

# GREENH<sub>2</sub>PIPES

## INFORME ACTIVIDAD 4

### ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN FORMA DE LÍQUIDOS ORGÁNICOS

RESPONSABLE(S)	EXOLUM
PARTICIPANTE(S)	

## ÍNDICE

<b>4.1: Selección del LOHC y de los catalizadores del proceso .....</b>	<b>3</b>
1. Introducción .....	3
2. Evaluación de LOHCs .....	3
2.1. Fundamentos de LOHCs .....	4
2.2. Selección de LOHCs.....	8
2.3. Selección de ctalizadores.....	21
3. Conclusiones.....	28
<b>4.2. Informe de resultados de la operación y validación del prototipo a escala laboratorio.....</b>	<b>29</b>
1. Montaje de prototipos .....	29
1.1. Set-up de hidrogenación .....	29
1.2. Reactor de deshidrogenación.....	32
1.3. Resumen de prototipos de laboratorio.....	35
2. Técnicas y metodologías.....	36
2.1. Medida del grado de hidro/deshidrogenación por densidad .....	36
2.2. Seguimiento del grado de la reacción por resonancia magnética nuclear (RMN) 37	
2.3. Ensayos de degradación/reciclabilidad del par LOHC/catalizador.....	38
3. Desarrollo de catalizadores propios .....	44
4. Conclusiones.....	57
<b>4.3. Estudio técnico-económico de viabilidad del sistema .....</b>	<b>59</b>
1. Ingeniería de detalle para planta de hidro/deshidrogenación .....	59
2. Simulación de procesos en Aspen Plus .....	60
3. Dimensionamiento de los equipos .....	61
4. Arquitectura de control .....	65
5. Estimación de CAPEX.....	65
6. Conclusiones.....	66

## 4.1: Selección del LOHC y de los catalizadores del proceso

### 1. Introducción

En el proyecto GreenH2Pipes se establece como uno de los objetivos el “almacenamiento del H<sub>2</sub> producido en estado líquido de forma que permita el uso de la infraestructura de transporte de combustibles convencionales y desarrollo de nuevas formas de transporte”. Para alcanzarlo, se definió la siguiente línea de investigación asociada: Investigación en nuevos catalizadores y soportes para líquidos orgánicos disminuyendo la energía del proceso de carga y descarga, aumentando la eficiencia del ciclo y la vida útil, demostrando la viabilidad técnica y económica del almacenamiento de hidrógeno en forma de líquidos orgánicos.

Inicialmente, se presenta un breve estudio del estado del arte de los LOHCs, sus fundamentos y potencialidades. A continuación, se muestra un listado de los sistemas LOHC con mayor potencial, se hace una evaluación individual de los mismos (en base a parámetros técnicos, económicos y ambientales), y otra comparativa contextualizada a dos aplicaciones: el transporte de energía y el almacenamiento estacionario de energía. Finalmente, se selecciona al mejor candidato. Tras esto, para el sistema LOHC elegido durante el análisis, se hace una evaluación de los catalizadores con más potencial y se selecciona la tipología de catalizador que se analizará en las tareas del proyecto.

### 2. Evaluación de LOHCs

Actualmente, el almacenamiento de hidrógeno puede ser afrontado a través de diferentes tecnologías, cada una caracterizada por una serie de ventajas y desventajas.

- La tecnología más ampliamente utilizada es el H<sub>2</sub> comprimido (CGH<sub>2</sub>, de las siglas en inglés) y el H<sub>2</sub> licuado (LH<sub>2</sub>). Ambas opciones de almacenamiento necesitan unos requisitos de seguridad muy elevados, debido a las elevadas presiones y bajas temperaturas que requieren, respectivamente. Por otra parte, el H<sub>2</sub>, tras su producción, debe ser acondicionado para poder ser almacenado adecuadamente en estos sistemas, lo que suele implicar un elevado consumo de energía adicional. Además, en el caso del H<sub>2</sub> licuado, se estima que entre el 0.3-3% del hidrógeno almacenado se pierde por procesos de boil-off.
- Los hidruros metálicos (MH), y sus aleaciones (ejem.: MgH<sub>2</sub>, LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, NaAlH<sub>4</sub>, etc.) almacenan H<sub>2</sub> mediante quimisorción y fisorción. Aunque en teoría estos sistemas mostraban un gran potencial de almacenamiento, la realidad es que su desarrollo se encuentra limitado por varios aspectos como: baja capacidad gravimétrica de almacenamiento de H<sub>2</sub> (>5.5%), limitada reversibilidad,

inestabilidad de los materiales, lentas cinéticas de reacción, además de las bajísimas temperaturas requeridas para la fisisorción (en el rango de los  $-190^{\circ}\text{C}$ ).

- Los LOHCs se fundamentan en ciclos reversibles de hidrogenación y deshidrogenación de moléculas orgánicas. Son numerosas las ventajas que ofrecen estos sistemas: uso de compuestos con bajos puntos de ebullición, haciendo posible la recuperación del  $\text{H}_2$  mediante condensación; elevados contenidos de  $\text{H}_2$ ; baja toxicidad; propiedades químicas estables; elevada reversibilidad; estado líquido a temperatura ambiente y propiedades semejantes a derivados de petróleo, lo que permite un manejo económico, seguro y fácil. Además, facilitan el almacenamiento de  $\text{H}_2$  durante largos períodos de tiempo sin fugas (como el boil-off).

El gran potencial de los LOHCs para el almacenamiento de  $\text{H}_2$  hace que esta tecnología sea una candidata ideal para la gestión sostenible, segura y económica, para la transición energética basada en este vector. En los siguientes apartados se analizarán más en detalle los LOHCs, se enumerarán los principales tipos que existen y se identificarán aquellos con un mayor potencial de desarrollo.

### 2.1. Fundamentos de LOHCs

Los sistemas de LOHCs están constituidos por dos moléculas, una con un contenido rico en  $\text{H}_2$  (LOHC+) y otra pobre (LOHC-). En estos sistemas, el concepto de almacenamiento se basa en la hidrogenación y deshidrogenación reversible de los enlaces dobles de carbono. Durante la hidrogenación los dobles enlaces se saturan con  $\text{H}_2$ , en un proceso exotérmico que tiene lugar a elevadas temperaturas y presiones. De manera equivalente, el  $\text{H}_2$  puede ser liberado mediante un proceso endotérmico que tiene lugar a una presión cercana a la atmosférica, aunque a una temperatura más elevada que la hidrogenación. La catálisis juega un papel crítico en LOHCs, ya que, tanto la hidrogenación de la forma LOHC-, como la deshidrogenación de la molécula cargada LOHC+, requieren de catalizadores. En la Imagen 1 se muestra un esquema conceptual de los ciclos de hidrogenación-deshidrogenación de LOHCs.

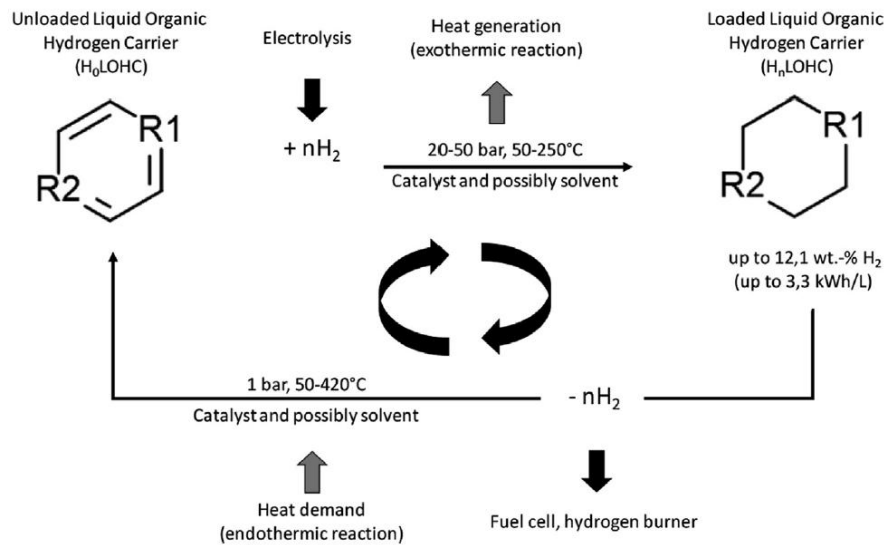


Imagen 1. Concepto de almacenamiento de  $H_2$  con LOHC

De acuerdo con varios estudios, las características que deben cumplir los LOHCs para alcanzar un desarrollo industrial son las siguientes:

- Baja o nula toxicidad, máxima seguridad y un aceptable grado de eco-toxicidad durante la cadena de transporte y uso.
- Sistemas LOHCs con bajos puntos de fusión ( $< -30^{\circ}\text{C}$ ) permiten una simplificación técnica y económica del proceso, evitando infraestructuras para compuestos sólidos o el uso de disolventes.
- El punto de ebullición de los sistemas LOHCs debe ser alto para simplificar la purificación del hidrógeno y requerir una baja viscosidad dinámica para facilitar el bombeo.
- Alta capacidad volumétrica ( $> 56 \text{ kg/m}^3$ ) y gravimétrica ( $> 6 \text{ \%wt.}$ ) de almacenamiento de  $H_2$ .
- Para que los sistemas LOHC sean suficientemente estables y las temperaturas de deshidrogenación sean bajas ( $< 200^{\circ}\text{C}$  a 1 bar), la entalpía de enlace de  $H_2$  debería estar en el rango de 40-71 kJ/mol $H_2$ .
- Elevadas eficiencias y larga vida útil, siendo capaces de liberar suficiente  $H_2$  puro a la vez que se producen, selectivamente, productos hidrogenados y deshidrogenados, con ciclos de larga vida útil.
- Compatibilidad con las infraestructuras existentes de combustibles.
- Costes reducidos.

Para satisfacer estos requisitos, se identifican una serie de puntos críticos que van a determinar el desarrollo de esta tecnología como alternativa real a los sistemas convencionales de almacenamiento de H<sub>2</sub>.

#### 1. Reacciones de Hidrogenación/Deshidrogenación

Normalmente, la reversibilidad de los procesos de hidrogenación y deshidrogenación a temperatura ambiente es uno de los requisitos prioritarios que se evalúan para un candidato a LOHC. Desde una perspectiva termodinámica, la viabilidad de estas reacciones vendrá determinada por las entalpías de reacción. La reacción de hidrogenación suele ser exotérmica y termodinámicamente favorable, mientras que la deshidrogenación es endotérmica y suele requerir una significativa demanda de calor. Por tanto, esta última reacción representa la etapa desfavorecida termodinámicamente del proceso.

#### 2. Catálisis

Otro aspecto crítico es la elección de un catalizador apropiado para las reacciones de hidrogenación / deshidrogenación. Como se ha comentado, la endotermicidad de la reacción de deshidrogenación es el principal hándicap. Se ha demostrado que un sistema catalítico activo con una moderada carga de metales nobles (como Pd, Pt, Rh, etc.) permite alcanzar cinéticas de reacción de deshidrogenación aceptables a temperaturas moderadas ( $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo, para las aplicaciones industriales los catalizadores heterogéneos presentan mejores prestaciones para aplicaciones industriales en términos de estabilidad, reciclabilidad y aplicación práctica. Varios catalizadores heterogéneos comerciales han demostrado su viabilidad como Pd/C, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. No obstante, todavía queda margen de mejora para aumentar la eficiencia de estos catalizadores, siendo las propiedades estructurales, la selección del soporte y la carga de metal las vías de optimización.

#### 3. Puntos de Ebullición y fusión

Los parámetros operacionales clave de un material como LOHC son la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> y el rango de temperaturas en las que el material es líquido. En este último caso es necesario que, por un lado, los materiales tengan bajos puntos de fusión ( $\leq -30^{\circ}\text{C}$ ) para evitar el uso de disolventes. Y por otro, que su punto de ebullición sea lo más elevado posible ( $>300^{\circ}\text{C}$ ), lo que puede minimizar la presión de vapor durante la deshidrogenación y almacenamiento, y facilitar la posterior separación del H<sub>2</sub>.

#### 4. Estabilidad

En LOHC, en determinados medios catalíticos, la estabilidad de las moléculas se ve muy afectada por las temperaturas de las reacciones de hidro y deshidrogenación. Concretamente, las bajas temperaturas pueden inhibir ciertas rutas de descomposición,

evitando la formación de compuestos secundarios y ampliando su vida útil. En este sentido, el uso de catalizadores adecuados puede contribuir a reducir esta temperatura.

#### 5. Toxicidad y Biodegradabilidad

Para la aplicación práctica de los LOHCs es imprescindible que las moléculas candidatas sean examinadas con el objetivo de reducir el riesgo de impactos negativos sobre la salud humana y la del medioambiente. Respecto a la toxicidad, ésta suele ser mayor en compuestos deshidrogenados que en aquellos hidrogenados. Respecto a la biodegradabilidad, se ha reportado que las moléculas que contienen nitrógeno presentan mayor biodegradabilidad que otros compuestos como los alicíclicos.

A parte de estos puntos críticos, existen otros aspectos que hay que considerar cuando se evalúa la posible aplicación de un material como LOHC, como pueden ser la temperatura de ignición, temperatura de inflamabilidad, densidad, viscosidad, etc.

Actualmente, ninguno de los LOHCs disponibles cumplen al 100% todos los requisitos establecidos, si bien es cierto que algunos de ellos destacan sobre los demás y han demostrado su viabilidad industrial y comercial. En la próxima sección se presentan los sistemas LOHCs más relevantes, destacando las características más representativas de cada uno.

#### 6. Análisis comparativo técnico-económico

En base a sus características estructurales y sus aplicaciones, los LOHCs vienen clasificados normalmente en dos grupos: sistemas basados en hidrocarburos aromáticos y sistemas basados en compuestos N-heterocíclicos (heterocíclicos en los que el heteroátomo es N). Ambos grupos presentan una enorme lista de candidatos que, a su vez, tienen un grado de desarrollo diferente. Sin embargo, estos grupos dejan fuera a compuestos con un gran potencial como LOHC, como pueden ser el ácido fórmico o el metanol.

En el presente informe no seguiremos la clasificación basada en los grupos anteriores, sino que el foco se pondrá directamente en aquellos compuestos que, de acuerdo con un amplio análisis bibliográfico, presentan un mayor potencial para su uso. Aunque la lista de compuestos candidatos para aplicaciones de LOHC es amplia, en base a los estudios disponibles, es posible hacer una primera selección, destacando aquellos que, por sus características físicas, condiciones de hidrogenación y deshidrogenación, así como aspectos económicos, se presentan como soluciones más viables a medio-corto plazo. En la Tabla 1 se muestra el listado completo de los LOHC más prometedores, indicando cuáles han sido elegidos o descartados para el análisis más pormenorizado.

Tabla 1. Listado de los LOHCs analizados, indicando el resultado de la selección y la justificación

LOHCs analizados	Evaluación
N-etilcarbazol	Seleccionado: compuesto muy estudiado para LOHC
1,2,4-Trizolidina	Descartado: inestable a T amb.
1,2-dihidro-1,2-azaborina	Descartado: muy prometedor pero muy poco desarrollado
2- Aminoetanol	Descartado: baja selectividad
3-Metil-1,2-BN-ciclopentano	Descartado: gran demanda energética
4-Aminopiridina	Descartado: baja selectividad
Ácido Fórmico	Descartado: baja capacidad de almacenamiento, bajo TRL y elevada presión de vapor
Benceno	Descartado: elevada temperatura de deshidro. y gran toxicidad
Benciltolueno	Descartado: muy tóxico
Biciclohexil	Descartado: baja selectividad
Dibenciltolueno	Seleccionado: Gran nivel de desarrollo, con sistemas comerciales disponibles
Fenacina	Seleccionado: buena estabilidad y potencial producción sostenible
Fluoreno	Descartado: cinéticas de deshidrogenación lentas
Indolina	Descartado: baja capacidad de almacenamiento
Metanol	Descartado: Poco desarrollado a bajas T, elevada presión de vapor y muy tóxico
Nafatalina	Seleccionado: compuesto muy conocido con alta capacidad de almacenamiento
Perhydro-dibenzofurano	Descartado: baja selectividad
Quinoleína	Descartado: baja capacidad de almacenamiento
Tolueno	Seleccionado: compuesto muy conocido, usado en demostradores a alta escala

## 2.2. Selección de LOHCs

Para seleccionar los compuestos con más potencial, se han definido una serie de parámetros basados en los puntos críticos citados en la sección 0, ampliándose además a otros aspectos clave para la aplicación:

- **Almacenamiento.** El valor que se toma de referencia internacionalmente como objetivo es el publicado por el DoE y que correspondería a 6.5 wt.% y 1.7 kWh/L. Este valor sería el objetivo último y siguiendo la cronología realizada por esta entidad podría ubicarse en el marco de 2030. Respecto a este parámetro, cabe mencionar que la capacidad de almacenamiento suele estar referida a los compuestos puros, es decir sin la posible adición de disolventes.
- **Disponibilidad.** Este aspecto corresponde a las características económicas del sistema. Es prioritario que los LOHCs sean baratos y que no sean recursos finitos.

Para la determinación de este parámetro se ha consultado varias plataformas de grandes distribuidores.

- Toxicidad. La aplicación industrial de los LOHCs pasa por la baja o nula toxicidad de estos compuestos. Para evaluar esta propiedad se ha utilizado el Indicador de Toxicidad Potencial (TPI de sus siglas en inglés). El TPI varía de 0 para sustancias con ningún riesgo conocido, hasta 100 para sustancias extremadamente tóxicas.
- Temperatura de Deshidrogenación. Este es uno de los parámetros críticos. Cuanto más baja sea la temperatura de deshidrogenación, más sencilla será la integración en entornos industriales, ya que la gestión energética y la térmica se tornan más viables. Además, esto permitiría que también se amplíe el rango de aplicaciones potenciales.
- Demanda Energética. Vendrá determinada por el carácter exotérmico de la reacción de deshidrogenación y, por tanto, por sus requerimientos de energía/calor. Además, si el proceso requiere etapas de purificación o limpieza, la demanda energética del proceso global aumenta significativamente.
- Manipulación y manejo. Las condiciones de manejo vienen establecidas por las propiedades físicas de los LOHCs: punto de fusión, punto de ebullición, presión de vapor y viscosidad. Lo preferible serían bajos valores de puntos de fusión, presión de vapor y viscosidad que favorecen el estado líquido y su bombeo. Por otra parte, valores elevados de la temperatura de ebullición son más deseables para evitar cambios de fase. El escenario ideal sería disponer de compuestos que no requieran precauciones especiales, en base al Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS, de las siglas en inglés).
- Diseño del proceso. Las características de cada LOHC van a determinar que el proceso global pueda requerir la adición de disolventes (por ejemplo, para compuestos con elevadas temperaturas de fusión), etapas de purificación, sistemas de bombeo específicos, etc. Estas etapas hacen más complejo el proceso global, con mayor demanda energética y, por tanto, mayores costes. Por ello, son preferible procesos caracterizados por pocas etapas y LOHCs con propiedades físicas y termodinámicas favorables.
- Estabilidad. Es clave que tanto el LOHC como los catalizadores utilizados se mantengan estables durante el mayor tiempo de operación posible. En la práctica, los LOHCs necesitan ser reemplazados debido a procesos degradativos, normalmente asociados a reacciones no deseadas. Lo mismo sucede con los catalizadores que van perdiendo actividad con los sucesivos ciclos. La estabilidad suele estar referida al número de ciclos o tiempo de operación.

- Flujo de Gas: Este parámetro da una idea de la velocidad con que el H<sub>2</sub> es liberado por el proceso y viene medido en gH<sub>2</sub>/ (lLOHC h).
- Nivel de Madurez Tecnológica (TRL): permite determinar el grado de desarrollo técnico de un sistema. Varía entre 1 y 9, desde un nivel de idea básica hasta un sistema probado en el entorno real.

A continuación, se hace una descripción de cada uno de los LOHCs seleccionados (Tabla 1), indicando sus características más destacadas, y evaluando cada uno de los parámetros anteriores.

### N-etilcarbazol

Este compuesto es un heterociclo con N, cuyo uso en LOHC se remonta a mediados de los 2000. La forma hidrogenada se llama perhidro-N-etilcarbazol. La hidrogenación se ve favorecida por catalizadores heterogéneos formados por Ru y Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La deshidrogenación se lleva a cabo con catalizadores de una composición semejante a la de hidrogenación (Imagen 2). Se trata de un compuesto que es sólido a temperatura ambiente. por lo que, para evitar disolventes, su hidrogenación está limitada al 90% para asegurar el estado líquido en todo el proceso.

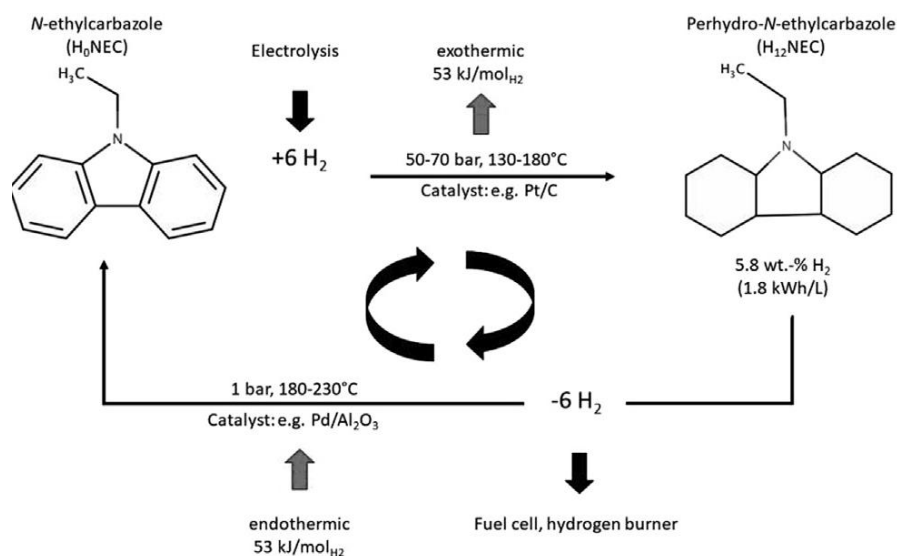


Imagen 2. Proceso de hidro/deshidrogenación en el sistema N-etilcarbazol.

En la siguiente tabla se presentan las características del N-etilcarbazol.

Tabla 2. Propiedades del N-etilcarbazol.

Compuesto	N-etilcarbazol
Almacenamiento	5,2 wt.%
Disponibilidad	Coste: 40€/kg Producción mundial: 10000 tn/año
Toxicidad	5,1 TPI/mg
Temperatura de Deshidrogenación	180 °C-270 °C
Demanda energética	La deshidrogenación requiere 53,2 kJ/mol H <sub>2</sub>
Manipulación	Riesgo para la salud y alta viscosidad
Diseño del proceso	Sólido a T <sup>ª</sup> amb. Pureza de H <sub>2</sub> de 99,99%. No se necesita etapa de purificación.
Estabilidad	Hasta 270 °C pueden formarse subproductos (<2%). T <sup>ª</sup> >270 °C la estabilidad se reduce.
Flujo de Gas	68 gH <sub>2</sub> /(L h) a 180 °C. 163,1 gH <sub>2</sub> /(L h) a 270 °C
TRL	3

### Dibenciltolueno (DBT)

El DBT es un cicloalcano usado en la industria como fluido de intercambio de calor. La forma hidrogenada se conoce como perhidrodibenciltolueno. Para la reacción de hidrogenación se utilizan catalizadores de Ru y Pt soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para la deshidrogenación se utilizan catalizadores de Pd y Ru soportados sobre C.

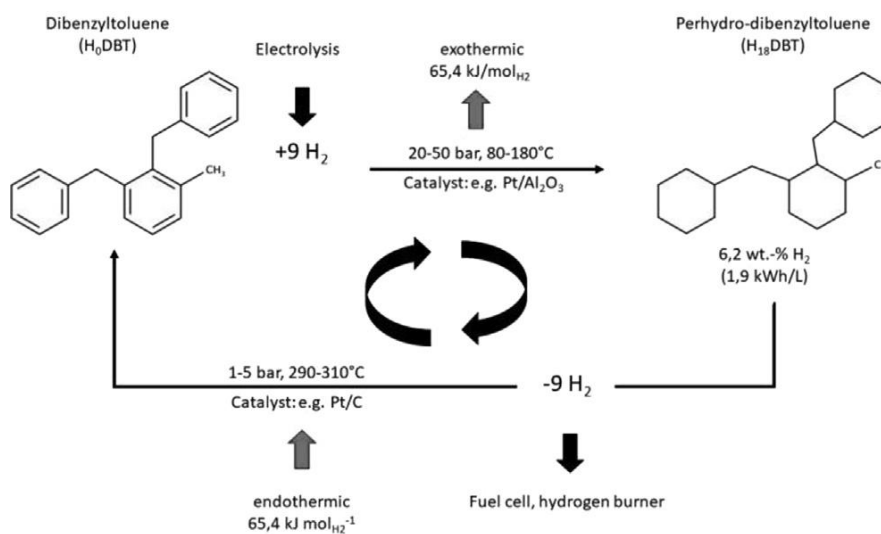


Imagen 3. Proceso de hidro/deshidrogenación en el sistema DBT.

La Tabla 3 incluye las propiedades más representativas de este compuesto para su uso como LOHC.

Tabla 3. Propiedades del N-etilcarbazol.

Compuesto	Dibenciltolueno
Almacenamiento	6,1 wt.%
Disponibilidad	Coste: 4€/kg Producción mundial: 10000 tn/año (de acuerdo con Fact. Mr)
Toxicidad	13,8 TPI/mg
Temperatura de Deshidrogenación	310 °C
Demanda energética	65,4 kJ/mol H <sub>2</sub> (deshidrogenación)
Manipulación	Riesgo ambiental y alta viscosidad. Baja presión de vapor.
Diseño del proceso	Líquido en todo el proceso. No se necesita etapa de purificación.
Estabilidad	A 270 °C a penas hay presencia de subproductos (<0,01%). Estabilidad catalítica comprobada:14000 h (hidrogenación) y 8000 h (deshidrogenación)
Flujo de Gas	11,3 gH <sub>2</sub> /(L h) a 270 °C. 27,5 gH <sub>2</sub> /(L h) a 310 °C
TRL	9

El DBT es quizá el compuesto más desarrollado para LOHC. Este sistema ha sido demostrado en un proyecto en Alemania incluyendo almacenamiento y transporte en camiones. También en USA en un entorno industrial. Actualmente la compañía alemana Hydrogenious ofrece sistemas de almacenamiento de H<sub>2</sub> (Hidrogenación) que van desde unidades de 0.9 kgH<sub>2</sub>/h hasta plantas de 835 kgH<sub>2</sub>/h. En el caso de la deshidrogenación, esta empresa dispone de sistemas en el rango de 0.9 kgH<sub>2</sub>/h (unidades) a 65 kgH<sub>2</sub>/h (plantas).

### Naftalina

Es un hidrocarburo aromático policíclico, cuya forma hidrogenada es la decalina. La reacción de hidrogenación tiene lugar a temperaturas entre 300°C y 200°C a 69 bar usando como catalizador un material de base Al (Al-MCM). La deshidrogenación se cataliza normalmente con Pt soportado sobre C a 280°C, pudiéndose reducir el tiempo de reacción con la adición de Re (renio).

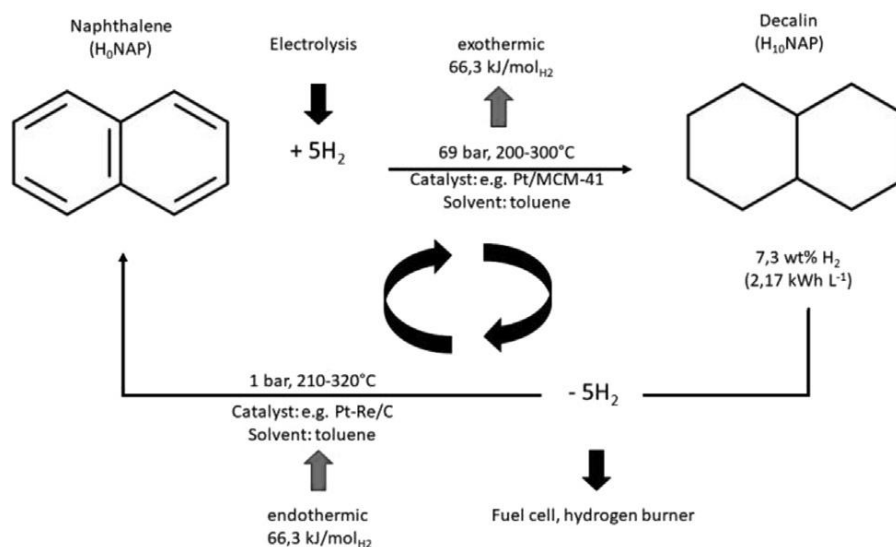


Imagen 4. Proceso de hidro/deshidrogenación en el sistema Naftalina.

La Tabla 4 recoge las propiedades de la nafatalina para aplicaciones LOHC.

Tabla 4. Propiedades de la Nafatalina

Compuesto	Nafatalina
Almacenamiento	7,4 wt.%
Disponibilidad	Coste: 0,6 €/kg Producción mundial: 950,000 tn/año ( <a href="http://www.chemmarket.info/">http://www.chemmarket.info/</a> )
Toxicidad	45,8 TPI/mg (posiblemente cancerígeno)
Temperatura de Deshidrogenación	210-320 °C
Demanda energética	66,3 kJ/mol H <sub>2</sub> (deshidrogenación)
Manipulación	Riesgo ambiental, riesgo alto para la salud, riesgo ambiental, inflamable. Baja viscosidad.
Diseño del proceso	Sólido a Tamb. Se necesita un disolvente y una etapa de purificación posterior.
Estabilidad	Estable hasta 450°C.
Flujo de Gas	16,1 gH <sub>2</sub> /(L h)
TRL	4

## Tolueno

El tolueno es un hidrocarburo aromático, incoloro e insoluble en H<sub>2</sub>O. La forma hidrogenada se conoce como metilciclohexano (MCH). La hidrogenación se lleva a cabo a 120°C, 30 bar y en presencia de Pt como catalizador, aunque también se han reportado ensayos exitosos con a 200°C, 20 bar usando un catalizador de Ni, Mo y Co soportado sobre zeolita. La deshidrogenación normalmente se realiza con catalizadores de Pt o Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con temperaturas entre 350°C y 450. Recientemente, se han alcanzado eficiencias de hasta un 95% con catalizadores de K-Pt soportados sobre alúmina.

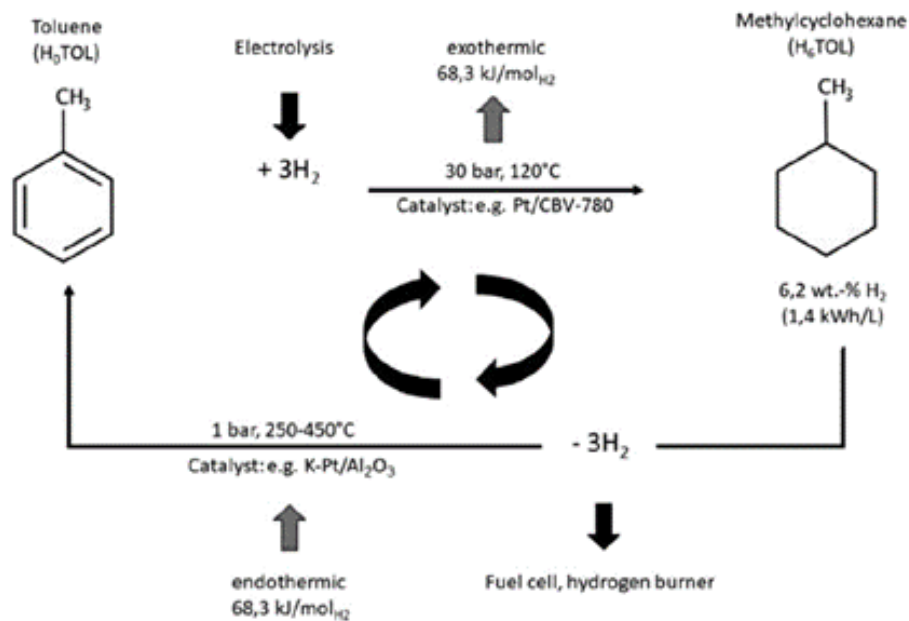


Imagen 5. Proceso de hidro/deshidrogenación en el sistema Tolueno.

Las características del Tolueno como LOHC se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Propiedades del sistema Tolueno/MCH

Compuesto	Tolueno
Almacenamiento	6,2 wt.%
Disponibilidad	Coste: 0,3 €/kg Producción mundial: 30000 tn/año (de acuerdo con Statista.com)
Toxicidad	19,3 TPI/mg (
Temperatura de Deshidrogenación	250-450 °C
Demanda energética	68,3 kJ/mol H <sub>2</sub> (deshidrogenación)
Manipulación	Riesgo ambiental, riesgo alto para la salud, inflamable. Baja viscosidad.
Diseño del proceso	Líquido a Tamb. Se necesita etapa de purificación porque el tolueno es gaseoso durante la etapa de deshidrogenación
Estabilidad	Comporta reacciones indeseadas y la desactivación del catalizador. Estabilidad demostrada de 6000 h.
Flujo de Gas	Se han reportado valores de hasta 61,5 gH <sub>2</sub> /(L h)
TRL	8

## Fenacina

La fenacina es un compuesto policíclico aromático sólido a temperatura ambiente. La forma hidrogenada es la tetradecahidrofenaquina. La hidrogenación tiene lugar a 50 bar y 115°C, con un catalizador homogéneo de Pd<sub>2</sub>Ru@SiCN, y agua y dioxano como disolventes. La deshidrogenación se realiza ca 190°C y 1 bar usando el mismo catalizador.

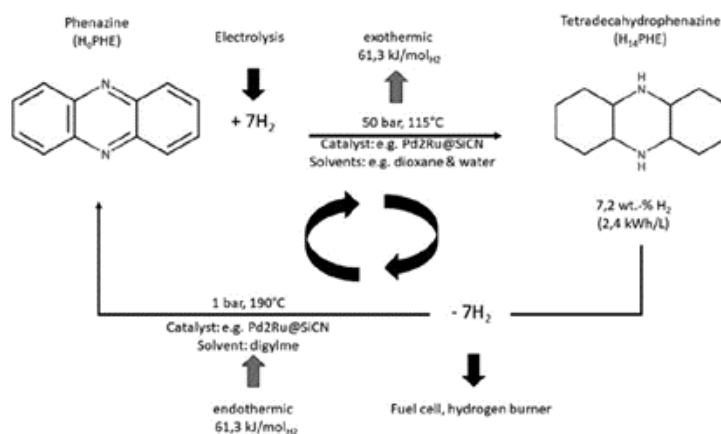


Imagen 6. Proceso de hidrogenación/deshidrogenación en el sistema Fenacina.

Las propiedades de la fenacina para su uso como LOHC aparecen a continuación (Tabla 6).

Tabla 6. Propiedades de la Fenacina

Compuesto	Fenacina
Almacenamiento	7,2 wt.%
Disponibilidad	Coste: 26 €/kg. Existe una vía de producción a partir de lignina
Toxicidad	38 TPI/mg (posiblemente cancerígeno)
Temperatura de Deshidrogenación	190 °C
Demanda energética	61,3 kJ/mol H <sub>2</sub> (deshidrogenación)
Manipulación	Reducido riesgo para la salud. Baja viscosidad.
Diseño del proceso	Sólido a Tamb. Se necesita un disolvente y una etapa de purificación posterior.
Estabilidad	Estabilidad medida en tan sólo 7 ciclos, con reducción de la capacidad de almacenamiento hasta 7wt%.
Flujo de Gas	0,9 gH <sub>2</sub> /(L h)
TRL	3

Quizá el aspecto más interesante de la fenacina es la posibilidad de sintetizarla a partir de biomasa, concretamente a partir de lignina. Esto podría suponer una reducción significativa de su coste. Sin embargo, el uso de disolventes representa uno de los principales hándicaps de este sistema, ya que supone una dificultad técnica añadida.

### Otros sistemas

Aunque no forman parte de las categorías más generalizadas, el ácido fórmico y el metanol también han sido señalados como potenciales LOHC. En el presente estudio ambos sistemas han sido descartados por diferentes motivos, que se detallan a continuación.

El metanol sería un compuesto con un enorme potencial como LOHC, sin embargo, hay algunos aspectos que limitan su aplicación. Su temperatura de deshidrogenación es muy elevada y aunque existe la posibilidad de operar a baja temperatura, esta solución

tecnológica está muy poco desarrollada aún (TRL 3). Se basa en la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, lo que podría ser una vía para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, pero la captura atmosférica de este compuesto supone un sobrecoste energético añadido. Se trata de un compuesto inflamable, tóxico y con una elevada presión de vapor, por lo que su manipulación resulta complicada. Además, durante el proceso de hidro/deshidrogenación se requieren disolventes y, por tanto, una etapa de purificación, lo que supone un incremento energético y económico.

El ácido fórmico ha llamado la atención recientemente por sus bajas temperaturas de deshidrogenación. Sus principales limitaciones vienen dadas por su reducida capacidad de almacenamiento (4.4 %wt.), que puede incluso verse reducido con el uso de disolventes (0.3% wt). Además, es corrosivo, inflamable, tóxico y con una elevada presión de vapor, lo que dificulta su manipulación. Su forma deshidrogenada es el CO<sub>2</sub>, por lo que, en este sentido, conlleva las mismas potencialidades y desventajas del metanol.

No obstante, se trata de dos sistemas que tienen una serie de características que los hacen muy interesantes:

- Son compuestos muy bien conocidos en la industria, por lo que los desafíos técnicos asociados a su manejo están superados.
- El uso del CO<sub>2</sub>, como forma deshidrogenada, representa una ventaja económica y ambiental. Ambiental porque supone utilizar como recurso lo que a día de hoy es uno de los principales gases de efecto invernadero. Su acoplamiento a industrias con grandes emisiones contribuiría a la descarbonización de la industria, y sería una alternativa a su captura atmosférica. También es ventajoso económicamente porque, por un lado, se estaría usando un residuo como materia prima, y por otro, tras la deshidrogenación, no sería necesario volver a almacenar el compuesto y llevarlo de vuelta a la planta de hidrogenación, por lo que el transporte de energía se abarataría considerablemente.
- Ambos son compuestos con un coste reducido (elevada disponibilidad).

Teniendo en cuenta lo expuesto, aunque no sean una prioridad, sería aconsejable incluirlos dentro de una estrategia de vigilancia tecnológica, para su posible inclusión durante el proceso de desarrollo.

### Principales Conclusiones

Un resumen comparativo de los LOHC analizados en base a todos los parámetros considerados se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Comparativa de las propiedades de los LOHCs estudiados.

	NEC	DBT	NAF	TOL	FEN
	H <sub>0</sub> /H <sub>12</sub>	H <sub>0</sub> /H <sub>18</sub>	H <sub>0</sub> /H <sub>10</sub>	H <sub>0</sub> /H <sub>6</sub>	H <sub>0</sub> /H <sub>14</sub>
Capacidad de almacenamiento (wt.%)	5.8	6,2	7.3	6.2	7.2
Entalpía de reacción (kJ/molH <sub>2</sub> )	-53.2	-65.4	-66.3	-68.3	-61.3
T <sup>o</sup> Deshidrogenación (°C)	180-270	270-310	210-300	250-450	190
Flujo de Gas	68-163	11-27.5	16.1	61.5	0.9
Densidad Energética	2.5	1.9	2.2	1.6	2.4
Viscosidad	0.5/5.9	44/258	2.0/3.0	0.6/0.7	3.1/2.2
Presión de vapor (40°C, Pa)	0.1/4.4	0.07/0.04	114/481	7880/10900	0.01/0.18
Toxicidad (TPI/mg)	5.1/nd	13.8/nd	45.8/1.2	19.3/7.3	38.0/nd
Precio (€/kg)	40	4	0.6	0.3	<25
Pictogramas GHS que aplican	09	08	02,05,06,07,08,09	02,07,08,09	07

Evaluando cada una de las propiedades, se observa que hay ciertos compuestos que destacan sobre los demás en determinados parámetros, pero son menos ventajosos en otros. Confirmándose que no se identifica un único compuesto que destaque en todos los parámetros analizados.

Cuando se considera la capacidad de almacenamiento, hay que tener en cuenta que la capacidad volumétrica y gravimétrica teórica se pueden ver considerablemente mermada cuando se utilizan disolventes, así como por las limitaciones específicas del proceso de deshidrogenación. NEC, DBT y Tolueno no usan disolvente. Sin embargo, los tres tienen una serie de limitaciones en la deshidrogenación que dificultan su almacenamiento. Por ejemplo, el sistema Tolueno/MCH necesita un proceso de purificación tras la reacción de deshidrogenación, ya que el tolueno es gaseoso en esas condiciones. La Fenacina y la Naftalina, sin embargo, requieren disolventes, lo que significa que su capacidad de almacenamiento (volumétrica y gravimétrica) se reducen respecto a las de las sustancias puras.

Respecto a la disponibilidad, los precios más bajos corresponden a Naftalina, Tolueno y DBT. Por otra parte, ninguno de los compuestos ha demostrado ser inocuo, si bien es cierto que N-etilcarbazol y DBT mostraron ser los compuestos que implican un menor riesgo para el medioambiente y la salud humana. La temperatura de deshidrogenación es uno de los parámetros más críticos, siendo más baja para fenacina y naftalina, seguida de cerca de N-etilcarbazol y DBT. Respecto a la demanda de energía, las reacciones de deshidrogenación de los sistemas de Naftalina, y Tolueno resultan la más exigentes.

El manejo de los LOHC viene establecido por las propiedades de los materiales y de las precauciones necesarias. DBT, N-etilcarbazol y fenacina presentan los requisitos más reducidos. Esto contrasta con la problemática del uso de la naftalina, siendo el material cuyo manejo resulta más crítico.

Desde un punto de vista técnico, el diseño del proceso es otro factor clave, cuantas menos limitaciones tenga el sistema, más manejable sea el material y más favorable sean los procesos, el diseño del proceso será, por tanto, más sencillo. Por ejemplo, en el caso del DBT, el sistema básicamente consiste en un reactor de hidrogenación y otro de deshidrogenación con condensación para favorecer la separación del H<sub>2</sub>. Una muestra de su viabilidad son los desarrollos de la empresa Hydrogenious, como se verá en el punto 6. En lo que respecta al resto de sistemas LOHCs, existen diferentes limitaciones como la necesidad de disolventes (naftalina, fenacina, etc.) o etapas de purificación (tolueno) que complican el proceso, aunque es cierto que en algunos casos estas restricciones pueden ser salvadas actuando sobre los parámetros de operación, como en el NEC.

El sistema que ha reportado una mayor estabilidad térmica y actividad catalítica es el DBT, con tiempos que llegan a las 8000 h, seguido por el tolueno, con valores próximos a las 6000 h. Otros sistemas presentan buenas performances (como el NEC), pero no alcanzan los rendimientos a largo plazo del DBT.

La producción de Hidrógeno (flujo de gas) es dependiente de los tiempos de operación. Por ejemplo, el NEC presenta tiempos de reacción muy bajos (en torno a 30 min) lo que se traduce en elevados caudales de H<sub>2</sub> producido. Por el contrario, se encuentra el DBT cuyas cinéticas son más lentas y, por tanto, la cantidad de H<sub>2</sub> producido por unidad de tiempo es más reducida.

En lo que respecta al TRL, existen diferentes casuísticas. Por ejemplo, el NEC es un material bien conocido y muy estudiado, pero su elevada toxicidad requiere nuevos desarrollos que hagan compatible su uso con el cuidado del medioambiente y la salud de las personas. La tecnología más madura corresponde al DBT que, como se ha comentado, cuenta con proyectos demostrativos y sistemas comerciales de diferentes capacidades. El segundo material más desarrollado es el tolueno, con varios proyectos demostrativos como los de la empresa japonesa Chiyoda.

En base a este análisis, se evidencia que no existe un material ideal que destaque sobre los demás en todos los parámetros. No obstante, si se atiende a los aspectos críticos citados al principio, se evidencian dos sistemas más desarrollados: el DBT y el Tolueno. El segundo tiene como ventajas su bajo coste y su madurez industrial, pero debe resolver aún ciertas problemáticas asociadas a su manejo, toxicidad y demanda energética. Respecto a esto último, la necesidad de una etapa de purificación tras la deshidrogenación hace que esta etapa sea menos conveniente respecto al sistema DBT (consultar Imagen 7). Por tanto, estos aspectos hacen que se pueda considerar que el mejor compromiso en términos técnicos, de seguridad, medioambientales, de madurez y económicos corresponde al sistema DBT.

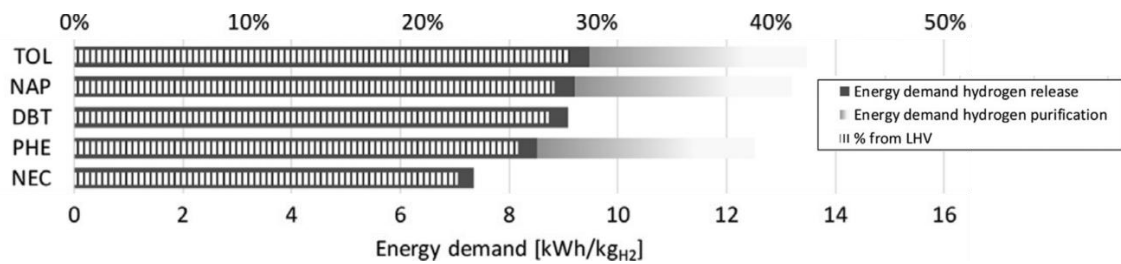


Imagen 7. Demanda energética del proceso de deshidrogenación para los LOHCs analizados. Datos referidos al porcentaje respecto al LHV, e incluyendo la demanda energética asociada a la purificación y liberación de H<sub>2</sub>.

### Comparativa

En este punto se evalúan los diferentes escenarios de aplicación propuestos en el proyecto GreenH2Pipes. Tomando como referencia los análisis y estudios realizados por varios expertos, se ha realizado una evaluación de la aplicabilidad los LOHCs seleccionados en el presente estudio a los dos sectores definidos en el GreenH2Pipes: Transporte y Almacenamiento Estacionario de Energía.

A continuación, se describe la metodología seguida para la evaluación de la potencialidad de los LOHCs seleccionados para ambas áreas de aplicación. En primer lugar, se han identificado aquellos parámetros que son más críticos para cada una de las aplicaciones, con una perspectiva económica y tomando como referencia las valoraciones realizadas para varios LOHC (Tabla 8). En los siguientes apartados se detalla mejor la valoración de los parámetros prioritarios.

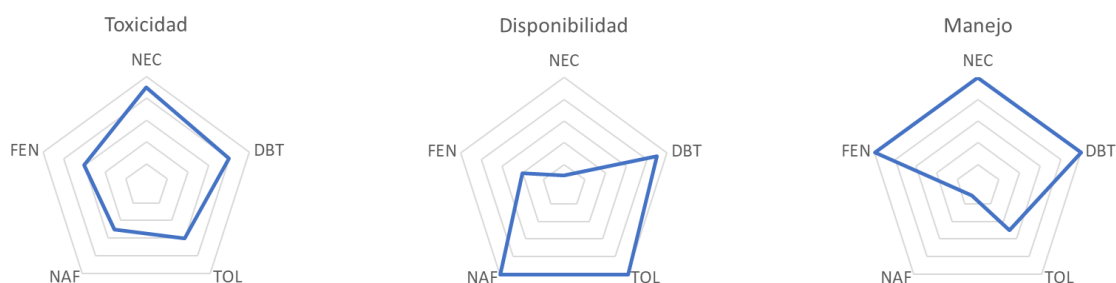
Tabla 8. Importancia de cada parámetro en cada área de aplicación.

1: Prioritario 2: Importancia Media 3: Secundario	Transporte de Energía	Almacenamiento Estacionario de Energía
Almacenamiento	2	3
Disponibilidad	1	1
Toxicidad	1	2
Tª Deshidrogenación	3	3
Demanda Energética	3	1
Manejo	1	3
Diseño Proceso	2	2
Estabilidad (ciclos)	2	1
Flujo de gas	3	3

Después, se han definido los rangos de variación de cada uno de los LOHCs para cada parámetro, en base a los valores máximos y mínimos reportados para cada sistema evaluado (Tabla 7). A partir de estos rangos, se han valorado de 1 (descartable) a 10 (óptimo) cada uno de los parámetros y representado el resultado en diagramas tipo ameba.

- Transporte de Energía

En este ámbito, a parte de los parámetros críticos para todas las aplicaciones como son la capacidad de almacenamiento o la temperatura de deshidrogenación, los factores que resultan clave, de acuerdo con la bibliografía son: la disponibilidad (coste), la toxicidad y el manejo del material. La disponibilidad es un parámetro crítico ya que influye determinantemente sobre la viabilidad económica, incluso más que la capacidad de almacenamiento o la densidad energética. Que el uso y manejo de los compuestos sean seguros (toxicidad) y sencillos técnicamente son otros requisitos que se exigen para que la aplicación de un LOHC en el transporte de energía sea favorable.



*Imagen 8. Resultados de la evaluación de algunos LOHCs de acuerdo a los parámetros más relevantes para el transporte de energía.*

De los resultados de la Imagen 8, se observa que el NEC, a pesar de presentar una fácil manejabilidad y baja toxicidad, tiene un coste muy elevado, por lo que queda descartado para la aplicación de transporte de energía. Por su parte, el DBT presenta el valor medio más alto tras el análisis de los tres parámetros. Este compuesto es ampliamente utilizado en la industria, tiene unas características muy semejantes a los derivados del petróleo y, sin ser inocuo, presenta una baja toxicidad. Estas características hacen que tenga un precio asequible y que su manejo sea sencillo y seguro.

El Tolueno encuentra en su toxicidad y, principalmente, en su complejo manejo (debido a las elevadas presiones de sus dos formas) dos hándicaps que limitan su aplicabilidad, a pesar de ser un compuesto muy económico. Por último, la Naftalina y el Fenacina quedan descartadas por su elevado potencial tóxico (especialmente en el primer caso) pese a tener un precio económico y ser de fácil manejo, respectivamente.

- Almacenamiento estacionario de energía

En este caso también el precio (disponibilidad) se revela un aspecto clave. Si se considera una aplicación a gran escala, la demanda del LOHC va a ser enorme, y por tanto el precio de éste afectará directamente a la viabilidad de la instalación. Es por ello que, incluso en

un sistema de almacenamiento estacionario, la disponibilidad es más crítica incluso que la capacidad de almacenamiento. Al coste del material, se suman otros costes operativos, relacionados con: la estabilidad del material (más vida útil, menor remplazo del material) y la demanda energética (proceso más eficiente, menor coste energético).

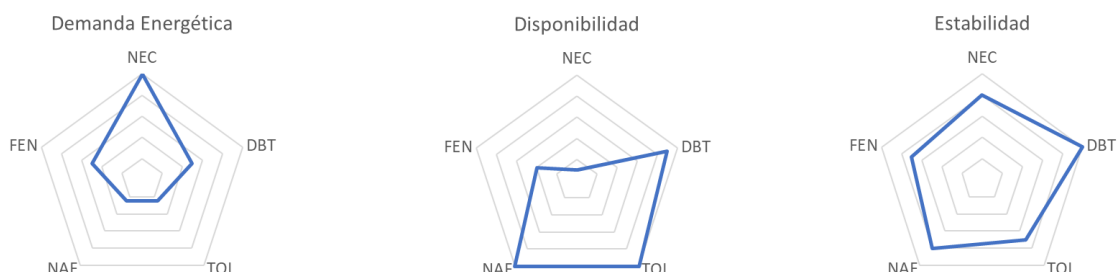


Imagen 9. Resultados de la evaluación de los LOHCs de acuerdo a los parámetros más relevantes para el almacenamiento de energía.

Para esta aplicación (Imagen 9), se encuentra que, una vez más, el N-etilcarbazono presenta unas propiedades muy interesantes, sin embargo, su elevado coste vuelve a ser una limitación. DBT y Tolueno presentan buenas propiedades en cuanto a disponibilidad y manejo, sin embargo, la elevada demanda energética representa un aspecto que debe ser optimizado. Lo mismo sucede con la Fenacina, salvo que en este caso hay que añadir las limitaciones debidas a su disponibilidad. No obstante, como se comentó anteriormente, se está explorando la vía de producirla a partir de biomasa, lo que podría hacerla más interesante para esta aplicación.

### Selección final de LOHC

Los resultados de esta evaluación identifican como mejor candidato a corto plazo al **sistema DBT** para ambas aplicaciones. En el caso del transporte de energía, la aplicabilidad del DBT es más destacada respecto al resto de compuestos, como se puede comprobar en la Imagen 8. Algunos aspectos como su seguridad y su compatibilidad con las infraestructuras asociadas a los combustibles derivados del petróleo posicionan muy favorablemente a este sistema. Sin embargo, para el transporte de energía (Imagen 9), aun siendo el mejor candidato global, no destaca en todos los ámbitos. Concretamente la demanda energética es aún hándicap que debe ser optimizado. Una estrategia para hacerlo sería el aprovechamiento de calor residual en aquellas plantas donde fuese posible (ejem.: plantas nucleares, etc.).

### 2.3. Selección de catalizadores

#### Catalizadores y soportes usados para el sistema DBT

En el caso de los sistemas de DBT, los catalizadores de base Platino (Pt) son los más utilizados para la reacción de deshidrogenación. Esto es debido a que la energía de activación del proceso de deshidrogenación del 18H-DBT es menor en la superficie del

Pt que en otros metales. En la tabla siguiente se recogen algunos de los trabajos más recientes reportados en bibliografía que abordan el uso de catalizadores para la deshidrogenación de 18H-DBT. Se evidencia la predominancia de platino (Pt) y Paladio (Pd) como catalizadores. Aunque no se incluyen, algunos autores también han reportado el uso exitoso de otros metales como el Rutenio (Ru) o el Rodio (Rh). No solo el metal utilizado como catalizador es clave, sino que también sus propiedades pueden tener un efecto importante. Auer y col, estudiaron la influencia del tamaño de partícula de catalizador (Pt) sobre la performance de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación de 18H-DBT. Estos autores concluyeron que cuanto menor era el tamaño de las nanopartículas más favorecida estaba la reacción de deshidrogenación, sin embargo, también se formaban más productos indeseados debido a reacciones paralelas. Comprobaron que la deposición de pequeñas cantidades de azufre (S) en las partículas suprimía este efecto.

Por otro lado, de la tabla se deduce que el rendimiento del catalizador heterogéneo no depende sólo del metal, sino que el soporte puede jugar también un papel determinante. Por un lado, aunque el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueda ser el material más utilizado, otros compuestos como el TiO<sub>2</sub>, el CeO<sub>2</sub>, C, etc. también han sido propuestos como soporte de Pt y Pd. A parte de la composición del soporte, las propiedades de éste también pueden resultar claves. Algunas de estas propiedades son: el tamaño de poro, la estructura de los mismos, la acidez de la superficie, la propia área superficial, la presencia de promotores, sinergias entre diferentes óxidos metálicos, etc. En un reciente estudio (Lee y col.) compararon la respuesta de catalizadores de Pt soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> (fabricados siguiendo la misma metodología), para la deshidrogenación de 18H-DBT. Este grupo comprobó que el Pt/CeO<sub>2</sub> presentaba una conversión del 85% en 2.5 h frente al 3.5% en 2.5 h del Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los autores asociaron el mejor comportamiento del catalizador con CeO<sub>2</sub> al hecho de que la metodología de fabricación permitía la obtención de un soporte con mayor área superficial y tamaño de poro. Esto permitía una mejor dispersión de las partículas de Pt y una favorecía la difusión de las moléculas de 18H-DBT en las partículas de catalizador. Los investigadores remarcaron que este último aspecto resulta un parámetro clave, debido al enorme tamaño molecular del 18H-DBT.

Tabla 9. Tabla comparativa de los catalizadores más destacados reportados en bibliografía para el sistema DBT.

Catalizador	Tª Reacción (K)	Tiempo Reacción (min)	Eficiencia Deshidrogenación (%)	Ref.
1wt% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	593	80	80	[56]
1wt% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	593	80	11	
0.25 wt.%S-0.3wt.% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	583	120	>90	[57]
0.3wt.% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	583	120	~80	
5wt%Pt/CeO <sub>2</sub>	573	150	80.5	[54]
5wt%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	150	3.5	
1wt%Pd/TiO <sub>2</sub>	563	45	~65	[56]
1wt%Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	563	45	55	
1wt%Pt/C	563	45	68	
5wt%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	543	300	56.3	[58]
5wt%Pd/HAP	543	300	27.7	
5wt%Pt/SBA-15	543	300	34.2	
5wt%Pd/C	543	300	58.2	

Aunque Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el catalizador de referencia, presenta la desventaja de que durante el proceso de deshidrogenación se produce una considerable concentración de CH<sub>4</sub> como subproducto. Dado que la separación de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> gas es un proceso complejo y que la presencia del primero puede empeorar el rendimiento de una PEM FC, se hace imprescindible la búsqueda de nuevos catalizadores más económicos, con propiedades adecuadas y que eviten reacciones indeseadas. No obstante, como se ha dicho con anterioridad, se ha observado que la adición de S puede hacer disminuir este efecto.

### Productos comerciales

Más allá del desarrollo de nuevos catalizadores, existen varios productos comerciales que se están utilizando para soluciones reales o que han sido testados. Quizá uno de los más destacados es EleMax<sup>®</sup> de Clariant (Imagen 10), utilizado por Hydrogenious en sus sistemas LOHC basados en DBT. Este catalizador presenta una forma de esferas, de tamaño variable según el modelo (EleMax-D:2-4 mm; EleMax-H: 1.8mm) con una composición de Pd-Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Imagen 10. Izquierda: Imagen de varias esferas del catalizador EleMax® de Clariant para LOHC. Derecha: Imagen del catalizador durante el proceso de deshidrogenación de 18H-DBT.

A parte de los productos de Clariant, existen otros catalizadores heterogéneos comerciales que han sido testeados para procesos de hidrogenación y deshidrogenación de DBT. En la tabla siguiente se muestran algunos de estos catalizadores y su correspondiente suministrador.

Tabla 10. Catalizadores comerciales testados para la deshidrogenación del sistema DBT.

Catalizador	Suministrador	Forma
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0 wt%, powder)	SigmaAldrich	Polvo
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0 wt%, powder)	SigmaAldrich	Polvo
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0 wt%, pellet)	Alfa Aesar	Pellet
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3 wt%, pellet)	Clariant	Pellet
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5-1 wt%, poder)	Mintek	Esferas
Pd-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1 wt%, poder)	Mintek	Esferas

En lo que respecta al dibenziltolueno, como se vio en el análisis de la sección 0, su disponibilidad es alta dado que se usa como aceite de intercambio en la industria. Existen varias opciones comerciales de este compuesto como son: Marlotherm SH (Eurol BV, Rodun International B.V., etc.), Fragoltherm HT (Fragol Inc.), Farolin (Aral AG), Diphyl (Lanxess AG), Heat transfer oil B350 (Shanghai Ethylene Chemical Co. Ltd ), etc.

Para los primeros ensayos de deshidrogenación se evaluará también la posibilidad de adquirir la forma hidrogenada (18H-DBT), suministrada por empresas como Hydrogenious.

#### Desarrollos en GreenH2Pipes

Del presente estudio se ha identificado el DBT como el sistema LOHC que mejor cumple con las expectativas definidas en el proyecto: tiene una elevada capacidad de almacenamiento (> 6%); sus formas hidro y deshidrogenada son seguras y de baja toxicidad; presenta una características muy semejantes al Diesel a condiciones ambientales, por lo que sería fácilmente adaptable a las infraestructuras actuales; es un

compuesto conocido en la industria, ya que se utiliza actualmente como fluido de intercambio de calor; presenta un coste asequible; su uso como LOHCs ha sido demostrado y presenta un elevado TRL.

En base a esto, se propone como línea de desarrollo principal del ámbito de los LOHC, dentro del proyecto GreeH2Pipes, el estudio del sistema DBT, profundizando en los factores limitantes que a día de hoy dificultan su optimización, en la termodinámica de las reacciones, especialmente en la de deshidrogenación, manteniendo un enfoque económico. De este modo, se plantean las siguientes líneas de desarrollo:

- Catalizadores: Actualmente el material de referencia es Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Pt-Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El coste del Pt es sin duda uno de los hándicaps que limitan a esta tecnología, por ello se plantea el estudio de nuevos materiales alternativos o de técnicas de producción del catalizador que reduzcan la carga de Pt. También se evaluará la eventual preparación de catalizadores bimetálicos (Pt-M/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que permitan reducir la cantidad de Pt mediante la acción de un segundo metal.
- Soportes: La relevancia el soporte sobre la performance del catalizador ha sido demostrada por varios autores. El material de referencia en este sentido es el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, en la literatura se han propuesto diferentes alternativas. Se propone como una línea potencial testear diferentes soportes como: TiO<sub>2</sub>, diferentes formas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc.
- Morfología: Los catalizadores heterogéneos normalmente varían entre una forma esférica o pellet. Sería interesante analizar otras morfologías como fibras, que podrían permitir aumentar la superficie de contacto y facilitarían la recuperación del material.
- Vigilancia tecnológica del sector: tratando de identificar aquellos nuevos desarrollos que puedan revelarse como más prometedores, y, eventualmente, evaluando su estudio y testeo en el laboratorio.
- Estudios iniciales

En la primera etapa se propone llevar a cabo ensayos a escala de laboratorio centrados en el sistema BDT. Se iniciará validando la metodología de hidrogenación y deshidrogenación en una instalación experimental con pequeños volúmenes 25-100 ml (como la mostrada en la Imagen 11), que permita ensayar pequeñas cantidades de catalizadores y con la versatilidad para operar diferentes LOHCs. Aunque inicialmente, la misma instalación se utilizará para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, se evaluará la posibilidad de disponer de 2 sistemas, a fin de dotar de más flexibilidad a las tareas de investigación. En este caso, dado que la reacción de deshidrogenación es menos limitante en términos de presión (Imagen 11), se podría trabajar con un sistema de vidrio (más económico) para los estudios a baja presión para

esta reacción y, cuando se requiera, utilizar el sistema de alta presión. Uno de los set-up estaría diseñado en acero y tendría capacidad de trabajar entre 1-50 bar, mientras que el de vidrio permitiría la realización de ensayos a bajas presiones. Sin embargo, ambos, operarían a temperaturas que vayan desde la temperatura ambiente hasta 350 °C, cubriendo el rango operativo de ambas reacciones. Además, se dispondría de los equipos auxiliares para la medida del H<sub>2</sub> (entrada o salida), gestión del calor demandado o producido, etc.

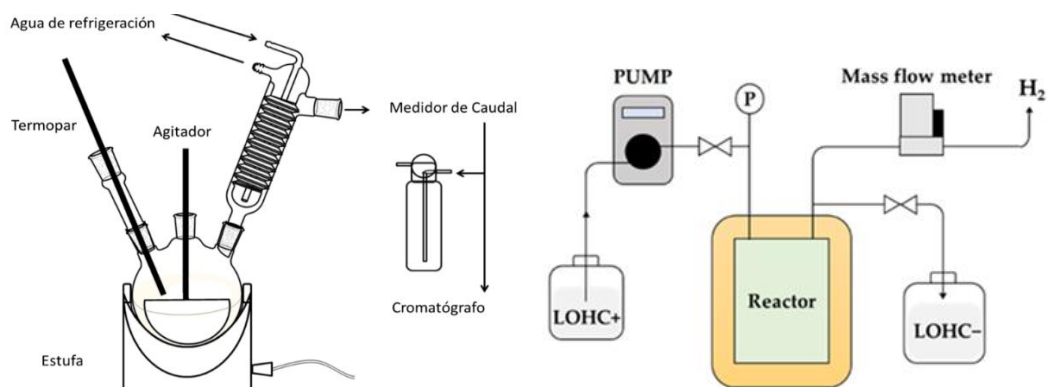


Imagen 11. Representación esquemática de los set-up a escala de laboratorio para los ensayos de deshidrogenación de DBT.

En lo que respecta a los materiales, inicialmente, se partirá de productos comerciales tanto para el DBT, como para el catalizador de Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tomando como referencia lo expuesto anteriormente. Los ensayos con estos compuestos marcarán el punto de partida para los desarrollos posteriores. A partir de ahí se analizarán diferentes catalizadores y soportes, así como su rendimiento ante la variación de las condiciones de operación. Estos estudios se acompañarán de una caracterización morfológica y química de los catalizadores. Aquellos materiales que reporten un mejor compromiso técnico-económico serán, además, evaluados mediante ensayos de larga duración, lo que permitirá determinar su eficiencia con el tiempo, el número de ciclos, tasa de degradación o desactivación, vida útil, etc.

En base a los resultados obtenidos se diseñará y construirá un prototipo a escala de laboratorio de un volumen representativo, que permita afrontar estudios más detallados, ser punto de partida de sistemas demostrativos de mayor escala, ensayar materiales u otros LOHCs diferentes al BDT, etc. En este sentido, se analizará la estrategia de diseño más conveniente, desde un punto de vista económico y técnico, para el diseño de este prototipo:

- Dos sistemas separados, uno de almacenamiento (hidrogenación) y otro de liberación del H<sub>2</sub> (deshidrogenación), a imagen de los sistemas de comerciales de Hydrogenious.

- Un sistema mixto en el que haya dos reactores, pero el balance de planta (BoP) sea común. En este caso algunos subsistemas serán comunes, pero otros serán propios para cada uno de los reactores.
- Un único sistema con un solo reactor (Imagen 12) que pueda operar en régimen de hidrogenación o deshidrogenación. Todos los subsistemas interactuarán con el reactor, su modo de operar o su activación dependerá de si el reactor trabaja en modo hidrogenación o deshidrogenación.

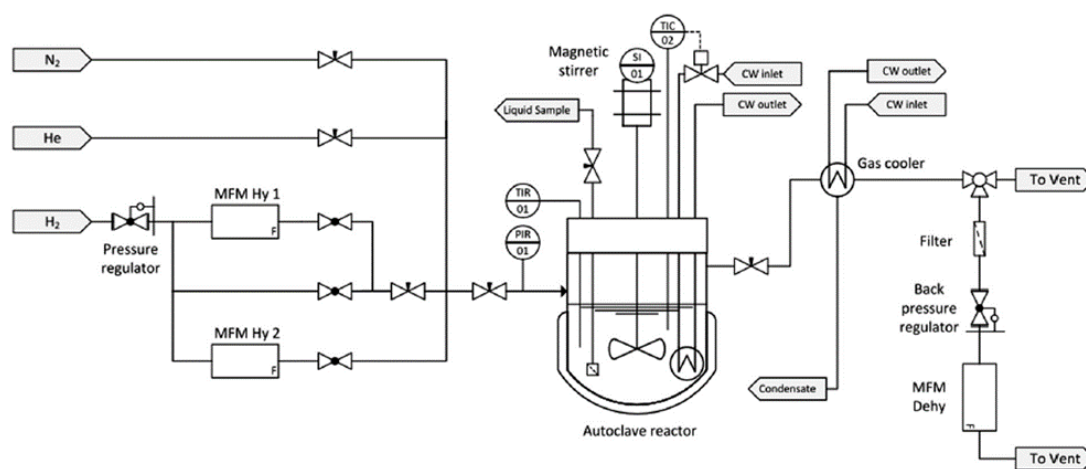


Imagen 12. Diagrama del BoP de un prototipo del grupo de prof. Wasserscheid en el que el mismo reactor se utiliza para la hidrogenación y la deshidrogenación.

### 3. Conclusiones

De forma preliminar se hizo una selección de uno de los LOHCs (DBT) con mejor proyección y elevada capacidad de almacenamiento para proceder con la experimentación. Posteriormente, se diseñó e instaló el set up de reacción en laboratorio para poder llevar a cabo las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación que permitiese validar y mejorar de las condiciones de operación y optimización del catalizador.

Por un lado, se ha conseguido determinar cómo influyen las propiedades del catalizador (tamaño de partículas, áreas activas, dispersión) en el rendimiento de las reacciones, así como cuáles son las sustancias secundarias generadas en el proceso de deshidrogenación que conllevan a la desactivación del catalizador.

Por otro lado, también se ha podido determinar cómo influye el soporte y la carga de Pt en el rendimiento catalítico, así como la presencia de especies metálicas secundarias. Todo ello, nos ha permitido desarrollar catalizadores propios de alta eficiencia catalítica.

En particular, para la etapa de deshidrogenación se ha desarrollado una serie de catalizadores bimetálicos, donde el Pt actúa como metal principal y otros metales no nobles (Mn, Co, Fe y Ni) como agentes promotores y activantes de la reacción de deshidrogenación, reportando comportamientos catalíticos superiores a los obtenidos con el catalizador monometálico de Pt. Resaltar la importancia de esta mejora sin necesidad de emplear metales que tradicionalmente son activos en la etapa de deshidrogenación como Pd o Rh, y sin un aumento de la carga de metal noble, lo que supone una mejora catalítica considerable con bajo coste económico.

Por otra parte, en la etapa de hidrogenación, el catalizador más eficiente es el monometálico. Sin embargo, altas eficiencias han podido ser alcanzadas empleando bajas cargas de Pt (0.25 wt %), lo que supone un importante ahorro económico en costes catalíticos.

En conclusión, la optimización y estudios de los parámetros y propiedades que intervienen en la catálisis de las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación ha permitido desarrollar dos catalizadores propios (0.25Pt-0.25Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0.25Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para los procesos de deshidrogenación e hidrogenación, respectivamente) eficientes y altamente activos para cada una de las reacciones.

## 4.2. Informe de resultados de la operación y validación del prototipo a escala laboratorio

### 1. Montaje de prototipos

#### 1.1. Set-up de hidrogenación

Para llevar a cabo la reacción de hidrogenación del líquido orgánico correspondiente, en este caso, el dibenciltolueno (DBT), ha sido necesaria la adquisición de un reactor de alta presión/temperatura. Se trata de un reactor de la casa americana Paar, con una capacidad de 1000 ml y capaz de soportar presiones de hasta aprox. 100 bar y temperaturas de 350 °C. Está fabricado bajo la normativa ATEX, por cumplimiento de las normativas de seguridad debido al uso de un gas inflamable como el hidrógeno.

La adquisición de un reactor que soporte temperaturas de hasta 350 °C radica en la posibilidad de ser utilizado para ciclos completos hidrogenación-deshidrogenación y poder evaluar la actividad catalítica de nuestros catalizadores en ambas etapas, ya que la etapa de deshidrogenación requiere de temperaturas más elevadas de hasta 340 °C.



*Imagen 13. Reactor de 2 litros de acero inoxidable (Biometa)*

En la Imagen 13 se muestra el set-up del reactor adquirido en el proyecto para poder llevar a cabo tanto reacciones de hidrogenación como de deshidrogenación.

Este sistema incluye el reactor de 2 litros de acero inoxidable (SS316), un sistema de agitación magnética, un sistema de refrigeración con serpentín, una válvula solenoide para la refrigeración, un sistema de refrigeración agitada para la entrada de gas, módulo limitador de la temperatura, una válvula de drenaje inferior y un cable de conexión.

Al comienzo del proyecto, se empleó un reactor de menor tamaño disponible ya en el laboratorio del CNH2 (Imagen 14).

Dada la exotermicidad de la reacción de hidrogenación, el reactor está dotado de un serpentín interno que asegura que el líquido en el interior se encuentre siempre a la misma temperatura y no se sobrecaliente. También consta de una sonda controlada por

una válvula de aguja que nos permite adquirir muestras líquidas sin despresurizar el reactor para calcular el grado de hidrogenación de la reacción y realizar el perfil cinético del proceso. Como accesorio, se ha decidido adquirir una bureta de gas a presión para alimentar el reactor y así poder calcular la cantidad de hidrógeno consumida en tiempo real por diferencia de presión.



*Imagen 14. Reactor de hidrogenación.*

De acuerdo con numerosos estudios, la etapa de hidrogenación del DBT para generar su forma saturada, el perhidrodibenciltolueno (H18-DBT) se realiza a presiones de entre 20-50 bar, y temperaturas máximas de 200 °C. En cuanto a los catalizadores, normalmente se emplean rutenio soportado sobre óxido de alúmina o catalizadores basados en níquel.

## 1.2. Reactor de deshidrogenación

Como se ha comentado anteriormente, el reactor de hidrogenación puede ser utilizado también para la etapa de deshidrogenación. Aunque para dar flexibilidad a la operativa y poder realizar varios experimentos de forma simultánea, se diseñó un “set-up” adicional, usando matraces de vidrio como reactores, siguiendo las indicaciones de estudios previos y que se encuentra representado en la Imagen 15. Entre las principales ventajas destaca su bajo coste y la posibilidad de realizar varios ensayos a la vez. Esta configuración experimental, a su vez permitió comenzar la experimentación sin necesidad de esperar el plazo de entrega que tuvo el reactor de acero inoxidable adquirido en el proyecto.

En este caso, un matraz de vidrio de fondo redondo de tres bocas actúa como reactor del proceso. Una de las bocas está sellada con un “thermopad” que se encarga de regular y controlar la temperatura del líquido en el interior del matraz. Este “thermopad” está conectado a una manta calefactora que nos aporta el calor necesario para alcanzar la temperatura deseada. La agitación se consigue gracias a una placa agitadora/calefactora, dispuesta inmediatamente por debajo de la manta. La boca central está también sellada con un tapón de vidrio. De forma opcional, se puede colocar un tapón de goma (Subaseal), para introducir jeringas y coger muestras líquidas en caso de querer seguir la conversión del proceso sin perder el hidrógeno que se va desprendiendo. Finalmente, la última de las bocas está acoplada a un serpentín que actúa como refrigerante para condensar los compuestos orgánicos volátiles que pueden resultar de los procesos de “crackeo” del DBT, o reacciones secundarias derivadas de las temperaturas tan elevadas a las que tiene lugar el proceso. Se usa un criostato externo para circular el fluido refrigerante necesario para reducir la temperatura del gas. El criostato que se puede observar en la Imagen 15 se empleó en todos los set-up de reacción. En deshidrogenación para enfriar el gas de salida y condensar posibles productos secundarios que escapen en la corriente de gas. Y en la hidrogenación (con ambos reactores) se usa para refrigerar el sistema de agitación y el reactor y en caso necesario, para enfriar la mezcla del interior del reactor en caso de sobrepasar la temperatura de trabajo.

Este serpentín está conectado mediante “tubing” de silicona a un caudalímetro de flujo másico (MFM, mass flow meter), que nos permite medir la cantidad de hidrógeno desprendida a tiempo real durante el proceso, tanto en flujo volumétrico, como másico. Cada uno de los MFM están previamente acoplado a un filtro para asegurar que ningún compuesto orgánico volátil acceda al medidor, en el caso de que no haya sido condensado previamente en el serpentín.



*Imagen 15. Set-up sistema de deshidrogenación.*

En la Imagen 16, se muestra de forma más detallada el “set-up” de deshidrogenación, en la que aparecen indicadas todas las partes.



*Imagen 16. Set-up sistema de deshidrogenación en detalle: a) Matraz de tres bocas o reactor; b) Thermopad; c) Serpentin o refrigerante; d) MFM; e) Manta calefactora; f) Placa calefactora/agitadora.*

La etapa de deshidrogenación del H18-DBT suele llevarse a cabo a temperaturas de entre 290-320 °C. El catalizador heterogéneo más empleado es platino (Pt) soportado en alúmina, aunque también se han probado otros metales como paladio, níquel o mezclas dopadas Pd-Pt o Pt-S. Sin embargo, no solo el metal activo influye en el proceso. Varios estudios han demostrado que el método de deposición del metal activo sobre el soporte, y el método de preparación del soporte, así como su composición y propiedades, afectan a la eficiencia y conversión global de la reacción. Por ejemplo, la impregnación de platino sobre el soporte por deposición de CO<sub>2</sub> supercrítico o el dopaje del soporte de alúmina con óxidos de magnesio y/o zinc han resultado ser catalizadores

mucho más activos que sus contrapartidas generadas por el método de deposición tradicional o utilizando el soporte clásico de alúmina.

### 1.3. Resumen de prototipos de laboratorio

Por lo tanto, en el marco de esta tarea se han implementado tres prototipos de hidro/deshidrogenación a diferentes escalas de trabajo. En este sentido, se dispone de un sistema de 250 mL de capacidad en el que se optimiza las condiciones de reacción, las cuales han sido escaladas a reactores de 600 mL y 2 L de capacidad. De esta forma, se han desarrollado e implementado tres prototipos para la realización de ensayos a diferentes escalas de trabajo (Imagen 17).



*Imagen 17. Prototipos implementados para las reacciones de deshidrogenación/hidrogenación a diferentes volúmenes de reacción: 250 mL (izquierda), 600 mL (centro) y 2 L (derecha).*

Del reactor de 2 litros de capacidad cabe destacar su elevada capacidad de almacenaje de LOHC permitiendo realizar ensayos de hidro/deshidrogenación de volúmenes extrapolables a planta piloto. Y con este set up de reacción se ha conseguido poder realizar ciclos consecutivos de hidrogenación – deshidrogenación de forma que se pueda aproximar la experimentación en laboratorio a un sistema real.

Los dos reactores de acero inoxidable, de la casa comercial Parr, son capaces de soportar presiones de hasta 100 bar y temperaturas de 350 °C. Cuentan con un serpentín interno para asegurar el mantenimiento de la temperatura del líquido. Además, es posible conectar el sistema a una bureta de gas a presión para calcular la cantidad de hidrógeno

consumida por el sistema. Así mismo cuenta con un módulo controlador de diversas variables de operación como son la temperatura o la presión, así como un mecanismo de toma de muestra que nos permite determinar la cinética de la reacción.

## 2. Técnicas y metodologías

Son numerosas las técnicas para medir el grado de hidro/deshidrogenación del proceso. Entre ellas destacan la cromatografía de gases acoplada a un detector masas (GC-MS) y la resonancia magnética nuclear (RMN). Ambas técnicas, además de ofrecer resultados muy precisos sobre el grado de avance de la reacción, proporcionan información sobre los subproductos derivados de las “side-reactions” que tienen lugar como consecuencia del estrés térmico al que se somete el líquido. Además, en caso del GC-MS, permite cuantificar e identificar dichos subproductos y analizar la pureza del hidrógeno obtenido en la etapa de deshidrogenación. Sin embargo, ambas técnicas son costosas y el CNH2 no dispone de las instalaciones y equipos necesarios, por lo que fue necesario externalizar el servicio, encareciendo los costes y ralentizando la obtención de resultados.

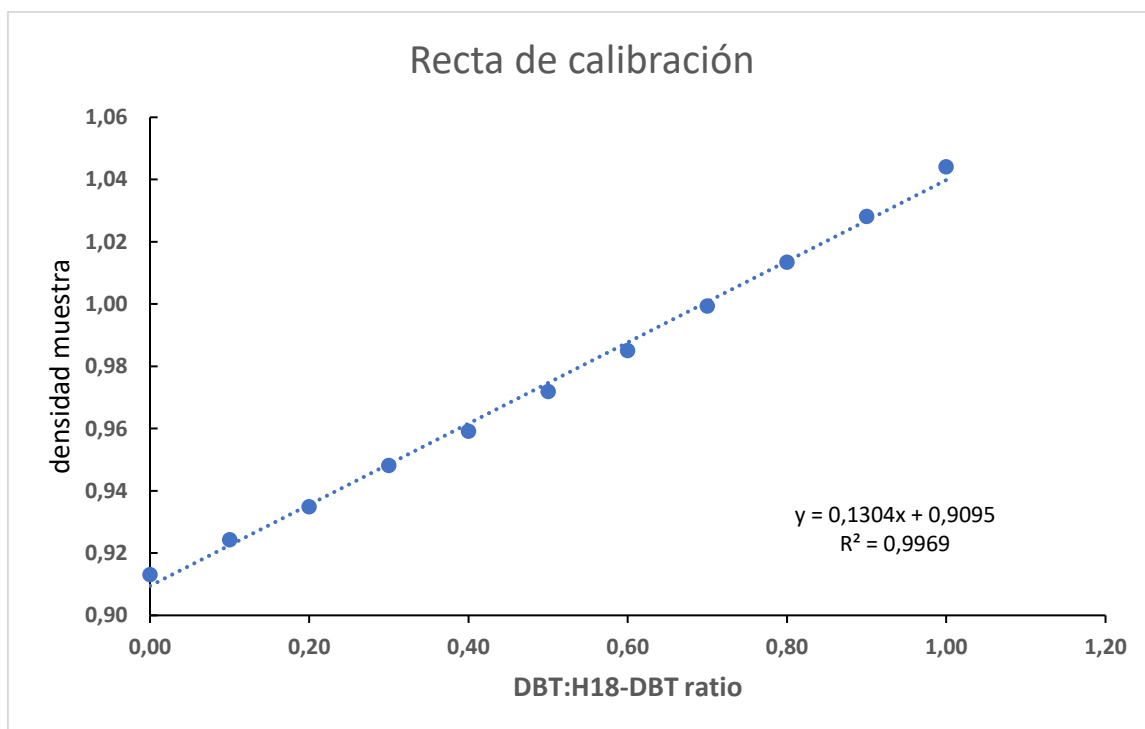
Por otro lado, existen numerosas técnicas mucho más directas, que proporcionan información sobre el grado de conversión de la reacción de una forma mucho más directa e “in situ”. En este caso, se seleccionó la medición del grado de hidro/deshidrogenación por la densidad del líquido (como se explica a continuación), aunque también se puede realizar analizando su índice de refracción, viscosidad o por espectroscopía infrarroja o Raman.

### 2.1. Medida del grado de hidro/deshidrogenación por densidad

La medida de la densidad, para determinar el grado de deshidrogenación del proceso, se ha hecho con un Densímetro DMA 5001 de la casa comercial Anton Paar.

Para ello, inicialmente se estableció una recta de calibrado preparando distintas muestras con diferentes ratios y de concentración perfectamente conocida de DBT y DBT-H18 (Figura 1). Se realizaron tres medidas de densidad de cada una de las muestras y se seleccionó la media de las tres medidas. Con esta recta de calibrado se puede medir

el grado de deshidrogenación de una muestra desconocida simplemente utilizando la ecuación de la recta. Para corroborar que la medida es correcta, se realizaron test con los Mass Flow Meters integrados en el diseño experimental, con los que también se puede medir la cantidad de hidrógeno desprendida en la reacción, y por lo tanto, el grado de deshidrogenación.

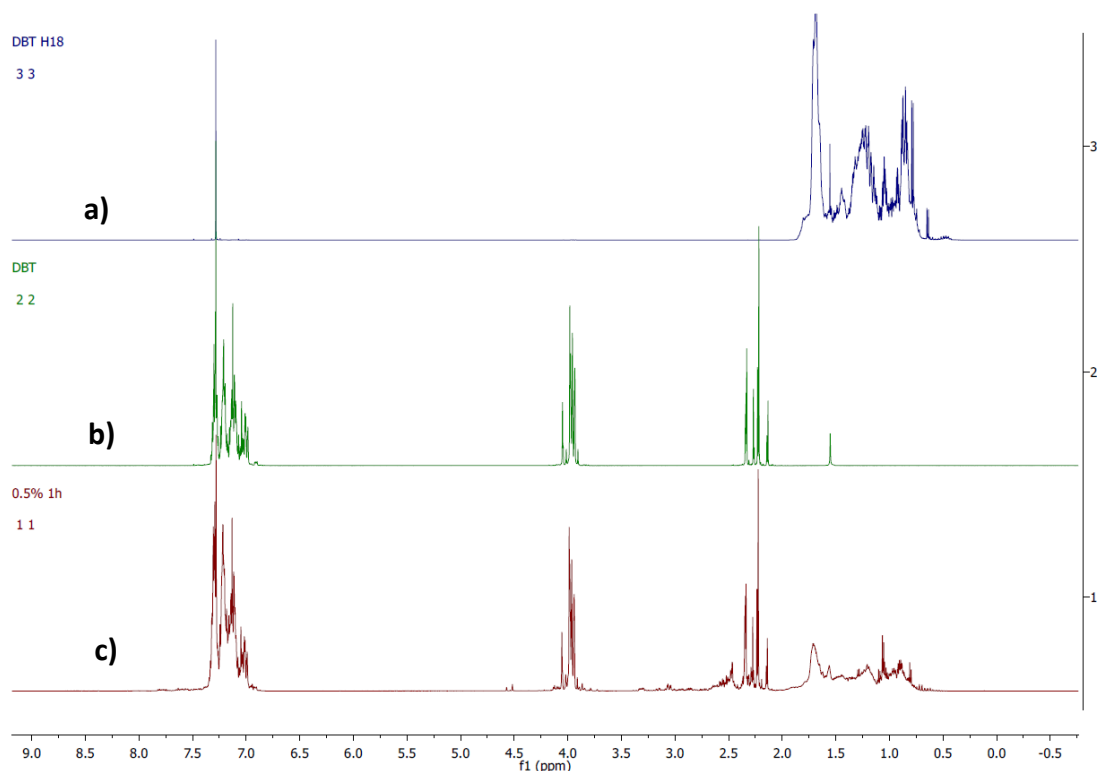


*Figura 1. Recta de calibración para el densímetro DMA 5001 empleado para medir el grado de deshidrogenación de las reacciones.*

## 2.2. Seguimiento del grado de la reacción por resonancia magnética nuclear (RMN)

Durante el primer ensayo de deshidrogenación que se llevó a cabo, se adquirieron varias alícuotas líquidas a diferentes tiempos para realizar un perfil cinético del proceso. El grado de deshidrogenación a cada tiempo fue determinado por RMN, gracias a los servicios de la Universidad de Castilla La-Mancha. A modo de ejemplo se muestran los espectros de RMN del DBT y del DBT-H18 puros, y el espectro correspondiente tras una hora de reacción utilizando el catalizador comercial 0.5% wt Pt sobre alúmina (Figura 2). Integrando las señales correspondientes a cada uno de los productos en estado puro

(DBT-H18 y DBT) y realizando el cociente entre ambos, es posible asignar el grado de deshidrogenación a cada uno de los tiempos.



**Figura 2.** Espectros de RMN para: a) H18-DBT; b) DBT y c) reacción de deshidrogenación tras 1 h utilizando el catalizador de 0.5% Pt en alúmina.

### 2.3. Ensayos de degradación/reciclabilidad del par LOHC/catalizador

Con el objetivo de determinar la degradación sufrida por el par LOHC/catalizador seleccionado, se llevó a cabo un estudio acerca de la reciclabilidad y degradación de los catalizadores. Para ello, se llevaron a cabo 15 reacciones de deshidrogenación consecutivas, de tres horas de duración cada una, utilizando para cada una de ellas un nuevo “batch” de 18H-DBT y el mismo “batch” de catalizador durante todas las etapas. Resaltar que el número de etapas establecido para llevar a cabo este estudio es muy superior al número de reacciones llevadas a cabo para ensayos similares en bibliografía.

En el transcurso de estas 15 reacciones, los catalizadores no se sometieron a proceso de limpieza alguno. Como se puede ver en la Figura 3, el grado de deshidrogenación mostró un paulatino descenso con el paso de las reacciones.

Con el objetivo de recuperar los valores iniciales, se llevó a cabo un tratamiento de limpieza del catalizador, consistente en una extracción Soxhlet y un posterior tratamiento térmico. Como resultado, en la deshidrogenación posterior al tratamiento (etapa 16) se obtuvieron valores de deshidrogenación similares o ligeramente superiores a los obtenidos en la reacción previa al tratamiento de limpieza.

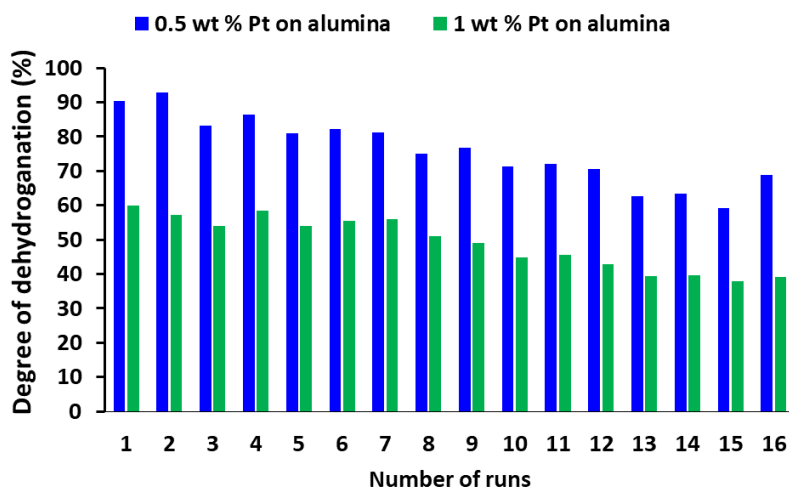


Figura 3. Valores de deshidrogenación obtenidos para los catalizadores de estudio.

A priori, los datos indican que el tratamiento no es efectivo pues no es posible recuperar los valores de deshidrogenación de los primeros ciclos. No obstante, analizando la liberación de H<sub>2</sub> con el tiempo (Figura 4), se observa como los tiempos de reacción hasta llegar al máximo grado de deshidrogenación se reducen en la reacción posterior al tratamiento con respecto a la reacción inmediatamente anterior al mismo.

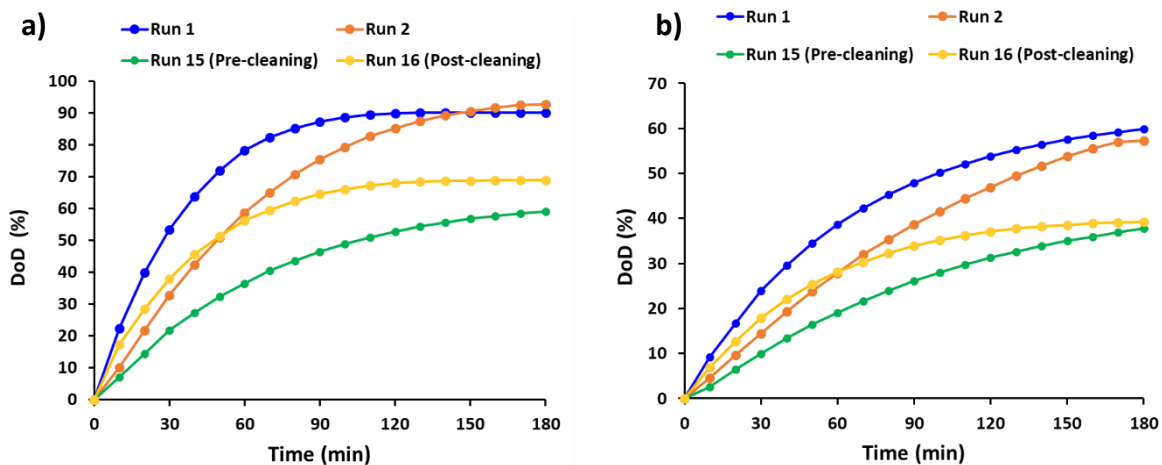
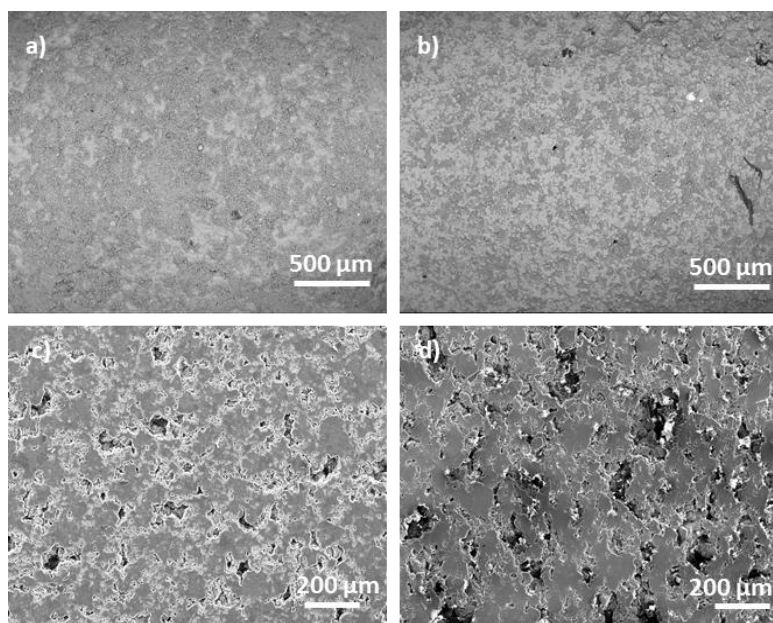


Figura 4. Comparativa de la evolución del grado de deshidrogenación a diferentes ciclos de reacción.

Por tanto, la aplicación de este método de limpieza únicamente consigue reducir los tiempos de reacción y no permite recuperar valores iniciales de deshidrogenación.

Posteriormente, se comenzaron unos ensayos de degradación catalítica de los catalizadores comerciales de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se pudo observar cómo con el transcurso de las horas de operación, el grado de deshidrogenación alcanzado descendía, debido fundamentalmente a la degradación del catalizador.

Para dar explicación a este fenómeno, se llevaron a cabo estudios físico-químicos del catalizador para arrojar luz sobre este hecho. Por un lado, se llevaron a cabo estudios de SEM-EDX (Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva) sobre muestras de catalizador antes de ser empleado en la reacción (catalizador fresco) y tras ser sometido a varias reacciones de deshidrogenación de H18-DBT (catalizador usado). A su vez, los pellets de cada tipo de catalizador fueron estudiados tanto a nivel superficial, como a nivel interno. Como se puede observar en la Imagen 18, en el caso del catalizador usado se observan zonas más oscuras y sucias con respecto al catalizador fresco, indicativo de cambios estructurales o deposición de sustancias.

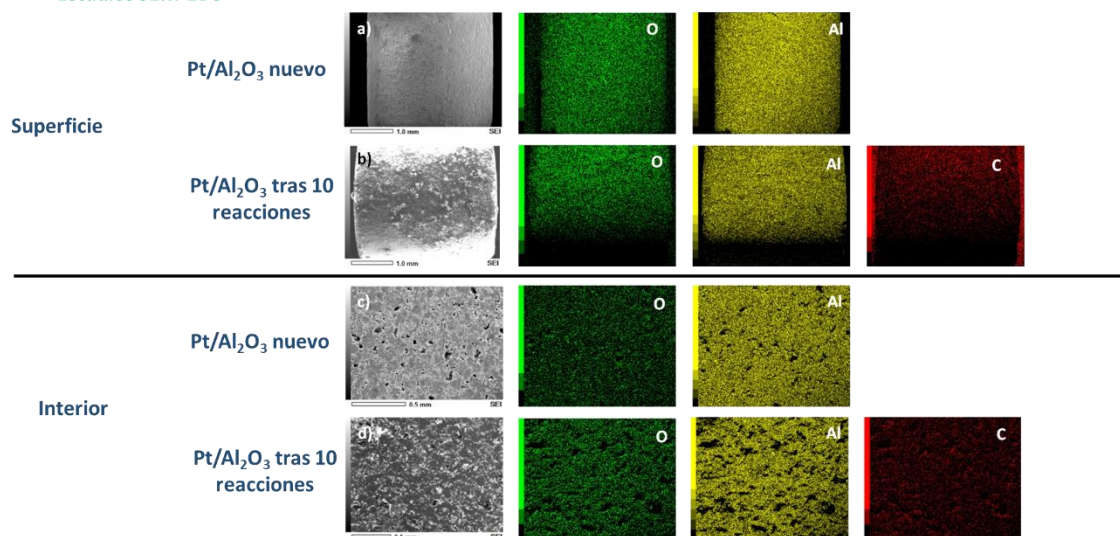


*Imagen 18. Imágenes de SEM de la estructura superficial (a y b) e interna (c y d) de muestras de catalizador fresco (a y c) y usado en varias etapas de deshidrogenación (b y d).*

Las imágenes de EDX (Imagen 19) confirmaron esta sospecha, pues si bien en el catalizador fresco únicamente se detectaba la presencia de átomos de Al y O (propios del soporte), en las muestras de catalizador usado se detectaron además restos de sustancias carbonadas, tanto en el exterior como en el interior del catalizador.

La aparición de estas sustancias se asocia a la formación de productos orgánicos generados en reacciones secundarias durante el transcurso de la reacción de deshidrogenación. El efecto de la generación de las mismas se traduce en la deposición de éstas en el catalizador, con el consiguiente ensuciamiento del mismo y bloqueo por tanto de los centros de Pt, lo que da explicación a la desactivación catalítica observada.

- Estudios SEM-EDS



*Imagen 19. Imágenes de SEM-EDX de la estructura superficial e interna de muestras de catalizador fresco y usado.*

Para determinar qué sustancias eran las responsables del envenenamiento del catalizador, se estudió mediante cromatografía de gases (GC-MS) diferentes muestras de fase líquida tomadas a diferentes tiempos de reacción. En todas ellas se detectó la presencia de productos secundarios de reacción como benceno, tolueno, sistemas bicíclicos o derivados de fluoreno (Figura 5). La generación de dichos subproductos se asocia a reacciones laterales de craqueo de los anillos de DBT dando lugar a la formación de los mismos.

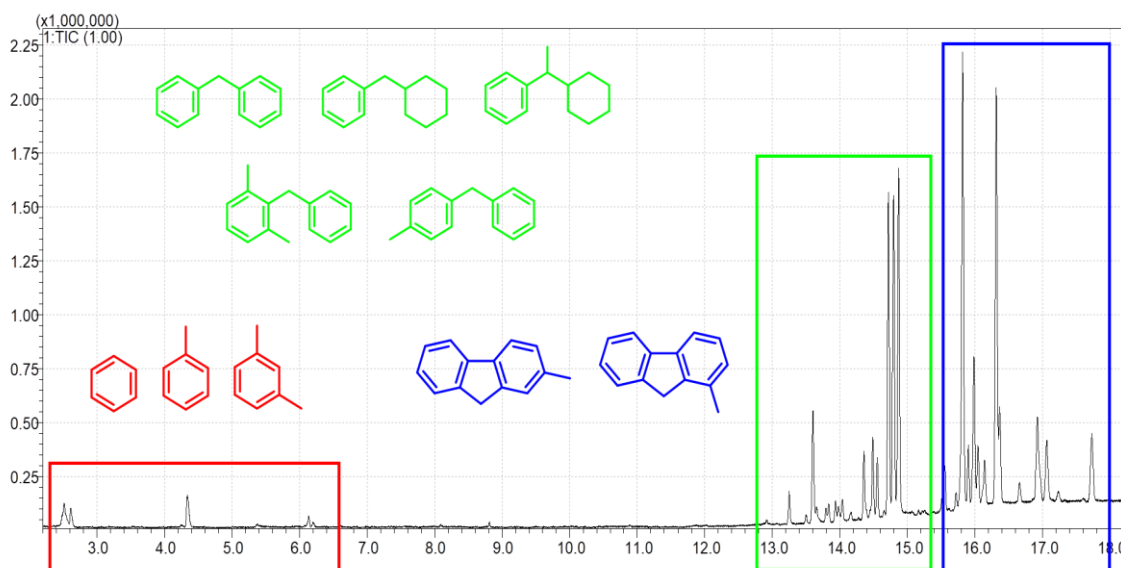


Figura 5. Análisis mediante GC-MS de muestras líquidas de reacción.

Por otro lado, se realizaron estudios de CO-quimisorción sobre muestras de catalizador fresco y usado. Como se puede ver en la Tabla 11, el tamaño de partícula de Pt es mayor en la muestra de catalizador usado que en la del fresco, lo que implica que presenta una menor dispersión y por tanto una menor área activa. De estos resultados se puede deducir que las partículas de Pt tienden a sinterizar en transcurso de las reacciones dando lugar a partículas de mayor tamaño. Esto se traduce en una reducción del número de centros activos de Pt aptos para reaccionar con el 18H-DBT, tal y como manifiesta el valor de área activa.

Tabla 11. Resultados de CO-quimisorción de muestras de catalizador fresco y usado.

Sample	Pt particle size <sup>a</sup> (nm)	Pt dispersion <sup>a</sup> (%)	Active metal surface area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)
Fresh	1.63	57.6	0.72
Non-Fresh	2.85	33.1	0.40

En vista de los resultados, se puede concluir que en la desactivación catalítica observada operan, al menos, dos mecanismos diferentes: uno de ensuciamiento del catalizador, por las sustancias secundarias generadas a consecuencia de las reacciones de craqueo, y otro por sinterización de los centros de Pt, resultando en una menor área metálica activa.

Hasta la fecha son pocos los procedimientos descritos para la regeneración del catalizador, donde tan solo el efecto del ensuciamiento puede ser revertido mediante procedimientos de limpieza del catalizador. En cambio, aún no se ha detallado forma alguna de revertir el fenómeno de la sinterización, siendo este problema epicentro de futuras investigaciones.

### 3. Desarrollo de catalizadores propios

Tras estudiar al catalizador comercial Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se procedió con la síntesis de catalizadores propios (Imagen 20).

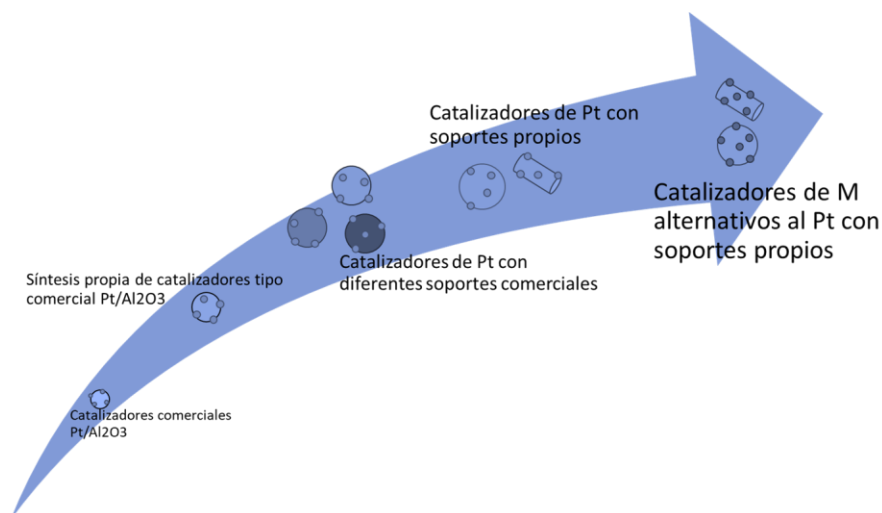


Imagen 20. Plan de desarrollo de catalizadores establecido.

Con la información obtenida del estudio del catalizador comercial de referencia Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se comenzó a trabajar en la fabricación de estructuras catalíticas de Pt. Para ello, se adquirieron soportes en forma de pellets obtenidos a partir de óxidos de aluminio, titanio, circonio y cerio (Imagen 21).

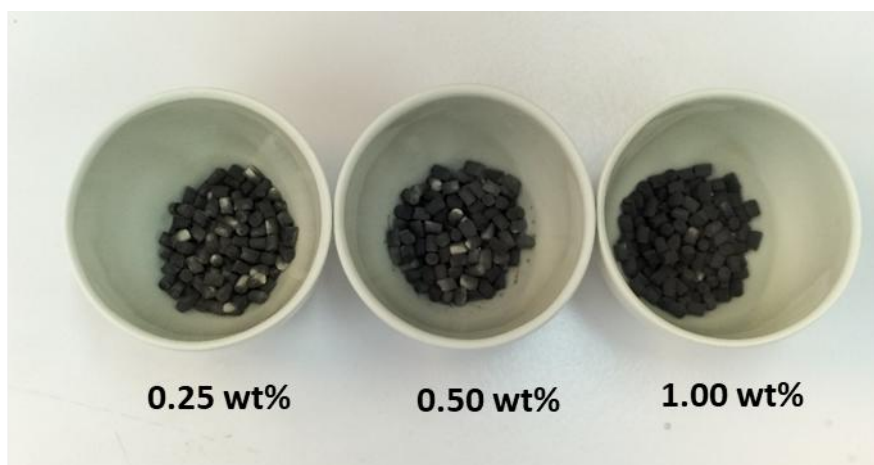


Imagen 21. Soportes catalíticos basados en diferentes óxidos metálicos.

Adquiridos los soportes, se comenzó con el proceso de impregnación del Pt sobre cada uno de los soportes. Para ello, se empleó el siguiente procedimiento:

Inicialmente, en función de la carga catalítica a impregnar (0.25 wt %, 0.5 wt % y 1 wt %), se preparó una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , la cual actuaría como precursora de Pt. A continuación, los pellets se introdujeron en la disolución y fueron agitados durante 2 h. Seguidamente, la mezcla fue llevada al rotavapor para eliminar el agua de la disolución, de forma que el Pt queda sobre los pellets. Posteriormente, los pellets fueron secados en una estufa para después ser calcinados a 450 °C durante 4 h, lo que permitió fijar los átomos de Pt al soporte. Finalmente, se llevó a cabo un tratamiento térmico de reducción donde los pellets fueron calentados y tratados con una corriente de  $\text{H}_2$  con fin de reducir el Pt a estado de oxidación 0.

En la Imagen 22 se muestra el resultado del proceso de impregnación de Pt sobre alúmina, el cual fue el primer soporte estudiado.



*Imagen 22. Soportes catalíticos de alúmina impregnados con Pt.*

Tal y como se observa en la imagen, tras el proceso se obtuvieron pellets que presentaban zonas blancas, especialmente 0.25 wt % y 0.5 wt %, lo que indicaría que sobre esas zonas no se había impregnado Pt.

Con el fin de confirmar que los pellets habían sido impregnados con la carga de Pt deseada en cada caso, se llevó a cabo un estudio de ICP (*Inductively Coupled Plasma*) para determinar la cantidad de Pt en cada uno de ellos.

Para ello, se tomaron cuatro muestras de pellets al 0.25 wt % y 0.5 wt % compuestas por dos pellets cada una de ellas. De esta forma, en una de las muestras ambos pellets contenían zonas blancas, en otra ambos pellets eran negros completamente, en otra un pellet era negro y el otro con zonas blancas y una cuarta muestra donde se cogieron dos pellets al azar. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 12. Resultados de ICP para cada uno de los catalizadores de estudio

Nombre	% wt Pt <sub>TEÓRICO</sub>	Color	% wt Pt <sub>ICP</sub>
Muestra 1	0,25	B y B	0,15
Muestra 2		N y N	0,29
Muestra 3		B y N	0,34
Muestra 4		Aleatorio	0,27
Muestra 5	0,5	B y B	0,17
Muestra 6		N y N	1,45
Muestra 7		B y N	0,59
Muestra 8		Aleatorio	0,29

Tal y como se puede ver, los resultados de ICP arrojaron resultados que mostraban una evidente falta de precisión, pues los valores obtenidos resultaron ser dispares entre sí, así como de exactitud pues en la mayoría de los casos el valor obtenido distaba del valor teórico de Pt impregnado.

Con el objetivo de solucionar el problema, se llevó a cabo una modificación en el procedimiento de impregnación. El proceso fue igual salvo en la etapa de eliminación del agua. En este caso, tras la agitación la mezcla se introdujo en una estufa a vacío, donde se calentó a 80 °C a una presión de 100 mbar durante 15 h. Indicar que esta nueva metodología fue testada inicialmente para una carga catalítica de 0.5 wt %.

Tras finalizar el proceso, en ninguno de los pellets se observaron zonas blancas, indicativo de que el Pt había sido impregnado por todo el soporte. Nuevamente, la muestra se analizó por duplicado mediante ICP, cuyos resultados se muestran a continuación:

Tabla 13. Valores cinéticos obtenidos a diferentes temperaturas para cada uno de los catalizadores de estudio.

Nombre	% wt Pt <sub>TEÓRICO</sub>	% wt Pt <sub>ICP</sub>
Muestra 9	0,5	0,52
Muestra 10		0,46

A la vista de los resultados, se estableció como válido este segundo método de impregnación puesto los resultados experimentales de ICP mostraban una precisión y exactitud elevada.

Establecido el método de impregnación, se llevó a cabo la preparación de un lote de catalizador de Pt soportado sobre alúmina con una carga del 0.5 wt % para ser testado como catalizador en la reacción de deshidrogenación del 18H-DBT.

Para ello, se replicaron las condiciones de reacción empleadas con los catalizadores comerciales del Pt (290 °C, 0.25 mol %, 3 h). Sorprendentemente, tal y como se puede ver en la Figura 6, se obtuvo un grado de deshidrogenación muy bajo en comparación con los resultados obtenidos con los catalizadores comerciales.

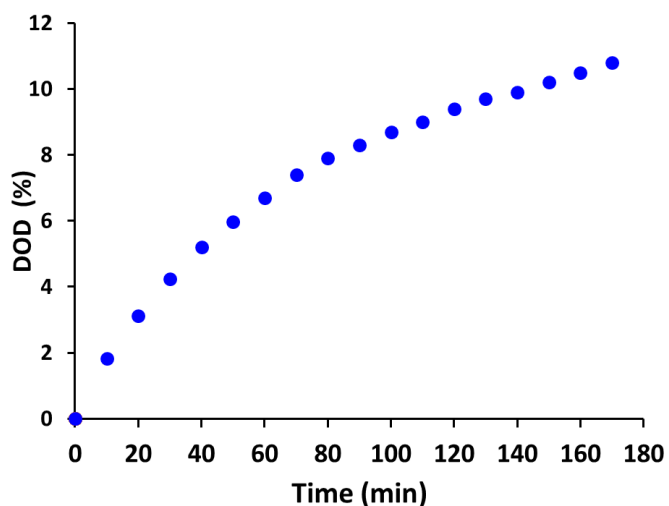


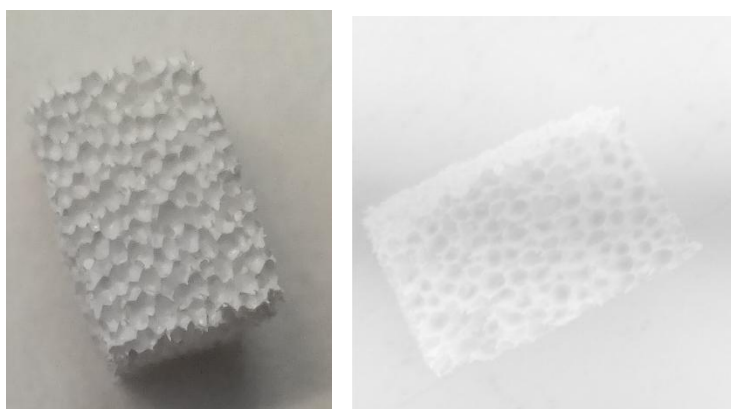
Figura 6. Evolución del grado de deshidrogenación con el tiempo.

Con el fin de dar explicación a esta baja actividad, el catalizador fue caracterizado estructuralmente. En primer lugar, se llevaron a cabo ensayos de fisisorción y quimisorción. En ambos casos, los experimentos no pudieron realizarse

satisfactoriamente, pues los resultados eran completamente ilógicos y carentes de sentido. Este hecho pudo ser explicado por SEM. Mediante esta técnica se observó que el tamaño poro del soporte es del orden de 10-15  $\mu\text{m}$ . Ello significa que el material presenta una naturaleza macroporosa, lo que explicaba los resultados obtenidos por fisorción y quimisorción, ya que ambas técnicas únicamente son válidas para materiales micro/meso-porosos.

Con el fin de estudiar la influencia del tamaño de poro del soporte en la actividad del catalizador, se llevó a cabo una revisión bibliográfica acerca del tamaño de poro óptimo para este tipo de catálisis. En todos los casos, se reportaron tamaños de poro del orden de 1-20 nm, un valor muy alejado del presentado por los soportes adquiridos. Por tanto, se postula que el tamaño de poro ejerce un efecto negativo en la actividad del catalizador, necesitando soporte con un tamaño de poro en la escala de los nanómetros.

En este contexto, de forma paralela, se trabajó en el desarrollo de soportes tridimensionales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Imagen 23). Para ello, se optimizaron las condiciones de preparación de la solución cerámica de alúmina con fin de obtener soportes que facilitaran la penetración de las moléculas de líquido en el soporte, así como con una elevada área superficial y dispersión del metal, lo que en vista de los resultados descritos anteriormente se traduce en mejores eficiencias catalíticas. Optimizada la síntesis de estos soportes, se procedió a la deposición de Pt en el mismo mediante el método de impregnación.



*Imagen 23. Soportes tridimensionales de alúmina.*

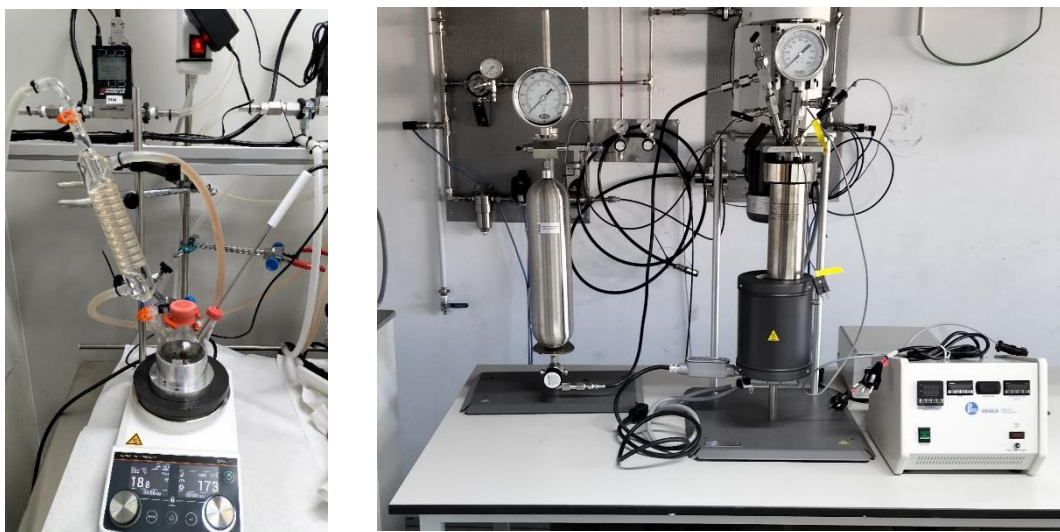
Los primeros resultados fueron insatisfactorios puesto que el rendimiento catalítico obtenido fue mínimo, asociando este hecho a la naturaleza del soporte.

Posteriormente se adquirieron dos nuevos soportes comerciales de alúmina. La diferencia entre ellos radicaba en su área superficial, pues uno presenta una elevada área superficial ( $\sim 240\text{-}270\text{ m}^2/\text{g}$ ) mientras que el otro cuenta con un área superficial mucho menor ( $\sim 15\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$ ). Ello posibilita estudiar cómo influyen las propiedades estructurales del soporte en el rendimiento del catalizador. Además, se estableció sintetizar catalizadores a tres cargas diferentes de Pt: 0,25, 0,5 y 1 wt%. La síntesis de los catalizadores tuvo lugar mediante el método de impregnación húmeda, el cual consta de las etapas de impregnación, secado (en estufa a vacío), calcinación (horno) y reducción bajo  $\text{H}_2$  (Imagen 24).



*Imagen 24. Instrumentación empleada en la síntesis de catalizadores (de izquierda a derecha): Estufa a vacío, horno y sistema de reducción.*

Una vez sintetizados, los catalizadores fueron testeados en reacciones de deshidrogenación e hidrogenación del sistema DBT. Para ello se hizo uso de los sistemas experimentales validados previamente (Imagen 25).



*Imagen 25. Sistema experimental empleado para reacciones de deshidrogenación (izquierda) e hidrogenación (derecha).*

Los estudios comenzaron con la etapa de liberación de hidrógeno. Las condiciones de reacción fueron las mismas que las empleadas en el testeado de los catalizadores comerciales (Régimen discontinuo, 20 mL H18-DBT, 290 °C, 1 bar, 2.5 h). Es importante resaltar que para todos los casos se empleó una masa de catalizador de 6,11 g, entendiéndose como catalizador al conjunto de Pt y alúmina. Esto implica que la masa de Pt no es la misma en todas las reacciones, dado que el porcentaje en peso Pt/alúmina varía.

Analizando los resultados obtenidos se observa que con ambos soportes se consiguen grados de deshidrogenación (DoD) elevados y similares a igual carga de Pt. Sin embargo, se observa que los catalizadores de área superficial grande presentan mayor productividad, indicativo de que la reacción transcurre más rápidamente con este soporte.

Por otro lado, incluso con la carga más baja de Pt se consiguen elevados DoD (83%), reportando un valor similar al catalizador comercial (DoD = 88%), sin que exista una diferencia abismal entre el catalizador al 0,25 y el 1% (94%) pese a existir 4 veces más de Pt.

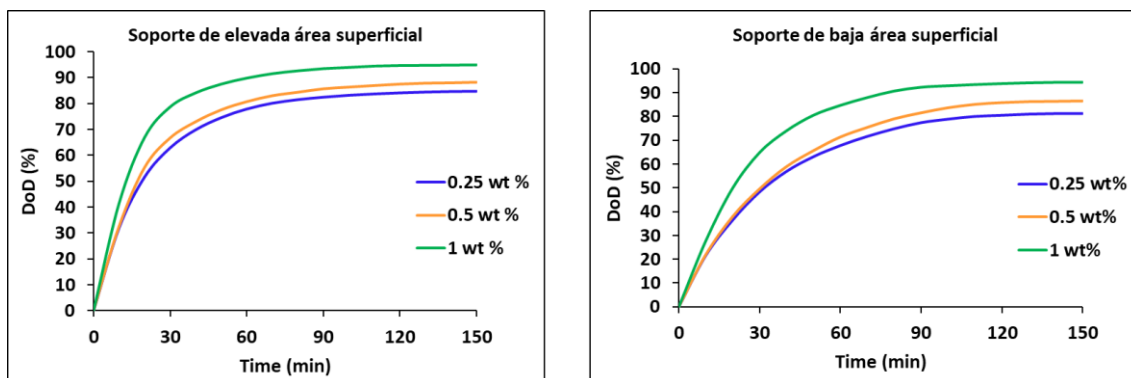


Figura 7. Evolución del DoD con el tiempo en función de la carga de Pt y el tipo de soporte de alúmina.

La pureza del hidrógeno liberado en las reacciones de deshidrogenación con cada uno de los catalizadores fue evaluada mediante cromatografía de gases (Micro-GC-QUAD) (Figura 8), obteniéndose una mayor pureza con los catalizadores con soporte de área superficial pequeña, siendo superior al 99,99% para todas las cargas de Pt de estudio. No obstante, sí que se observa en ambos tipos de catalizador que la pureza decae con el ascenso de la carga de Pt presente en el medio. En cualquier caso, en todas las corrientes de H<sub>2</sub>, se detectó la presencia de impurezas tales como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

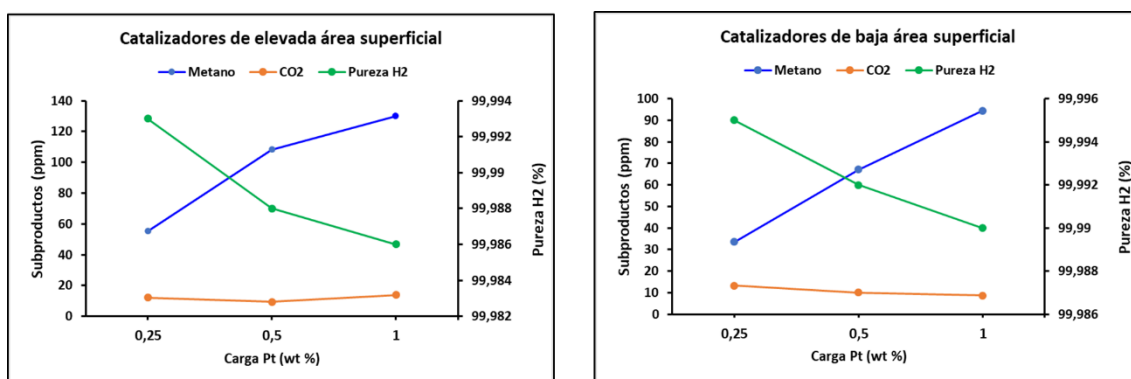
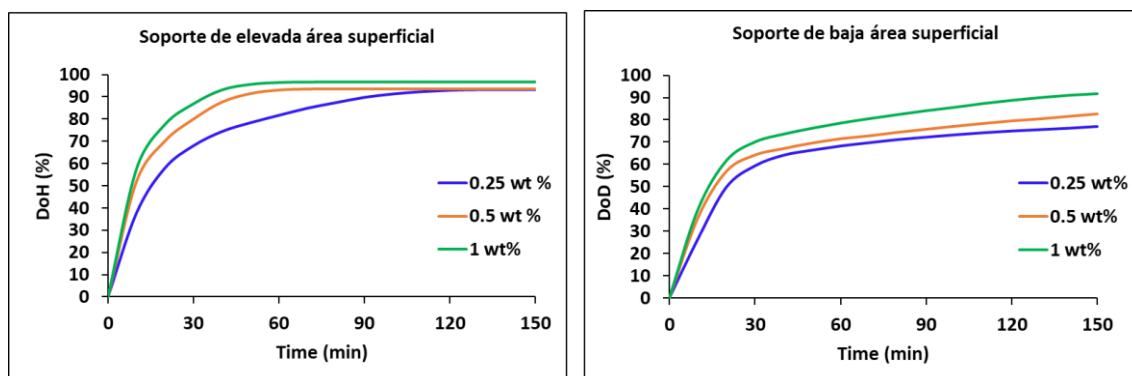


Figura 8. Pureza del gas liberado en las reacciones de deshidrogenación.

Seguidamente, los catalizadores fueron testeados en reacciones de hidrogenación de DBT (Figura 9). Nuevamente, las condiciones de reacción fueron similares a las empleadas con los catalizadores comerciales de Pt (Régimen discontinuo, 100 mL de DBT, 290 °C, 30 bar, 2.5 h). Así mismo, la masa de Pt nuevamente no es constante en todos los experimentos, empleando en todos los casos 2.10 g de catalizador independientemente de la carga de Pt.

Como se puede observar con el soporte de mayor área se alcanzan mayores grados de hidrogenación (DoH) y en menor tiempo, y presentando valores de productividad superiores. En este caso nuevamente incluso con la carga de Pt más baja se consiguen altos valores de DoH (93,2%), que son similares a los reportados con el catalizador comercial, y en tiempos de reacción relativamente breves (60-100 min).



*Figura 9. Evolución del DoH con el tiempo en función de la carga de Pt y el tipo de soporte de alúmina.*

A continuación, se evaluó la degradación catalítica de los mismos (Figura 9). Para ello, se escogieron los catalizadores con las cargas de Pt de 0,25 y 1 wt% y se sometieron a 4 ciclos completos de hidrogenación-deshidrogenación, alcanzando así un total de 90 horas de operación, dado que la etapa de hidrogenación tuvo una duración de 2.5 h y la de deshidrogenación de 20 h. La masa de catalizador empleada fue de 2.10 g

Con el catalizador de área superficial grande se observa una degradación algo más acusada que con el de área superficial pequeña, siendo un efecto similar para ambas cargas de estudio. Sin embargo, tras las 90 horas de operación la variación en el grado de DoH sigue siendo mayor para el catalizador de área superficial grande, por lo que, aunque su degradación es más rápida sigue siendo más eficiente.

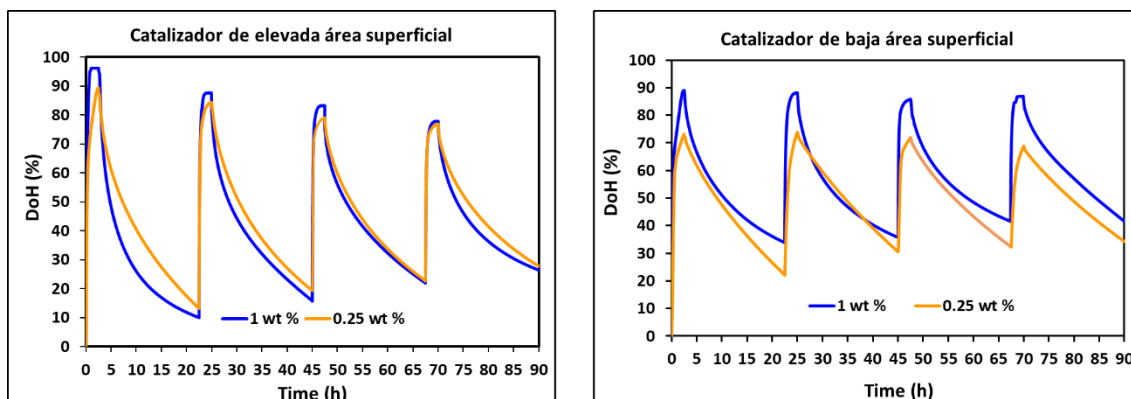


Figura 10. Estudios de degradación catalítica mediante ciclos completos de carga y descarga de hidrógeno.

Para llegar a entender este diferente comportamiento catalítico, los catalizadores fueron estudiados mediante diversas técnicas de caracterización (Tabla 14 y Tabla 15).

Tabla 14. Resultados de la caracterización de los catalizadores con soporte de elevada área superficial.

Nombre	Carga teórica (wt %)	DoD (%)	ICP		Fisisorción			Quimisorción			
			Muestra 1 (wt%)	Muestra 2 (wt%)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> )	Diámetro Poro (nm)	Dispersión (%)	Tamaño Pt (nm)	Área metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>muestra</sub> )	Área metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>meta</sub> )
Soporte alta área superficial	0,25	84,1	0,25	0,25	264,26	0,81	12,28	67,56	1,67	0,417	166,845
	0,50	88,2	0,52	0,54	265,35	0,83	12,57	67,91	1,66	0,838	167,703
	1,00	94,8	1,11	0,93	258,78	0,81	12,53	65,34	1,61	1,613	161,357

Tabla 15. Resultados de la caracterización de los catalizadores con soporte de elevada área superficial.

Nombre	Carga teórica (wt %)	DoD (%)	ICP		Fisisorción			Quimisorción			
			Muestra 1 (wt%)	Muestra 2 (wt%)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> )	Diámetro Poro (nm)	Dispersión (%)	Tamaño Pt (nm)	Área metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>muestra</sub> )	Área metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>meta</sub> )
Soporte baja área superficial	0,25	81,3	0,23	0,25	24,14	0,16	27,83	40,56	2,79	0,25	100,17
	0,50	86,47	0,57	0,52	26,88	0,16	23,75	42,05	2,69	0,51	103,84
	1,00	94,1	0,89	1,18	26,14	0,15	23,85	46,53	2,43	1,11	108,91

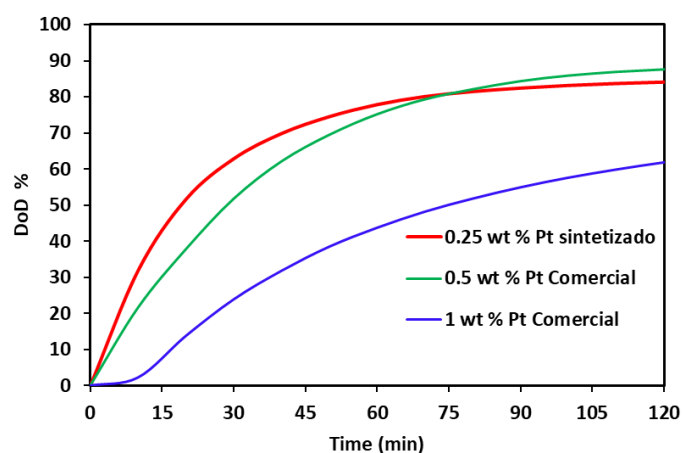
Mediante ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductiva), se pudo corroborar la eficacia del proceso de impregnación dado que los resultados en cuanto a carga de Pt en las muestras son muy similares al valor objetivo. Mediante fisisorción, se evidenció experimentalmente la diferente estructura de cada soporte, con valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro muy diferentes entre ambos soportes. Ello repercute claramente en los resultados obtenidos mediante CO-quimisorción, donde se observa que los catalizadores con soporte de mayor área superficial cuentan con valores de dispersión superiores, así como tamaños de partícula

de los centros de Pt más pequeños, con respecto a los catalizadores con soporte de menor área superficial.

Este hecho explica que los primeros presenten mejor comportamiento catalítico que los segundos, dado que al estar más dispersos los centros de Pt y al haber mayor número de estos al estar presente en partículas de menor tamaño, la interacción con las moléculas de H18-DBT es más fácil y más numerosa, lo que se traduce en mayor actividad catalítica.

Por ello, en base a todos los resultados obtenidos, y con la idea de seguir desarrollando un catalizador más eficiente, se eligió el soporte de elevada área superficial como el más óptimo. Además, puesto que, en cuanto a la carga de Pt, no se apreciaron diferencias abismales entre ellos, se estableció la carga de Pt del 0,25 wt% como la carga idónea, ya que se consiguen altos rendimientos empleando la menor cantidad de Pt posible, lo que supone un importe ahorro económico mejorando la viabilidad futura del escalado.

De esta forma, comparando los resultados obtenidos con el catalizador del 0,25 wt% y de soporte de alta área superficial con los valores obtenidos con los catalizadores comerciales de Pt (Figura 11), se observa que se obtienen DoD similares a los obtenidos con el mejor de los comerciales, con una productividad superior en los primeros instantes de reacción y todo ello, empleando la mitad de masa de Pt a la empleada con los catalizadores comerciales.



*Figura 11. Comparativa en la evolución del DoD con el catalizador de Pt sintetizado con respecto a los catalizadores comerciales de Pt.*

Bajo los parámetros seleccionados y con el ánimo de mejorar el rendimiento catalítico obtenido por el catalizador, se estudió la adición de un segundo metal al sistema catalítico, mucho más económico que el Pt pero que reforzase y mejorase la actividad del catalizador.

Este proceso se desarrolló siguiendo las siguientes actividades:

- Selección de los cometales
- Determinación del método de impregnación sobre el soporte
- Síntesis de los catalizadores con distintas cargas de cometal
- Reacciones de hidrogenación y deshidrogenación con los catalizadores
- Análisis del rendimiento de las reacciones y pureza del H<sub>2</sub>

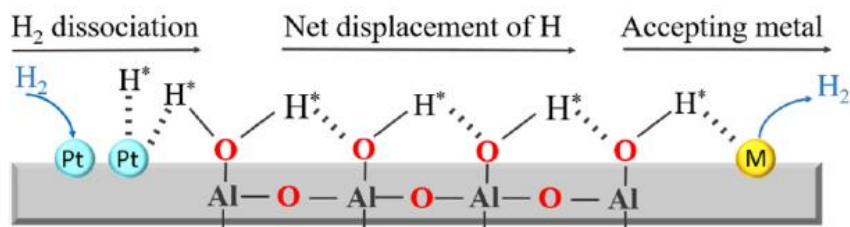
Comparando los resultados obtenidos con los cometales de estudio, se observa que se obtienen mejores resultados en el grado de deshidrogenación que con los catalizadores comerciales. Sin embargo, en la etapa de hidrogenación se obtuvo un rendimiento catalítico inferior al reportado por el catalizador monometálico de Pt.

Este diferente comportamiento reportado por los catalizadores bimetálicos en las etapas de deshidrogenación e hidrogenación se debe principalmente a los cambios que provoca el cometal en la estructura catalítica y las propiedades electrónicas del Pt.

Por un lado, la presencia de dos metales en el catalizador puede conducir a la formación de aleaciones. Como consecuencia, tiene lugar una serie de modificaciones electrónicas en el Pt que derivan en un debilitamiento de la interacción del Pt con otras especies.

En la etapa de deshidrogenación, una vez que se rompe el enlace C-H y se genera la especie H\*, ésta queda unida al Pt mediante una interacción química. A consecuencia de la aleación el Pt tiene menor capacidad de interacción, la especie es H\* es disociada del Pt con mayor facilidad, de tal forma que los centros de Pt quedan de nuevo accesibles para reaccionar con nuevos enlaces C-H. Además, parte del cometal está presente en el catalizador en forma de óxido metálico. Estas especies contribuyen a la migración de las especies H\*, mediante interacción con los grupos -OH del soporte, donde son estabilizados y liberados promoviendo también la liberación de centro de Pt y la

formación de especies  $H_2$ . Este hecho es conocido como mecanismo de Grotthuss (Imagen 26).



*Imagen 26. Representación esquemática del mecanismo de Grotthuss.*

Si bien este mecanismo resulta beneficioso para la etapa de deshidrogenación, es contraproducente para la etapa de hidrogenación. Para que esta reacción tenga lugar es necesario que el Pt interactúe con el H<sub>2</sub>, para activar y romper el enlace H-H, así como con la molécula de DBT para activar el enlace C=H. Puesto que la capacidad de interacción del Pt es menor a consecuencia de la aleación, dichas interacciones se producen en menor medida de ahí que el rendimiento de la reacción sea menor. Este hecho explica que a medida que la carga de cometal aumenta, la actividad del catalizador sea menor puesto que desciende la capacidad de reacción del Pt.

#### 4. Conclusiones

Finalizada esta actividad, se puede afirmar que se han conseguido alcanzar los objetivos planteados al comienzo del proyecto.

De forma preliminar se hizo una selección de uno de los LOHCs (DBT) con mejor proyección y elevada capacidad de almacenamiento para proceder con la experimentación. Posteriormente, se diseñó e instaló el set up de reacción en laboratorio para poder llevar a cabo las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación que permitiese validar y mejorar de las condiciones de operación y optimización del catalizador.

Por un lado, se ha conseguido determinar cómo influyen las propiedades del catalizador (tamaño de partículas, áreas activas, dispersión) en el rendimiento de las reacciones, así como cuáles son las sustancias secundarias generadas en el proceso de deshidrogenación que conllevan a la desactivación del catalizador.

Por otro lado, también se ha podido determinar cómo influye el soporte y la carga de Pt en el rendimiento catalítico, así como la presencia de especies metálicas secundarias. Todo ello, nos ha permitido desarrollar catalizadores propios de alta eficiencia catalítica.

En particular, para la etapa de deshidrogenación se ha desarrollado una serie de catalizadores bimetálicos, donde el Pt actúa como metal principal y otros metales no nobles como agentes promotores y activantes de la reacción de deshidrogenación, reportando comportamientos catalíticos superiores a los obtenidos con el catalizador monometálico de Pt. Resaltar la importancia de esta mejora sin necesidad de emplear metales que tradicionalmente son activos en la etapa de deshidrogenación como Pd o Rh, y sin un aumento de la carga de metal noble, lo que supone una mejora catalítica considerable con bajo coste económico.

Por otra parte, en la etapa de hidrogenación, el catalizador más eficiente es el monometálico. Sin embargo, altas eficiencias han podido ser alcanzadas empleando bajas cargas de Pt (0.25 wt %), lo que supone un importante ahorro económico en costes catalíticos.

En conclusión, la optimización y estudios de los parámetros y propiedades que intervienen en la catálisis de las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación ha permitido desarrollar dos catalizadores propios, para los procesos de deshidrogenación e hidrogenación, respectivamente, eficientes y altamente activos para cada una de las reacciones.

### 4.3. Estudio técnico-económico de viabilidad del sistema

#### 1. Ingeniería de detalle para planta de hidro/deshidrogenación

El estudio técnico-económico comprende la realización de la ingeniería de detalle de una planta de deshidrogenación y otra de hidrogenación, de 15 kW de producción final de hidrógeno y 30 kW de producción de líquido hidrogenado, respectivamente. Comenzando por la planta de deshidrogenación, se desarrollaron dos opciones distintas de modo de operación: continuo y discontinuo. El proceso discontinuo fue descartado en favor del continuo, con el objetivo de su aplicación a escala industrial.

Se desarrollaron por tanto los diagramas de tuberías e instrumentos de cada uno de los procesos. Se consideró el uso de un reactor del tipo “flujo pistón” como alternativa más adecuada para la operación en continuo.

Los datos obtenidos en simulación mostraron que la cantidad de calor transferible por el hidrógeno producido para precalentar el H-18 sería tan pequeña que no justificaría la existencia de un sistema de precalentamiento intercambiado calor entre la corriente de entrada y de salida de LOHC.

El estudio técnico-económico de viabilidad de este sistema de almacenamiento parte de la premisa de trasladar los resultados conseguidos en laboratorio a un entorno industrial, esto es, alcanzar el compromiso óptimo entre grado de hidrogenación/deshidrogenación mediante un ciclo continuo, de modo que estas plantas piloto sean un modelo escalable y atractivo para la industria del sector.

El paso inicial de la parte técnica consistió en la génesis de la idea de un ciclo en continuo para cada planta, para poder desarrollar a partir de ella los correspondientes P&IDs. Estos diagramas de proceso han sido constantemente revisados y mejorados hasta dejarlos en un estado de común aceptación por ambas partes (Exolum y CNH2).

El factor clave en el desarrollo de la ingeniería de detalle de ambas plantas, y también su principal dificultad a superar, ha sido idear un ciclo continuo de trabajo para ambos procesos, especialmente para el caso de hidrogenación, habida cuenta de la particularidad de tener que trabajar con catalizador en polvo y con una presión elevada.

El diseño de la planta de hidrogenación considera un reactor de tipo slurry/cámara de borboteo. El nombre que lo define atiende a que el hidrógeno penetra en el líquido para que coexistan las tres fases y se favorezca la reacción, y a que el catalizador disperso en el líquido forma una especie de barro o slurry.

La característica común que de ambas plantas es la premisa de desarrollar la ingeniería de detalle atendiendo a la contención de costes, simplicidad de fabricación y seguridad de operación.

## 2. Simulación de procesos en Aspen Plus

Para que el diseño de los procesos y la evaluación de los escenarios propuestos en el proyecto sean óptimos, se ha construido un modelo de las plantas mediante un software de simulación de proceso, concretamente Aspen PLUS.

Se comenzó con el proceso de deshidrogenación, ya que es la etapa más limitante y del que se disponen más datos experimentales propios. Con esta estrategia se pretende:

- Agilizar el cálculo de los balances de materia y energía.
- Simular el comportamiento de las plantas en base a los resultados experimentales.
- Usar los datos de simulación como punto de partida a la hora de diseñar los equipos que conforman las plantas de hidro/deshidrogenación.
- Estimar las propiedades químicas y físicas de los líquidos orgánicos que intervienen en el proceso ante la escasez de datos experimentales publicados al respecto.
- Validar los cálculos del reactor de lecho fijo en flujo pistón, que se está diseñando en base a la bibliografía y los datos experimentales de las tareas anteriores.
- Obtener información para el análisis de los dos escenarios propuestos: hidro/deshidro en la misma ubicación y en ubicaciones diferentes.

Una vez terminado el estudio de la cinética de las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, se trasladó el modelo cinético a la simulación con el fin de completarla y realizar un diseño definitivo del reactor.

### 3. Dimensionamiento de los equipos

Tras definir la tipología de los componentes críticos de cada planta (reactor, precalentadores, etc.) en base a los requisitos de producción y a la experiencia en laboratorio, se realiza el dimensionamiento de los mismos.

El dimensionamiento se realiza a partir de datos empíricos obtenidos en laboratorio que después se introducen en ecuaciones empleando la teoría cinética que describe y predice el comportamiento de las reacciones químicas.

El proceso continuo se consigue gracias al cuidadoso cálculo del caudal necesario para alcanzar los 15 kW de producción final, que se corresponde con un caudal de hidrógeno de 450 g/h. De esta forma, tomando como principales factores la velocidad/caudal del fluido y las dimensiones internas del reactor, se consigue el tiempo de residencia adecuado para alcanzar el DoD deseado. La planta de deshidrogenación ha recurrido a un reactor de tipo flujo pistón, formado por un haz de tubos llenos de catalizador por los que pasa el H18-DBT.

Se realizó también el balance de materia de cada proceso, en base a la experimentación y se usaron estos datos para el dimensionamiento de los equipos.

#### Deshidrogenación:

- Entrada H18-DBT: 7,895 kg/h
- Salida H0-DBT: 6,801 kg/h
- Salida H18-DBT: 0,644 kg/h
- Salida H2: 0,450 kg/h

#### Hidrogenación:

- Entrada H0-DBT: 15,11 kg/h

- Entrada H2: 0,9 kg/h
- Salida H0-DBT: 1,8 kg/h
- Salida H18-DBT: 14,21 kg/h

El cálculo de la cinética de reacción se efectuó una vez elegida la tipología del reactor y tomando como datos fijos los 15 kW de producción deseada, un grado de deshidrogenación elevado y unas dimensiones contenidas.

Tabla 16. Predimensionamiento del reactor de deshidrogenación

VOLUMEN DE REACTOR (L)	REACTOR DE FLUJO PISTÓN			
	28.3	20.7	17	15.1
Tiempo residencia (min)	174.2	120	91.9	76.4
Conversión (%)	98	92	86	80
Caudal molar (mol/min)	0.43	0.45	0.49	0.52
Masa Cat (kg)	30	22	18	16

El compromiso óptimo entre todos los requisitos era alcanzado por un reactor de 20.7 litros de volumen. En base a esta decisión se desarrolló todo el diseño posterior, atendiendo a los pormenores y dudas que surgían a medida que avanzaba la fase de diseño y obligaba a depurar detalles constructivos.

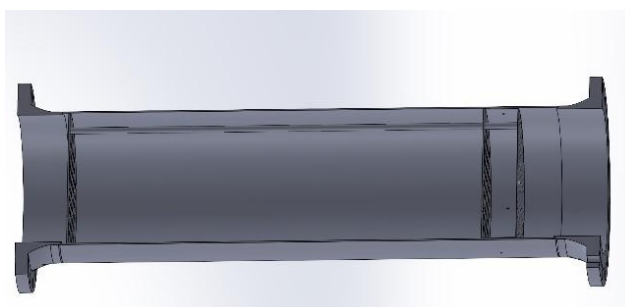


Imagen 27. Detalle del interior del reactor de deshidrogenación.

Por su parte, la planta de hidrogenación supuso un reto técnico de mayor envergadura por los siguientes factores:

- El proceso tiene lugar a una presión de 30 bar, valor por debajo del cual la reacción se detiene.

- La cantidad de catalizador utilizada es mucho menor, pero se encuentra en estado pulverulento.
- La producción deseada es el doble que en deshidrogenación, esto es, se requieren 30 kW equivalentes de producción, que se corresponden con un caudal de 14.21 kg/h de H18-DBT.

El primer punto se resolvió con un regulador de contrapresión en la salida del DBT-H18; este dispositivo, al contrario que un regulador de presión, mantiene constante la presión aguas arriba de su entrada.

Por otro lado, la presencia de catalizador en forma de polvo conlleva el riesgo de que este se pierda por la salida de H18-DBT, además de que este último pierda pureza y requiera tratamiento posterior, encareciendo y haciendo más complejo el proceso.

La solución adoptada ha sido la inclusión de un decantador a la salida del reactor. Este decantador ha sido dimensionado convenientemente, de forma que el tiempo de residencia del líquido desde que ingresa en él hasta que alcanza la salida es el suficiente para garantizar que el catalizador se precipita al fondo del decantador. Una vez decantado, mediante una sobrepresión con hidrógeno se manda de vuelta al reactor.

*Tabla 17. Predimensionamiento del decantador-*

Decantador		
Densidad H0-DBT	859	kg
Densidad partícula	3940	kg
Diámetro partícula	5,00E-06	m
Viscosidad H0-DBT	1,73E-04	kg/m*s
Velocidad sedimentación	2,43E-04	m/s
Área decantador	2,01E-02	m <sup>2</sup>
Diámetro decantador	0,16	m
Altura decantador	0,50	m
Altura cono	0,046	m
Volumen decantador	10,37	L
Tiempo de retención hidráulico	35,4	min

El movimiento de líquido entre ambos equipos se efectúa aprovechando la gravedad sin necesidad de bombas, ya que ambos se encuentran a la presión de proceso.

Gracias a este método, también se consigue que la reacción no se detenga por falta de catalizador en el reactor, ya que su fracción faltante se encuentra en el decantador, y como este se encuentra a la presión de proceso y en una atmósfera de hidrógeno, también tiene lugar en él la reacción de hidrogenación.

Por su parte, el reactor de hidrogenación también pasó por un estudio previo de sus dimensiones, teniendo en cuenta los requisitos iniciales.

Tabla 18. Predimensionamiento del reactor de hidrogenación.

Datos Hidrogenación 30 kW		
Hidrógeno necesario	900	g/h
Exceso de hidrógeno	35	%
Hidrógeno empleado	10,125	mol/min
Conversión esperada	90	%
Tiempo de residencia	90	min
Caudal molar H <sub>0</sub> -DBT	0,926	mol/min
Proporción H <sub>2</sub> /líquido	10,935	mol H <sub>2</sub> / mol liq
Densidad molar H <sub>0</sub> -DBT	3,16	mol/L
Caudal volumétrico H <sub>0</sub> -DBT	0,293	L/min
Volumen útil reactor	26,371	L
Proporción catalizador/líquido	0,0222	gcat/mL liq
Catalizador necesario	585,443	g

Con el fin de reducir costes y simplificar el diseño y fabricación, se ha recurrido a material existente en la industria. Sirva como ejemplo que elementos como ambos reactores han sido fabricados con bridas, tubería y tubing de medidas estándar, evitando trabajos exprofeso de calderería con su correspondiente fase de diseño y utilización de maquinaria de plegado.

La optimización en el diseño llega hasta el punto de que se ha conseguido que el mismo tipo de precalentador sea válido para ambas plantas, con la única diferencia de equipar una instrumentación capaz de soportar presiones más altas en el caso de hidrogenación.

Tabla 19. Predimensionamiento del precalentador.

CALEFACTOR					
T <sup>o</sup> C resistencia <sup>o</sup> C	Lmin (m)	Lmax (m)	L promedio (m)	P (kW)	P (W/cm <sup>2</sup> )
500	2,73	3,21	2,97	1,6	2,8

600	2,03	2,54	2,29	1,7	3,7
700	1,62	2,32	1,97	1,9	4,5
800	1,35	2,08	1,72	2,1	5,4

Por otro lado, queda garantizada la seguridad de operación mediante el uso de material ATEX allá donde fuera necesario, así como la selección de equipos con un admisible sobredimensionamiento, que permiten disfrutar de una fiabilidad extra y de la posibilidad de aumentar la capacidad de producción.

#### 4. Arquitectura de control

Dentro del estudio técnico de las plantas, se ha considerado también la definición, a alto nivel, de la arquitectura de control de cada una de ellas. El alcance de la arquitectura de control se limita a la definición de los estados-máquina y sus interrelaciones. Los estados-máquina son los estados lógicos que definen las distintas fases operativas en que la planta puede encontrarse. Dichos estados se definen bajo criterio del programador en base a los requerimientos de operación. El diseño y naturaleza de operación de las plantas permite que ambas compartan una arquitectura de control idéntica, que diferirá en aspectos de más bajo nivel de programación.

- E0: STANDBY. La planta no está operando.
- E1: WARM UP. Arranque y calentamiento, la planta se enciende y se prepara para operar.
- E2: OPERATION. La planta está realizando el proceso de deshidrogenación/hidrogenación.
- E3: INERT. La planta está siendo inertizada.
- E4: OFF. La planta está apagada.
- E5: ALARM. La planta detiene el proceso que esté realizando y pasa a parada porque se dispara una alarma.

#### 5. Estimación de CAPEX

Con respecto a la parte económica del estudio de viabilidad, esta gira en torno a un parámetro clave, el Capex. Para poder determinar el coste de adquisición, se procedió a

pedir oferta de todos y cada uno de los componentes de las dos plantas una vez que sus requerimientos fueran totalmente definidos.

## 6. Conclusiones

A nivel de ingeniería de detalle, se definió por completo el proceso de ambas plantas piloto. Los componentes críticos que debían ser fabricados ex profeso para cada planta fueron dimensionados de acuerdo con los valores de los experimentos realizados en laboratorio, de forma que puedan replicar los resultados alcanzados. Por último, han sido pedidas todas las ofertas económicas necesarias para conocer el coste de fabricación de las plantas.

A falta de conocer los hipotéticos resultados de rendimiento y producción de ambas plantas sin fabricarlas ni operarlas, resulta esperable que como mínimo se repliquen los resultados obtenidos en laboratorio. Por otro lado, la eficiencia del proceso podría verse mejorada, debido al aislamiento de los reactores y precalentadores y una mejor gestión de la energía térmica, superando este ahorro al consumo eléctrico necesario para el bombeo de líquido.