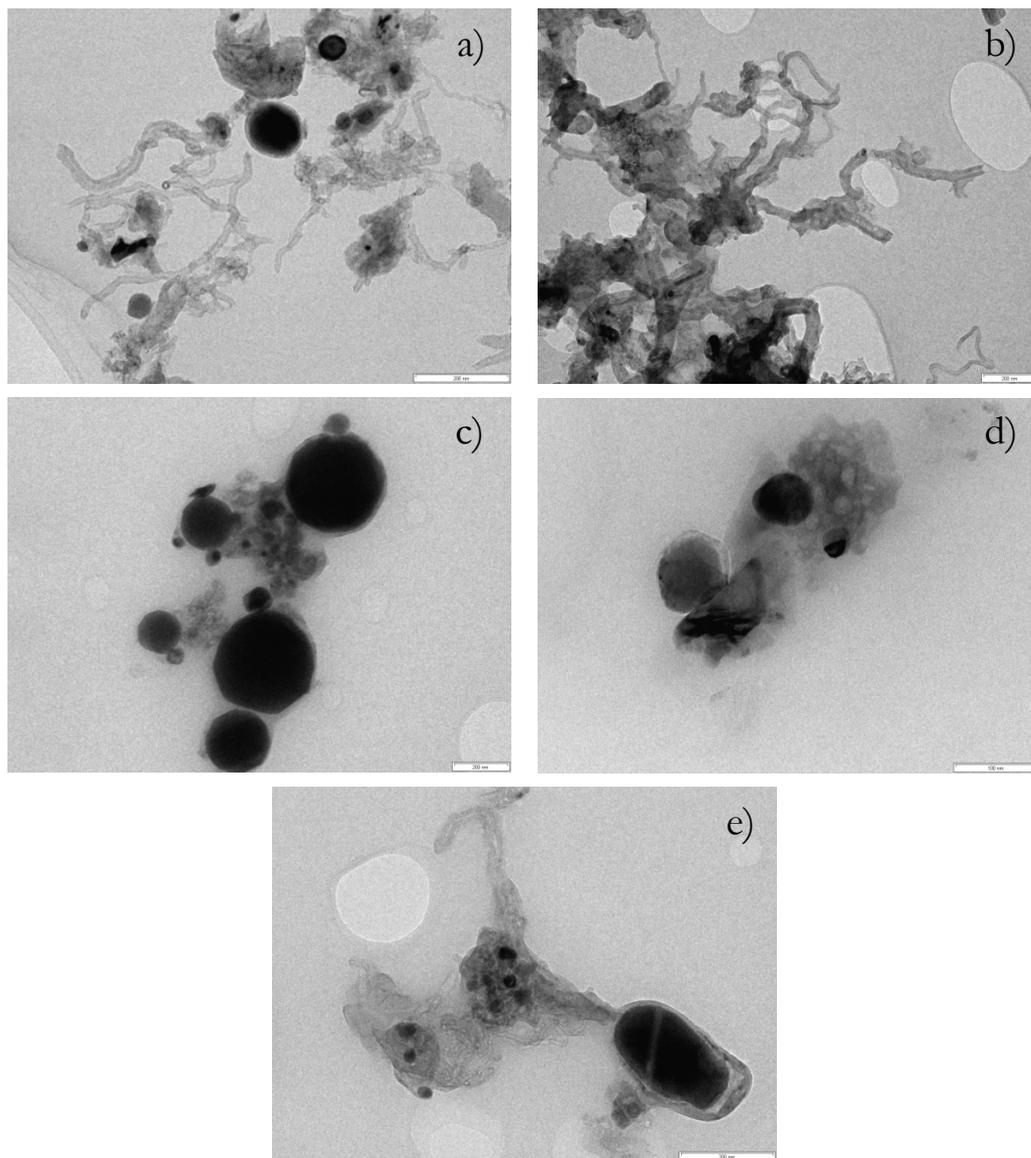


Figura 5.20. Comparación de las imágenes TEM de los catalizadores utilizados en la valorización de HDPE (a), PP (b), PS (c), PET (d) y mezcla (e). Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; relación vapor/plástico, 4.

***6. MODELADO CINÉTICO
DEL REFORMADO
CON VAPOR (HDPE)***

6. MODELADO CINÉTICO DEL REFORMADO CON VAPOR EN LA PIRÓLISIS-REFORMADO DEL HDPE

El objetivo de este capítulo es cuantificar, mediante un modelo cinético, el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo espacial y tiempo) sobre la distribución de productos, en la etapa de reformado catalítico con vapor de los volátiles de pirólisis de HDPE, realizando esta pirólisis a 500 °C (temperatura óptima). Este modelo cinético es necesario para la simulación y optimización de las condiciones de esta etapa de reformado y para estudios posteriores de aumento de escala del proceso de pirólisis-reformado.

Los antecedentes sobre el modelado cinético del reformado con vapor de hidrocarburos se refieren exclusivamente al reformado de CH_4 . El modelo de Numaguchi y Kikuchi (1988) se basa en las reacciones de reformado y WGS, y el de Xu y Froment (1989), considera además la reacción de metanación.

Los trabajos de reformado con vapor de hidrocarburos superiores han tenido como objetivos la comparación de catalizadores y el estudio cualitativo del efecto de las condiciones de operación. Estos estudios se han realizado con un compuesto modelo de la gasolina, como el n-octano (Zhang y cols., 2003b) o el iso-octano (Pacheco y cols., 2003; Praharsó y cols., 2004; Shi y cols., 2008; Jiménez-González y cols., 2015), y también con una mezcla de hidrocarburos, correspondiente a la fracción diesel (Fauteux-Lefebvre y cols., 2011; Achouri y cols., 2013). Cabe señalar que la mezcla estudiada en esta tesis es más pesada y tiene un intervalo de puntos de ebullición más amplio.

En consecuencia, el modelado cinético realizado tiene pocos antecedentes y se ha abordado mediante dos etapas de estudio. En el Apartado 6.1 se ha establecido el modelo cinético correspondiente a tiempo de reacción cero (catalizador fresco) y este modelo se ha completado en el Apartado 6.2 con una ecuación cinética de desactivación.

6.1. MODELO CINÉTICO A TIEMPO CERO

Ante la falta de antecedentes sobre el modelado cinético del reformado de hidrocarburos, se ha optado por tomar como referentes la metodología y patrón de trabajo ya desarrollados en el grupo de investigación para el modelado cinético del reformado de oxigenados, como el bio-oil (Remiro, 2012), DME (Oar-Arteta, 2014) y etanol (Montero, 2015). Igual que en estos trabajos los aspectos generales del estudio se han desarrollado con las directrices bien establecidas para el modelado cinético de procesos catalíticos, actualizadas por Toch y cols. (2015) para el modelado cinético a tiempo cero (sin considerar la desactivación).

A continuación se exponen los fundamentos teóricos (Apartado 6.1.1) y la metodología de cálculo de los parámetros cinéticos (Apartado 6.1.2). Posteriormente se propone un esquema cinético a partir de los resultados experimentales y de la consideración de la secuencia conocida de etapas elementales en las reacciones de reformado catalítico (Apartado 6.1.3). En el Apartado 6.1.4 se muestra el modelo cinético, las constantes correspondientes y el ajuste de este modelo a los resultados experimentales.

6.1.1. Ecuaciones de velocidad de reacción y balance de materia

Los datos cinéticos se han obtenido en un reactor tubular de lecho catalítico fluidizado, en el que se considera que los gases circulan con flujo unidireccional ideal y sin gradientes radiales de concentración. Se ha considerado además que el lecho es isoterma (característica del reactor fluidizado), debido a que las diferencias de temperatura en diferentes posiciones radiales y longitudinales son inferiores a 1 °C. El flujo molar total, F_T , varía a lo largo del reactor, dado que la reacción transcurre con aumento del número de moles. Por consiguiente, la ecuación del balance de materia para cada componente i del esquema cinético (de flujo molar F_i) en un elemento diferencial de masa de catalizador (dW) (Figura 6.2) viene dada por la siguiente expresión para la velocidad de formación de i :

$$\frac{dF_i}{dW} = \frac{d(F_T \cdot X_i)}{dW} = F_T \frac{dX_i}{dW} + X_i \frac{dF_T}{dW} = (r_i)_0 \quad (6.1)$$

donde W es la masa de catalizador y X_i es la fracción molar del componente i , en base húmeda.

A partir de la ec. (6.1), se obtiene la evolución de la composición de cada componente a lo largo del reactor:

$$\frac{dX_i}{dW} = \frac{(r_i)_0}{F_T} - \frac{X_i}{F_T} \frac{dF_T}{dW} \quad (6.2)$$

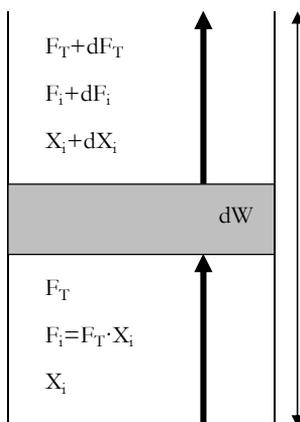


Figura 6.1. Elemento diferencial de masa de catalizador del lecho catalítico.

En una reacción con un esquema cinético complejo como la estudiada, la velocidad de formación de cada componente i , se calcula considerando las diferentes etapas j del esquema cinético de reacción en las que interviene:

$$(r_i)_0 = \sum_j^i (v_i)_j (r_j)_0 \quad (6.3)$$

donde $(v_i)_j$ es el coeficiente estequiométrico del componente i en la etapa j del esquema cinético, y $(r_j)_0$ es la velocidad de reacción de la etapa j a tiempo cero.

6.1.2. Cálculo de los parámetros cinéticos

El cálculo de los parámetros del modelo cinético propuesto se ha realizado mediante ajuste por regresión no lineal múltiple de las concentraciones de cada componente del esquema de reacción a los valores correspondientes calculados

resolviendo los balances de materia. La optimización se ha logrado minimizando una función objetivo error, establecida como la suma ponderada de los cuadrados de los errores, SSE, (diferencias de los valores de concentración experimentales y calculados):

$$FO = \sum_{i=1}^{n_c} w_i \phi_i = \sum_{i=1}^{n_c} w_i \sum_{j=1}^p (X_{i,j}^* - X_{i,j})^2 \quad (6.4)$$

donde: w_i es el factor de peso de cada componente i del esquema cinético; ϕ_i es la suma de los cuadrados de los residuos para cada componente del esquema cinético; $X_{i,j}^*$ es el valor de la concentración de cada compuesto i (expresada como fracción molar en base húmeda) para la condición experimental j ; $X_{i,j}$ es el correspondiente valor calculado integrando el balance de materia para el componente i ; n_c es el número de componentes del esquema cinético; y p es el número total de condiciones experimentales.

Los parámetros de mejor ajuste a optimizar son las constantes cinéticas de cada reacción j , que siguen la ecuación de Arrhenius. Para disminuir la correlación existente entre el factor pre-exponencial y la energía de activación, se recurre a la reparametrización de esta ecuación (Gayubo y cols., 2000, 2007, 2011) expresando la constante cinética en función de la correspondiente k_j^* , a una temperatura de referencia, T^* :

$$k_j = k_j^* \exp \left[-\frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (6.5)$$

Con este tratamiento, los parámetros cinéticos a calcular son las constantes cinéticas a la temperatura de referencia y sus correspondientes energías de activación.

Dado que no se dispone de suficiente repetición de datos experimentales para hacer una estimación inicial de las varianzas, los factores de peso se han establecido con el criterio de que son inversamente proporcionales a la composición media de cada componente en el intervalo de condiciones de operación estudiado (Gayubo y cols., 2011):

$$w_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^p X_{i,j}} \quad (6.6)$$

6.1.3. Programa de cálculo

Para realizar la integración de las ecuaciones de conservación de materia y la regresión no lineal múltiple, se ha desarrollado un programa de cálculo escrito en MATLAB, cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 6.3. El programa principal (denominado “principal.m”), sirve de interfaz de entrada y salida de datos y resultados, llamando a las subrutinas de regresión no lineal y estas a su vez a otras subrutinas necesarias para la integración de las ecuaciones de conservación. Requiere como datos de entrada:

- i) Un archivo Excel que contenga los datos cinéticos correspondientes a todas las condiciones experimentales utilizadas: datos de temperatura y masa de catalizador, a la que corresponde un tiempo espacial y valores experimentales de las fracciones molares en base húmeda (X_i) de los componentes del esquema cinético.
- ii) La identificación del modelo cinético a ajustar (para definir el sistema de ecuaciones diferenciales que debe integrarse).
- iii) Una estimación inicial de los parámetros cinéticos a optimizar.

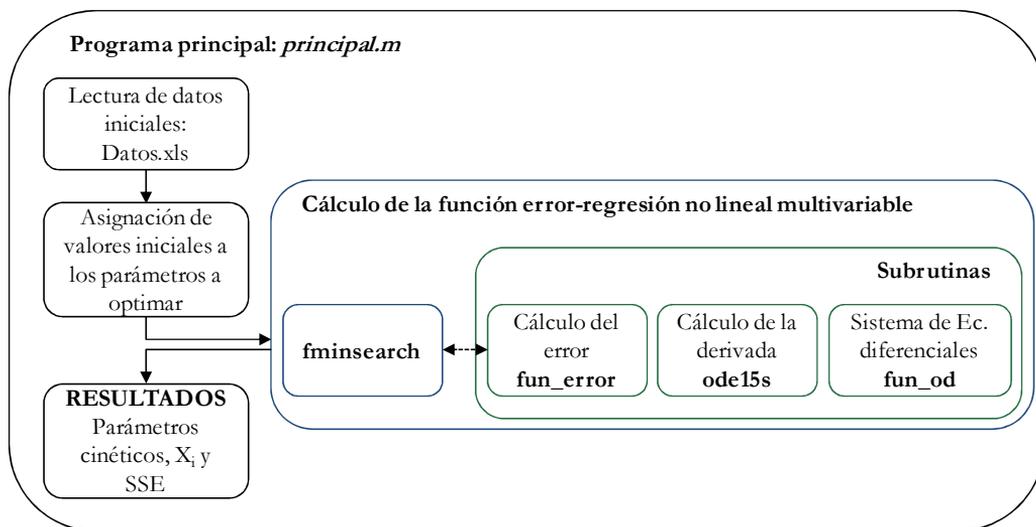


Figura 6.2. Diagrama de bloques del programa de cálculo de los parámetros cinéticos a tiempo cero.

El programa principal llama a la subrutina de cálculo de regresión no-lineal multivariable “fminsearch”, función propia de MATLAB, la cual realiza una búsqueda detallada del óptimo (basado en el método SIMPLEX, (Lagarias y cols., 1999)). Esta subrutina evalúa la función objetivo mediante una llamada a la función “fun_error” (en la que la función objetivo a minimizar viene dada por la ec. (6.4)).

El sistema de ecuaciones diferenciales a integrar viene definido por la función “fun_od”. Para realizar la integración del sistema de ecuaciones se ha utilizado la función propia de MATLAB ode15s. La función ode15s es un solucionador implícito de diferenciación numérica de múltiples pasos de orden variable, adecuado para resolver problemas rígidos (“stiff”) que requieran exactitud (Shampine y Reichelt, 1997, 1999). Para un problema tipo “stiff” las soluciones pueden cambiar sobre una escala de tiempo que es muy corto comparada con el intervalo de integración, pero la solución de interés cambia sobre las escalas de tiempo mucho más largas. Este sistema de integración es adecuado para resolver procesos cinéticos en los que pueden aparecer etapas con una significativa diferencia en la velocidad de reacción (etapas muy rápidas y/o etapas muy lentas).

El programa genera como resultado un fichero Excel con: i) los parámetros cinéticos de mejor ajuste; ii) suma de cuadrados de los errores (SSE); y iii) los valores de las fracciones molares calculados para las diferentes condiciones experimentales. Proporciona también una representación gráfica del ajuste para visualizar la diferencia entre los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos con el programa de cálculo.

6.1.4. Resultados experimentales y esquema de reacción

Para establecer el esquema cinético, dada la elevada temperatura del reformado, se ha considerado la posibilidad de que los volátiles emanados de la pirólisis del HDPE se craqueen a la entrada del reactor de reformado. Este craqueo ha sido comprobado mediante experimentos en el reactor de reformado, con un pequeño lecho de arena en lugar de catalizador. A las tres temperaturas que se van a utilizar en el reformado se ha determinado la importancia del craqueo térmico, con la presencia en la corriente de productos de CH_4 y de las fracciones $\text{C}_2\text{-C}_4$ y de hidrocarburos C_{5+} . Por tanto este craqueo debe considerarse como una etapa previa al reformado que transcurre con la estequiometría general:



Cabe señalar que el rendimiento de CH_4 es pequeño y el de coque (C) depositado en la arena es insignificante a las tres temperaturas.

En consecuencia, se ha considerado que el esquema cinético del reformado corresponde a las reacciones de reformado de los productos de craqueo y la reacción WGS (Figura 6.3).

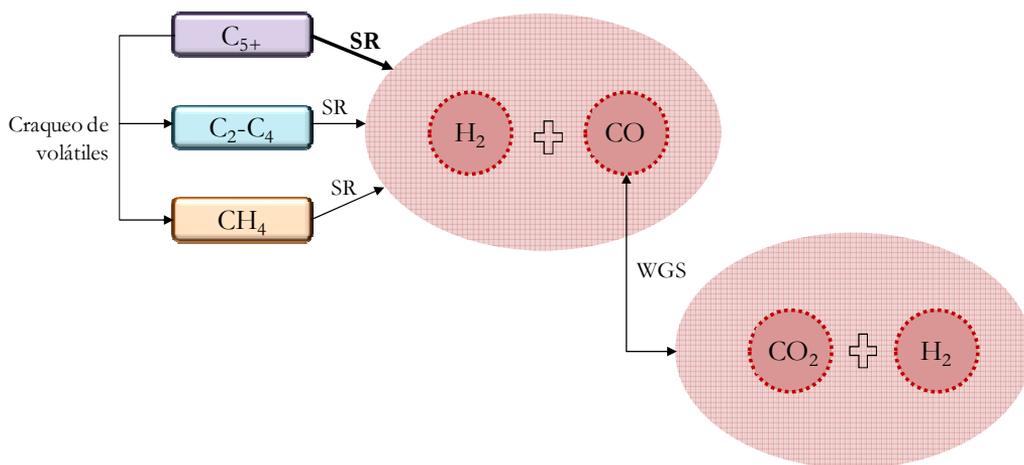
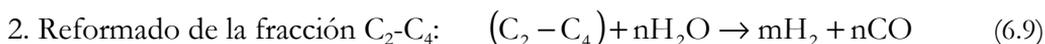
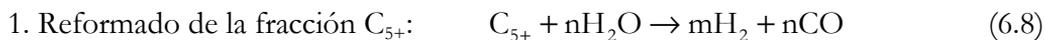


Figura 6.3. Esquema cinético para la etapa de reformado de los volátiles de pirólisis de HDPE.

Las reacciones en el reactor de reformado correspondientes al esquema de la Figura 6.3 serán:



Los resultados cinéticos necesarios para el modelado, se han obtenido mediante experimentos de pirólisis-reformado de HDPE, a tres temperaturas de reformado: 600, 650 y 700 °C, y para cada una de ellas para cinco valores de la cantidad de catalizador utilizada, correspondientes a los tiempos espaciales: 2.1, 4.1, 8.3, 12.5 y 16.7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. Por otro lado, dado que una de las características del reformado de plásticos es el efecto comprobado de la relación vapor/plástico en la alimentación, se han realizado todos los experimentos para un valor de esta variable de 4, que como se ha comprobado en el Apartado 4.2.3, permite alcanzar prácticamente el máximo rendimiento de H_2 .

Las condiciones de operación en el reactor de pirólisis han sido las mismas de los apartados anteriores y que han sido detalladas para las poliolefinas en el Apartado 3.1. Los datos obtenidos para el modelado cinético han sido las fracciones molares a la salida del reactor de reformado de H_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , hidrocarburos C_2 - C_4 e hidrocarburos C_{5+} . Estos valores se han obtenido extrapolando a tiempo cero los resultados de su evolución con el tiempo. Además, considerando que los volátiles que entran al reactor son craqueados a la entrada, se han considerado como resultados para tiempo espacial cero los correspondientes a los experimentos de craqueo térmico realizados a cada temperatura sin catalizador (con arena).

En la Figura 6.4 se muestra el efecto de la masa de catalizador sobre la fracción molar de cada componente en la corriente de salida, correspondiendo cada gráfica a una temperatura. Tal como ha sido explicado en el Capítulo 4, el aumento de la temperatura y del tiempo espacial favorecen el reformado de los hidrocarburos en la alimentación, y como consecuencia, al aumentar el valor de ambas variables se observa un notable aumento de la fracción molar de H_2 y CO_2 y un ligero aumento de la fracción molar de CO .

En la Figura 6.4a, correspondiente a 600 °C, se observa que la concentración de H_2 aumenta al aumentar la masa de catalizador (y por tanto el tiempo espacial), hasta un valor de esta variable en torno a 9.4 g ($12 \text{ g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$), como consecuencia de las reacciones de reformado de los hidrocarburos en la alimentación, ecs. (6.8) y (6.9) y CH_4 , ec. (6.10), cuyo reformado se observa que sigue progresando en todo el intervalo de tiempos espacial estudiado. De forma que el reformado completo de los hidrocarburos C_{5+} se alcanza para un tiempo espacial en torno a 16 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. Por otro lado, la concentración de CO alcanza igualmente un valor límite para el tiempo espacial indicado, y sin embargo, la de CO_2 aumenta por encima de este tiempo espacial, debido a la reacción WGS, ec. (6.11).

A 650 °C (Figura 6.3b) son mayores las velocidades de las reacciones de reformado, y las concentraciones límite de H₂ y de CO se alcanzan para una masa de catalizador de 6.3 g ($8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$), para la que los hidrocarburos son completamente reformados. Este tiempo espacial es menor que el correspondiente a la situación similar a 600 °C.

A 700 °C, el reformado es aún más rápido, lo que se pone de manifiesto principalmente porque es más rápida la disminución de la concentración de hidrocarburos C₅₊ y el aumento de la concentración de H₂ con el tiempo espacial.

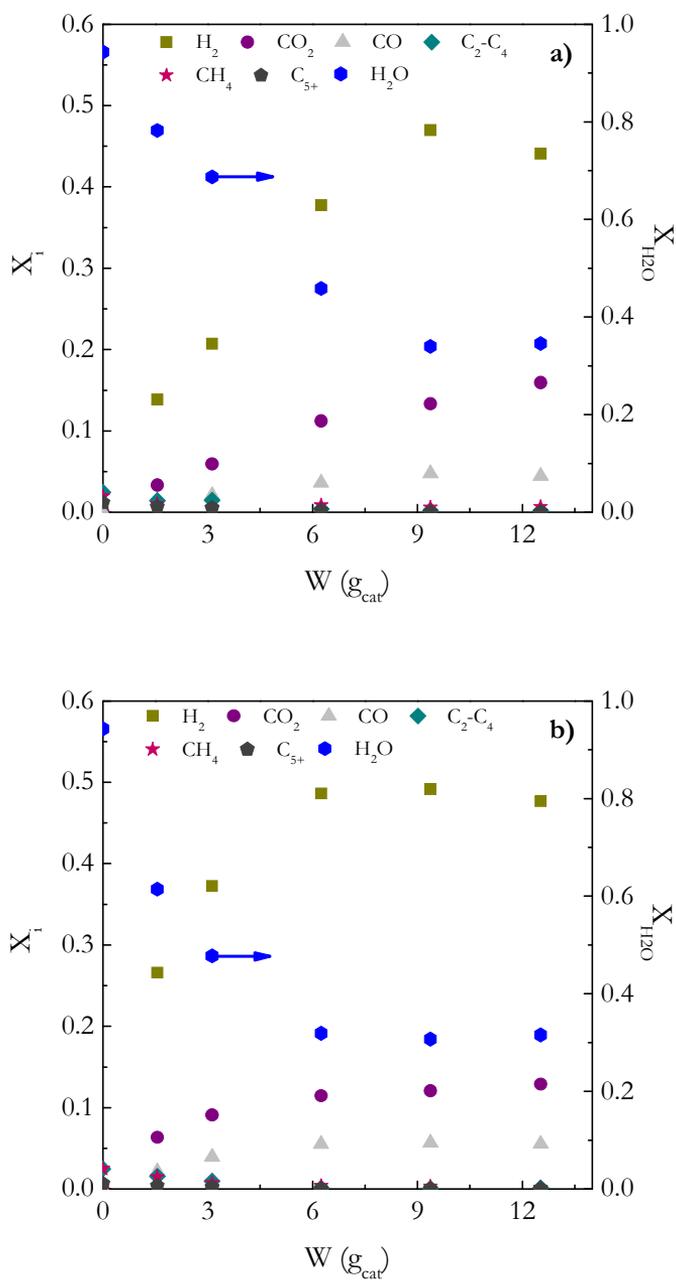


Figura 6.4. Efecto de la masa de catalizador sobre las fracciones molares de los productos, para diferentes temperaturas de reformado, 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c).

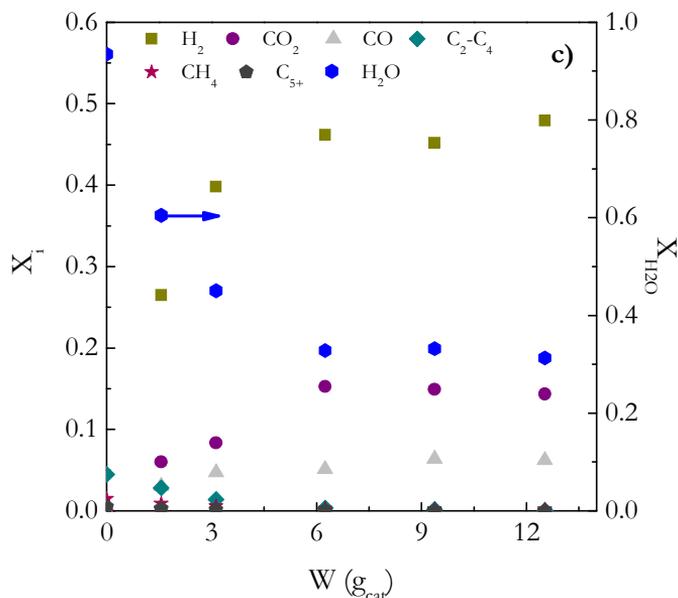


Figura 6.4. Continuación.

6.1.5. Modelo cinético propuesto

En la Tabla 6.1 se describe el modelo cinético establecido, donde se han considerado que las reacciones del esquema cinético (Figura 6.3) son de primer orden. Como los hidrocarburos reactantes son una mezcla, se ha considerado su composición para determinar el coeficiente estequiométrico del reformado.

Tabla 6.1. Descripción del modelo cinético estudiado.

Etapas	Ecuaciones cinéticas
1	$r_1 = k_1 \cdot X_{C_{5+}} \cdot X_{H_2O}$ (6.12)
2	$r_2 = k_{WGS} \cdot (X_{CO} \cdot X_{H_2O} - X_{H_2} \cdot X_{CO_2} / K_{WGS})$ (6.13)
3	$r_3 = k_3 \cdot X_{C_2-C_4} \cdot X_{H_2O}$ (6.14)
4	$r_4 = k_4 \cdot X_{CH_4} \cdot X_{H_2O}$ (6.15)

La constante de equilibrio de la reacción WGS se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$K = \exp \left[a + b \frac{1}{T} + c \log(T) + dT + eT^2 + f \frac{1}{T^2} \right] \quad (6.16)$$

donde los parámetros (a-f) de la reacción (Tabla 6.2) se han calculado con los principios básicos de termodinámica, según la metodología descrita por Smith (2007).

Tabla 6.2. Parámetros de la constante de equilibrio termodinámico de la reacción WGS.

	a	b	c	d	e	f
K_{WGS}	-1.8E+01	5.8E+03	1.8E+00	-2.7E-04	0.0E+00	-5.8E+04

En la Tabla 6.3 se muestran los parámetros cinéticos (constantes a la temperatura de referencia y energías de activación) de las ecuaciones de la Tabla 6.1, valores calculados con la metodología descrita en el Apartado 6.1.2.

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos del modelo propuesto.

Parámetro	
k_1^* , mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹	4.3 10 ⁻²
k_{WGS}^* , mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹	3.0 10 ⁻¹
k_3^* , mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹	1.210 ⁻¹
k_4^* , mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹	6.7 10 ⁻²
E_1 , kJ mol ⁻¹	17.0
E_{WGS} , kJ mol ⁻¹	32.5
E_3 , kJ mol ⁻¹	17.1
E_4 , kJ mol ⁻¹	30.4
SEE	0.086

La calidad del ajuste del modelo cinético propuesto se puede observar en la Figura 6.5, en la que se comparan los resultados experimentales de evolución con la masa de catalizador de las fracciones molares de los productos (puntos), con los resultados calculados con el modelo (líneas). El ajuste es bueno y el modelo propuesto predice razonablemente bien el efecto de la temperatura y masa de catalizador (o tiempo espacial) sobre la distribución de los productos.

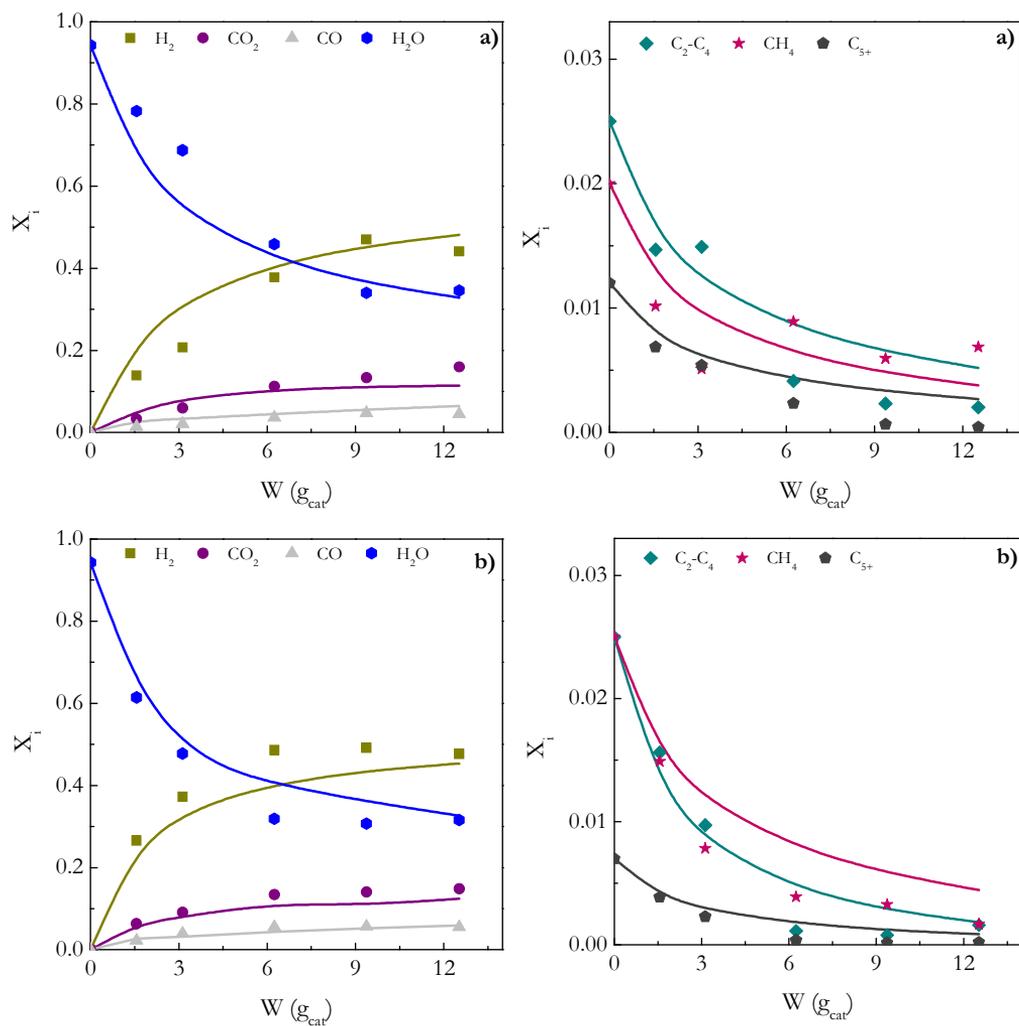


Figura 6.5. Comparación de los resultados experimentales (puntos) y los calculados (líneas) con el modelo cinético propuesto, de la evolución de las fracciones molares de los productos con la masa de catalizador a tiempo cero, a 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c).

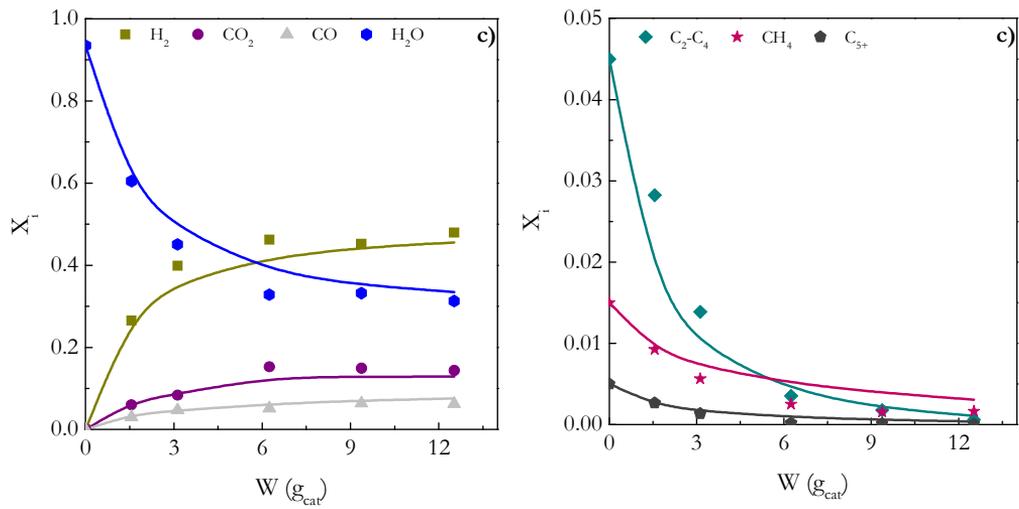


Figura 6.5. Continuación.

6.2. MODELADO CINÉTICO DE LA DESACTIVACIÓN

Atendiendo a la notable deposición de coque estudiada en el Capítulo 5 y a la consiguiente desactivación del catalizador, la viabilidad del proceso propuesto está muy condicionada por esta desactivación. En consecuencia, la desactivación tiene que ser considerada cuantitativamente en el modelo cinético, para que éste resulte válido para determinar la evolución con el tiempo de las concentraciones de los componentes del medio de reacción. Con este objetivo se ha determinado una ecuación cinética de desactivación, para la que se dispone de la información de que presumiblemente los precursores del coque son los hidrocarburos, en especial los C_{5+} , subproductos del reformado (Apartado 5.1.1.2).

6.2.1. Metodología

6.2.1.1. Consideración de la desactivación en las ecuaciones cinéticas

Se ha considerado un modelo de desactivación no selectivo y por tanto con la misma actividad para las diferentes etapas del esquema cinético (reformado de C_{5+} , C_2 - C_4 y CH_4 y reacción WGS, Tabla 6.1), definiendo la actividad como el cociente de velocidades de formación a tiempo t y a tiempo cero de cada compoente o lump i :

$$a = \frac{r_i}{(r_i)_0} \quad (6.17)$$

De esta forma la velocidad de formación de i para un tiempo t , se calcula a partir de la velocidad de formación a tiempo cero, $(r_i)_0$, ecs. (6.12)-(6-15). La expresión general de las ecuaciones cinéticas es por tanto:

$$r_i = \sum_j^i (v_i)_j (r_j)_0 a \quad (6.18)$$

6.2.1.2. Cálculos de los parámetros cinéticos

El cálculo de los parámetros cinéticos de mejor ajuste se ha llevado a cabo con una metodología similar a la descrita para el modelo cinético a tiempo cero. El ajuste se ha realizado mediante regresión no lineal múltiple de los resultados experimentales de evolución con el tiempo de la fracción molar de los componentes del esquema cinético, a los valores correspondientes calculados integrando el modelo cinético, considerando ahora la ecuación cinética de desactivación. La optimización se ha realizado minimizando la función objetivo (F.O.), ec. (6.4), que se ha definido en el Apartado 6.1.2.

El programa de cálculo considera una circunstancia diferente respecto al método bien establecido para ajustar resultados de desactivación obtenidos en reactor de lecho fijo (Artetxe y cols., 2014). Se ha tenido en cuenta que los datos cinéticos se han obtenido en un lecho fluidizado, y en consecuencia, no hay un perfil longitudinal de actividad en el reactor, sino que en cada tiempo la actividad es uniforme en todo el lecho catalítico, para el que se asume mezcla perfecta para el sólido y al igual que para el modelado cinético a tiempo cero, flujo ideal de pistón para el gas.

De la misma forma que para el modelado cinético a tiempo cero, las constantes cinéticas de desactivación se expresan reparametrizadas, ec (6.5), de modo que los parámetros a optimizar son la constante cinética de desactivación a la temperatura de referencia (650 °C) y su correspondiente energía de activación.

6.2.2. Resultados experimentales

Los resultados experimentales utilizados en el ajuste corresponden a reacciones a 600, 650 y 700 °C, de 51, 93 y 123 min de duración respectivamente (tiempo en el que no hay problemas de flujo por la deposición de coque), con una masa de catalizador de 12.5 g.

En la Figura 6.6 se muestra la evolución con el tiempo de la fracción molar de los productos y cada gráfica corresponde a una temperatura. Como consecuencia de la desactivación disminuyen con el tiempo los valores de la fracción molar de H₂, CO₂ y CO, y aumenta la de H₂O y C₅₊. Además, debido a la desactivación del catalizador se hace patente el craqueo parcial de los hidrocarburos C₅₊ no reformados, aumentando con el tiempo las fracciones molares de CH₄ y C₂-C₄.

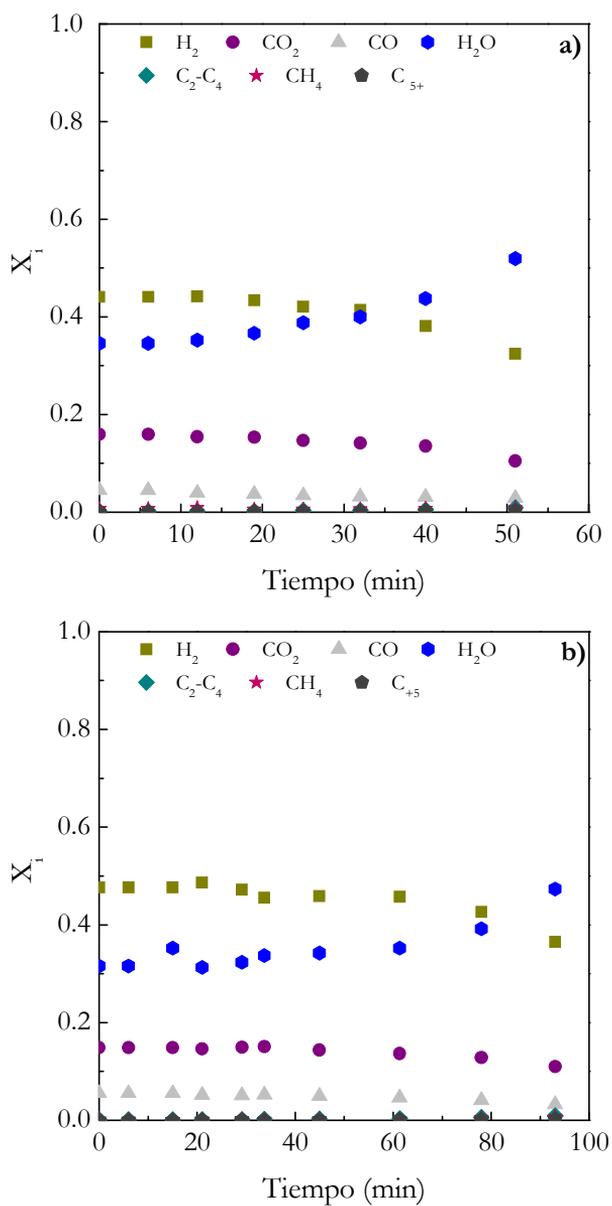


Figura 6.6. Evolución con el tiempo de las fracciones molares de los productos, para diferentes temperaturas de reformado, 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c).

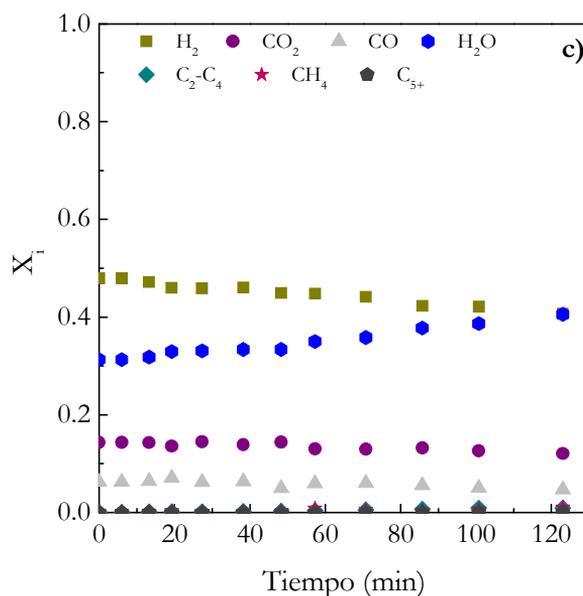


Figura 6.6. Continuación.

6.2.3. Modelo cinético completo

La ecuación cinética de desactivación propuesta, es característica de una desactivación en paralelo con la reacción principal, considerando la velocidad de desactivación proporcional a la concentración de los hidrocarburos C_{5+} , presumibles responsables principales de la formación de coque:

$$-\frac{da}{dt} = k_d X_{C_{5+}} a \quad (6.19)$$

donde $X_{C_{5+}}$ es la fracción molar de los hidrocarburos C_{5+} y k_d es la constante cinética de desactivación

Considerando la desactivación el modelo cinético comprende las velocidades de reacción de la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Ecuaciones del modelo cinético considerando la desactivación.

Etapas	Ecuaciones cinéticas
1	$r_1 = k_1 \cdot X_{C_{5+}} \cdot X_{H_2O} \cdot a$ (6.20)
2	$r_2 = k_{WGS} \cdot (X_{CO} \cdot X_{H_2O} - X_{H_2} \cdot X_{CO_2} / K_{WGS}) \cdot a$ (6.21)
3	$r_3 = k_3 \cdot X_{C_2-C_4} \cdot X_{H_2O} \cdot a$ (6.22)
4	$r_4 = k_4 \cdot X_{CH_4} \cdot X_{H_2O} \cdot a$ (6.23)

La constante de equilibrio de la reacción WGS se ha calculado mediante la ec. (6.16) y los parámetros necesarios para ello se muestran en la Tabla 6.2.

Los valores calculados de la constante cinética de desactivación a la temperatura de referencia (650 °C) y su correspondiente energía de activación han sido: $2.2 \cdot 10^0 \text{ min}^{-1}$ y 10.8 kJ mol^{-1} , respectivamente; para un valor de SSE igual a $5 \cdot 10^{-4}$.

En la Figura 6.7 se muestra la evolución de la actividad con el tiempo considerada por la ecuación de desactivación para las tres temperaturas. Cabe destacar que la velocidad de desactivación disminuye al aumentar la temperatura. Este resultado indica que al aumentar la temperatura es mayor en la ec. (6.19) el efecto de atenuación de la desactivación por la disminución de la concentración de hidrocarburos C_{5+} en el medio, precursores del coque, que el aumento de la constante cinética de desactivación de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

La calidad del ajuste del modelo cinético completo se puede observar en la Figura 6.8, en la que se comparan los resultados experimentales (puntos) y los calculados con el modelo (líneas) para las tres temperaturas. Se puede observar que el modelo predice adecuadamente las tendencias de evolución con el tiempo de las fracciones molares de los productos H_2 , CO_2 , CO y H_2O (gráficas de la izquierda), lo que pone de manifiesto que es adecuada la consideración del lump de hidrocarburos C_{5+} como precursor del coque.

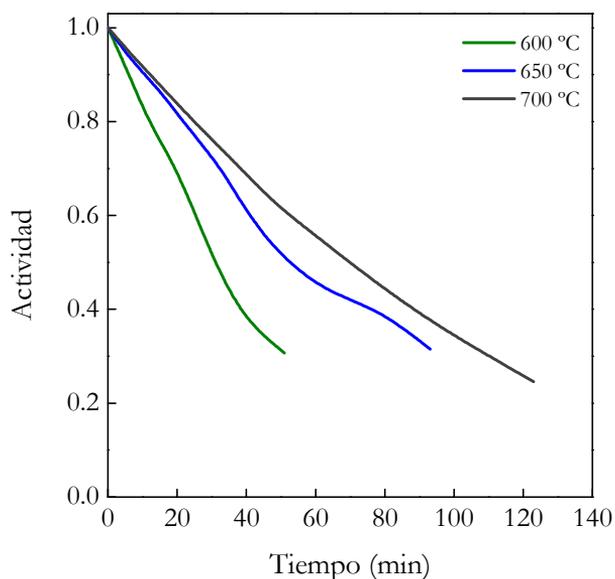


Figura 6.7. Evolución con el tiempo de la actividad del catalizador para distintas temperaturas.

La notable desviación del ajuste de las concentraciones de hidrocarburos formados como subproductos (gráficas de la derecha de la Figura 6.8) tienen explicación en que, por un lado la escala es mucho mayor, dado que las concentraciones son mucho más pequeñas que las de los productos de reformado, y por otro lado, como se ha dicho anteriormente, la formación de estos subproductos está afectada por el craqueo de los hidrocarburos C_{5+} , para formar CH_4 y C_2-C_4 , lo que no es considerado en el modelo cinético y es difícil de considerar.

En cualquier caso estos desajustes corresponden a la predicción de productos secundarios (lo que se tratará de subsanar en trabajos posteriores) y el modelo propuesto cuantifica adecuadamente la evolución con el tiempo de la distribución de los productos principales del reformado (H_2 , CO_2 , CO y H_2O) en un amplio intervalo de condiciones de operación.

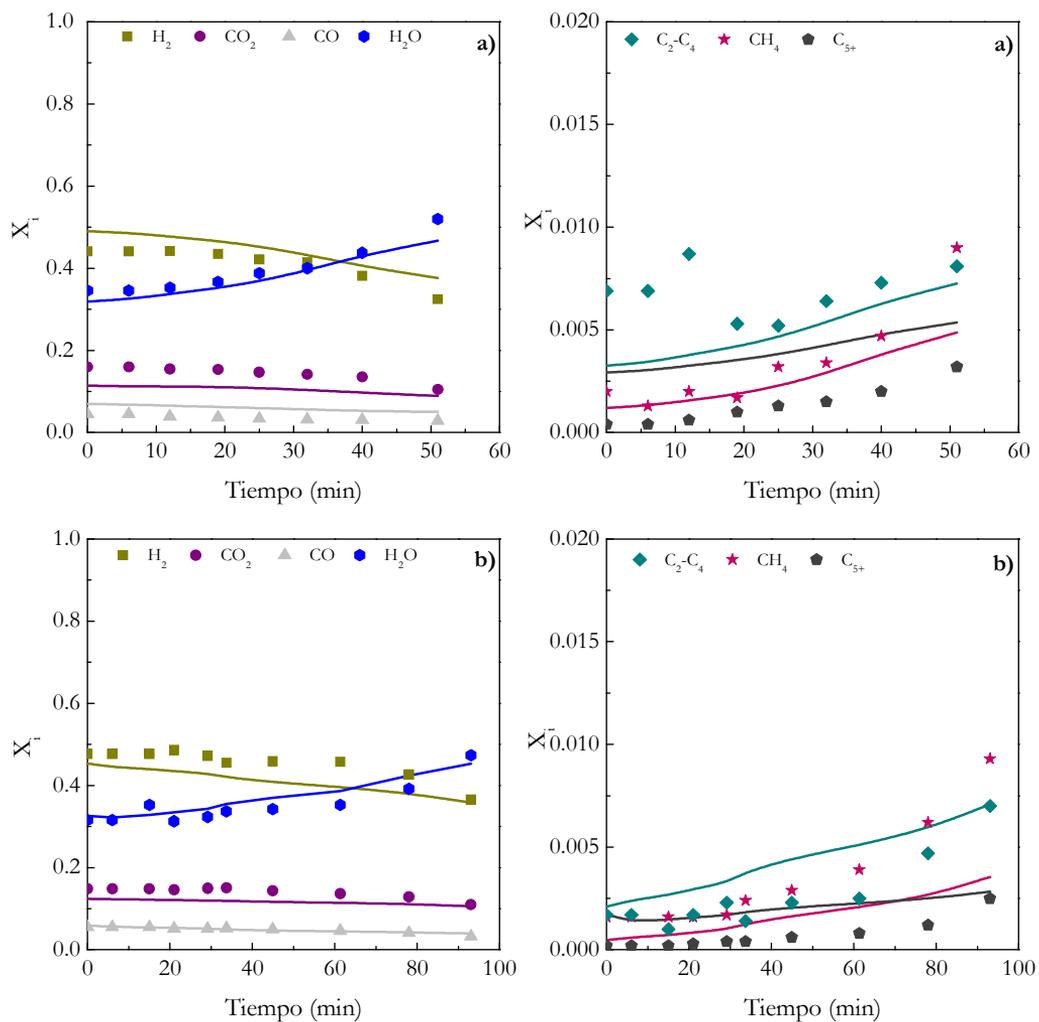


Figura 6.8. Comparación de los resultados experimentales (puntos) y los calculados (líneas) con el modelo cinético propuesto, de la evolución de las fracciones molares de los productos con el tiempo, a 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c).

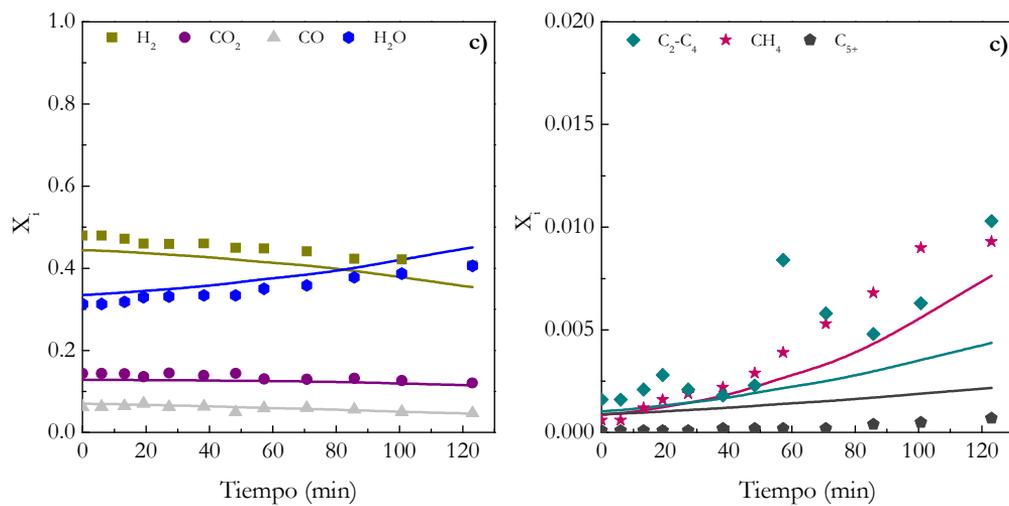


Figura 6.8. Continuación.

7. RESUMEN

7. RESUMEN

Se ha estudiado la producción de H_2 a partir de plásticos mediante un proceso continuo con dos etapas en serie, la primera de pirólisis rápida del plástico, y la segunda de reformado catalítico con vapor de los volátiles. El proceso se ha desarrollado con una planta de laboratorio que dispone de un reactor de spouted bed cónico, idóneo para la pirólisis de plásticos, y de un reactor de lecho fluidizado catalítico para el reformado. La selección de estos reactores está fundamentada en la experiencia previa del grupo de investigación y en la capacidad específica de cada uno de los reactores para facilitar el desarrollo de las reacciones correspondientes.

Los materiales utilizados como alimentación han sido polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET) y poliestireno (PS). También se ha estudiado una mezcla, con una composición representativa de los plásticos en los residuos sólidos urbanos (48 % de HDPE, 35 % de PP, 9 % de PS y 8 % de PET). El HDPE y PP han sido suministrados en forma de granza, de unos 4 mm de diámetro, el PS en forma de pellets cilíndricos, con dimensiones de 3.5 mm de longitud x 2 mm de diámetro y el PET con dimensiones de 3 mm x 2.5 mm x 2 mm.

Como catalizador se ha utilizado uno de Ni, comercializado para el reformado de metano (G90LDP de *Süid Chemie*), con tamaño de 0.4-0.8 mm. Las propiedades superficiales y estructura porosa del catalizador se han determinado mediante adsorción-desorción de N_2 (*Micromeritics ASAP 2010*). La reducibilidad y propiedades metálicas se han determinado mediante reducción a temperatura programada (TPR) (*Autochem 2920 de Micromeritics*) y su capacidad de quimisorción de H_2 en el *Micromeritics ASAP 2010C*.

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases Varian 3900 para cuantificar mediante análisis en línea los productos volátiles y un micro-cromatógrafo de gases Varian 4900 para los gases permanentes. A partir de los resultados del análisis se han cuantificado los índices de reacción: conversión, rendimiento de los diferentes productos (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , hidrocarburos ligeros (C_2-C_4) y C_{5+}) y concentración de los componentes del gas (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , hidrocarburos ligeros (C_2-C_4)).

Las condiciones de operación en la primera etapa (pirólisis rápida en un reactor de spouted bed cónico) han sido: 500 °C; caudal de plástico, 0.75 g min^{-1} ; cantidad de arena (0.3-0.335 mm), 50 g, y; caudal de agua de 3 ml min^{-1} (correspondiente a un

caudal de vapor de 3.73 Nl min^{-1}). La baja temperatura de pirólisis, el bajo tiempo de residencia de los volátiles en el reactor y las buenas características del reactor de spouted bed cónico hacen posible obtener para el HDPE una corriente compuesta mayoritariamente por ceras (con un rendimiento del 67 % en masa), sin problemas de defluidización del lecho.

El estudio de la etapa de pirólisis con vapor de agua se ha centrado en la comparación de los rendimientos de productos para los diferentes plásticos. Además de la ratificación del buen comportamiento del spouted bed cónico para estos materiales y la comparación de los resultados con los de la bibliografía con otras tecnologías de pirólisis, se han comparado los resultados para el HDPE con los obtenidos previamente por el grupo de investigación con N_2 .

En el estudio paramétrico del reformado catalítico con vapor (segunda etapa) de los productos de pirólisis de plásticos (HDPE), las variables estudiadas han sido: temperatura, $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$; tiempo espacial, $2.8\text{-}20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$; y relación vapor/plástico en la alimentación, 3-5. Los ensayos para el estudio de la temperatura se han realizado con un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ y relación vapor/plástico de 4. También se ha determinado el efecto del tiempo espacial en el intervalo 2.8 y $20.8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, siendo la temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y la relación vapor/plástico de 4. Por último, la relación vapor/plástico se ha estudiado en el intervalo 3-5, a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y con un tiempo espacial de $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, correspondientes a 12.5 g de catalizador.

La comparación de los índices de reacción del reformado para los diferentes plásticos se ha realizado atendiendo a la diferente composición de los volátiles generados en la pirólisis de cada plástico. Los índices de reacción para el HDPE y PP son muy próximos y ratifican la facilidad de valorización conjunta de poliolefinas con un rendimiento de H_2 referido al estequiométrico de 85.7 % con el HDPE y 83.3 % con el PP.

Con el PET los rendimientos de H_2 y CO_2 son más altos, mientras con el PS son más próximos a los obtenidos con las poliolefinas. Con la mezcla se han obtenido rendimientos similares a los teóricamente esperados por media ponderada y queda patente la capacidad del sistema de dos etapas para la valorización conjunta de plásticos de diferente composición, con un rendimiento de H_2 referido al estequiométrico de 86.9 %.

La viabilidad de la etapa de reformado catalítico y por ende del proceso propuesto está condicionada por la desactivación del catalizador por deposición de coque, por lo que se ha prestado especial atención al estudio de la desactivación. Se ha

determinado la naturaleza del coque por combinación de diferentes técnicas (TPO, SEM, TEM) comprobando la existencia de dos fracciones, de coque amorfo y filamentosos. Tanto el contenido como la naturaleza del coque son diferentes para los diferentes plásticos y dependen de las condiciones de operación y de la composición del medio. La relación entre los contenidos de las fracciones de coque y la disminución de los índices de reacción con el tiempo ha permitido atribuir al coque amorfo, que bloquea los centros de Ni, la responsabilidad de la desactivación, con un papel secundario del coque filamentosos.

Se ha propuesto un esquema cinético original para el reformado de los volátiles de pirólisis de HDPE, que considera una etapa previa de craqueo de estos volátiles a la entrada del reactor de reformado. El esquema contempla las etapas individuales de reformado con vapor de los productos de este craqueo (lumps de hidrocarburos C_{5+} , C_2-C_4 y CH_4), cuya concentración ha sido considerada como la correspondiente a tiempo espacial cero en el modelo cinético. Además se considera la reacción de gas de agua (WGS). En este modelo cinético se han formulado las velocidades de reacción de las etapas individuales como elementales respecto a cada reactante.

El modelo cinético a tiempo de reacción cero se ha determinado a partir de los resultados experimentales de fracción molar a la salida del reactor de reformado de H_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , hidrocarburos C_2-C_4 e hidrocarburos C_{5+} , obtenidos en un amplio intervalo de condiciones de temperatura (600-700 °C) y de masa de catalizador (correspondiente al tiempo espacial en el intervalo de 2.1-16.7 $g_{cat} \text{ min } g_{HDPE}^{-1}$). Los parámetros cinéticos (constante a temperatura de referencia y energía de activación) de las diferentes etapas de reacción se han determinado mediante ajuste por regresión no lineal entre resultados experimentales y calculados por integración de las ecuaciones de conservación de cada componente del sistema de reacción.

El modelo cinético a tiempo cero se ha complementado con una ecuación cinética de desactivación, que se ha establecido por ajuste de los datos de evolución con el tiempo de la composición del medio de reacción. La ecuación cinética de desactivación tiene una expresión dependiente de la concentración de hidrocarburos C_{5+} donde están presentes las ceras (producto mayoritario de la pirólisis de HDPE).

El modelo cinético completo establecido ajusta razonablemente bien los resultados experimentales de composición de la corriente de productos, en un amplio intervalo de condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial y tiempo), por

lo que puede considerarse una herramienta adecuada para posteriores estudios de simulación, optimización y aumento de escala.

8. CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en esta tesis se pueden extraer las siguientes conclusiones, por su interés para futuros trabajos, para la transferencia de conocimiento o con vistas a la implantación industrial de la valorización de plásticos y producción de H₂.

Sistema de dos etapas propuesto

El sistema experimental original de dos etapas, con reactores en línea de spouted bed cónico para la pirólisis rápida de los plásticos y reformado catalítico de los volátiles en un segundo reactor de lecho fluidizado, ha tenido un buen comportamiento general para operar en régimen continuo, con los principales plásticos representativos de los residuos sólidos urbanos (excluyendo el PVC) obteniéndose elevados rendimientos de H₂ y sin problemas operacionales, excepto los inherentes a la desactivación del catalizador, que podrían ser resueltos en un aumento de escala operando con circulación de catalizador en el reactor fluidizado y regeneración del catalizador.

Además de la ventaja de trabajar a diferente temperatura en los dos reactores, la eficacia del sistema debe atribuirse a que todo el catalizador es utilizado en la transformación de una corriente de volátiles que es completamente reformable. De esta forma se separan las etapas de pirólisis, que transcurren sobre un lecho de arena en el reactor de pirólisis, del reformado catalítico. La operación en una etapa implica la competencia de las reacciones de pirólisis y reformado sobre el lecho de catalizador y el bloqueo parcial de las partículas de este por el plástico fundido.

Etapas de pirólisis de plásticos

El reactor de spouted bed cónico se ha manifestado idóneo para la pirólisis rápida en régimen continuo de plásticos de diferente composición (HDPE, PP, PET y PS). El movimiento cíclico y vigoroso característico del sólido en el reactor, permite minimizar las limitaciones de las etapas físicas (fusión y recubrimiento de las partículas de sólido con plástico fundido) previas a la desvolatilización de los plásticos, lo que resulta clave para evitar la formación de agregados de partículas, que acarrea la defluidización del lecho. Estas condiciones y la elevada velocidad de

transferencia de materia y de calor entre fases permiten operar a baja temperatura de pirólisis (500 °C), minimizando el requerimiento energético.

Por otro lado, el bajo tiempo de residencia de los volátiles en el reactor limita las reacciones secundarias, favoreciendo la producción selectiva de los productos primarios de la pirólisis. Con las poliolefinas se obtiene a 500 °C un rendimiento conjunto de ceras y fracción diesel superior al 90 % en masa, un 26 % de ácido benzoico con el PET y un 70 % de estireno con el PS. Además de obtener con todos los plásticos una corriente de productos adecuada para su posterior reformado en una segunda etapa, la operación en continuo garantiza que esta corriente sea constante.

Se ha comprobado que utilizando vapor de agua los rendimientos y composición de los volátiles de la pirólisis de HDPE a 500 °C son similares a los correspondientes a la pirólisis con N₂ (antes estudiada por el grupo), lo que pone de manifiesto que a esta baja temperatura no se produce la gasificación de HDPE o sus volátiles. Este carácter inerte del vapor de agua tiene un gran interés para la viabilidad del proceso propuesto, al disminuir el coste de gases y eliminar el problema de separación de gas inerte previa al reformado con vapor.

Etapa de reformado catalítico en línea en la valorización de HDPE

El catalizador comercial de Ni (G90LDP) tiene una elevada actividad, reformando casi completamente el CH₄ y los lumps de hidrocarburos C₂-C₄ y C₅₊, a 700 °C, con un tiempo espacial superior a 8.3 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ y con una relación vapor/plástico de 4.

La temperatura, el tiempo espacial y la relación vapor/plásticos presentan una gran influencia sobre la distribución de productos. El aumento de las tres variables favorece el reformado de los hidrocarburos. El aumento de la temperatura en el intervalo 600-700 °C, aumenta la conversión y el rendimiento de H₂. Sin embargo, la reacción WGS es desfavorecida, por lo que aumenta el rendimiento de CO.

El aumento del tiempo espacial tiene como consecuencia un notable aumento de la conversión y de los rendimientos de H₂, CO₂ y CO, y la disminución de los rendimientos de CH₄, C₂-C₄ y C₅₊. Por otro lado el aumento de la relación vapor/plástico aumenta el rendimiento de H₂, al desplazar las reacciones de reformado y la reacción WGS. La conversión obtenida con la relación vapor/plástico de 5, a 700 °C y con un tiempo espacial de 16.7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹, es casi completa (99.7 %), con un rendimiento de H₂ del 92.5 %.

Etapa de reformado catalítico en línea en la valorización de diferentes plásticos

En la valorización individual de los diferentes plásticos, con un tiempo espacial suficiente ($16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$), la conversión es superior a 98 % para todos los plásticos. Se presencia el efecto sobre los rendimientos de productos, de la composición de los volátiles y del tiempo espacial efectivo (dependientes de la composición del plástico). Estos rendimientos son similares para HDPE y PP. Con el PET se obtienen mayores rendimientos de H_2 (94.1 %) y de CO_2 (89.2 %). Para el PS se obtiene un rendimiento de H_2 similar al de HDPE y PP (82.5 %) mientras que el rendimiento de CO_2 es ligeramente menor (60.2 %).

Para un tiempo espacial menor ($4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$), se pone de manifiesto de forma más notable el efecto de la composición de los plásticos y de sus volátiles. La conversión de HDPE y PP es muy similar, (alrededor de 76 %), siendo mayor la del PET (78 %), y menor la del PS (60 %). Además, al disminuir el tiempo espacial están presentes en la corriente de productos los hidrocarburos C_{5+} no reformados. Los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO son similares para las poliolefinas y menores que para el PET. Los resultados para el PS son intermedios entre los correspondientes a las poliolefinas y al PET.

Para la mezcla representativa de los RSU la conversión es del 74.5 % para el tiempo espacial de $4.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$ y es casi completa con $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$, con un rendimiento de H_2 en torno al 86.9 % y casi total reformado de los hidrocarburos. Cabe señalar que no se aprecian efectos sinérgicos atribuibles a la valorización conjunta de los plásticos de diferente composición.

Del efecto de las variables y de la comparación de los resultados para los diferentes plásticos y para la mezcla, se concluye que para obtener una elevada conversión de los volátiles emanados de la pirólisis, es recomendable trabajar a una temperatura elevada (700 °C) en la etapa de reformado. Así, se favorecen las reacciones de reformado (endotérmicas), obteniendo un rendimiento mayor de H_2 , y a su vez una desactivación menos acusada del catalizador, ya que se favorece la gasificación-reformado de los precursores de coque. Además, es adecuado un valor del tiempo espacial entre 12.5 y $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$. Por otro lado, la cantidad apropiada de agua a alimentar debe ser superior a la correspondiente a la relación vapor/plástico de 3, para asegurar una conversión alta de los hidrocarburos y al mismo tiempo la atenuación de la desactivación del catalizador por deposición de coque. Sin embargo, el valor óptimo de esta variable requeriría un análisis económico por su incidencia en el consumo energético.

El coque como origen de la desactivación del catalizador

El reactor de lecho fluidizado para el reformado permite la operación durante un largo periodo de tiempo sin problemas de bloqueo del lecho por el coque depositado en el exterior de las partículas, mejorando las prestaciones del lecho fijo. Sin embargo, es evidente la disminución de los índices de reacción, como consecuencia de la deposición de coque sobre el catalizador. Como consecuencia de esta deposición disminuye la superficie específica y el volumen de poros del catalizador y aumentan con el tiempo los rendimientos de hidrocarburos no reformados (CH_4 , hidrocarburos ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_4$) y fracción C_{5+}). Ahora bien, la interpretación de este deterioro de la actividad del catalizador no puede hacerse considerando el contenido de coque en el catalizador, sino que exige considerar la naturaleza del coque.

Los análisis TPO, SEM y TEM han permitido identificar dos fracciones de coque de diferente naturaleza. Una fracción de naturaleza amorfa corresponde al coque que bloquea los centros de Ni (coque encapsulante), y la otra fracción, de coque filamentosos, ocupa los poros del catalizador y crece hacia el exterior de las partículas, sin un efecto directo de desactivación de los centros de Ni.

La naturaleza del coque evoluciona con el tiempo de reacción, observándose en la valorización de HDPE la progresiva condensación del coque originalmente amorfo en los primeros 100 min, una mayor velocidad de deposición por encima de 135 min, y la presencia para 185 min de coque filamentosos.

La composición de la corriente de volátiles que accede al reactor de reformado tiene un efecto relevante en la naturaleza del coque. En la valorización de poliolefinas el coque es originalmente amorfo, lo que es característico del formado por condensación de olefinas, y evoluciona hacia la formación de filamentos. El coque formado para el PS es de naturaleza poliaromática y estructurada, lo que se puede explicar porque la corriente de la pirólisis de PS está constituida mayoritariamente por estireno, aromáticos de un anillo y PAH. En la valorización del PET es mayoritariamente amorfo, formado por la condensación de ácido benzoico y acetaldehído. El coque formado en la valorización de la mezcla, tiene una naturaleza mixta, por la contribución de los coques formados desde los volátiles de cada plástico.

Efecto de las condiciones de reacción en la desactivación

El aumento de la temperatura en el intervalo 600-700 °C contribuye a atenuar la disminución con el tiempo de la conversión y del rendimiento de H₂, como consecuencia de la gasificación/reformado de los precursores del coque. Además, al aumentar la temperatura aumenta el carácter filamentososo del coque.

Es relevante el papel del tiempo espacial sobre la desactivación, para identificar los componentes del medio de reacción que son posibles precursores del coque. La rápida desactivación para un bajo tiempo espacial permite atribuir este papel de precursores del coque a los hidrocarburos no reformados, cuya concentración es elevada en estas condiciones (en particular la de C₅₊, donde es notable la presencia de ceras en la valorización de HDPE). El aumento de la concentración de hidrocarburos tiene un efecto autocatalítico en la deposición del coque.

En consecuencia, el aumento del tiempo espacial atenúa la disminución del rendimiento de H₂ que es desde el 81.7 % hasta el 55.5 % en 68 min para un tiempo espacial de 8.3 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ y desde el 86.7 % hasta el 53.0 % en 150 min para 20.8 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹. Además, la diferente evolución con el tiempo de los rendimientos de CO y CO₂, pone de manifiesto que la desactivación afecta en mayor medida a la reacción WGS que a las de reformado.

El aumento de la relación vapor/HDPE hasta un valor de 4 es eficaz para atenuar la desactivación del catalizador, al favorecer la gasificación/reformado de los hidrocarburos precursores del coque, cuya presencia en el medio de reacción disminuye. Un aumento de la relación por encima de ese valor no tiene un efecto notable.

El tipo de plástico condiciona la desactivación, cuya importancia sigue el orden: PS > PET > PP ≈ HDPE ≈ mezcla, lo que guarda estrecha relación con la naturaleza del coque, antes comentada.

Las propiedades físicas del catalizador se ven afectadas por la deposición de coque a lo largo de la reacción, disminuyendo la superficie específica BET y el volumen de poros (meso y microporos), mientras el diámetro de poros se triplica, porque el bloqueo por coque afecta en mayor medida a los poros de menor tamaño.

Modelado cinético del reformado de los volátiles de pirólisis de HDPE

Se ha comprobado la validez para cuantificar la distribución de productos (H_2 , CO_2 , CO e hidrocarburos subproductos) de un modelo cinético establecido con un esquema de reacción que considera el reformado individual de las fracciones de hidrocarburos C_{5+} , C_2-C_4 , y CH_4 , y la reacción WGS. Se han establecido los parámetros cinéticos del modelo considerando la existencia de una etapa previa de craqueo a la entrada del reactor de reformado de los volátiles de salida del reactor de pirólisis. El modelo ajusta bien los resultados experimentales de fracción molar de los componentes a la salida del reactor, en el intervalo 600-700 °C y hasta un tiempo espacial correspondiente a la conversión completa.

Igualmente resulta adecuada una ecuación cinética de desactivación dependiente de la concentración de los hidrocarburos C_{5+} , como principales responsables de la desactivación por coque, cuya consideración junto con el modelo cinético para tiempo de reacción cero permite predecir razonablemente bien el efecto de las condiciones de operación (temperatura y tiempo espacial) sobre la evolución con el tiempo de la concentración de los componentes del medio de reacción.

9. NOMENCLATURA

9. NOMENCLATURA

a	Actividad del catalizador
Cc	Contenido de coque, % en masa
d_{poro}	Diámetro medio de poros, L
Ej	Energía de activación de la etapa j, $L^2 T^{-2}$
F_i, F_T	Caudal molar del producto i y caudal molar total, $\text{mol } T^{-1}$
$F_{\text{Plástico}}$	Caudal molar del plástico alimentado, $\text{mol } T^{-1}$
$F_{H_2}, F_{H_2}^\circ$	Caudal molar de H_2 en la corriente gaseosa de productos y el máximo estequiométrico, $\text{mol } T^{-1}$
H_T, H_C, D_C, D_b, D_0	Parámetros de diseño del reactor de spouted bed: altura total del reactor, altura de la sección cónica, diámetro de la sección cónica, diámetro de la base, diámetro de la entrada de gas, respectivamente, L
k_j, k_j^*	Constante cinética de cada etapa j a la temperatura T y a la temperatura de referencia (650 °C), T^{-1}
k_d	Constante cinética de desactivación, T^{-1}
K	Constante de equilibrio de la reacción WGS
L_b, L_r, D_r	Parámetros de diseño del reactor de lecho fluidizado: longitud del reactor, altura del lecho, diámetro interno del reactor, respectivamente, L
LHSV	Velocidad espacial horaria de líquidos, T^{-1}
m_{CO_2}	Masa de CO_2 generada, M
Mw	Peso molecular, $M \text{ mol}^{-1}$

n_c	Número de componentes del medio de reacción
p	Número de condiciones experimentales
P	Presión, $M L^{-1} T^{-2}$
P_0	Presión de vapor del adsorbato, $M L^{-1} T^{-2}$
P.C.	Potencia calorífica, $L^2 T^2$
$(r_i)_0, r_i$	Velocidad de formación del componente i a tiempo cero y a tiempo t , $mol M^{-1} T^{-1}$
$(r_j)_0$	Velocidad de reacción de la etapa j a tiempo cero, $mol M^{-1} T^{-1}$
S_{BET}	Superficie específica BET, $L^2 M^{-1}$
t	Tiempo, T
T, T^*	Temperatura y temperatura de referencia, K
u	Velocidad del gas en el spouted bed cónico, $L T^{-1}$
V_{poro}	Volumen de poros, $L^3 M^{-1}$
V_{ads}	Volumen de N_2 adsorbido en la fisisorción, $L^3 M^{-1}$
W	Masa de catalizador, M
w_i	Factor de peso para cada componente i
X	Conversión del carbono
X_i	Fracción molar del componente i en el medio de reacción
$X_{i,j}, X_{i,j}^*$	Fracción molar calculada y experimental, respectivamente, del componente i para la condición experimental j
Y_i	Rendimiento del producto carbonado i

Y_{H_2} Rendimiento de H_2

Símbolos

ΔH Calor de reacción, $L^2 T^{-2}$

ΔP Pérdida de carga en el spouted bed cónico, $M L^{-1} T^{-2}$

γ Ángulo de la zona cónica

ρ Densidad de los plásticos, $M L^{-3}$

τ Tiempo espacial, $M T M^{-1}$

ϕ_i Suma del cuadrado de los residuos para cada componente i .

$(\nu_i)_j$ Coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j del esquema cinético, Ec (6.3)

Abreviaturas

AFC, MCFC, PEMFC, PCFC, SOFC, SOEC Pila de combustible alcalina, de carbonato fundido, de membrana polimérica, de ácido fosfórico, de óxido sólido, respectivamente.

AH, PAH Aromáticos de un anillo y Poliaromáticos

APU Unidad de energía auxiliar

ASA Sílice-alúmina amorfa

ATR, POX, SR Reformado autotérmico, reformado con oxidación parcial y reformado con vapor, respectivamente.

BEA Pertenece a la familia de zeolitas **Beta**

CSBR Reactor de spouted bed cónico

DME	Dimetil éter
DTG	Termogravimetría diferencial
EXD	Espectroscopía de dispersión energética de rayos X
FAU	Familia de zeolitas del tipo Faujasita
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
FID	Detector de ionización de llama
FO	Función objetivo
GASNET	European Gasification Network
GC	Cromatografía de gases
HDA, HDM, HDN, HDS, HDT, HYC, MHYC	Hidrodesaromatización, hidrodesmetalización, hidrodesnitrogenación, hidrodesulfuración, hidrot ratamiento, hidro craqueo e hidro craqueo medio, respectivamente.
HDPE, LDPE	Polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo
IEA	International Energy Agency
LCO, LPG	Aceite de ciclo ligero y gas de petróleo licuado
MFI	Familia de zeolitas de las ZSM-5 (five)
PET, PMMA, PP, PS	Polietileno tereftalato, polimetilmetacrilato, polipropileno y poliestireno, respectivamente.
PrOx	Tecnologías de oxidación preferente
RON	Índice de octano
RSU	Residuos sólidos urbanos

SSE	Suma de los cuadrados de errores
SEM, TEM	Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión
STPO	Líquido de pirólisis de neumáticos
TCD	Detector de conductividad térmica
TPO, TPR	Oxidación a temperatura programada y reducción a temperatura programada
WGS	Reacción del gas de agua (<i>Water Gas Shift</i>)
WMA	Asfalto de mezcla templada (<i>Warm Mix Asphalt</i>)
XRD	Difracción de rayos X

10. BIBLIOGRAFÍA

10. BIBLIOGRAFÍA

Acharya, B., Dutta, A., Basu, P., An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 1582-1589 (2010).

Achouri, I.E., Abatzoglou, N., Fauteux-Lefebvre, C., Braidy, N., Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation. *Catal. Today*, **207**, 13-20 (2013).

Acomb, J.C., Wu, C., Williams, P.T., Control of steam input to the pyrolysis-gasification of waste plastics for improved production of hydrogen or carbon nanotubes. *Appl. Catal. B-Environ.*, **147**, 571-584 (2014).

Ago, H., Uehara, N., Yoshihara, N., Tsuji, M., Yumura, M., Tomonaga, N., Setoguchi, T., Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts. *Carbon*, **44**, 2912-2918 (2006).

Aguado, J., Serrano, D.P., *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

Aguado, R., *Combustión y Pirólisis de Residuos de Madera en Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1999.

Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., Bilbao, J., Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **92**, 91-99 (2003).

Aguado, R., Prieto, R., José, M.J.S., Alvarez, S., Olazar, M., Bilbao, J., Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process.*, **44**, 231-235 (2005).

Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., Castro, M.C., Madrid, S., Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 415-423 (2007).

Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M., Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7982-7992 (2008).

Akande, A.J., Idem, R.O., Dalai, A.K., Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Appl. Catal. A-Gen.*, **287**, 159-175 (2005).

Al-Hallaj, S., Kiszynski, K., *Hybrid hydrogen systems*, en *Green Energy and Technology*, Cap. 3, Springer-Verlag London Limited, 2011.

- Al-Musa, A.A., Ioakeimidis, Z.S., Al-Saleh, M.S., Al-Zahrany, A., Marnellos, G.E., Konsolakis, M., Steam reforming of iso-octane toward hydrogen production over mono- And bi-metallic CuCo/ CeO₂ catalysts: Structure-activity correlations. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 19541-19554 (2014).
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.*, **29**, 2625-2643 (2009).
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Prog. Energy Combust.*, **36**, 103-129 (2010).
- Altzibar, H., Lopez, G., Olazar, M., Bilbao, J., Effect of temperature on fine particle drying in a draft-tube conical spouted bed. *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 1130-1135 (2011).
- Amutio, M., *Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2011.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuels*, **25**, 3950-3960 (2011).
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M., Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. *Energy Fuels*, **26**, 1353-1362 (2012a).
- Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour. Conserv. Recy.*, **59**, 23-31 (2012b).
- Angeli, S.D., Pilitsis, F.G., Lemonidou, A.A., Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. *Catal. Today*, **242**, 119-128 (2015).
- Arabiourrutia, M., *Productos y Cinética de la Pirólisis Térmica y Catalítica de Neumáticos en Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2007.
- Arauzo, J., Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D.S., A new catalyst for the catalytic gasification of biomass. *Energy Fuels*, **8**, 1192-1196 (1994).
- Arauzo, J., Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D.S., Catalytic Pyrogasification of Biomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 67-75 (1997).
- Arena, U., Mastellone, M.L., Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2849-2860 (2000).

- Arena, U., Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manage.*, **32**, 625-639 (2012).
- Arrakhiz, F.Z., El Achaby, M., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Essassi, E.M., Qaiss, A., Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. *Mater. Design*, **40**, 528-535 (2012).
- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2064-2069 (2010).
- Artetxe, M., *Producción de Olefinas a partir de Polietileno por Pirólisis y Craqueo en línea*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2012.
- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 27-34 (2012a).
- Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: Pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 13915-13923 (2012b).
- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Cracking of high density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 10637-10645 (2013).
- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Kinetic modelling of the cracking of HDPE pyrolysis volatiles on a HZSM-5 zeolite based catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, **116**, 635-644 (2014).
- Aznar, M.P., Caballero, M.A., Gil, J., Martín, J.A., Corella, J., Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures. 2. Catalytic tar removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2668-2680 (1998).
- Babich, I.V., Moulijn, J.A., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, **82**, 607-631 (2003).
- Bae, Y.J., Ryu, C., Jeon, J.-, Park, J., Suh, D.J., Suh, Y.-, Chang, D., Park, Y.-, The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresour. Technol.*, **102**, 3512-3520 (2011).
- Bagri, R., Williams, P.T., Catalytic pyrolysis of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 29-41 (2002).
- Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S., Waite, R.J., Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.*, **26**, 51-62 (1972).

- Baker, R.T.K., Harris, P.S., Thomas, R.B., Waite, R.J., Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.*, **30**, 86-95 (1973).
- Balat, M., Current alternative engine fuels. *Energy Sources*, **27**, 569-577 (2005).
- Balat, M., Hydrogen in fueled systems and the significance of hydrogen in vehicular transportation. *Energy Sources, Part B*, **2**, 49-61 (2007).
- Balat, M., Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4013-4029 (2008).
- Balat, H., Kirtay, E., Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 7416-7426 (2010).
- Bartholomew, C.H., Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A-Gen.*, **212**, 17-60 (2001).
- Basagiannis, A.C., Verykios, X.E., Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3343-3355 (2007).
- Bauer, F., Karge, H.G., Characterization of coke on zeolites. *Mol. Sieves*, **5**, 249-364 (2006).
- Ben, H., Ragauskas, A.J., Pyrolysis of kraft lignin with additives. *Energy Fuels*, **25**, 4662-4668 (2011).
- Bengaard, H.S., Nørskov, J.K., Sehested, J., Clausen, B.S., Nielsen, L.P., Molenbroek, A.M., Rostrup-Nielsen, J.R., Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J. Catal.*, **209**, 365-384 (2002).
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauza, J., Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 112-120 (2007).
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauza, J., Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 204-213 (2009).
- Bimbela, F., Chen, D., Ruiz, J., García, L., Arauza, J., Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Appl. Catal. B-Environ*, **119**, 1-12 (2012).
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauza, J., Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 14476-14487 (2013).

- Bilbao, J., Olazar, M., Romero, A., Arandes, J.M., Design and operation of a jet spouted bed reactor with continuous catalyst feed in the benzyl alcohol polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1297-1304 (1987).
- Blanco, P.H., Wu, C., Williams, P.T., Influence of Ni/SiO₂ catalyst preparation methods on hydrogen production from the pyrolysis/reforming of refuse derived fuel. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5723-5732 (2014).
- Borole, A.P., Mielenz, J.R., Estimating hydrogen production potential in biorefineries using microbial electrolysis cell technology. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14787-14795 (2011).
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **4**, 1-73 (2000).
- Bridgwater, A.V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenerg.*, **38**, 68-94 (2012).
- Bruk, R., Mitra, S., Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 126-132 (2006).
- Bulushev, D.A., Ross, J.R.H., Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catal. Today*, **171**, 1-13 (2011).
- Butler, E., Devlin, G., McDonnell, K., Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste Biomass Valor.*, **2**, 227-255 (2011a).
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K., A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 4171-4186 (2011b).
- Castaño, P., Gutiérrez, A., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Effect of the support on the kinetic and deactivation performance of Pt/support catalysts during coupled hydrogenation and ring-opening of pyrolysis gasoline. *Appl. Catal. A-Gen.*, **333**, 161-171 (2007a).
- Castaño, P., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Arandes, J.M., Bilbao, J., Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, **86**, 2262-2274 (2007b).
- Castaño, P., Gutiérrez, A., Villanueva, I., Pawelec, B., Bilbao, J., Arandes, J.M., Effect of the support acidity on the aromatic ring-opening of pyrolysis gasoline over Pt/HZSM-5 catalysts. *Catal. Today*, **143**, 115-119 (2009).

- Chauhan, R.S., Gopinath, S., Razdan, P., Delattre, C., Nirmala, G.S., Natarajan, R., Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield at low temperatures. *Waste Manage.*, **28**, 2140-2145 (2008).
- Chen, G., Andries, J., Spliethoff, H., Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy Convers. Manage.*, **44**, 2289-2296 (2003).
- Choudhary, V.R., Banerjee, S., Rajput, A.M., Continuous production of H₂ at low temperature from methane decomposition over Ni-containing catalyst followed by gasification by steam of the carbon on the catalyst in two parallel reactors operated in cyclic manner. *J. Catal.*, **198**, 136-141 (2001).
- Commandré, J.-., Lahmidi, H., Salvador, S., Dupassieux, N., Pyrolysis of wood at high temperature: The influence of experimental parameters on gaseous products. *Fuel Process. Technol.*, **92**, 837-844 (2011).
- Czernik, S., French, R.J., Production of hydrogen from plastics by pyrolysis and catalytic steam reform. *Energy Fuels*, **20**, 754-758 (2006).
- Damartzis, T., Zabaniotou, A., Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design-A review. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 366-378 (2011).
- De Lasa, H., Salaices, E., Mazumder, J., Lucky, R., Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. *Chem. Rev.*, **111**, 5404-5433 (2011).
- de Marco, I., Caballero, B.M., Cabrero, M.A., Laresgoiti, M.F., Torres, A., Chomón, M.J., Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 403-408 (2007).
- Della Zassa, M., Favero, M., Canu, P., Two-steps selective thermal depolymerization of polyethylene. 1: Feasibility and effect of devolatilization heating policy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **87**, 248-255 (2010).
- Demirbas, A., Global renewable energy projections. *Energy Sources, Part B*, **4**, 212-224 (2009).
- Devi, L., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenerg.*, **24**, 125-140 (2003).
- Devi, L., Craje, M., Thüne, P., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization. *Appl. Catal. A-Gen.*, **294**, 68-79 (2005).

- Ding, W., Liang, J., Anderson, L.L., Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica - Alumina-supported Ni and Ni-Mo sulfides. *Energy Fuels*, **11**, 1219-1223 (1997).
- Ding, L., Zheng, Y., Yang, H., Parviz, R., LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano- and micro-sized zeolite beta. *Appl. Catal. A-Gen.*, **353**, 17-23 (2009).
- Djinovic, P., Osojnik crnivec, I.G., Erjavec, B., Pintar, A., Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, **125**, 259-270 (2012).
- Donaj, P.J., Kaminsky, W., Buzeto, F., Yang, W., Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Manage.*, **32**, 840-846 (2012).
- Donatelli, A., Iovane, P., Molino, A., High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations. *Fuel*, **89**, 2721-2728 (2010).
- Elbaba, I.F., Wu, C., Williams, P.T., Hydrogen production from the pyrolysis-gasification of waste tyres with a nickel/cerium catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 6628-6637 (2011).
- Elbaba, I.F., Williams, P.T., Two stage pyrolysis-catalytic gasification of waste tyres: Influence of process parameters. *Appl. Catal. B-Environ.*, **125**, 136-143 (2012).
- Elbaba, I.F., Williams, P.T., High yield hydrogen from the pyrolysis-catalytic gasification of waste tyres with a nickel/dolomite catalyst. *Fuel*, **106**, 528-536 (2013).
- Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R., Lopez, G., Arabiourrutia, M., Bilbao, J., Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 450-455 (2007).
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., Bilbao, J., Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 345-351 (2009).
- Elordi, G., *Pirólisis Térmica y Catalítica de Poliolefinas en un Reactor de Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2010.
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6061-6070 (2011a).
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6650-6659 (2011b).

- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Castaño, P., Bilbao, J., Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, HB and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Appl. Catal. B-Environ.*, **102**, 224-231 (2011c).
- Epelde, E., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Modifications in the HZSM-5 zeolite for the selective transformation of ethylene into propylene. *Appl. Catal. A-Gen.*, **479**, 17-25 (2014).
- Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Deactivation of a CuO - ZnO - Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2238-2247 (2008).
- Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., Effect of combining metallic and acid functions in CZA/HZSM-5 desilicated zeolite catalysts on the DME steam reforming in a fluidized bed. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 10019-10028 (2013a).
- Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Kinetic behaviour of catalysts with different CuO-ZnO-Al₂O₃ metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed. *Appl. Catal. B-Environ.*, **142-143**, 315-322 (2013b).
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and γ-alumina as primary catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **116**, 292-299 (2013a).
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **109**, 461-469 (2013b).
- Erkiaga, A., *Gasificación con vapor de Biomasa y Plásticos en Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2014.
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **237**, 259-267 (2014).
- Erkiaga, A., Lopez, G., Barbarias, I., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., HDPE Pyrolysis-steam reforming in a tandem spouted bed-fixed bed reactor for H₂ production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, enviado (2015).
- Escola, J.M., Aguado, J., Serrano, D.P., García, A., Peral, A., Briones, L., Calvo, R., Fernandez, E., Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates. *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**, 405-415 (2011).

- Escola, J.M., Aguado, J., Serrano, D.P., Briones, L., Díaz De Tuesta, J.L., Calvo, R., Fernandez, E., Conversion of polyethylene into transportation fuels by the combination of thermal cracking and catalytic hydroreforming over Ni-supported hierarchical beta zeolite. *Energy Fuels*, **26**, 3187-3195 (2012).
- Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Matsui, T., Fukunaga, T., Eguchi, K., A comparative study of solid acids in hydrolysis and steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. A-Gen.*, **333**, 114-121 (2007a).
- Faungnawakij, K., Tanaka, Y., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K., Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina. *Appl. Catal. B-Environ.*, **74**, 144-151 (2007b).
- Faungnawakij, K., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K., Deactivation and regeneration behaviors of copper spinel-alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *J. Catal.*, **256**, 37-44 (2008a).
- Faungnawakij, K., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K., Cu-based spinel catalysts CuB₂O₄ (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) for steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. A-Gen.*, **341**, 139-145 (2008b).
- Faungnawakij, K., Shimoda, N., Viriya-empikul, N., Kikuchi, R., Eguchi, K., Limiting mechanisms in catalytic steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. B-Environ.*, **97**, 21-27 (2010).
- Faungnawakij, K., Viriya-Empikul, N., Tanthapanichakoon, W., Evaluation of the thermodynamic equilibrium of the autothermal reforming of dimethyl ether. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 5865-5874 (2011).
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Braid, N., Achouri, I.E., Diesel steam reforming with a nickel-alumina spinel catalyst for solid oxide fuel cell application. *J. Power Sources*, **196**, 7673-7680 (2011).
- Fernandez-Akarregi, A.R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M., Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process. Technol.*, **112**, 48-56 (2013).
- Florin, N.H. y Harris, A.T., Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4119-4134 (2007).
- Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Donato, S., Bonura, G., Cavallaro, S., Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 2193-2199 (2006).

- Gaisan, B., *Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Plásticos en un Reactor de Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2002.
- García, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R., Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3812-3819 (1998).
- García, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R., Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition. *Energy Fuels*, **13**, 851-859 (1999).
- García, L., Benedicto, A., Romeo, E., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R., Hydrogen production by steam gasification of biomass using Ni-Al coprecipitated catalysts promoted with magnesium. *Energy Fuels*, **16**, 1222-1230 (2002).
- Gassner, M. y Maréchal, F., Thermodynamic comparison of the FICFB and Viking gasification concepts. *Energy*, **34**, 1744-1753 (2009).
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Sánchez Del Campo, A.E., Tarrío, A.M., Bilbao, J., Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 292-300 (2000).
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Alonso, A., Bilbao, J., Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1981-1989 (2007).
- Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke. *Chem. Eng. J.*, **167**, 262-277 (2011).
- Gayubo, A.G., Vicente, J., Ereña, J., Oar-Arteta, L., Azkoiti, M.J., Olazar, M., Bilbao, J., Causes of deactivation of bifunctional catalysts made up of CuO-ZnO-Al₂O₃ and desilicated HZSM-5 zeolite in DME steam reforming. *Appl. Catal. A-Gen.*, **483**, 76-84 (2014).
- Ghenciu, A.F., Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Curr. Opin. Solid St.*, **6**, 389-399 (2002).
- Gould, B.D., Tadd, A.R., Schwank, J.W., Nickel-catalyzed autothermal reforming of jet fuel surrogates: n-Dodecane, tetralin, and their mixture. *J. Power Sources*, **164**, 344-350 (2007).
- Guo, Q., Yue, X., Wang, M., Liu, Y., Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technol.*, **198**, 422-428 (2010).

- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Role of acidity in the deactivation and steady hydroconversion of light cycle oil on noble metal supported catalysts. *Energy Fuels*, **25**, 3389-3399 (2011a).
- Gutiérrez, A., Castaño, P., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Arandes, J.M., Modelling product distribution of pyrolysis gasoline hydroprocessing on a Pt-Pd/HZSM-5 catalyst. *Chem. Eng. J.*, **176-177**, 302-311 (2011b).
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Barona, A., Bilbao, J., Effect of space velocity on the hydrocracking of Light Cycle Oil over a Pt-Pd/HY zeolite catalyst. *Fuel Process. Technol.*, **95**, 8-15 (2012a).
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Barona, A., Bilbao, J., Effect of temperature in hydrocracking of light cycle oil on a noble metal-supported catalyst for fuel production. *Chem. Eng. Technol.*, **35**, 653-660 (2012b).
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Effect of pressure on the hydrocracking of light cycle oil with a Pt-Pd/HY catalyst. *Energy Fuels*, **26**, 5897-5904 (2012c).
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Enhancement of aromatic hydro-upgrading on a Pt catalyst by promotion with Pd and shape-selective supports. *Fuel Process. Technol.*, **101**, 64-72 (2012d).
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Preliminary studies on fuel production through LCO hydrocracking on noble-metal supported catalysts. *Fuel*, **94**, 504-515 (2012e).
- Hallenbeck, P.C., Fermentative hydrogen production: Principles, progress, and prognosis. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 7379-7389 (2009).
- Hardiman, K.M., Cooper, C.G., Adesina, A.A., Lange, R., Post-mortem characterization of coke-induced deactivated alumina-supported Co-Ni catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 2565-2573 (2006).
- Harmanos, H. L. *Detectors and Data Handling in Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S., Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, **306**, 1362-1364 (2004).
- He, M., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Guo, X., Luo, S., Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1342-1348 (2009).

- He, Z., Yang, M., Wang, X., Zhao, Z., Duan, A., Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. *Catal. Today*, **194**, 2-8 (2012).
- Helveg, S., Sehested, J., Rostrup-Nielsen, J.R., Whisker carbon in perspective. *Catal. Today*, **178**, 42-46 (2011).
- Hernández, M.R., García, A.N., Marcilla, A., Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 272-281 (2007).
- Hernández-Maldonado, A.J., Yang, R.T., Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via p-complexation with Cu(I)-Y zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3103-3110 (2003).
- Hita, I., Gutiérrez, A., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P., Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports. *Fuel*, **145**, 158-169 (2015a).
- Hita, I., Rodríguez, E., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P., Prospects for obtaining high quality fuels from the hydrocracking of a hydrotreated scrap tires pyrolysis oil. *Energy Fuels*, **29**, 5458-5466 (2015b).
- Holladay, J.D., Wang, Y., Jones, E., Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology. *Chem. Rev.*, **104**, 4767-4789 (2004).
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today*, **139**, 244-260 (2009).
- Holtermann, T. y Madlener, R., Assessment of the technological development and economic potential of photobioreactors. *Appl. Energy*, **88**, 1906-1919 (2011).
- Hu, G., Xu, S., Li, S., Xiao, C., Liu, S., Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **87**, 375-382 (2006).
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.*, **106**, 4044-4098 (2006).
- Ibrahim, H.H., Kumar, P., Idem, R.O., Reforming of isooctane over Ni-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production: Effects of catalyst preparation method and nickel loading. *Energy Fuels*, **21**, 570-580 (2007).
- Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56-58 (1991)
- Inokawa, H., Nishimoto, S., Kameshima, Y., Miyake, M., Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 15195-15202 (2011).

- Jiménez-González, C., Boukha, Z., de Rivas, B., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I., López-Fonseca, R., Behaviour of nickel-alumina spinel (NiAl_2O_4) catalysts for isooctane steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 5281-5288 (2015).
- Joensen, F., Rostrup-Nielsen, J.R., Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *J. Power Sources*, **105**, 195-201 (2002).
- Joo, H.S., Guin, J.A., Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product. *Fuel Process. Technol.*, **57**, 25-40 (1998).
- Jung, S.-., Cho, M.-., Kang, B.-., Kim, J.-., Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 277-284 (2010).
- Jung, S.-., Kim, S.-., Kim, J.-., The influence of reaction parameters on characteristics of pyrolysis oils from waste high impact polystyrene and acrylonitrile-butadiene-styrene using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.*, **116**, 123-129 (2013).
- Kabir, M.R., Kumar, A., Development of net energy ratio and emission factor for biohydrogen production pathways. *Bioresour. Technol.*, **102**, 8972-8985 (2011).
- Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I., Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 8799-8817 (2009).
- Kaminsky, W., Schmidt, H., Simon, C.M., Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed. *Macromol. Symp.*, **152**, 191-199 (2000).
- Kan, T., Xiong, J., Li, X., Ye, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Yamamoto, M., Li, Q., High efficient production of hydrogen from crude bio-oil via an integrative process between gasification and current-enhanced catalytic steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 518-532 (2010).
- Kang, B., Kim, S.G., Kim, J., Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 7-13 (2008).
- Kawabata, T., Matsuoka, H., Shishido, T., Li, D., Tian, Y., Sano, T., Takehira, K., Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/ Al_2O_3 catalyst prepared by homogeneous precipitation. *Appl. Catal. A-Gen.*, **308**, 82-90 (2006).
- Kern, S.J., Pfeifer, C., Hofbauer, H., Cogasification of polyethylene and lignite in a dual fluidized bed gasifier. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 4360-4371 (2013).

- Khanal, S.K., Chen, W.-., Li, L., Sung, S., Biological hydrogen production: Effects of pH and intermediate products. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1123-1131 (2004).
- Kirtay, E., Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manage.*, **52**, 1778-1789 (2011).
- Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., Subramanian, P., A review on gasification of biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **13**, 179-186 (2009).
- Kroll, V.C.H., Swaan, H.M., Mirodatos, C., Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst: I. Deactivation studies. *J. Catal.*, **161**, 409-422 (1996).
- Krumpelt, M., Krause, T.R., Carter, J.D., Kopasz, J.P., Ahmed, S., Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catal. Today*, **77**, 3-16 (2002).
- Kugai, J., Subramani, V., Song, C., Engelhard, M.H., Chin, Y.-., Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. *J. Catal.*, **238**, 430-440 (2006).
- Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resour. Conserv. Recy.*, **55**, 893-910 (2011).
- Lagarias, J., Reeds, J., Wright, M., Wright, P., Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *Siam J. Optim.*, **9**, 112-47 (1999).
- Latorre, N., Villacampa, J.I., Ubieto, T., Romeo, E., Royo, C., Borgna, A., Monzón, A., Development of Ni-Al catalysts for hydrogen and carbon nanofibre production by catalytic decomposition of methane. Effect of MgO addition. *Top. Catal.*, **51**, 158-168 (2008).
- Latorre, N., Romeo, E., Cazaña, F., Ubieto, T., Royo, C., Villacampa, J.I., Monzón, A., Carbon nanotube growth by catalytic chemical vapor deposition: A phenomenological kinetic model. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4773-4782 (2010a).
- Latorre, N., Romeo, E., Villacampa, J.I., Cazaña, F., Royo, C., Monzón, A., Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni-Mg-Al catalyst by CCVD of methane: Influence of catalyst deactivation. *Catal. Today*, **154**, 217-223 (2010b).
- Latorre, N., Cazaña, F., Martínez-Hansen, V., Royo, C., Romeo, E., Monzón, A., Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane. *Catal. Today*, **172**, 143-151 (2011).
- Levin, D.B. y Chahine, R., Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4962-4969 (2010).

- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Process. Technol.*, **85**, 1201-1211 (2004).
- Li, C., Hirabayashi, D., Suzuki, K., Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas. *Fuel Process. Technol.*, **90**, 790-796 (2009).
- Li, D., Zeng, L., Li, X., Wang, X., Ma, H., Assabumrungrat, S., Gong, J., Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. *Appl. Catal. B-Environ.*, **176-177**, 532-541 (2015).
- Li, C., Suzuki, K., Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **13**, 594-604 (2009).
- Liguras, D.K., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, **43**, 345-354 (2003).
- Lin, K.-, Wang, C.-, Chien, S.-, Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO₃ perovskite. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 3226-3232 (2013).
- Liu, Y., Qian, J., Wang, J., Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Process. Technol.*, **63**, 45-55 (2000).
- Liu, W., Hu, C., Yang, Y., Tong, D., Li, G., Zhu, L., Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of pubescens and LDPE. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 1025-1032 (2010).
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Manage.*, **30**, 620-627 (2010).
- Lopez, G., *Pirólisis Atmosférica y a Vacío de Neumáticos con Alimentación Continua en un Reactor Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2008.
- Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R., Elordi, G., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 8990-8997 (2010a).
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Olazar, M., Bilbao, J., Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process.*, **49**, 1089-1094 (2010b).
- Lopez, G., Erkiaga, A., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Effect of polyethylene co-feeding in the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **153**, 393-401 (2015a).

- Lopez, G., Erkiaga, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen production by HDPE steam gasification and in-line volatile reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.*, en prensa (2015b).
- Lu, P.-, Chen, T.-, Chern, J.-, Reaction network and kinetic analysis of ethanol steam reforming over a Ru/Al₂O₃ catalyst. *Catal. Today*, **174**, 17-24 (2011).
- Luo, S., Zhou, Y., Yi, C., Syngas production by catalytic steam gasification of municipal solid waste in fixed-bed reactor. *Energy*, **44**, 391-395 (2012).
- Ly, Y., Wang, T., Wu, C., Ma, L., Zhou, Y., Scale study of direct synthesis of dimethyl ether from biomass synthesis gas. *Biotechnol. Adv.*, **27**, 551-554 (2009).
- Ly, D., Xu, M., Liu, X., Zham, Z., Li, Z., Yao, H., Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 903-909 (2010).
- Ma, J., Su, Y., Zhou, Y., Zhang, Z., Simulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 77-83 (2003).
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A.R., Alava, I., Cueva, F., Lopez, G., Olazar, M., Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process.*, **50**, 790-798 (2011).
- Marczewski, M., Kaminska, E., Marczevska, H., Godek, M., Rokicki, G., Sokolowski, J., Catalytic decomposition of polystyrene. The role of acid and basic active centers. *Appl. Catal. B-Environ.*, **129**, 236-246 (2013).
- McKendry, P., Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. *Bioresour. Technol.*, **83**, 55-63 (2002).
- Mo, Y., Zhao, L., Wang, Z., Chen, C.-, Tan, G.Y.A., Wang, J.-, Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box-Behnken design. *Waste Manage.*, **34**, 763-769 (2014).
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Steele, P.H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels*, **20**, 848-889 (2006).
- Montero, C., *Condiciones de Proceso y Modelado Cinético del Reformado con Vapor de Etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α Al₂O₃*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2015.
- Montero, C., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Analysis of Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation by coke deposition in the ethanol steam reforming. *Chem. Eng. Trans.*, **37**, 481-486 (2014).

- Mullen, C.A., Strahan, G.D., Boateng, A.A., Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy. *Energy Fuels*, **23**, 2707-2718 (2009).
- Murata, K., Hirano, Y., Sakata, Y., Uddin, M.A., Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 71-90 (2002).
- Murata, K., Wang, L., Saito, M., Inaba, M., Takahara, I., Mimura, N., Hydrogen production from steam reforming of hydrocarbons over alkaline-earth metal-modified Fe- or Ni-based catalysts. *Energy Fuels*, **18**, 122-126 (2004).
- Namioka, T., Saito, A., Inoue, Y., Park, Y., Min, T., Roh, S., Yoshikawa, K., Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst. *Appl. Energy*, **88**, 2019-2026 (2011).
- Natesakhawat, S., Watson, R.B., Wang, X., Ozkan, U.S., Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *J. Catal.*, **234**, 496-508 (2005).
- Navarro, R.M., Peña, M.A., Fierro, J.L.G., Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chem. Rev.*, **107**, 3952-3991 (2007).
- Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H., Sumathy, K., An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process. Technol.*, **87**, 461-472 (2006).
- Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H., A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3238-3247 (2007).
- Nilsson, M., Pettersson, L.J., Lindström, B., Hydrogen generation from dimethyl ether for fuel cell auxiliary power units. *Energy Fuels*, **20**, 2164-2169 (2006).
- Nowotny, J., Veziroglu, T.N., Impact of hydrogen on the environment. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 13218-13224 (2011).
- Numaguchi, T., Kikuchi, K., Intrinsic kinetics and design simulation in a complex reaction network; steam-methane reforming. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2295-2301 (1988)
- Nylén, U., Mazón Arechederra, J., Pawelec, B., Frontela Delgado, J., Pérez Pascual, M., Fierro, J.L.G., Highlights from a development process of cetane-enhancing catalysts. *Energy Fuels*, **22**, 2138-2148 (2008).
- Oar-Arteta, L., *Desarrollo del Catalizador y Modelado Cinético del Reformado con Vapor de Dimetil Éter*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2014.
- Olazar, M., San Jose, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1784-1792 (1992).

- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1245-1250 (1993a).
- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Pressure drop in conical spouted beds. *Chem. Eng. J.*, **51**, 53-60 (1993b).
- Olazar, M., San Jose, M.J., Penas, F.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Model for gas flow in jet spouted beds. *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 189-194 (1993c).
- Olazar, M., San Jose, M.J., Penas, F.J., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Stability and hydrodynamics of conical spouted beds with binary mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2826-2834 (1993d).
- Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Bilbao, J., Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 993-1000 (1994a).
- Olazar, M., San José, M.J., Zabala, G., Bilbao, J., New reactor in jet spouted bed regime for catalytic polymerizations. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4579-4588 (1994b).
- Olazar, M., San Jose, M.J., Penas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J., Gas flow dispersion in jet-spouted beds. Effect of geometric factors and operating conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3267-3273 (1994c).
- Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Alvarez, S., Bilbao, J., Study of local properties in conical spouted beds using an optical fiber probe. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4033-4039 (1995a).
- Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., A simplified model for gas flow in conical spouted beds. *Chem. Eng. J.*, **56**, 19-25 (1995b).
- Olazar, M., San José, M.J., Aguado, R., Bilbao, J., Solid flow in jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2716-2724 (1996).
- Olazar, M., Arandes, J.M., Zabala, G., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Design and operation of a catalytic polymerization reactor in a dilute spouted bed regime. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1637-1643 (1997).
- Olazar, M., Measurement of particle velocities in conical spouted beds using an optical fiber probe. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4520-4527 (1998).
- Olazar, M., San José, M.J., Aguado, R., Gaisán, B., Bilbao, J., Bed voidage in conical sawdust beds in the transition regime between spouting and jet spouting. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4120-4122 (1999).

- Olazar, M., San José, M.J., Alvarez, S., Morales, A., Bilbao, J., Design of Conical Spouted Beds for the Handling of Low-Density Solids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 655-661 (2004).
- Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Alvarez, S., Bilbao, J., Minimum spouting velocity for the pyrolysis of scrap tyres with sand in conical spouted beds. *Powder Technol.*, **165**, 128-132 (2006).
- Pacheco, M., Sira, J., Kopasz, J., Reaction kinetics and reactor modeling for fuel processing of liquid hydrocarbons to produce hydrogen: Isooctane reforming. *Appl. Catal. A-Gen.*, **250**, 161-175 (2003).
- Pan, Y.-, Liu, C.-, Shi, P., Preparation and characterization of coke resistant Ni/SiO₂ catalyst for carbon dioxide reforming of methane. *J. Power Sources*, **176**, 46-53 (2008).
- Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K., Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **14**, 233-248 (2010).
- Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts. *J. Catal.*, **251**, 7-20 (2007).
- Park, J.J., Park, K., Kim, J.-, Maken, S., Song, H., Shin, H., Park, J.-, Choi, M.-, Characterization of styrene recovery from the pyrolysis of waste expandable polystyrene. *Energy Fuels*, **17**, 1576-1582 (2003).
- Park, Y., Namioka, T., Sakamoto, S., Min, T., Roh, S., Yoshikawa, K., Optimum operating conditions for a two-stage gasification process fueled by polypropylene by means of continuous reactor over ruthenium catalyst. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 951-957 (2010).
- Paster, M.D., Ahluwalia, R.K., Berry, G., Elgowainy, A., Lasher, S., McKenney, K., Gardiner, M., Hydrogen storage technology options for fuel cell vehicles: Well-to-wheel costs, energy efficiencies, and greenhouse gas emissions. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14534-14551 (2011).
- Patel, S., Pant, K.K., Experimental study and mechanistic kinetic modeling for selective production of hydrogen via catalytic steam reforming of methanol. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5425-5435 (2007).
- Perdan, S. *Introduction to Sustainable Development*, Primera Edición, Azapagic, A., Perdan, S., Clift, R. (Eds.), Cap. 1, Wiley, 2004.
- Petit, C., Millien, A., Canestrari, F., Pannunzio, V., Virgili, A., Experimental study on shear fatigue behavior and stiffness performance of Warm Mix Asphalt by adding synthetic wax. *Constr. Build. Mater.*, **34**, 537-544 (2012).

- Pettersson, J., Ramsey, B., Harrison, D., A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, **157**, 28-34 (2006).
- Phuhiran, C., Takarada, T., Chaiklangmuang, S., Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of eucalyptus using nickel-loaded Thai brown coal char catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 3649-3656 (2014).
- Praharso, Adesina, A.A., Trimm, D.L., Cant, N.W., Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst. *Chem. Eng. J.*, **99**, 131-136 (2004).
- Predel, M. y Kaminsky, W., Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polym. Degrad. Stabil.*, **70**, 373-385 (2000).
- Qinglan, H., Chang, W., Dingqiang, L., Yao, W., Dan, L., Guiju, L., Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 8884-8890 (2010).
- Qu, X., Gao, J., Qin, M., Lei, C., Application of a wax-based binder in PIM of WC-TiC-Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. H.*, **23**, 273-277 (2005).
- Remiro, A., *Producción de Hidrógeno mediante Reformado con Vapor de Bio-oil*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2012.
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Fuel Process. Technol.*, **115**, 222-232 (2013a).
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin. *Energy Fuels*, **27**, 7549-7559 (2013b).
- Remiro, A., Valle, B., Aramburu, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Steam reforming of the bio-oil aqueous fraction in a fluidized bed reactor with in situ CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 17087-17098 (2013c).
- Remón, J., Medrano, J.A., Bimbela, F., García, L., Arauzo, J., Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *App. Catal. B-Environ.*, **132-133**, 433-444 (2013).
- Rostrup-Nielsen, J.R. *Steam Reforming Catalysts*, Copenhagen Danish Technical Press, 1975.
- Rostrup-Nielsen, J.R y Trimm, D.L., Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *J. Catal.*, **48**, 155-165 (1977).

- Rostrup-Nielsen, J.R. y Sehested, J., Whisker carbon revisited. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **139**, 1-12 (2001).
- Ruoppolo, G., Ammendola, P., Chirone, R., Miccio, F., H₂-rich syngas production by fluidized bed gasification of biomass and plastic fuel. *Waste Manage.*, **32**, 724-732 (2012).
- Rutberg, P.G., Kuznetsov, V.A., Serba, E.O., Popov, S.D., Surov, A.V., Nakonechny, G.V., Nikonov, A.V., Novel three-phase steam-air plasma torch for gasification of high-caloric waste. *Appl. Energy*, **108**, 505-514 (2013).
- Samperi, F., Puglisi, C., Alicata, R., Montaudo, G., Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature. *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 3-10 (2004).
- San José, M.J., Olazar, M., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Expansion of spouted beds in conical contactors. *Chem. Eng. J.*, **51**, 45-52 (1993).
- San José, M.J., Olazar, M., Peñas, F.J., Bilbao, J., Segregation in conical spouted beds with binary and ternary mixtures of equidensity spherical particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1838-1844 (1994).
- San José, M.J., Olazar, M., Peñas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J., Correlation for calculation of the gas dispersion coefficient in conical spouted beds. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 2161-2172 (1995).
- San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Bilbao, J., Local bed voidage in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2553-2558 (1998a).
- San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Izquierdo, M.A., Bilbao, J., Solid cross-flow into the spout and particle trajectories in conical spouted beds. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3561-3570 (1998b).
- San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Morales, A., Bilbao, J., Local porosity in conical spouted beds consisting of solids of varying density. *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 2017-2025 (2005a).
- San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Morales, A., Bilbao, J., Spout and fountain geometry in conical spouted beds consisting of solids of varying density. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 193-200 (2005b).
- San José, M.J., Alvarez, S., De Salazar, A.O., Olazar, M., Bilbao, J., Influence of the particle diameter and density in the gas velocity in jet spouted beds. *Chem. Eng. Process.*, **44**, 153-157 (2005c).
- San José, M.J., Alvarez, S., Morales, A., Olazar, M., Bilbao, J., Solid cross-flow into the spout and particle trajectories in conical spouted beds consisting of solids of different density and shape. *Chem. Eng. Res. Des.*, **84**, 487-494 (2006).

- San José, M.J., Alvarez, S., De Salazar, A.O., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft Tube and of the height of entrainment zone. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2877-2884 (2007).
- Sánchez, J., Tallafigo, M.F., Gilarranz, M.A., Rodríguez, F., Catalytic hydrotreatment of crude waxes from different sources over a Ni-W/-Al₂O₃ catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 6854-6861 (2008).
- Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G., Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1462-1471 (2007).
- Sarier, N., Onder, E., Organic phase change materials and their textile applications: An overview. *Thermochim. Acta*, **540**, 7-60 (2012).
- Saxena, R.C., Seal, D., Kumar, S., Goyal, H.B., Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **12**, 1909-1927 (2008).
- Scheirs, J., Kaminsky W., *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, Converting Plastics into Diesel and Other Fuels*, Chichester Willey, 2006.
- Schildhauer, T.J. y Geissler, K., Reactor concept for improved heat integration in autothermal methanol reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1806-1810 (2007).
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L., Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J. Power Sources*, **156**, 497-511 (2006a).
- Semelsberger, T.A., Ott, K.C., Borup, R.L., Greene, H.L., Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates. *App. Catal. A-Gen.*, **309**, 210-223 (2006b).
- Semelsberger, T.A., Ott, K.C., Borup, R.L., Greene, H.L., Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, **65**, 291-300 (2006c).
- Shah, J., Jan, M.R., Mabood, F., Jabeen, F., Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 2791-2801 (2010).
- Shampine, L.F., Reichelt, M.W., The MATLAB ode suite. *SIAM J. Sci. Comput.*, **18**, 1-22 (1997).
- Shampine, L.F., Reichelt, M.W., Kierzenka, J.A., Solving index-I DAEs in MATLAB and Simulink. *SIAM Rev.*, **41**, 538-552 (1999).

- Shekhawat, D., Gardner, T.H., Berry, D.A., Salazar, M., Haynes, D.J., Spivey, J.J., Catalytic partial oxidation of n-tetradecane in the presence of sulfur or polynuclear aromatics: Effects of support and metal. *Appl. Catal. A-Gen.*, **311**, 8-16 (2006).
- Sheng, P.Y., Chiu, W.W., Yee, A., Morrison, S.J., Idriss, H., Hydrogen production from ethanol over bimetallic Rh-M/CeO₂ (M = Pd or Pt). *Catal. Today*, **129**, 313-321 (2007).
- Shi, L., Bayless, D.J., Prudich, M., A model of steam reforming of iso-octane: The effect of thermal boundary conditions on hydrogen production and reactor temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4577-4585 (2008).
- Shimoda, N., Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K., Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. A-Gen.*, **378**, 234-242 (2010).
- Smith, J.M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, McGraw-Hill - Interamericana de México, 2007.
- Song, C., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal. Today*, **77**, 17-49 (2002).
- Speight, J.G., New approaches to hydroprocessing. *Catal. Today*, **98**, 55-60 (2004).
- Suelves, I., Lázaro, M.J., Moliner, R., Corbella, B.M., Palacios, J.M., Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: Influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 1555-1567 (2005).
- Tanksale, A., Beltramini, J.N., Dumesic, J.A., Lu, G.Q., Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts-A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. *J. Catal.*, **258**, 366-377 (2008).
- Tanksale, A., Beltramini, J.N., Lu, G.M., A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **14**, 166-182 (2010).
- Tessonier, J.-, Su, D.S., Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: A review. *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 824-847 (2011).
- Toch, K., Thybaut, J.W., Marin, G.B., A systematic methodology for kinetic modeling of chemical reactions applied to n-hexane hydroisomerization. *AIChE J.*, **61**, 880-892 (2015).
- Trane, R., Dahl, S., Skjøth-Rasmussen, M.S., Jensen, A.D., Catalytic steam reforming of bio-oil. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6447-6472 (2012).

- Trimm, D.L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catal. Today*, **37**, 233-238 (1997).
- Trimm, D.L., Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catal. Today*, **49**, 3-10 (1999).
- Tsuji, T., Hatayama, A., Gasification of waste plastics by steam reforming in a fluidized bed. *J. Mater. Cycles Waste*, **11**, 144-147 (2009).
- Turco, M., Bagnasco, G., Cammarano, C., Micoli, L., Lenarda, M., Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., The role of H₂O and oxidized copper species in methanol steam reforming on a Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalyst prepared by one-pot sol-gel method. *Appl. Catal. B-Environ.*, **102**, 387-394 (2011).
- Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M.K., Maness, P.-., Kroposki, B., Ghirardi, M., Evans, R.J., Blake, D., Renewable hydrogen production. *Int. J. Energy Res.*, **32**, 379-407 (2008).
- Vagia, E.C., Lemonidou, A.A., Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming. *J. Catal.*, **269**, 388-396 (2010).
- Valle, B., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Deactivating species in the transformation of crude bio-oil with methanol into hydrocarbons on a HZSM-5 catalyst. *J. Catal.*, **285**, 304-314 (2012).
- Valle, B., Aramburu, B., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. *Appl. Catal. B-Environ.*, **147**, 402-410 (2014).
- Velez, D., *Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Neumáticos en un Reactor Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2004.
- Vicente, J., *Catalizadores y Condiciones de Proceso para la Producción de Hidrógeno Mediante Reformado con Vapor de Dimetil Éter y de Etanol*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2012.
- Vicente, J., Gayubo, A.G., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. B-Environ.*, **130-131**, 73-83 (2013).
- Vicente, J., Ereña, J., Oar-Arteta, L., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Effect of operating conditions on dimethyl ether steam reforming in a fluidized bed reactor with a CuO-ZnO-Al₂O₃ and desilicated ZSM-5 zeolite bifunctional catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 3462-3471 (2014a).

Vicente, J., Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 12586-12596 (2014b).

Wakui, T., Yokoyama, R., Shimizu, K., Suitable operational strategy for power interchange operation using multiple residential SOFC (solid oxide fuel cell) cogeneration systems. *Energy*, **35**, 740-750 (2010).

Wang, L., Murata, K., Matsumura, Y., Inaba, M., Lower-temperature catalytic performance of bimetallic Ni - Re/Al₂O₃ catalyst for gasoline reforming to produce hydrogen with the inhibition of methane formation. *Energy Fuels*, **20**, 1377-1381 (2006).

Wang, L., Weller, C.L., Jones, D.D., Hanna, M.A., Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass Bioenerg.*, **32**, 573-581 (2008).

Wang, J., Manovic, V., Wu, Y., Anthony, E.J., A study on the activity of CaO-based sorbents for capturing CO₂ in clean energy processes. *Appl. Energy*, **87**, 1453-1458 (2010).

Wang, J., Cheng, G., You, Y., Xiao, B., Liu, S., He, P., Guo, D., Guo, X., Zhang, G., Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6503-6510 (2012).

Wang, S., Lu, G.Q., Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. *Appl. Catal. A-Gen.*, **169**, 271-280 (1998a).

Wang, S., Lu, G.Q.M., CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Appl. Catal. B-Environ.*, **16**, 269-277 (1998b).

Wang, S., Lu, G.Q., A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2615-2625 (1999).

Westermann, P., Jørgensen, B., Lange, L., Ahring, B.K., Christensen, C.H., Maximizing renewable hydrogen production from biomass in a bio/catalytic refinery. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4135-4141 (2007).

Widyawati, M., Church, T.L., Florin, N.H., Harris, A.T., Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 4800-4813 (2011).

- Wilhelm, D.J., Simbeck, D.R., Karp, A.D., Dickenson, R.L., Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Process. Technol.*, **71**, 139-148 (2001).
- Wilk, V., Hofbauer, H., Co-gasification of plastics and biomass in a dual fluidized-bed steam gasifier: Possible interactions of fuels. *Energy Fuels*, **27**, 3261-3273 (2013a).
- Wilk, V., Hofbauer, H., Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier. *Fuel*, **107**, 787-799 (2013b).
- Williams, P.T., Slaney, E., Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resour. Conserv. Recycl.*, **51**, 754-769 (2007).
- Williams, P.T., Williams, E.A., Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 107-126 (1999).
- Wu C., Wang Leizhi, L., Williams, P.T., Shi Jeffrey, J., Huang, J., Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalysts: Influence of Ni content. *Appl. Catal. B-Environ.*, **108-109**, 6-13 (2011).
- Wu, C., Wang, Z., Dupont, V., Huang, J., Williams, P.T., Nickel-catalysed pyrolysis/gasification of biomass components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **99**, 143-148 (2013a).
- Wu, C., Wang, Z., Huang, J., Williams, P.T., Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts. *Fuel*, **106**, 697-706 (2013b).
- Wu, C., Williams, P.T., Effects of gasification temperature and catalyst ratio on hydrogen production from catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene. *Energy Fuels*, **22**, 4125-4132 (2008).
- Wu, C., Williams, P.T., Hydrogen production from the pyrolysis-gasification of polypropylene: Influence of steam flow rate, carrier gas flow rate and gasification temperature. *Energy Fuels*, **23**, 5055-5061 (2009a).
- Wu, C., Williams, P.T., Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, **87**, 152-161 (2009b).
- Wu, C., Williams, P.T., Investigation of Ni-Al, Ni-Mg-Al and Ni-Cu-Al catalyst for hydrogen production from pyrolysis-gasification of polypropylene. *Appl. Catal. B-Environ.*, **90**, 147-156 (2009c).

- Wu, C., Williams, P.T., Ni/CeO₂/ZSM-5 catalysts for the production of hydrogen from the pyrolysis–gasification of polypropylene. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 6242-6252 (2009d).
- Wu, C., Williams, P.T., Investigation of coke formation on Ni-Mg-Al catalyst for hydrogen production from the catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene. *Appl. Catal. B-Environ.*, **96**, 198-207 (2010a).
- Wu, C., Williams, P.T., A novel Ni–Mg–Al–CaO catalyst with the dual functions of catalysis and CO₂ sorption for H₂ production from the pyrolysis–gasification of polypropylene. *Fuel*, **89**, 1435-1441 (2010b).
- Wu, C., Williams, P.T., Pyrolysis–gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni–Mg–Al catalyst. *Fuel*, **89**, 3022-3032 (2010c).
- Wu, C., Williams, P.T., Pyrolysis–gasification of post-consumer municipal solid plastic waste for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 949-957 (2010d).
- Wu, G., Yu, D., Preparation of a novel infrared low-emissive coating from the Cu powder modified by the polyethylene wax. *Infrared Phys. Technol.*, **55**, 26-31 (2012).
- Xu, G., Murakami, T., Suda, T., Kusama, S., Fujimori, T., Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5864-5868 (2005).
- Xu, J. y Froment, G.F., Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE J.*, **35**, 88-96 (1989).
- Yang, Y., Ma, J., Wu, F., Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 877-882 (2006).
- Yoshioka, T., Grause, G., Eger, C., Kaminsky, W., Okuwaki, A., Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 499-504 (2004).
- Youn, M.H., Seo, J.G., Jung, J.C., Chung, J.S., Song, I.K., Support modification of supported nickel catalysts for hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol. *Catal. Sur. Asia*, **14**, 55-63 (2010).
- Zabala, G., *Polimerización Catalítica en Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1997.
- Zhang, J., Wang, Y., Ma, R., Wu, D., Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. *Appl. Catal. A-Gen.*, **243**, 251-259 (2003a).

Zhang, J., Wang, Y., Wu, D., Hydrogen Production from partial oxidation and steam reforming of N-octane over alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts. *Can. J. Chem. Eng.*, **81**, 307-311 (2003b).

Zhang, L., Li, W., Liu, J., Guo, C., Wang, Y., Zhang, J., Ethanol steam reforming reactions over Al₂O₃ - SiO₂-supported Ni-La catalysts. *Fuel*, **88**, 511-518 (2009).

Zhang, R., Wang, H., Hou, X., Catalytic reforming of toluene as tar model compound: Effect of Ce and Ce-Mg promoter using Ni/olivine catalyst. *Chemosphere*, **97**, 40-46 (2014).

Zhang, Y., Wang, W., Wang, Z., Zhou, X., Wang, Z., Liu, C., Steam reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst with enhanced coke resistance at low steam to methane ratio. *Catal. Today*, **256**, 130-136 (2015).

Zhang, W., Automotive fuels from biomass via gasification. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 866-876 (2010).

Zhao, S. y Gorte, R.J., The activity of Fe-Pd alloys for the water-gas shift reaction. *Catal. Lett.*, **92**, 75-80 (2004).

Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pis, J.J., Carbon materials for H₂ storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 4575-4581 (2009).