



# Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

"Modelado, simulación y ACV de un reactor para la obtención de hidrógeno a partir de glicerol"

# Tesis que presenta Armando Daquinta Alvarez

En opción al título de

# MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

# **DECLARACIÓN DE PROPIEDAD**

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se regirán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

	Daguin	
Firma:		

Ing. Armando Daquinta Alvarez

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. POSGRADO EN ENERGIA RENOVABLE



#### RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Armando Daquinta Alvarez titulado "Modelado, simulación y ACV de un reactor para la obtención de hidrógeno a partir de glicerol", fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación de Bioenergía, en el laboratorio de síntesis de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro y la codirección del Dr. Manuel Israel Flota Bañuelos, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán..

Atentamente

Dra. Cecilia Hernández Zepeda

Directora de Docencia

#### **AGRADECIMIENTOS**

Al CONAHCYT por la beca otorgada para la realización de esta investigación con número de apoyo 1152232.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. por permitirme y darme las facilidades de poder realizar mis estudios de posgrado.

Al laboratorio de Síntesis de la Unidad de Energías Renovables por facilitarme el uso de los equipos y recursos necesarios para la realización del proyecto.

A el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto, por las facilidades prestadas y todo el apoyo durante la realización del mismo.

Al Dr. Manuel Israel Flota Bañuelos por la asesoría, el apoyo y la confianza vital en todo momento.

A mis asesores el Dr. Luis David Patiño López, Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool, Dr. Francisco Javier Espinoza Moreno y el Dr. Luis Josue Ricalde Castellano por sus valiosas aportaciones.

A los técnicos de laboratorio el Dr. Luis Orlando Polanco Vasquez y el Dr. Gilver Rosero Chasoy por su meritorio apoyo y a Ing. Jazmín Herrera Dávalos.

A mis compañeros del Posgrado en Energía Renovable por estar presentes y brindar su ayuda.

Agradezco a mis padres, esposa y mi familia por el apoyo y guía siempre en mi vida.

INDIO Noi		elaturas: Siglas, abreviaturas y símbolos	iii
ĺnd	ice d	e tablas	iv
ĺnd	ice d	e figuras	V
Res	sume	n	vii
Abs	strac	t	viii
Intr	oduc	ción	1
CAPÍ	TULC	0.1	3
ANTE	CED	ENTES	3
1.	C	ontexto energético	3
1.1	. R	eactores químicos	3
1.2	. С	aracterísticas de los reactores catalíticos de lecho fijo	4
1.3	. М	odelado del proceso de obtención de hidrógeno mediante APR	5
1.4	. G	licerol	7
1.5	. н	idrógeno	10
1	.5.1.	Hidrógeno y su utilidad energética	10
1.6	. С	atálisis	11
1.7	. С	atalizador	12
1	.7.1.	Soporte catalítico	12
1	.7.2.	Iridio como catalizador	13
1.8	. R	edes neuronales artificiales	14
1	.8.1.	Fundamentos de las Redes neuronales artificiales	15
1	.8.2.	Redes neuronales aplicadas en Matlab®	17
1.9	. А	nálisis de ciclo de Vida (ACV)	18
Hip	ótes	is	23
Ob	jetivo	General	23
Ob	jetivo	os específicos	23
CAPÍ	TULC	) 2	24
MATE	ERIAI	LES Y MÉTODOS	24
2.1	. М	etodología	24
2.2	. E	quipos e instrumentación	25
2	.2.1.	La unidad Microactivity Reference	25
2	.2.2.	Bomba tipo jeringa serie D Teledyne ISCO 500D	25

2.2.	3. Analizador portátil de Biogás y Syngas	26
2.2.	4. Cromatógrafo de gases YL6900GC/MS	27
2.3.	Síntesis del catalizador	28
2.3.	1. Síntesis del Catalizador	28
2.3.	2. Calcinación	31
2.3.	3. Elaboración de pastillas	32
2.4.	Reacciones químicas	33
2.4.	1. Carga del reactor	33
2.4	2. Activación del catalizador	35
2.4.	3. Cargado de la Bomba de alimentación de líquido	35
2.4.	4. Reacciones	37
2.5.	Desarrollo del modelo matemático con Redes Neuronales Artificiales	40
2.5.	1. Recopilación de información y elaboración de base de datos	40
2.5.	2. Desarrollo y evaluación del modelo matemático	42
2.5.	3. Validación de resultados	43
2.6.	Identificación de los productos líquidos por CG/EM	47
2.7.	Desarrollo del Análisis de Ciclo de Vida (ACV)	48
2.7.	1. Alcances y límites del ACV	49
CAPÍTU	<b>LO 3</b>	)
RESUL1	TADOS Y DISCUSIÓN50	)
3.1.	Resultados experimentales	50
3.1.	Producción de hidrógeno y otros gases	55
3.2.	Resultados del modelo matemático, escalamiento y simulación del proceso	58
3.2.	1. Escalamiento de la síntesis del catalizador y la producción del gas de síntesis	s 59
3.2.	2. Escalamiento de los consumos energéticos del proceso	60
3.2.	3. Identificación de los productos líquidos por CG/EM	62
3.3.	Evaluación del impacto del ACV de punto medio.	62
3.4.	Evaluación del impacto del ACV de punto final	63
3.4. unic	1. Análisis y comparación de los resultados empleando 1 kg de H2 producido co lad funcional	
Conclus	siones	}
Perspec	etivas	<u>;</u>

# Nomenclaturas: Siglas, abreviaturas y símbolos

ACV - Análisis del Ciclo de Vida

APR - Reformado en fase acuosa

ATR - Reformado Autotérmico

CO2 - Dióxido de carbono

°C - Grados Celsius

CO - Monóxido de carbono

CH4 - Metano

H<sub>2</sub> - Hidrógeno

IrNi - Iridio con Níquel

 $La_2O_3$  - Trióxido de Lantano

m - metros

MATLAB - Laboratorio de Matrices

MLP - Perceptrón Multicapa

 $Nm^3/h$  - metros cúbicos por horas normales

POR - Reformado con oxidación parcial

SCWR - Reformado con agua en estado supercrítico

SR - Reformado con vapor

RNA - Redes Neuronales Artificiales

WGS - Reaction Water-Gas Shift

# Índice de tablas

Tabla 2.1: Precursores y reactivos para la síntesis de 6 gramos de catalizador	. 28
Tabla 2.2: Volumen de etanol usado para diluir los componentes impregnados sobre el soporte de óxi	do
de lantanode	. 30
Tabla 2.3: Calculo del flujo volumétrico de la solución acuosa de glicerol a ser alimentada al reactor	
Tabla 2.4: Parámetros empleados en las reacciones experimentales de reformado acuoso de glicerol	. 37
Tabla 2.5: Variables de entrada y salida empleadas en la obtención del modelo matemático	. 41
Tabla 2.6: Caracterización de productos líquidos de la reacción de reformado en fase acuosa	. 48
Tabla 3.1:. Insumos necesarios para la síntesis de 75.4 kg de catalizador para el proceso escalado	. 59
Tabla 3.2: Simulación escalada con el modelo de RNA de los productos gaseosos de la reacción de	
reformado en fase acuosa en su etapa de estabilidad	. 60
Tabla 3.3: Consumos energéticos de los equipos usados en el escalamiento de la síntesis del catalizado	or.
	. 61
Tabla 3.4: Mezcla de agua y glicerol para alimentarse a la reacción de APR escalada	. 62
Tabla 3.5: Consumos energéticos de los equipos usados en la activación y reacción durante un mes de	:l
proceso escalado	. 62
Tabla 3.6: Flujo de productos líquidos calculados para el proceso escalado	. 62
Tabla 3.7: Evaluación de daños del ACV obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoir	nt
(I)-Word ReCiPe II	. 64
Tabla 3.8: Ponderación (A) y Puntuación única (B) del ACV obtenido con el software SimaPro y el méto	obo
ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.	. 65
Tabla 3.9: Caracterización del impacto obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Midpoin	t
(I)-Word ReCiPe II de nuestro proceso y procesos de referencia (para 1 kg de H2)	. 71
Tabla 3.10: Caracterización del impacto obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoir	nt
(I)-Word ReCiPe II del proceso APR y procesos de referencia (para 1 kg de H2)	. 72

# Índice de figuras

Figura 1.1:Diagrama de condiciones de operación para los procesos de obtención de hidrógeno[36]	8
Figura 1.2:Red neuronal de una capa.[69]	. 16
Figura 1.3:Red neuronal de dos capas [69]	. 16
Figura 2.1: Unidad Microactivity Reference	. 25
Figura 2.2: Imagen de la Bomba tipo jeringa serie D Teledyne ISCO	. 26
Figura 2.3: Imagen del analizador portátil de Biogás y Syngas ETG MCA100 Syn-P	. 27
Figura 2.4: Imagen del Cromatógrafo de gases YL6900GC/MS	
Figura 2.5: Proceso de medición para la síntesis del catalizador	. 29
Figura 2.6: Proceso de síntesis del catalizador	. 30
Figura 2.7: Proceso de impregnación y síntesis del catalizador	. 31
Figura 2.8: Proceso de carga del reactor para la calcinación	. 31
Figura 2.9: Proceso de calcinación del catalizador	. 32
Figura 2.10: Realización de pastillas con el catalizador	. 33
Figura 2.11: Trituración y obtención de catalizador	. 33
Figura 2.12: Preparación del catalizador para cargar el reactor	. 34
Figura 2.13: Montaje del reactor y prueba de fuga	. 35
Figura 2.14: Proceso para cargar la bomba tipo jeringa para la alimentación de líquido en la reacción	. 37
Figura 2.15: Procedimiento para corrida de cada una de las reacciones	. 39
Figura 2.16: Elementos para la medición de los gases producidos en la reacción	. 39
Figura 2.17: Diagrama de bloques para la simulación del modelo matemático con RNA obtenida con	
ayudad de Matlab-Simulink	. 44
Figura 2.18: Gráficas de comparación entre la producción real (línea roja) y la predicción simulada (líne	ea
negra) de los gases Hidrógeno (A), Metano (B), Monóxido de carbono (C), y Dióxido de carbono (D) en	I
$\mu$ mol/min $gcat$ usando el modelo matemático con RNA obtenido con ayuda de Matlab-Simulink para	
250 °C y 33.9 bar	. 44
Figura 2.19: Estructura de red neuronal desarrollada para la simulación de la reacción APR del glicerol	. 45
Figura 2.20: Coeficientes de determinación o R^2 de las etapas de entrenamiento (A), validación (B) y	
prueba (C)	
Figura 2.21: Error medio cuadrado (MSE) del modelo matemático obtenido con ayuda de RNA	
Figura 2.22: Histograma de errores del modelo matemático	. 47
Figura 2.23: Proceso para evaporar agua de las muestras líquidas producto de la reacción	. 47
Figura 2.24: Columna marca MEGA-5-HT usada en el cromatógrafo de gases	. 48
Figura 3.1: Producción de hidrógeno en cada una de las reacciones en % con respecto al tiempo	. 50
Figura 3.2: Medición de la presión (Bar) y temperatura (°C) de toda la reacción con respecto al tiempo	1
transcurrido	. 51
Figura 3.3: Valores experimentales de presión, temperatura y producción de hidrógeno, ajustados al	
tiempo de inicio de la medición de los gases	. 52
Figura 3.4: Valores de presión, temperatura y producción de hidrógeno, ajustados al tiempo de inicio	de
la medición de los gases y eliminando períodos de tiempo con variaciones abruptas en los parámetros	de:
presión y temperatura	. 54
Figura 3.5: Formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en	
μmol/min <i>gcat</i> con respecto al tiempo de la reacción a 250 °C y 30.6 bar	. 54

Figura 3.6: Formación de hidrógeno de todas las reacciones luego de eliminar los períodos de tiempo con
variaciones abruptas de presión y temperatura55
Figura 3.7: Formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en
µmol/min $gcat$ con respecto al tiempo de la reacción a 255 °C y 33.9 bar56
Figura 3.8: Formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en
µmol/min $gcat$ con respecto al tiempo de la reacción a 260 °C y 37.4 bar56
Figura 3.9: Generación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en
µmol/min $gcat$ con respecto al tiempo de la reacción realizada a 265 °C y 41.1 bar 57
Figura 3.10: Generación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en
µmol/min $gcat$ con respecto al tiempo de la reacción realizada a 270 °C y 45.1 bar 57
Figura 3.11: Generación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en
µmol/min $\mathit{gcat}$ con respecto al tiempo de la reacción realizada a 275 °C y 49.358
Figura 3.12: Simulación en Matlab-Simulink de la reacción de reformado en fase acuosa a 255 °C y 33.9
bar 59
Figura 3.13: Caracterización (A) y normalización (B) del ACV obtenido con SimaPro y el método ReCiPe
Midpoint (I)-Word ReCiPe II
Figura 3.14: Normalización (A) y evaluación de daños (B) del ACV obtenido con el software SimaPro y el
método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II
Figura 3.15: Ponderación (A) y Puntuación única (B) del ACV obtenido con el software SimaPro y el
método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II
Figura 3.16: Caracterización (A) y normalización (B) del ACV de la reacción de APR obtenido con el
software SimaPro y el método ReCiPe Midpoint (I)-Word ReCiPe II
Figura 3.17: Evaluación de daños (A) y normalización (B) del ACV de la reacción de APR obtenido con el
software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II
Figura 3.18: Ponderación (A) y Puntuación única (B) del ACV de la reacción de APR obtenido con el
software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II

#### Resumen

En el presente trabajo se realizó un modelo matemático utilizando redes neuronales artificiales para modelar el comportamiento de producción de hidrógeno en la etapa de estabilidad de la reacción de reformado en fase acuosa (APR, por sus siglas en inglés) usando glicerol como materia prima. A continuación, se simuló el proceso bajo diferentes condiciones de operación para determinar con cuales se obtenía una mayor producción, escalar el proceso y realizar un análisis de ciclo de vida (ACV) para determinar su factibilidad e impactos ambientales.

Inicialmente se sintetizó un catalizador de  $Ir/La_2O_3(Ca)$ , para llevar a cabo las reacciones. Se realizaron 8 reacciones a diferentes condiciones de presión y temperatura, y los datos recabados de composición de productos en función del tiempo de reacción se usaron para el entrenamiento, validación y prueba del modelo matemático. Se tomaron como variables de entrada el tiempo, temperatura, presión y porcentaje de glicerol en fase líquida a las condiciones de reacción, mientras que las de salida fueron los rendimientos de  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ , y  $H_2$ . Se utilizó un enfoque de prueba y error para encontrar el número óptimo de neuronas y el algoritmo de entrenamiento.

Luego de obtener el modelo se determinó bajo cuales condiciones mostraba una mayor producción de hidrógeno una vez alcanzado un estado estacionario. Bajo estas condiciones se hicieron los cálculos para escalar el proceso a 100 metros cúbicos por horas normales y realizar el ACV del mismo.

Para realizar el ACV se utilizó el software SimaPro 9.4.0.3 empleando los métodos ReCiPe Midpoint y Endpoint. El ReCiPe Endpoint evalúa áreas de protección como la salud humana, calidad de los ecosistemas y la escasez de recursos, mientras que el ReCiPe Midpoint incluye 18 diferentes categorías de impacto.

Se observó que el proceso mostró impactos mínimos en las categorías de agotamiento de agua (-21.5  $m^3/\text{kg }H_2$ ) y de metales (0.173 kg Fe eq/kg  $H_2$ ) en el Midpoint. Pero mostró un valor relativamente elevado en cambio climático (46.34 kg  $CO_2/\text{kg }H_2$ ). Sin embargo, los hallazgos generales enfatizan la necesidad de una mayor investigación sobre el proceso APR para mejorar su rendimiento y viabilidad ambiental.

#### **Abstract**

In the present work, a mathematical model was developed using artificial neural networks to model the hydrogen production behavior in the stability stage of the aqueous phase reforming (APR) reaction using glycerol as the raw material. Subsequently, the process was simulated under different operating conditions to determine which conditions resulted in higher production. The goal was to scale up the process and conduct a life cycle analysis (LCA) to assess its feasibility and environmental impacts.

Initially, a  $Ir/La_2O_3(Ca)$  catalyst was synthesized to carry out the reactions. Eight reactions were performed at different pressure and temperature conditions, and the collected data on product composition as a function of reaction time were used to train, validate, and test the mathematical model. The input variables included time, temperature, pressure, and the percentage of glycerol in the liquid phase under reaction conditions, while the output variables were the yields of  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ , y  $H_2$ . A trial and error approach was used to determine the optimal number of neurons and the training algorithm.

After obtaining the model, it was determined under which conditions it showed a higher hydrogen production once a steady state was reached. Under these conditions, calculations were made to scale up the process to 100 cubic meters per normal hours and perform the LCA of it.

For the LCA, SimaPro 9.4.0.3 software was used, employing the ReCiPe Midpoint and Endpoint methods. The ReCiPe Endpoint assesses protection areas such as human health, ecosystem quality, and resource depletion, while the ReCiPe Midpoint includes 18 different impact categories.

It was observed that the process showed minimal impacts in the water (-21.5  $m^3/\text{kg}\,H_2$ ) and metal depletion (0.173 kg Fe eq/kg  $H_2$ ) categories in the Midpoint method. However, it showed a relatively high value in the climate change category (46.34 kg  $CO_2/\text{kg}\,H_2$ ). Nevertheless, the overall findings emphasize the need for further research on the APR process to improve its performance and environmental viability.

#### Introducción

El consumo de energía está presente en cualquier actividad de nuestra sociedad en la actualidad. Este consumo ha tenido un incremento exponencial a través del tiempo a nivel mundial como consecuencia del crecimiento socioeconómico de las naciones y el aumento de la población. Este desarrollo económico a nivel mundial no hubiera sido posible sin fuentes de energías cuantiosas, como lo son los combustibles fósiles: carbón, gas natural, petróleo y sus derivados [1]. Actualmente, la explotación de estos recursos genera la emisión y el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmosfera, lo que ha causado que el planeta entre en un proceso acelerado de cambio climático y deterioro ambiental [2]. A pesar de esta situación, es difícil pensar que el panorama actual cambiará de golpe y se reducirá la demanda energética a nivel mundial, ya que no podemos prescindir de esa energía, pero debemos incrementar su producción con fuentes que generen la mínima alteración posible al medio ambiente.

El compromiso de cuidar el medio ambiente y el evidente agotamiento de los combustibles fósiles son pruebas de la necesidad cada vez más imperante de usar como alternativa y complemento las energías renovables [3], para garantizar un suministro energético que permita un desarrollo sostenible [4]. Las energías renovables pueden proveernos de electricidad y energía térmica y mecánica, y producir combustibles capaces de cubrir nuestras necesidades de los servicios energéticos. Además, su uso contribuye a resolver los problemas ambientales más preocupantes, como el cambio climático, los residuos radiactivos, la lluvia ácida y la contaminación atmosférica [5].

La energía renovable proveniente de la biomasa se puede obtener a partir de un conjunto diverso de materias orgánicas. Es fácil de almacenar y ofrece una amplia gama de recursos para su aprovechamiento [6],[7]. Puede ser utilizada en la producción de hidrógeno, ofreciendo la ventaja de proporcionar un portador renovable de energía con una reducción de las emisiones gases de efecto invernadero a la atmosfera [8]. La producción de hidrógeno es un proceso tecnológico en crecimiento, pero costoso [9]. Un sistema basado en hidrógeno solo será viable si se obtiene a partir de fuentes renovables como la biomasa [10,11].

Actualmente, se están estudiando diversos procesos para la obtención de hidrógeno [12], uno de ellos es la reacción de reformado (APR, por sus siglas en inglés) de hidrocarburos oxigenados, la cual puede llevarse a cabo en fase gas o en fase líquida. Esta reacción puede realizarse en un reactor tubular de lecho fijo, y la molécula modelo puede ser el glicerol, un subproducto del proceso para obtener biodiesel, aunque el glicerol en sí tiene amplios mercados. En la APR de glicerol, éste es alimentado mezclado con agua [13]. Con la obtención de hidrógeno por este

medio se pueden desarrollar proyectos de investigación en sectores como el trasporte, farmacéutico, alimenticio y el energético.

En el presente trabajo se realizó modelo matemático basado en redes neuronales artificiales (RNA) apoyándose en el software Matlab®. El modelo realizado describe la composición de salida de la APR de glicerol a condiciones de temperatura y presión previamente evaluadas experimentalmente. Asimismo, se realizó el escalamiento teórico del proceso y un Análisis de Ciclo de Vida (ACV) del mismo, que es una herramienta que se usa para evaluar el impacto ambiental de un producto a lo largo de su ciclo de vida. A través del ACV, se identificaron los impactos más significativos en términos de energía utilizada, emisiones de gases de efecto invernadero, contaminación del agua y del aire, y agotamiento de recursos naturales.

.

# **CAPÍTULO 1**

#### **ANTECEDENTES**

# 1. Contexto energético

El consumo de energía a nivel mundial aumenta exponencialmente, lo que conlleva al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles del planeta, haciéndose cada vez más difícil tener acceso a ellas. Además, la explotación desmedida de los combustibles fósiles ha traído consigo varios problemas ambientales como el cambio climático [14]. Para revertir esta situación se están desarrollando tecnologías amigables con el medio ambiente para la generación de energía. Se están desarrollando procesos para la obtención de hidrógeno mediante técnicas que no utilicen los combustibles fósiles como materia prima [15].

El biodiesel ha destacado durante décadas como fuente de energía alternativa, ya que su uso trae consigo ventajas como menores emisiones de  $CO_2$  en comparación con los combustibles fósiles. A pesar de que el biodiesel no es en general competitivo económicamente, puede usarse el glicerol que es su principal subproducto en la producción de Hidrógeno ( $H_2$ ) empleando un reactor catalítico de lecho fijo.

#### 1.1. Reactores químicos

Un reactor químico tiene las siguientes funciones: garantizar que se lleve a cabo el contacto eficiente de los reactivos en su interior para obtener la reacción esperada, suministrar el tiempo de residencia preciso para que el contacto entre reactantes y catalizador se lleve a cabo y garantizar condiciones de trabajo deseadas (presión, temperatura y concentraciones) para que la reacción en su interior y la cinética química se ejecuten, atendiendo los aspectos termodinámicos y cinéticos asociados a la reacción. Adicionalmente, los reactores deben reunir ciertos requisitos como resistencia hidráulica mínima, estructura sencilla y ser fáciles de manejar [16].

Entre los diversos tipos de reactores se encuentra el reactor batch, que es un sistema cerrado, mientras que los reactores continuos son sistemas abiertos, donde hay entrada de reactivos y salida de productos de manera continua.

Por otra parte, la reacción puede ser catalizada o no, aunque generalmente se agrega un catalizador ya sea en la misma fase que los reactivos (catálisis homogénea), o bien, en una fase distinta (catálisis heterogénea). De esta forma, un reactor catalítico es un equipo donde una reacción química catalítica ocurre de forma controlada [17]. Un reactor continuo está formado por

un recipiente, que tiene líneas de entrada y salida para las sustancias químicas con las que trabaja, y cuenta con accesorios internos y externos útiles para controlar los procesos de transferencia de masa y energía.

Los reactores continuos destinados a la realización de procesos de catálisis heterogénea pueden tener diferentes diseños. En procesos comerciales suele convenir que trabajen continuamente y asegurar un régimen de proceso óptimo, particularmente en régimen térmico óptimo, aunque en reacciones como la de reformado acuso de glicerol, la cual se detallará más adelante, la presión es una variable muy importante por controlar, debido a que una presión menor a la requerida afecta el equilibrio líquido-vapor de los reactivos y productos, lo cual puede conducir a una evaporación mayor a la deseable. Los reactores continuos pueden ser agitados o no agitados como es el caso del reactor de lecho fijo, el cual tiene un diseño muy simple por lo que son ampliamente utilizados en diversos sectores industriales. Debido a la simplicidad y efectividad para llevar a cabo transformaciones químicas, los reactores de lecho fijo también son muy empleados en investigaciones experimentales. Por lo anterior, en este proyecto se empleará un reactor de lecho fijo para la realización de la reacción experimental de reformado acuoso de glicerol para la obtención de hidrógeno.

#### 1.2. Características de los reactores catalíticos de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo tienen forma tubular, y el catalizador se coloca en una cama o lecho catalítico, que es la zona en la cual la temperatura y la presión deben estar muy bien controladas a fin de llevar a cabo la reacción química de manera efectiva. Los reactores de lecho fijo pueden ser operados en flujo ascendente o en flujo descendente. El catalizador debe ser colocado en partículas de tamaño apropiado para permitir el mezclado de los reactivos y un buen contacto con el catalizador, ya que es sobre la superficie del catalizador donde se lleva a cabo la reacción.

En la Unidad de Energía Renovable (UER) del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) se cuenta con un reactor catalítico de lecho fijo marca PID, modelo 'Microactivity'. En este reactor se estudió el comportamiento de la reacción de en fase acuosa (APR, por sus siglas en inglés) usando glicerol, para lo cual se utilizó un catalizador de iridio soportado en óxido de lantano ( $Ir/La_2O_3$ ) sintetizado en el laboratorio [18]. El reactor está diseñado para soportar la presión de la reacción, la cual estuvo en el rango de 30-50 bares, así como la temperatura a la cual se realizó, la cual estuvo entre 250-275 °C. Para ello, el reactor incluye el control de temperatura en el lecho catalítico y en un gabinete calefactado donde se tienen corrientes de

proceso, así como el control de presión de la reacción, y el control de nivel de líquido en un condensador ubicado a la salida del reactor. El control de las variables del proceso es fundamental para optimizar la operación del sistema y de esta manera lograr un mayor rendimiento del producto deseado, que es el hidrógeno en este caso.

### 1.3. Modelado del proceso de obtención de hidrógeno mediante APR

El modelado matemático es de vital importancia en la actualidad para el trabajo relacionado con el diseño y control de procesos. Siempre que se diseña algo se debe comenzar con una predicción de su funcionamiento [19], en estos casos sería una descripción matemática del desempeño del sistema. Esta descripción no es más que el modelo matemático, que es una serie de ecuaciones diferenciales que representan el comportamiento del sistema. Un modelo matemático sirve para mostrar un sistema como se desea que se diseñe, permite conocer el comportamiento del sistema al ponerlo en funcionamiento, es ideal para poner a prueba condiciones que de forma física sería más complicado y es una herramienta invaluable ya que constituye una guía.

La selección final con relación al modelo y su complejidad deben tener en cuenta la situación concreta en la que se utilizará. Los modelos pueden clasificarse, en primera instancia, en determinísticos o estocásticos. Lo modelos determinísticos se generan a partir de leyes naturales que describen al fenómeno estudiado y nos permite generar ecuaciones para encontrar el valor de una variable por medio de operaciones matemáticas fundamentales. Los modelos estocásticos son expresiones matemáticas que se ajustan a partir de datos obtenidos de la experimentación [20]. En este estudio, el modelo del sistema de reacción será estocástico, debido a facilidad con la que estos modelos pueden desarrollarse y, sobre todo, considerando que es suficiente para generar las variables de salida que son de interés.

El uso de las redes neuronales para realizar modelos matemáticos de procesos no lineales como el que se estudia en este trabajo resulta una excelente herramienta [21]. Tras realizar una exhaustiva búsqueda bibliográfica no se encontraron publicaciones que describan el empleo de redes neuronales artificiales (RNA) en la realización de modelos en los que se detalle el proceso de reactores catalíticos de lecho fijo que usen el APR de glicerol para la obtención de hidrógeno, más allá del trabajo precedente desarrollado por el grupo de trabajo de la Unidad de Energía Renovable del CICY [22]. A pesar de no encontrar otros trabajos donde se le dé solución a este

problema específico con modelos matemáticos, se encontraron trabajos similares en los que se emplea este método con resultados satisfactorios, como se comenta a continuación.

Tal es el caso del estudio realizado por Subhra Rani Patra y su equipo en el que realizó el modelado del intercambiador de calor intermedio de un reactor nuclear con RNA [23]. Para el modelo del proceso se utilizó un perceptrón multicapa (MLP) con una red neuronal de avance. El MLP tenía tres capas: una capa de entrada, una capa oculta y una capa de salida. El resultado de la prueba mostró que este modelo puede predecir fácilmente los parámetros de salida esperados.

El trabajo en el cual se realizó el modelado de un reactor químico y su proceso de trasformación de bioetanol a olefina (BTO) mediante RNA [24], presentado en 2013 por Gorka Sorrosal y su equipo, muestran que en la investigación se realizó una comparación de resultados con otras técnicas de regresión lineal y se llegó a la conclusión que la mejor técnica de modelado para este caso específico fue la basada en RNA. Con este modelo se obtuvo la precisión deseada, permitiendo reducir y simplificar los tiempos de estimación con respecto a otros modelos. En más de un 95% las estimaciones del modelo, el error cometido fue inferior al error experimental.

En el trabajo llevado a cabo por Peter Karas y Stefan Kozak en el 2017 [25], realizaron el modelado del proceso de polimerización no lineal usando las RNA con fines predictivos en un reactor de polipropileno, siendo el principal objetivo la obtención de la tasa de producción del reactor.

Rajasimman junto con su equipo realizaron una investigación en el año 2007 [26], el objetivo fue obtener un modelo matemático mediante el uso de RNA de un biorreactor de lecho fluidizado inverso que trata las aguas residuales de la industria del almidón para reducir el número de experimentos realizados para caracterizar el sistema. La RNA se entrenó con la concentración de sustrato en el efluente y tiempo de retención hidráulica. Los valores obtenidos con la RNA fueron comparados con los experimentales y se comprobó que son muy cercanos en diversas condiciones operativas del reactor. El uso de RNA es válido y robusto, eliminando la necesidad de cálculos matemáticos complejos involucrados.

En el artículo publicado por M. El-Sefy en 2021 [27], se entrena un modelo matemático mediante RNA de propagación hacia atrás para simular la interacción entre el núcleo del reactor y los sistemas de refrigeración primario y secundario en un reactor de agua a presión. Entre las variables utilizadas estaban las perturbaciones en la reactivación, el coeficiente de la válvula de vapor, la temperatura de entrada del núcleo del reactor, la temperatura de entrada del generador de vapor y parámetros físicos de la planta. Las predicciones del modelo fueron evaluadas

posteriormente con éxito y mostró un alto coeficiente de correlación, siendo útil para predicciones su comportamiento de forma rápida y precisa, pudiendo tomar decisiones basadas en datos reales de operación de la central nuclear, además de tener el potencial de controlar y gestionar de forma autónoma la central.

En 2019 un grupo de investigadores de la Universidad Federal de Minas Gerais en Brasil publicaron un artículo en el cual describen el desarrollo de RNA para encontrar una distribución espacial óptima de los elementos combustibles en el núcleo de un reactor nuclear durante la recarga, la RNA se construyó con perceptrón multicapa y obtuvieron que la distribución espacial de los elementos combustibles en el núcleo fue ligeramente mejor que la del núcleo estándar al usar este modelo [28].

Se pudo verificar que el uso RNA para generar el modelo matemático es muy común en este tipo de investigaciones, siendo comparada con otras metodologías en algunos de los artículos revisados y frecuentemente teniendo un mejor coeficiente de correlación que otros métodos.

#### 1.4. Glicerol

Con el afán de encontrar nuevas fuentes de energía renovables se ha visto un aumento en la producción de biodiesel alrededor del mundo, pero esto ha traído como consecuencia el aumento de residuos, incluyendo agua residual y glicerol crudo, que es el principal subproducto de la reacción de transesterificación (10% en peso del aceite alimentado) y debe ser utilizado de manera eficiente [29].

El glicerol es el componente fundamental de los triglicéridos presentes en todas las grasas animales y aceites vegetales y se obtiene durante la producción de biodiesel [30]. Es el principal subproducto con valor agregado producido a partir de aceites y grasas mediante los procesos de saponificación y transesterificación llevados a cabo durante procesos químicos en la industria del biodiesel [31]. El glicerol derivado de la producción de biodiesel puede ser una materia prima de bajo costo para la producción de hidrógeno a través de la tecnología de reformado. Actualmente hay una gran disponibilidad a nivel mundial de glicerol, lo que ha llamado la atención de la industria y la investigación para identificar nuevos usos y aplicaciones [32],[33]. Es necesario el desarrollo y perfeccionamiento de procesos que permitan la transformación del glicerol en productos de alto valor añadido y contribuir al desarrollo de fuentes de energías sostenibles [10]. Una solución es convertir el glicerol en hidrógeno, una fuente de energía libre de carbono que tiene el potencial de desempeñar un papel fundamental en la matriz energética futura.

La definición de glicerol hace referencia a la sustancia química pura, por otra parte, el término glicerina se aplica a productos comerciales purificados con contenidos superiores a 95 % de glicerol.

El glicerol es muy utilizado en la industria química como disolvente, debido a sus propiedades, presenta numerosas ventajas con respecto a otros disolventes tradicionales, tanto en reacciones catalizadas como no catalizadas.

# 1.4.1. Reformado en fase acuosa (APR)

Se puede obtener hidrógeno con la electrolisis del agua a partir de procesos biológicos o termoquímicos, siendo estos últimos los más utilizados [34]. Entre los procesos termoquímicos se pueden encontrar el Reformado Autotérmico (ATR), el Reformado con agua en estado supercrítico (SCWR), el Reformado con oxidación parcial (POR), reformado con vapor mejorado por sorción (SESR), vapor de bucle químico reformado (CLSR), reformado en seco (DR), el Reformado con vapor (SR) y la Gasificación y Reformado en fase acuosa (APR) [35]. Dependiendo del proceso de reformado que se utilice para la obtención de hidrógeno, sus condiciones de operación varían, en la figura 1.1 se puede ver un esquema comparativo de los diferentes procesos.

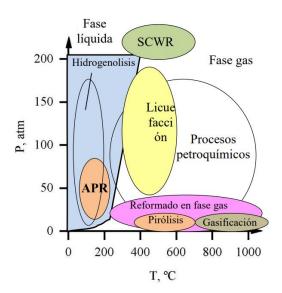


Figura 0.1:Diagrama de condiciones de operación para los procesos de obtención de hidrógeno [36]

El APR (Aqueous Phase Reforming) es realizado por primera vez en 2002 por el grupo de trabajo del Dr. Dumesic, siendo un método novedoso y atractivo que evita la vaporización, empleando

presiones y temperaturas moderadas. La reacción de APR es trifásica, con los reactivos líquidos, el catalizador sólido y los productos de reacción en fase gas. La descomposición del glicerol es una reacción endotérmica realizada a altas temperaturas, pero para aumentar la temperatura es necesario elevar la presión para que los reactivos se mantengan en fase líquida [37].

Con la implementación de una reacción de APR se tienen ventajas con respecto a los otros procesos, por ejemplo, tiene un menor coste energético al eliminar la necesidad de vaporizar, es más eficiente en la recuperación del calor y el volumen de los reactores es menor al manejar reactivos de mayor densidad por estar en fase líquida. Además, al tener una baja temperatura de operación, se disminuyen las reacciones indeseadas de descomposición de hidrocarburos, además, se obtiene  $H_2$  con menos contenido de CO. Los sustratos utilizados no son tóxicos, ni inflamables y se produce  $H_2$  y  $CO_2$  en un solo paso.

La reacción general del proceso APR se representa con la ecuación (1):

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$$
 (1)

Con la descomposición del glicerol, la reacción se representa con la ecuación (2)

$$C_3H_8O_3 \rightarrow 4H_2 + 3CO$$
 (2)

Luego con la reacción Water-Gas Shift (WGS) se elimina el CO, obteniéndose  $CO_2$  e  $H_2$ , como se representa en la ecuación (3):

$$CO + H_2O \subseteq CO_2 + H_2$$
 (3)

Las reacciones secundaras indeseadas de metanación, provocadas al descender la producción de hidrógeno se representan en las ecuaciones (4) y (5).

$$CO + 3H_2 \leftrightarrows CH_4 + H_2O \qquad (4)$$

$$CO_4 + 4H_2 \leftrightarrows CH_4 + 2H_2O \quad (5)$$

La reacción ideal de APR sucede con la ruptura de enlaces C-C y C-H. La ruptura de los enlaces C-H conlleva a la formación de  $H_2$ ,  $CO_2$  y CO. La ruptura de los enlaces C-C facilita la reacción WGS disminuyendo la producción de  $CH_4$  y aumentando la de  $H_2$  [38],[39].

En la reacción de metanación o de Sabatier el *CO* y *CO*<sub>2</sub> reaccionan con hidrógeno para formar metano y agua. De los reactores más frecuentemente utilizados para llevar a cabo las reacciones de metanación son el lecho fijo y el lecho fluidizado [40]. A pesar de ser una reacción conocida desde 1902, pues el primero en estudiarla fue Sabatier y Sanderens, se comenzó a usar exitosamente a escala de laboratorio a partir de la década de 1970 [41]. Esta reacción se ha

utilizado exitosamente en aplicaciones espaciales para reutilizar atmósferas confinadas, para lograr el almacenamiento de energía renovable y para la producción de combustibles sintéticos.

#### 1.5. Hidrógeno

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, el más simple y pequeño, y está formado por un solo protón y un solo electrón [42]. Es el elemento más abundante en el universo, se estima que alrededor del 90% de todos los átomos del universo son de hidrógeno y, en términos de masa, se calcula que es el 75%. La composición del planeta Tierra es muy diferente a la del universo, el hidrógeno ( $H_2$ ) representa tan solo el 0.1% [43]. El hidrógeno no es posible encontrarlo en forma libre, sino formando compuestos o como componente de la mayoría de las moléculas orgánicas. Por esta razón es necesario desarrollar tecnologías capaces de separarlo de los compuestos de manera eficiente y así poder disponer de él [44].

Posee un alto valor de energía por unidad de masa, es un gas muy ligero, teniendo una densidad de masa de  $0.09 \text{ kg/}m^3$ , por lo que es posible almacenar una cantidad másica importante en un volumen razonable [45],[46].

A pesar de que las propiedades fisicoquímicas del hidrógeno hacen que sea un inconveniente para incorporarlo de forma simple y directa al mercado, posee grandes beneficios que nos obligan a tenerlo en cuenta y trabajar para incorporarlo a la matriz energética mundial. Tiene la ventaja de ser el único combustible que no genera dióxido de carbono durante su combustión, ya que su combinación con oxígeno produce únicamente agua.

### 1.5.1. Hidrógeno y su utilidad energética

El hidrógeno es un vector energético, alternativa a los combustibles fósiles, posee una combustión limpia que genera calor y agua [47]. Tiene un gran número de usos industriales; por ejemplo, como reactivo químico para la producción de fertilizantes, plásticos o farmacéuticos, ha sido utilizado como combustible en las misiones espaciales para la propulsión de las naves durante el despegue y para la generación de electricidad y agua [48]. La producción, transporte, almacenamiento y usos del hidrógeno continúa desarrollándose para explotar todo su potencial en nuevas áreas que darán lugar a grandes mercados impulsados por las nuevas normativas para afrontar el cambio climático y la transición energética [42],[49].

El hidrógeno es uno de los combustibles más seguros, su seguridad es comparable con la del gas natural. No es considerado una fuente de energía primaria como los combustibles fósiles o las energías solar, hidráulica o eólica, pero es un medio para almacenar y transportar energía; es decir, un vector energético. Como vector puede competir con la electricidad por su fácil almacenamiento y en el transporte puede competir con los hidrocarburos ya que no genera gases de efecto invernadero.

En la actualidad alrededor del 90% del hidrógeno del mundo se produce a partir de proceso ligados a los combustibles fósiles a pesar de que puede ser generado por medio de disimiles tecnologías de producción de energías renovables. Entre las tecnologías usadas para la producción de hidrógeno basadas en energías renovables esta la energía eólica, la nuclear y la solar, además de la producción basada en biomasa y sus derivados [50].

El hidrógeno y sus derivados, constituyen una vía para la transición energética que permita ir reemplazando el uso de energías fósiles, es visto como un componente fundamental de los futuros sistemas energéticos bajos en carbono [51]. El futuro del hidrógeno depende en gran medida de nuestra capacidad de desarrollo de fuentes de producción fiables y respetuosas con el medio ambiente capaces de proporcionar voluminosas cantidades de energía eléctrica y térmica [52].

#### 1.6. Catálisis

La catálisis se define como el proceso en el que se acelera la velocidad de una reacción por la intervención de una sustancia llamada comúnmente catalizador. Existen tres tipos generales de catálisis según la naturaleza de la sustancia que incrementa la rapidez, las cuales se clasifican como; catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.

La propiedad de un elemento para actuar como un catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química, así como de agrupar al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se modifique. De este modo, la catálisis se encarga del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de tales transformaciones [29].

Cuando los reactantes y el catalizador se encuentran en distintas fases, entonces el proceso catalítico se considera como heterogéneo, tal es el caso de la reacción que se estudiará en este proyecto. En la catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido por lo que la adsorción

de por lo menos uno de los reactivos es indispensable para la reacción del proceso catalítico heterogéneo.

#### 1.7. Catalizador

Un catalizador modifica químicamente el mecanismo de una reacción y la velocidad de la misma, es decir que afecta por igual a la velocidad de la reacción directa y a la inversa, ya que la constante de equilibrio de reacción no se ve modificada. De este modo, el catalizador no altera la relación de concentraciones de productos y reactivos [53].

Es fundamental el empleo de un catalizador para la producción de hidrógeno en los procesos de APR para reducir la energía de activación y fomente la cinética del proceso químico [54]. Un buen catalizador para las reacciones APR debe ser activo en la ruptura de los enlaces *C-C* y *C-H* además de favorecer la reacción WGS y debe mostrar una alta resistencia al agua. Los más usados en los procesos de APR son metales nobles como el rodio (*Rh*), rutenio (*Ru*), iridio (*Ir*) y paladio (*Pd*), el platino (*Pt*) es el más activo, frecuentemente soportado en sólido con carácter básico. El empleo de metales nobles como catalizadores puede ser un inconveniente, ya que tienen un costo elevado, pero existen alternativas, siendo el níquel (*Ni*) muy usado por su alta actividad en la ruptura de enlaces *C-C*.

#### 1.7.1. Soporte catalítico

El soporte catalítico es donde se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. Debe ser poroso y de gran área para una buena dispersión de la fase activa. Debe tener gran resistencia mecánica y térmica para soportar condiciones extremas de reacción. Los soportes se pueden clasificar como: soportes inertes, soportes con actividad catalítica o soportes con influencia en la actividad catalítica de la fase activa.

Para el Dr. Dumesic, un catalizador APR debe estar activo en la escisión de *C-C* y WGS mientras que debe estar inactivo en la escisión de *C-O*, la síntesis de Fischer-Tropsch y los procesos de hidrogenación como la metanización [55]. Como resultado, los metales del grupo VIII se utilizan comúnmente en la reacción APR [56].

De acuerdo con varios autores, para la producción de hidrógeno se recomienda emplear un catalizador de iridio (*Ir*) y se resalta la importancia de emplear óxido de lantano como soporte debido a que puede estabilizar las partículas de metal mediante disolución y exsolución del Ir en

el soporte y evitar la sinterización térmica. La adición de calcio (*Ca*) como promotor permite obtener una mayor estabilidad a lo largo del tiempo de reacción [57].

#### 1.7.2. Iridio como catalizador.

Se han investigado varios materiales para evaluar la viabilidad de su uso como catalizador en la producción de hidrógeno mediante procesos de reformado acuoso, uno de estos materiales es el iridio [57]. Las investigaciones realizadas por Lauri Vaska en 1961 lograron que el iridio adquiriera atención, debido a la síntesis y caracterización del complejo  $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ . Fue el primer compuesto que experimentó reacciones de adición oxidativa con una gama de pequeñas moléculas y producción de productos que se pudieron aislar y caracterizar. Vaska contribuyó a la explosión de las investigaciones en catálisis homogénea utilizando compuesto de iridio [58].

Robert Crabtree en 1977 estudió como catalizador el complejo  $[Ir(COD)(PCy_3)(py)]PF_6$ , este catalizador a diferencia de los de rodio y rutenio no requiere un grupo de coordinación polar junto al enlace C=C para una alta actividad y enantioselectividad [59].

El artículo publicado en 2018 por Francisco Espinosa Moreno [60], en un estudio realizado en el CICY que constituye uno de los precedentes de este proyecto de tesis, prepararon catalizadores de iridio, iridio-níquel e iridio-cobre mediante impregnación y se evaluaron en el APR de glicerol usando  $La_2O_3$  como soporte. Se eligió el  $La_2O_3$  ya que fue el que mostró mejor actividad catalítica, pero se usaron otros como  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , MgO y  $SiO_2$ . Estudiaron el rendimiento de catalizadores de Ir e Ir-bimetálicos para la producción de hidrógeno y utilizando glicerol como sustrato en condiciones de APR. Concluyeron que el Ir por sí solo aparentemente no era capaz de romper los enlaces C-C del glicerol y no mostró relevancia para generar hidrógeno por sí solo, pero cuando se combina con otros metales puede llegar a ser un material prometedor.

En un estudio realizado en el 2020 por Zahra Amirsardari [61] hacen la caracterización comparativa de la carga de iridio en la evaluación del catalizador en diferentes condiciones, evalúan el papel potencial de las nanopartículas de Ir, a baja presión atmosférica y a alta presión, y preparando varios catalizadores con la misma fase activa. Obtuvieron como resultado que, a alta presión, los catalizadores de Ir con diferentes porcentajes en peso mostraron la misma estabilidad frente al aplastamiento y actividad.

Kiyoharu Nakagawa en 1999 [62] realizó un estudio donde investigan la oxidación parcial de metano a gas de síntesis sobre iridio-níquel, se realizó usando catalizadores bimetálicos de iridio-níquel, intentando reducir los niveles de carga, y evitar la deposición de carbono en los

catalizadores a base de níquel mediante la adición de iridio. Llegaron a la conclusión de que el rendimiento de estos catalizadores bimetálicos de iridio-níquel soportados en la formación de gas de síntesis dependía del material de soporte y el  $La_2O_3$  presento el mejor desempeño entre los materiales de soporte probados.

En el 2012 Guangxing Yang [63] junto a un grupo de investigadores chinos de la Universidad Tecnológica del sur de China estudiaron el efecto dopante de calcio en la catálisis de  ${\rm Ir}/La_2O_3$  para la producción de hidrógeno por reformado con vapor oxidativo de glicerol (OSRG). Usan el  $La_2O_3$  como soporte para catalizador de Ir para el OSRG en la producción de hidrógeno. Modificaron el catalizador para optimizar el rendimiento y concluyeron que el Ca es prometedor en la conformación de  ${\rm Ir}/La_2O_3$ , brindando una excelente actividad y estabilidad. Se comprobaron funciones del Ca, dotando al catalizador de una fuerte basicidad y ajustando la interacción.

#### 1.8. Redes neuronales artificiales.

Las redes neuronales emulan ciertas características propias de los humanos, como la capacidad de memorizar y de asociar hechos, serían un modelo artificial y simplificado del cerebro humano. Si se estudia con detenimiento los problemas que no se pueden expresar por medio de algoritmos, se puede notar que tienen como característica en común la experiencia. El ser humano es capaz de dar solución a ciertas situaciones apelando a su experiencia acumulada [21].

Las redes neuronales están inspiradas en las neuronas, que son las células fundamentales del sistema nervioso humano. Son sistemas usados para el procesamiento que intercambia datos e información y tienen capacidad de aprender y mejorar su funcionamiento [64].

Alan Turing en 1936 fue la primera persona en estudiar el cerebro como una forma de ver el mundo de la computación, pero los que conceptualizaron el termino de redes neuronales artificiales (RNA) en 1943 fueron el neurofisiólogo Warren McCulloch y el matemático Walter Pitts, quienes publicaron una teoría acerca de cómo trabajan las neuronas y modelaron una red neuronal simple con circuitos eléctricos. En 1949 el psicólogo Donald Hebb explica los procesos de aprendizaje desde el punto de vista de la psicología, sus trabajos formaron las bases de la Teoría de las Redes Neuronales. En 1957 Frank Rosenblatt desarrolló el Perceptrón, siendo la red neuronal más antigua y utilizándose hoy en día para aplicación como identificador de patrones. Bernard Widroff y Marcian Hoff desarrollaron en 1960 el modelo ADALINE, que fue la primera red neuronal aplicada a un problema real que se usó comercialmente por décadas [65].

Paul Werbos en 1974 desarrolló la idea básica del algoritmo de aprendizaje de propagación hacia atrás (backpropagation). En 1977 Stephen Grossberg creo la Teoría de Resonancia Adaptada, que no es más que una arquitectura de red que se diferencia de todas las demás previamente inventadas y simulaba otras habilidades del cerebro. El algoritmo de aprendizaje de propagación hacia atrás (backpropagation) fue redescubierto en el año 1986 por David Rumelhart y G. Hinton, a partir de ese año el panorama con respecto a la investigación y desarrollo de las redes neuronales fue más alentador. En la actualidad se realizan y publican trabajos relacionados con RNA cada año y salen al mercado nuevos productos, tanto hardware como software [66].

Las RNA tienen ciertas características parecidas al cerebro humano, esto hace que tengan numerosas ventajas como, por ejemplo: son capaces de aprender a realizar tareas con base en su experiencia y entrenamiento, crean su propia representación de la información que recibe por etapa de aprendizaje, son tolerantes a los fallos, trabajan en tiempo real y son de fácil inserción dentro de las tecnologías ya existentes, facilitando la integración modular. Investigadores e ingenieros de todo el mundo coinciden en la utilidad de explotar los beneficios brindados por las RNA [67].

# 1.8.1. Fundamentos de las Redes neuronales artificiales

Se pueden definir las RNA como redes interconectadas en paralelo con elementos simples y organizadas de manera escalonada, las mismas pretenden interactuar con los objetos reales de la misma manera que lo haría un sistema nervioso biológico. Serian sistemas computarizados formados por numerosos elementos simples interconectados que procesan la información recibida por medio de estados dinámicos como respuesta a entradas externas. Los diseñadores de redes artificiales van más lejos del conocimiento biológico actual y prueban nuevas estructuras que presentan un comportamiento adecuado y útil [68].

Los modelos de RNA ignoran algunas de las características de las neuronas biológicas, omiten el retardo y sincronismo de la generación de salida, por ejemplo. A pesar de estas limitaciones estas redes presentan muchas características similares a la de los sistemas biológicos [69].

Las múltiples conexiones de las neuronas artificiales que forman una RNA facilitan la potencia y capacidad de cálculo de las mismas. La red más sencilla que podemos encontrar es la de un grupo de neuronas ordenadas en una capa como se pude observar en la Figura 1.2. Se puede prescindir de conexiones entre las salidas y las entradas de una capa, pero en la figura se representa una conexión general.

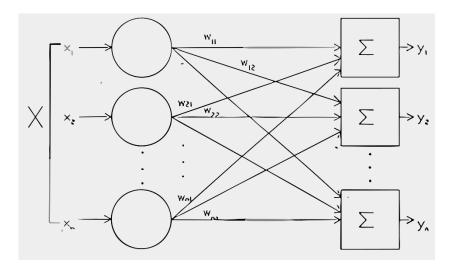


Figura 0.2:Red neuronal de una capa.[69]

Se ha demostrado que las redes multicapas brindan mayor capacidad en el procesamiento de datos que las redes simples. Las redes multicapas se constituyen de varias capas simples en cascada, siendo la salida de una capa la entrada de la que le sigue, en la figura 1.3 se muestra una red de dos capas.

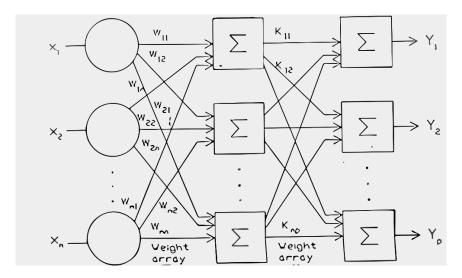


Figura 0.3:Red neuronal de dos capas [69].

La capacidad de aprender de las RNA es una de sus principales características, su entrenamiento es similar al que muestran los seres humanos en su desarrollo intelectual. Con el entrenamiento de una RNA se pretende lograr que, para una aplicación determinada, al introducirles un conjunto de datos de entrada se obtenga un conjunto de salidas deseadas. El proceso de entrenamiento se basa en la aplicación secuencial de diferentes conjuntos de entrada para que se ajusten los pesos de las interconexiones según un procedimiento predeterminado. Con los entrenamientos los pesos se acercan cada vez más a los valores que hacen que cada entrada produzca la salida

deseada. Los algoritmos de entrenamiento pueden ser clasificados en supervisados y no supervisados [70].

El entrenamiento supervisado se caracteriza porque el proceso de aprendizaje se ejecuta por medio de un entrenamiento controlado por un agente externo llamado supervisor o maestro. Se basa en introducir un vector de entrada y calcular su salida, comparándola con la salida esperada y realimentar la red con la diferencia entre ambas, así cambiar el algoritmo para minimizar el error [71]. Los vectores del conjunto de entrenamiento se aplican secuencialmente y de forma cíclica, calculando el error y ajustando hasta lograr que la diferencia sea un valor aceptable.

El entrenamiento no supervisado no recibe ninguna información por parte del entorno que le indique si la salida generada en respuesta a una determinada entrada es o no correcta. Este entrenamiento ha sido exitoso en muchas aplicaciones, pero tiene detractores, ya que desde el punto de vista biológico no son muy lógicos. Estos sistemas de entrenamiento no necesitan el vector de salida deseado, por lo que no realizan comparaciones entre la salida real y la esperada, solo son necesarios los vectores de entrada. El algoritmo cambia los pesos de la red para que produzca vectores de salida consistentes. El proceso consiste en extraer las propiedades estadísticas de los vectores de entrenamiento y agruparlos en clases [72].

Hoy en día se pueden encontrar una gran variedad de algoritmos de entrenamiento, muchos de ellos a raíz del modelo no supervisado propuesto por Donald Hebb en 1949.

#### 1.8.2. Redes neuronales aplicadas en Matlab®

El software Matlab® (Matrix Laboratory) es una plataforma de programación para analizar y diseñar sistemas y productos, con la cual se resuelven problemas científicos e ingenieriles. El uso de MATLAB está presente en prácticamente todos los avances científicos y tecnológicos en la actualidad, desde sistemas de seguridad, dispositivos de la salud, redes eléctricas, hasta las redes de telefonía móvil [73].

Matlab se caracteriza por tener un lenguaje de programación de alto nivel para cálculos de herramientas para una amplia variedad de aplicaciones. Tiene un entorno de trabajo optimizado, permite generar gráficas para visualizar datos y herramientas para crear diagramas personalizados. Se pueden realizar ajustes de curvas, clasificar datos, analizar señales, ajustes de sistemas de control, entre otras funciones.

Matlab cuenta con herramientas y funciones para procesar conjuntos de datos, algunas especializadas en RNA. Este software facilita el desarrollo de RNA de una manera más sencilla que los métodos tradicionales, creando y visualizando modelos en servidores y dispositivos, brinda mucha comodidad en la investigación de aplicaciones [74]. Evita utilizar lenguaje avanzado y se caracteriza por ser fácil de diseñar y simular, lo que lo hace fácil de usar para los usuarios.

# 1.9. Análisis de ciclo de Vida (ACV).

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta para el estudio de aspectos ambientales que permite entender y cuantificar los impactos ambientales asociados a la producción, uso y eliminación de productos, servicios y/o actividades. Se puede decir que un ACV es la historia o recorrido del elemento evaluado, comenzado desde el inicio como materia prima hasta llegar a los residuos, teniendo en cuenta todas las fases con la mayor precisión posible [75].

En un ACV se le asignan a los productos o servicios cada uno de los efectos ambientales derivados del uso de las materias primas que necesita, así como la energía utilizada para su elaboración. Esta metodología permite identificar los impactos ambientales relevantes, cuantificarlos y evaluarlos en términos de varias categorías de impacto ambiental, como el cambio climático, la acidificación, la eutrofización, la toxicidad, entre otros [76].

Esta metodología debe tener un enfoque sistemático y holístico que involucre la recopilación de datos detallados sobre los procesos involucrados, el uso de los recursos y la generación de desechos. Por lo general la metodología de ACV consta de cuatro fases: definición del objetivo y alcance, análisis del inventario, evaluación de impacto y la interpretación de los resultados.

En la fase de objetivos y alcances se establecen los límites y es fundamental que queden bien definidos, determinando los procesos unitarios que se incluirán en el ACV. Factores como la aplicación del estudio, los elementos no tenidos en cuenta y los datos incluidos son los determinantes de los límites del sistema.

En la fase de análisis de inventario se obtienen los datos y se precisa métodos de cálculo para identificar y cuantificar los posibles efectos ambientales. Se definen inventarios de las entradas y salidas del proceso, ya sean material, energía o emisiones asociadas al sistema.

En la fase de evaluación de impacto existen elementos obligatorios como la clasificación, que no es más que período donde se le establecen categorías de impacto según el efecto ambiental a los datos del inventario y la caracterización, que es la modelización con factores de

caracterización de los datos. Esta fase también incluye elementos opcionales como la normalización, la agrupación, la ponderación y el análisis de calidad de los datos. Se utilizan modelos matemáticos y bases de datos para cuantificar los impactos ambientales a nivel de categorías de impacto, como el cambio climático, la acidificación o la eutrofización, entre otros.

En la fase de interpretación de los resultados se contrastan los resultados de análisis del inventario y la evaluación de impacto. Se determinan las cargas ambientales del proceso y los puntos a cambiar o mejorar dentro del mismo.

El ACV es un instrumento útil para la toma de decisiones en el ámbito empresarial y gubernamental, así como para la comparación, identificación y evaluación de opciones más sostenibles en términos ambientales. Puede ayudar a fomentar el desarrollo de productos y servicios más respetuosos con el medio ambiente y promover prácticas empresariales más sostenibles y responsables. Puede ser aplicado a diversos sectores, como la energía, la agricultura, la construcción, la industria manufacturera y los servicios.

El Análisis de Ciclo de Vida es un método normalizado y regido por normas internacionales, como la serie de normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006, que establecen las pautas generales para llevar a cabo el ACV [77]. En México los ACV están regidos por las normas NMX-SAA-14040-IMNC-2008 y NMX-SAA-14044-IMNC-2008.

El software SimaPro fue el que se utilizó para el ACV usando las metodologías ReCiPe (Relevant Calculation of International Potentials and Environmental Impacts) Midpoint y Endpoint.

El método ReCiPe posee dos principales formas de derivar factores de caracterización, el de Midpoint (punto medio) y el Endpoint (punto final), estos enfoques difieren en la forma en que cuantifican y evalúan los impactos ambientales. El método ReCipe Midpoint evalúa los impactos ambientales e indicadores en un punto medio, midiéndolos en una etapa específica del ciclo de vida y evaluando efectos directos. El método ReCiPe Endpoint evalúa los impactos ambientales en un punto final del ciclo de vida, evaluando daños reales a la salud humana y al medio ambiente, teniendo en cuenta el daño acumulado y factores de caracterización adicional. Ambos métodos son muy útiles en el análisis de ciclo de vida de un producto o proceso, siendo complementarios, uno mostrando los datos con menos incertidumbre mientras que el otro lo hace de una forma más fácil de interpretar.

El método ReCiPe evalúa áreas de protección como la salud humana, calidad de los ecosistemas y la escasez de recursos. El de salud humana muestra los años que pierde una persona o queda incapacitada por enfermedades y/o accidentes, el de calidad de los ecosistemas es pérdida de

especies en los diferentes ecosistemas y la escasez de recursos es el costo adicional para futura obtención de los recursos [78]. Se incluyen 18 categorías de impacto a evaluar, las cuales son: cambio climático, agotamiento del ozono, acidificación terrestre, eutrofización de agua dulce, eutrofización marina, toxicidad humana, formación de oxidantes fotoquímicos, formación de partículas, ecotoxicidad terrestre, ecotoxicidad en agua dulce, ecotoxicidad marina, radiación ionizante, ocupación de tierras agrícolas, ocupación de suelo urbano, transformación natural de la tierra, agotamiento del agua, agotamiento de metales y agotamiento de fósiles.

- Cambio climático: Representa las emisiones de gases los de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global (como el CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>).
- Agotamiento del ozono: Muestra la liberación de sustancias que causan daños a la capa de ozono, agotándola y aumentan la exposición a la radiación ultravioleta.
- Acidificación terrestre: Es la liberación de sustancias que aumentan la acidez del suelo, afectando la disponibilidad de nutrientes para las plantas y puede dañar los ecosistemas.
- Eutrofización de agua dulce: Es el aumento excesivo de nutrientes, como nitrógeno y fósforo, en cuerpos de agua dulce, provocando el crecimiento descontrolado de algas y una disminución de oxígeno en el agua, afectando la vida acuática.
- Eutrofización marina: Se refiere al exceso de nutrientes en los océanos, lo que puede causar proliferación de algas y la formación de zonas muertas con falta de oxígeno, perjudicando la biodiversidad marina.
- Toxicidad humana: Se refiere al daño potencial a la salud humana debido a la exposición a sustancias tóxicas.
- Formación de oxidantes fotoquímicos: Representa la formación de contaminantes atmosféricos, que con la radiación solar generan la formación de smog fotoquímico.
- Formación de partículas: Es la liberación de partículas pequeñas en el aire, que pueden tener efectos perjudiciales para la salud respiratoria humana.
- Ecotoxicidad terrestre: Es el potencial daño a la vida terrestre debido a la exposición a sustancias tóxicas, que pueden afectar a organismos terrestres y a los ecosistemas.
- Ecotoxicidad en agua dulce: Es el potencial daño a la vida acuática de agua dulce debido a la exposición a sustancias tóxicas, afectado los organismos acuáticos y ecosistema.

- Ecotoxicidad marina: Es potencial daño a la vida marina debido a la exposición a sustancias tóxicas, que pueden afectar a organismos marinos y los ecosistemas marinos.
- Radiación ionizante: Es la exposición a radiación que puede afectar la salud humana y el medio ambiente, como la radiación nuclear y la radiación emitida por materiales radiactivos.
- Ocupación de tierras agrícolas: Se refiere al uso de tierras para la producción de alimentos y otros productos agrícolas, lo cual puede tener impactos en la disponibilidad
- Ocupación de suelo urbano: Es el uso de tierras para el desarrollo urbano, lo que implica la pérdida de áreas naturales y agrícolas.
- Transformación natural de la tierra: Se refiere a los cambios en la cobertura y el uso del suelo, como la deforestación y la urbanización.
- Agotamiento del agua: Es la extracción excesiva de agua de fuentes naturales, como acuíferos subterráneos y ríos, lo que puede llevar a la escasez de agua dulce.
- Agotamiento de metales: Es la extracción y el uso insostenible de recursos minerales metálicos, que pueden llevar a la disminución de las reservas.
- Agotamiento de fósiles: Es la extracción y consumo de combustibles fósiles, que son recursos no renovables y cuyo agotamiento puede tener impactos en la disponibilidad de energía y el cambio climático.

Cada una de las categorías de impacto de pueden evaluar en puntos. Un punto de impacto ambiental representa la centésima parte de la carga ambiental generada por un ciudadano europeo promedio anualmente. Dependiendo de la magnitud del impacto se pueden utilizar factores para representar miles de puntos (kPt).

En resumen, el ACV es una herramienta importante para la evaluación del impacto ambiental de un producto o proceso, y su aplicación permite una toma de decisiones informada y una gestión sostenible de los recursos naturales. Es una arma extremadamente útil cuando es aplicada durante la fase de planificación de cualquier proceso o producto [79]. Aunque también hay que decir que los resultados obtenidos no son una predicción exacta, sino una representación simulada que proporciona información sobre los beneficios y desventajas.

En el campo de la química, el ACV se ha aprovechado para evaluar el impacto ambiental de varias reacciones y procesos. Puede ayudar a identificar las etapas del proceso que tienen el mayor impacto y proporcionar información valiosa para la toma de decisiones y la mejora del

proceso [80]. De acuerdo con lo anterior, el AVC aplicado al proceso estudiado en este trabajo, es fundamental para tener información sobre los potenciales impactos al ambiente, al ser implementado a una mayor escala, y de esta manera, poder compararlo con otros procesos para la producción de hidrógeno. Estas comparaciones permiten identificar opciones más sostenibles y contribuir al desarrollo de procesos tecnológicos más respetuoso con el medio ambiente.

El proceso con el que se trabajó, donde se obtuvo hidrógeno acompañado de otros gases a partir de una reacción de APR utilizando un catalizador de iridio  $(Ir/La_2O_3)$  y el glicerol como molécula modelo, es un tema de investigación relativamente nuevo. Por lo tanto, no se pudieron encontrar en la literatura científica antecedentes sobre el ACV de este proceso específico, pero se encontraron trabajos similares.

En el año 2015 en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla en España, un equipo de investigadores realizó el ACV de la producción de hidrógeno y electricidad mediante reformado con agua supercrítica de glicerol, usando el software SimaPro 8.0. El perfil ambiental de su proceso fue comparado con otros usados para la producción de  $H_2$ . Los autores reportaron que con su proceso se logra una reducción de gases de efecto invernadero y obtienen un balance energético de ACV positivo [81].

En la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Ciencia y Tecnología de Qingdao de la República Popular China en el año 2020 se llevó a cabo un estudio donde se realizó el ACV de la producción de biomasa a hidrógeno (BTH) con/sin metano tri-reformado (MTR) a partir de paja de maíz. El ACV del proceso demostró que la BTH con MTR es un proceso de producción de hidrógeno más limpio y sostenible, siendo necesarios estos estudios para lograr desarrollar tecnologías de producción de hidrógeno limpio con bajo contenido de carbono y alto ahorro de energía [82].

En el 2015 se realizó un estudio donde se hizo el ACV de la producción de hidrógeno a través del reformado de biocombustibles en Europa. Las plantas de procesamiento se simularon en Aspen Plus® y se evaluaron una amplia variedad de potenciales de impacto ambiental. Como resultado obtuvieron que el bioaceite derivado del álamo podría ser una materia prima adecuada para el reformado con vapor, en contraste con el bioglicerol de primera generación [83], demostrando que el ACV es una metodología útil para evaluar el rendimiento del hidrógeno producido a través de diferentes procesos, proporcionando información sobre posibles áreas de mejora y así promover prácticas sostenibles. Además, brindar un enfoque integral para ayudar a identificar las opciones más sostenibles y ambientalmente responsables.

# **Hipótesis**

El reformado acuso de glicerol para la producción de hidrógeno a escala comercial puede ser una alternativa viable desde el punto de vista técnico y ambiental.

# **Objetivo General**

Desarrollar a partir de datos experimentales un modelo matemático mediante el uso de Redes Neuronales Artificiales para simular la reacción de reformado acuoso de glicerol en un reactor continuo de lecho fijo y realizar un Análisis de Ciclo de Vida (ACV) para evaluar la sostenibilidad del proceso a escala comercial.

# Objetivos específicos

- Conformar base de datos del rendimiento de los gases producidos en reacciones de reformado acuoso de glicerol a partir de diferentes parámetros.
- 2. Generar un modelo de predicción, utilizando redes neuronales, para describir los productos de reacción obtenidos con el reactor continuo de lecho fijo.
- 3. Escalar teóricamente la síntesis del catalizador y del proceso APR a valores comerciales de producción de hidrógeno.
- 4. Evaluar los impactos ambientales de las diferentes etapas del proceso APR.

# **CAPÍTULO 2**

#### **MATERIALES Y MÉTODOS**

# 2.1. Metodología

La investigación tiene como objetivo desarrollar un modelo matemático con redes neuronales artificiales (RNA) apoyándose en Matlab® para la simulación del proceso de reformado acuoso en un reactor catalítico de lecho fijo en la producción de hidrógeno a partir de glicerol y aplicar la metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) del proceso a escala comercial. Para lograr esto, se proponen los siguientes puntos metodológicos.

- 1) Se realizará una revisión bibliográfica, enfocada en los siguientes tópicos:
  - a) Reportes en la literatura de modelos matemáticos en investigaciones similares.
  - Métodos de modelado, las características de los diferentes tipos para la selección del más adecuado en función de la investigación.
  - c) Reportes en la literatura sobre el funcionamiento y metodologías de ACV.
- 2) Realizar la síntesis del catalizador, la reacción de reformado en fase acuosa y toma de datos de las pruebas realizadas.
- 3) Posteriormente se trabajará en el modelo matemático de la formación de productos de la reacción de APR evaluada experimentalmente.
  - a) Preparar los datos para el entrenamiento de la red neuronal.
  - b) Entrenar y validar la red neuronal para asegurar la máxima precisión posible.
  - c) Implementación de la red neuronal y ejecución de interferencia sobre nuevos datos.
- Realizar cálculos de escalamiento del proceso para una capacidad comercial de producción de hidrógeno.
- 5) Realizar un Análisis del Ciclo de Vida (ACV) del proceso escalado para evaluar los impactos ambientales del mismo en la producción de hidrógeno.
- 6) Finalmente, con toda la información obtenida se realizarán comparaciones y evaluaciones de los resultados, llegando a conclusiones.

# 2.2. Equipos e instrumentación.

## 2.2.1. La unidad Microactivity Reference

La unidad Microactivity Reference de la marca PID mostrado en la figura 2.1 es un reactor de laboratorio automatizado y controlado por una computadora. Es un con una alta estabilidad y precisión, que ofrece resultados en tiempo real.



Figura 0.1: Unidad Microactivity Reference.

La unidad Microactivity Reference se emplea para reacciones de microactividad catalítica, con procesos como precalentado, derivación del reactor, control de presión por medio de válvulas, evaporación y otros. La caja caliente del reactor está diseñada para evitar posibles reacciones de productos volátiles, al momento de realizar el precalentamiento de reactivos.

El reactor básicamente es una unidad que viene acompañada de elementos adicionales que mejoran su eficiencia. Es una única estructura en la que se encuentran la unidad electrónica, el control automático y el sistema de control de flujo de materiales. El sistema cuenta con control local y control en línea (basado en comunicación Ethernet TCP/IP). Posee un sistema de seguridad que está integrado al microprocesador y es independiente del ordenador. Para las reacciones de alta presión que implican la separación de gases y líquidos, cuenta con un sistema de control de nivel del líquido condensado, y la muestra de líquido de salida, es la mezcla de producto condensado formado en los últimos minutos de la reacción[22].

### 2.2.2. Bomba tipo jeringa serie D Teledyne ISCO 500D

El sistema bomba tipo jeringa serie D de Teledyne ISCO modelo 500D que se muestra en la figura 2.2 está constituido por un sistema de dispensación y control. Una misma controladora puede gestionar hasta 3 bombas de jeringa. Este modelo es útil para un gran número de aplicaciones que requieran de alimentación de productos químicos, pudiendo trabajar a flujo constante, presión constante o rampas de flujo. Cuenta con una capacidad de cilindro de 500 ml y puede proporcionar un flujo preciso, positivo y sin pulso en un rango de 0.001 l/minuto a 0.204 l/minuto, a presiones atmosféricas de hasta 259 bar (3750 psi) como se muestra en la tabla 3. El servocircuito de control de posición digital que utiliza, proporciona precisión de flujo bajo a cualquier presión, además de la suavidad y la potencia de alta velocidad.



Figura 0.2: Imagen de la Bomba tipo jeringa serie D Teledyne ISCO.

# 2.2.3. Analizador portátil de Biogás y Syngas

El analizador portátil de Biogás y Syngas ETG MCA100 Syn-P que se muestra en la figura 2.3 es una herramienta que se utiliza para la medición de gases de síntesis. Está diseñado para usarlo con facilidad, siendo un equipo de fácil mantenimiento y alto grado de confiabilidad. El analizador monitorea varios compuestos simultáneamente y en tiempo real, siendo capaz de registrar 1,000 datos de análisis. Guarda los datos en un directorio, en diferentes carpetas que se nombran con la fecha en la que se realizó el análisis.



Figura 0.3: Imagen del analizador portátil de Biogás y Syngas ETG MCA100 Syn-P.

El equipo utiliza tecnologías únicas que permiten mediciones precisas y fiables, se puede utilizar para el análisis de metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ), con la técnica de medición infrarroja, se utiliza oxígeno ( $O_2$ ) y la medición se realiza por medio un sensor electroquímico. El principio de conductividad térmica se usa para el análisis de hidrógeno ( $H_2$ ), siendo una técnica de gran confiabilidad, se pueden hacer correcciones especificas en la medición del hidrógeno con una mezcla que tiene hidrocarburos (Syngas), con el objetivo de realizar una medición lo más precisa posible [84].

# 2.2.4. Cromatógrafo de gases YL6900GC/MS

El móldelo YL6900GC/MS que se muestra en la figura 2.4 es un espectrómetro de masas con un cromatógrafo de gases, que se utiliza para separar y analizar componentes químicos. Es un equipo muy utilizado en investigaciones químicas y la ciencia de materiales para identificar y cuantificar los compuestos orgánicos presentes en una muestra. La combinación de un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas permite una separación y detección altamente selectiva y sensible de compuestos químicos. Este equipo nos ofrece simplicidad operativa, potentes protocolos de ajuste y una gran productividad totalmente automatizado.



Figura 0.4: Imagen del Cromatógrafo de gases YL6900GC/MS.

Cuenta con una alta sensibilidad para el análisis de trazas. Su software, el YL-Clarity, junto con el módulo MS, permite la identificación automática de compuestos utilizando una biblioteca. Además, este software permite la ejecución simultánea de análisis en modo de exploración y modo SIM en cromatografías.

### 2.3. Síntesis del catalizador

#### 2.3.1. Síntesis del Catalizador

Para la síntesis de 6 gramos de catalizador de  $Ir/La_2O_3(Ca)$  se preparó una solución de  $IrCl_3$   $H_2O$  y Ca  $(NO_3)_2$   $4H_2O$  teniendo un porcentaje de aproximadamente 3% en peso de iridio y 3% en peso de calcio con respecto al peso total del catalizador. En la tabla 2.1 se muestra las cantidades de los precursores y reactivos para la síntesis del catalizador.

Tabla 0.1: Precursores y reactivos para la síntesis de 6 gramos de catalizador.

Precursores	PM	Componentes	% peso	Cantidades para 6 g de cat.	
	(g/mol)	que permanecen		Peso (g)	Etanol (ml)
$IrCl_3*H_2O$	316,59	lr	3	0.30	7.2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O	236,15	Ca	3	1.06	3.6
$La_2O_3$	325,82	$La_2O_3$	94	5.64	-
Totales				7.00	

Usando una balanza analítica se pesaron 5.64 gramos de  $La_2O_3$  con la ayuda de una espátula y un contenedor de plástico, tarando la balanza antes de colocar el  $La_2O_3$  en el contenedor. Luego se colocaron los 5.64 gramos de  $La_2O_3$  previamente pesados en una caja de vidrio de Petri.

Se utilizó una pipeta y propipeta para medir 3.6 ml de etanol y depositarlos en un vaso de precipitado. Se usó nuevamente la balanza analítica para pesar 1.06 gramos de  $Ca(NO_3)_2*4H_2O$ , siempre tarando el recipiente y se añadieron los 1.06 gramos de  $Ca(NO_3)_2*4H_2O$  dentro del vaso de precipitado que contenía en su interior los 3.6 ml de etanol. Posteriormente, con un agitador de vidrio se disuelve el componente solido hasta obtener una mezcla homogénea eliminando la mayor cantidad de grumos. En la figura 2.5 se pueden apreciar imágenes del proceso de medición para la síntesis del catalizador.

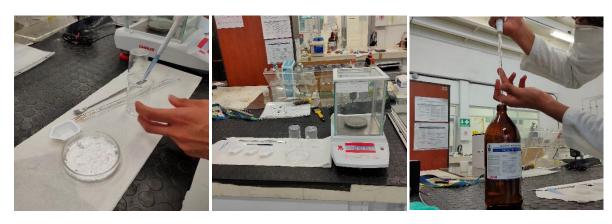


Figura 0.5: Proceso de medición para la síntesis del catalizador.

Con una micropipeta digital ajustada a 500  $\mu l$  se succionó la solución y se depositó en el soporte, impregnando de manera uniforme en forma de gotas. Con una espátula se mezcló la solución y el óxido de lantano ( $La_2O_3$ ) al mismo tiempo que se goteaba la solución, evitando que la solución líquida hiciera contacto con el fondo de la caja Petri. Al concluir se distribuyó uniformemente el soporte de óxido de lantano y calcio en la caja de vidrio de Petri y se le colocó una capa de papel aluminio agujerado sobre el soporte, asegurándose de cubrir por completo la caja de vidrio de Petri. Después se colocó el soporte de óxido de lantano y calcio en el desecador, el cual se mantuvo durante más de 18 horas para la extracción de la humedad. En la figura 2.6 se pueden observar imágenes del proceso.

Después de trascurrido el tiempo la solución estaba completamente seca y con una espátula se trituró hasta obtener un polvo fino.

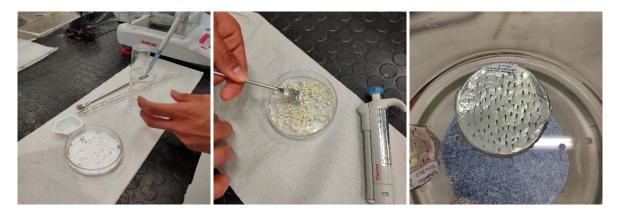


Figura 0.6: Proceso de síntesis del catalizador.

Con una balanza analítica se pesaron 0.30 gramos de  $IrCl_3*H_2O$ , siempre tarando el contenedor de plástico e intentando ser lo más preciso en el peso. Posteriormente, empleando una pipeta de 5.0 ml y una propipeta, se midieron 7.2 ml de etanol en un vaso precipitado y se diluyó el  $IrCl_3*H_2O$  pesado en el etanol con ayuda de un agitador hasta conseguir una solución homogénea.

Luego se impregnó el soporte de óxido de lantano y calcio con la solución de  $IrCl_3*H_2O$  y etanol. Para ello se usó una micropipeta digital, tomando  $0.5 \, \mathrm{ml}$  (500  $\mu$ l) de la solución líquida y goteando cuidadosamente sobre el soporte de forma dispersa y al mismo tiempo mezclar para humedecer uniformemente el soporte, se repitió este paso varias veces sin llegar a obtener una mezcla muy húmeda y evitando que la solución liquida hiciera contacto con el fondo del recipiente. Seguidamente se cubrió el soporte con un papel aluminio agujereado y dejar secar la mezcla en el desecador por 18 horas. Resguardar la solución líquida sobrante.

Al siguiente día se siguió la misma metodología hasta que se terminó el líquido, se dejó secar la mezcla en el desecador tapado con un papel aluminio agujereado por un mínimo de 18 horas.

La disolución del  $IrCl_3 * H_2O$  y el  $Ca(NO_3)_2 4H_2O$  con el etanol se realiza con los volúmenes que se observa en la tabla 2.2 hasta obtener una solución homogénea.

Tabla 0.2: Volumen de etanol usado para diluir los componentes impregnados sobre el soporte de óxido de lantano.

Componente	Etanol (ml)
IrCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	7.2
$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	3.6

Se pesó el soporte y se impregnó con  $IrCl_3$ .  $H_2O$  goteando 0.5 ml hasta terminar y finalmente se dejó secando por 18 horas y se calcina bajo condiciones que se detallan en la siguiente sección. En la figura 2.7 se presenta el proceso de impregnación y síntesis del catalizador.



Figura 0.7: Proceso de impregnación y síntesis del catalizador.

### 2.3.2. Calcinación

El primer paso para la calcinación fue colocar una capa de fibra de vidrio de aproximadamente 0.5 cm en la base porosa del reactor de vidrio empleando guantes de látex como protección y compactando la misma. Luego se mezcló carborundum a partes iguales tamizado con las mallas 20-40 (0.841-0.425 mm) y 60-80 (0.25-0.177 mm) con el catalizador.

Con ayuda de un embudo de vidrio se agregó una delgada capa de carborundum sobre la capa de fibra de vidrio que se había colocado previamente sobre el plato poroso que se encuentra dentro del reactor y posteriormente se introdujo la mezcla de carborundum y catalizador en el reactor como se puede observar en la figura 2.8.



Figura 0.8: Proceso de carga del reactor para la calcinación.

A continuación, se colocó el reactor dentro del horno de tal forma que la mezcla de catalizador y carborundum quedara en el centro del horno, para sostener el reactor se empleó un soporte universal y se utilizó un alambre para sujetar la tapa del reactor de forma fija.

Se le administró un flujo de oxígeno al reactor con ayuda de un flujómetro y una válvula reguladora, obteniendo un flujo de 60 ml/min y se colocaron las tuberías de oxígeno en las cavidades del reactor de modo que el flujo sea de forma ascendente. Se programó el controlador para calentar con una rampa de 3 °C/min hasta llegar a los 550 °C y que se mantuviera en esa temperatura calcinando durante 4 horas.

En la primera calcinación el catalizador presentaba un color café grisáceo oscuro (Figura 2.9 A) que indicaba que probablemente tenía una contaminación con carbón, por lo que se decidió calcinar nuevamente conservando la rampa de calentamiento de 3 °C/min, pero variando el setpoint a 400 °C y el flujo de oxígeno a 100 ml/min y que se mantuviera bajo esas condiciones durante dos horas. Se pueden observar imágenes del proceso en la figura 2.9 B y C.

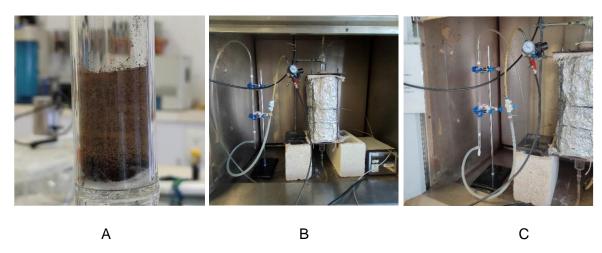


Figura 0.9: Proceso de calcinación del catalizador.

Luego de la segunda calcinación el catalizador presento un color gris más claro y se procedió a utilizarlo en la reacción de APR.

#### 2.3.3. Elaboración de pastillas

Para la elaboración de las patillas, se empleó un dado de acero inoxidable de 20 mm de diámetro, en el cual se colocaron 350 miligramos del catalizador para la conformación de cada una de las pastillas, aplicando una fuerza de 1,500 psi durante 5 minutos en una prensa. Fue necesario limpiar el dado y sus componentes después de realizar cada una de las pastillas con acetona, por lo que se perdió una pequeña parte del catalizador en este proceso. De dicho proceso se obtuvieron aproximadamente 12 pastillas. Se pueden observar parte del proceso en la figura 2.10.



Figura 0.10: Realización de pastillas con el catalizador.

Con las pastillas ya conformadas se usaron los tamices y una espátula para triturar las pastillas y lograr que el catalizador tuviera las medidas de 40-60 (0.25-0.177 mm) como se aprecia en la figura 2.11, las cuales coinciden con el tamaño de partícula del carborundum que se empleó en las reacciones, todo esto para lograr un mejor contacto con el catalizador y por tanto un mejor desempeño en la reacción. Las partículas de catalizador que no coincidían con la medida mencionada, es decir que eran más pequeñas de lo necesario, se recuperaron y se realizaron nuevas pastillas, repitiendo todo el proceso de hechura de pastillas, triturado y tamizaje hasta aprovechar el máximo del catalizador. Al finalizar se obtuvieron 3.67 gramos de catalizador, con partículas de entre 0.177-0.25 mm de diámetro.



Figura 0.11: Trituración y obtención de catalizador.

# 2.4. Reacciones químicas

# 2.4.1. Carga del reactor

La unidad Microactivity Reference es un reactor tubular catalítico de lecho fijo para líquidos y gases, este está fabricado de acero inoxidable 316 con alto contenido de níquel y configurado para ser operado en flujo descendente y su lecho está soportado sobre un filtro poroso. Sus

dimensiones principales son: 30 cm de largo, diámetro interior de 9.12 mm, altura del lecho catalítico de 5 cm y cuenta con control de presión y temperatura en el lecho catalítico.

Para cargar el reactor primeramente se coloca una capa de fibra de vidrio dentro del mismo, usando guantes de látex como medio de protección, esta capa de fibra de vidrio se coloca sobre el filtro poroso en el interior del reactor y se aplana para que quede compacta. Posteriormente introducir una pequeña capa de carborundum de la medida 40-60 (0.25-0.177 mm) de aproximadamente del mismo espesor que la capa de fibra de vidrio.

Utilizando una balanza analítica se pesaron 0.400 gramos de catalizador y se mezcló con los 2.8 ml de carborundum en un vaso de precipitado con ayuda de una espátula, intentando obtener una mezcla lo más homogénea posible como se ve en la figura 2.12.



Figura 0.12: Preparación del catalizador para cargar el reactor.

Con la mezcla lista, se empleó un embudo para depositar cuidadosamente la mezcla del catalizador con el carborundum dentro del reactor. Luego se introduce con cuidado el termopar, se colocó una capa de anti-aferrante niquelado en las tuercas del reactor y se apretaron con la ayuda de un torquímetro según las recomendaciones del fabricante como se pude apreciar en la figura 2.13.

Se colocó el reactor dentro del equipo y se roscaron las conexiones. Para asegurar que el montaje del reactor se realizó correctamente, se realizaron pruebas de fugas en los puntos de conexión. Para ello se presurizó el reactor con nitrógeno a una presión un poco superior a la requerida en la siguiente reacción, al alcanzar dicha presión se depositó espuma con ayuda de una piseta en cada uno de los puntos de conexión manipulados. Si a simple vista no se logran ver fugas en las conexiones del reactor, el siguiente paso para estar completamente seguros que el montaje se realizó de manera adecuada es cerrar la entrada de nitrógeno y cerciorarse que la presión existente en el reactor no descienda tras trascurrir 30 minutos. Luego de realizar esta serie de

pasos y no detectar ninguna fuga, el equipo está listo para realizar la activación del catalizador y posteriormente la corrida de la reacción.



Figura 0.13: Montaje del reactor y prueba de fuga.

#### 2.4.2. Activación del catalizador

Con el reactor cargado y montado correctamente dentro de la unidad Microactivity Reference, se procede a realizar la activación del catalizador. Para ella se programó en el equipo una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a los 500 °C, a una presión de 5 bar e inyectando hidrógeno al sistema con un flujo de 50 ml/min. Una vez que llegó a los 500 °C, permaneció así durante dos horas. Este procedimiento de activación del catalizador se realizó previo a cada una de las reacciones llevadas a cabo en el reactor. Luego se ajustan los valores deseados de presión y temperatura para cada reacción. Se purga el hidrógeno contenido en el reactor y se introduce un flujo de nitrógeno para expulsar posibles restos de hidrógeno que pudieran quedar en las tuberías y que pudieran afectar las mediciones realizadas.

### 2.4.3. Cargado de la Bomba de alimentación de líquido

Para cargar la bomba tipo jeringa previamente se preparar una mezcla acuosa de glicerol al 10 % y 90% agua destilada. Para definir la cantidad de la mezcla necesaria para las horas requeridas de la reacción se tienen en cuenta las siguientes consideraciones.

La velocidad espacial en peso (WHSV) se mantiene y se calcula a partir de la masa del catalizador y el caudal de flujo másico usando la ecuación (6).

$$WHSV = \frac{caudal\ de\ flujo\ m\'{asico}\ (\'{m})}{masa\ del\ catalizador\ (m_{cat})} \quad \text{(6)}$$

Considerar una WHSV de aproximadamente igual a  $2.5 \ h^{-1}$  y el flujo másico del glicerol de 1 g/h, por lo que al despejar la expresión de WHSV y sustituyendo los valores mencionados anteriormente se obtiene que:

$$m_{cat} = \frac{\dot{m}}{WHSV} = \frac{1 gr/h}{2.5 h^{-1}} = 0.400 g$$
 (7)

En la tabla 2.3 se calculó el flujo volumétrico requerido de la solución de glicerol y agua a partir de la masa de catalizador requerida. Hay que considerar que la solución es la mezcla del 10% de glicerol y el 90% agua destilada, además, la duración total de la reacción será de 8 horas.

Tabla 0.3: Calculo del flujo volumétrico de la solución acuosa de glicerol a ser alimentada al reactor.

	g/h	ml/h	Flujo volumétrico ml/min
Glicerol	1	0.791	0.013
Agua	7.120	7.120	0.119
			0.132

Los cálculos se obtienen convirtiendo los g/h a ml/h mediante su densidad, en el caso del glicerol y el flujo volumétrico para este mismo se divide la conversión de ml/h entre 60 para de esta manera saber el flujo volumétrico por minutos de cada elemento. Para el caso del agua destilada simplemente se multiplica por 9 los resultados del glicerol por la relación 90% agua y 10% glicerol. Por último, se hizo la sumatoria de ambos flujos volumétricos, el cual corresponde al flujo volumétrico de toda la solución.

Para convertir el flujo volumétrico de la solución a las unidades de ml/h es multiplicándolo por 60 y luego por las 8 horas de la reacción nos da como resultado que necesitaremos como mínimo. 63.3 ml de solución.

Se consideró que la solución requerida para las 8 horas de reacción es de 63.3 ml, sin embargo, para tomar un margen de error se decidió preparar 80 ml de solución líquida. A pesar de la consideración anterior, también es importante tomar en cuenta que para realizar la carga de la bomba el filtro debe estar completamente cubierto de la solución por lo que se deben añadir 82 ml adicionales, dando un total aproximado de 160 ml de solución líquida, de los cuales 16.22 ml serán de glicerol y los 146 ml de agua destilada.

Se usaron pipetas y propipetas para colocar los 16.22 ml de glicerol y los 146 ml de agua destilada en un vaso de precipitado y se mezcló usando un agitador. Con la solución preparada se coloca en un vaso de precipitado tapando por completo el filtro de la bomba para evitar que la bomba

succione aire y se carga la bomba usando el controlador de la misma. Se pueden observar imágenes del proceso en la figura 2.14.

Es importante mencionar que luego de tener la bomba de jeringa cargada con la solución, se debe purgar la misma antes de cada reacción, de esta manera se evita que entre aire al reactor y de esta forma evitar posible errores o variaciones en las reacciones.



Figura 0.14: Proceso para cargar la bomba tipo jeringa para la alimentación de líquido en la reacción.

#### 2.4.4. Reacciones

Para lograr un modelo matemático robusto se realizaron 8 reacciones de reformado en fase acuosa de glicerol en el reactor catalítico de lecho fijo Microactivity Reference. Los parámetros de estas reacciones se muestran en la tabla 2.4. De estas 8 reacciones se repitieron los parámetros de presión y temperada en dos de ellas. Los valores de presión y temperatura para cada reacción fueron seleccionados con ayuda de un software para el cálculo de equilibrio físico de una mezcla de glicerol y agua, en la cual al menos el 90% glicerol esté en fase líquida en cada uno de los casos. La razón de seleccionar esas condiciones es para obtener un mayor contacto de los reactivos con el catalizador y favorecer producción de hidrógeno.

Tabla 0.4: Parámetros empleados en las reacciones experimentales de reformado acuoso de glicerol.

	Temperaturas	Presiones	WHSV	Concentración	Flujo	Tiempo de
	(°C)	(bar)	$(h^{-1})$	de sustrato	volumétrico	reacción
					(mL / min)	(horas)
1	250	30.64	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:12:50
2	255	33.89	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:04:35
2ª	255	33.89	2.5	10 % de glicerol	0.132	7:49:45
3	260	37.37	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:03:10

3 <sup>a</sup>	260	37.37	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:03:45
4	265	41.09	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:09:45
5	270	45.07	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:11:10
6	275	49.30	2.5	10 % de glicerol	0.132	8:12:35

El procedimiento para la corrida de cada uno de los experimentos comienza abriendo el cilindro de nitrógeno  $(N_2)$ , dicho cilindro debe tener una presión de al menos 5 bar por encima de la presión de prueba de fugas, la cual a su vez es de 5 a 10 bar por arriba de la presión de reacción en cada caso. Durante los primeros 40 minutos de cada una de las reacciones se introduce un flujo de nitrógeno de 100 ml/min y durante el tiempo restante de la reacción, y en el proceso de enfriamiento del reactor este flujo disminuye a 8 ml/min, hasta que alcanza un valor de temperatura dentro del reactor inferior a los 80 °C en el proceso de enfriamiento, para así evitar deformaciones mecánicas del mismo. Los siguientes pasos son encender la unidad Microactivity Reference y la UPS mediante sus respectivos interruptores, el uso de UPS es necesario ya que pueden existir fallos en el sistema eléctrico y con su empleo se evitó que las mediciones se vean afectadas. Se continúa abriendo la válvula de entrada del  $N_2$  hacia la unidad Microactivity Reference y abriendo lentamente la válvula correspondiente al  $N_2$  (gas 3) en el mismo equipo. En la figura 2.15 se observan imágenes del procedimiento.

Posteriormente se procede a encender la computadora y abrir el software Process donde se programaron cada una de las reacciones con sus respectivas condiciones. Se enciende la bomba tipo jeringa y se programa el flujo del líquido, el cual será de 1 ml/min durante los primeros 15 minutos, posteriormente a ese tiempo se modificará a 0.132 ml/min hasta completar el tiempo requerido para la reacción. El flujo de 1 ml/min se alimenta con la finalidad de llenar de líquido el sistema de reacción para cuando se alcancen las condiciones de operación deseadas ya esté llegando el reactivo líquido al lecho catalítico.



Para realizar el análisis de los gases de la reacción se conecta el analizador portátil de Biogás y Syngas ETG MCA100 Syn-P con la unidad Microactivity Reference por medio de un sistema de mangueras con un filtro de partículas para eliminar la humedad o impurezas que pudieran afectar la medición o dañar el equipo como se ve en la figura 2.16. Se comenzó la medición de los gases de salida del reactor cuando el mismo alcanzó los parámetros de temperatura y presión deseados en cada una de las reacciones. El producto resultante del experimento es enfriado por una celda Peltier y se separa en gases no condensables y líquidos, el equipo analiza estos gases salientes que son arrastrados por una corriente de gas nitrógeno y analiza los datos de la concentración en porcentaje del volumen de hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono.



Figura 0.16: Elementos para la medición de los gases producidos en la reacción.

Luego se calculan los rendimientos de los gases con el porcentaje de cada uno de ellos obtenido en la medición, se tiene en consideración que el flujo volumétrico de nitrógeno en la alimentación del reactor está reportado a condiciones estándar de presión y temperatura. Sabiendo el flujo de nitrógeno introducido en la unidad, el cual arrastra consigo a la salida la mezcla de gases producida por la reacción, se calcula en número de moles totales de la salida, teniendo en cuenta que para una temperatura de 0°C (273K) y una presión de 1 atmósfera el volumen que ocupa un mol de una sustancia gaseosa es de 22.4 L.

Conociendo el porcentaje de gas de cada uno de los compuestos con la ayuda del analizador de gases se determinan los rendimientos en cada intervalo de tiempo de la reacción. El análisis de cada una de las reacciones y la producción de los gases por cada gramo de catalizador se calculan tomando como momento de inicio cuando se detecta el hidrógeno en la salida de la unidad Microactivity Reference.

Es importante aclarar que durante el tiempo que duró cada una de las reacciones se debió estar presente para dar solución a posibles alarmas lanzadas por la unidad Microactivity Reference y

así evitar interrupciones o posibles errores de medición. Durante cada una de las reacciones de tomaron muestras de los productos líquidos de las reacciones para luego ser analizados, se colocaron frascos para muestreo, previamente lavados y secados a la salida de la unidad para recolectar el líquido. El primer frasco se coloca en el momento en el que alcanza la temperatura reacción y presión deseada. Además, los frascos fueron cambiados cada hora, colocándole una tapa y etiquetándolos con la fecha, la reacción y el número de muestra. Estos frascos fueron sellados con Parafilm y almacenados en un refrigerador para su posterior análisis mediante CG/EM.

#### 2.5. Desarrollo del modelo matemático con Redes Neuronales Artificiales

Uno de los principales objetivos de este proyecto es el desarrollo de un modelo matemático con redes neuronales artificiales que describa la reacción de APR en el reactor de lecho fijo Microactivity Reference para la producción de hidrógeno a partir del glicerol. Los principales parámetros que se espera evaluar son el tiempo de reacción, la presión, la temperatura y el porcentaje de glicerol en fase líquida, además del rendimiento del  $H_2$  y los otros gases producto de la reacción. Para lograr el desarrollo de este modelo dividimos el proceso en tres fases fundamentales, las cuales son:

- 1. Crear una base de datos con los experimentos realizados, seleccionando los datos de forma precisa para obtener un modelo robusto.
- 2. Desarrollar y evaluar varios modelos con Redes Neuronales Artifíciales para definir cuál será la mejor arquitectura en función de la investigación.
- 3. Comparar los resultados brindados por el modelo matemático con resultados obtenidos de forma experimental para evaluar la confiabilidad del modelo.

## 2.5.1. Recopilación de información y elaboración de base de datos

Un elemento fundamental para obtener un Modelo Matemático robusto con RNA es la base de datos, siendo necesario seleccionar los datos de manera precisa para lograr un correcto aprendizaje y un resultado satisfactorio. Para la recolección de datos se tuvo que acceder a la computadora vinculada al reactor, específicamente al software titulado "Experiment Viewer" que es donde se observan los datos de las reacciones hechas en la unidad Microactivity Reference, de ahí se obtuvieron los datos de tiempo, presión y temperatura de cada una de las ocho

reacciones realizadas. Otra serie de datos fue la producción expresada en % volumen de los gases formados de hidrógeno  $(H_2)$ , metano  $(CH_4)$ , monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono  $(CO_2)$  obtenidos y guardados automáticamente en el analizador portátil de Biogás y Syngas.

Un punto importante en la realización de un modelo matemático empleando RNA fue configurar la base de datos de forma asertiva para obtener resultados fiables. La base de datos está conformada por las temperaturas, las presiones, el tiempo y el porcentaje de glicerol en fase líquida de cada una de las reacciones. Además, también está conformada con el porcentaje y concentración de los gases de hidrógeno ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono ( $CO_2$ ) de cada una de las reacciones con respecto al tiempo.

Toda esta información obtenida durante las ocho reacciones realizadas se organizó en tablas de Microsoft Office Excel, siendo agrupadas en variables de entrada y de salida. De todos estos datos, el 70% se utilizan en el entrenamiento del modelo matemático, el 15% en la validación y el restante 15% en la prueba del mismo.

Para elaborar correctamente la base de datos fue necesario hacer coincidir las variables de salida y entrada con respecto al tiempo, ya que las variables recopiladas del software "Experiment Viewer" son arrojadas cada 5 segundos y las variables obtenidas del analizador portátil de Biogás y Syngas cada 15 segundos. Para lograr ajustarlas se empleó el software Matlab y el comando *imresize*, que se utiliza para redimensionar una imagen o vector a una escala específica, pudiendo aumentar o disminuir el tamaño. En nuestro caso lo que se hizo fue introducir los datos lanzados por el analizador de gases que son censados cada 15 segundos y obtener los vectores de datos, pero cada 5 segundos. Luego de este proceso nos quedaron las variables del sistema como se puede observar en la tabla 2.5.

Tabla 0.5: Variables de entrada y salida empleadas en la obtención del modelo matemático.

Variables	Unidades de Medida			
Entradas				
Presión	Bar			
Temperatura	°C			
Tiempo	S			
Glicerol en fase líquida	% peso			
Salidas				
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	% vol			
Metano (CH <sub>4</sub> )	% vol			

Monóxido de carbono (CO)	% vol
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	% vol

La base de datos experimental quedó constituida por un total de 20,437 puntos de datos, lo cual fue más que suficiente para lograr el entrenamiento, la validación y la prueba del modelo matemático obtenido con RNA de manera satisfactoria. Estos puntos fueron tomados de 6 de las 8 reacciones realizadas, ya que se realizaron reacciones repetidas con las temperaturas 260 °C y 265 °C, tomando para la base de datos los datos de las reacciones repetidas que tuvieron menos variaciones en las variables de temperatura y presión.

## 2.5.2. Desarrollo y evaluación del modelo matemático

Luego de tener las bases de datos creadas el siguiente paso fue desarrollar los modelos matemáticos y evaluarlos. Para lograr este objetivo se usó nuevamente en el software Matlab, para ello se va a la barra de herramientas y se selecciona el botón APPS, luego de ahí seleccionó la función Neural Net Fitting o ajuste de red neuronal. Antes de llegar a este paso se debían haber introducido un archivo de Matlab con todas las variables y agruparlas en variables de entrada y de salida. Una vez seleccionas tanto las variables de entrada como las de salida el siguiente paso es asignar que porcentaje de los datos fue utilizado para el entrenamiento del modelo matemático, la validación y la prueba del mismo. Se usaron el 70 % de los datos para el entrenamiento del modelo, representado esto 14,305 datos, para la validación y prueba se usaron el 15 % de los datos en ambos casos con un total de 30,66 datos. Los primeros se presentan a la red para el entrenamiento y la red se ajusta de acuerdo con su error, los de validación se utilizan para medir la generalización de la red y para detener el entrenamiento cuando deja de mejorar el modelo y por último los datos de validación que no tienen ningún efecto sobre el entrenamiento y, por lo tanto, proporcionan una medida independiente del rendimiento de la red durante y después del entrenamiento. El siguiente paso fue asignar el número de neuronas con las que contará el modelo, al momento de seleccionar el número de neuronas hay que tener en cuenta factores como la complejidad del problema, la cantidad y calidad de los datos con los que se dispone y la arquitectura de la RNA.

Se utilizó un enfoque de prueba y error para de esta manera encontrar el número óptimo de neuronas para la RNA, se comenzó con 5 neuronas y se fue aumentado 5 más gradualmente hasta obtener un rendimiento preciso y confiable, quedándonos con 55 neuronas como el número

de neuronas ideal. Luego de definir que con 55 neuronas se obtenían los mejores resultados variando las neuronas en múltiplos de 5, se intentó con 54 y 56 neuronas respectivamente, obteniendo de igual manera que el mejor resultado era con 55 neuronas. Duranta todo el proceso se realizaron más de 30 pruebas entre los tres algoritmos de entrenamiento.

A pesar de existir otros métodos para elegir el número de neuronas, es importante señalar que no existe una única regla para la selección del número óptimos de neuronas para una RNA, ya que cada problema es único y puede requerí un enfoque diferente.

El siguiente paso fue seleccionar el algoritmo de entrenamiento, en este caso existen tres opciones que serían Levenberg-Marquardt, Bayesian Regularization y Scaled Conjugate Gradient.

El algoritmo de entrenamiento Levenberg-Marquardt generalmente requiere más memoria, pero menos tiempo. El entrenamiento se detiene automáticamente cuando la generalización deja de mejorar, como lo indica un aumento en el error cuadrático medio de las muestras de validación.

El algoritmo de entrenamiento Bayesian Regularization requiere más tiempo, pero puede generar una buena generalización para conjuntos de datos difíciles, pequeños o ruidosos. El entrenamiento se detiene según la minimización de peso adaptativa.

El algoritmo de entrenamiento Scaled Conjugate Gradient suele requerir menos memoria. El entrenamiento se detiene automáticamente cuando la generalización deja de mejorar, como lo indica un aumento en el error cuadrático medio de las muestras de validación.

De igual manera para la selección del mejor algoritmo de entrenamiento utilizando un enfoque de prueba y error, haciendo modelos matemáticos con cada uno de los algoritmos, variando el número de neuronas en cada uno.

## 2.5.3. Validación de resultados

Se llegó a la conclusión de que el algoritmo de entrenamiento más preciso y confiable fue el Bayesian Regularization usando 55 neuronas y se obtuvo la simulación mostrada en la figura 2.17. En la figura 2.18 podemos encontrar una comparación entre la producción real y la simulada de los gases Hidrógeno, Metano, Monóxido de carbono y Dióxido de carbono en % vol de la reacción realizada a 250 °C, 33.9 bar y fracción másica de glicerol en fase líquida de 0.4685. Las gráficas de color negra son las predicciones obtenidas del modelo matemático, mientras que las

de color roja son las gráficas de los datos experimentales obtenidos del analizador portátil de Biogás y Syngas.

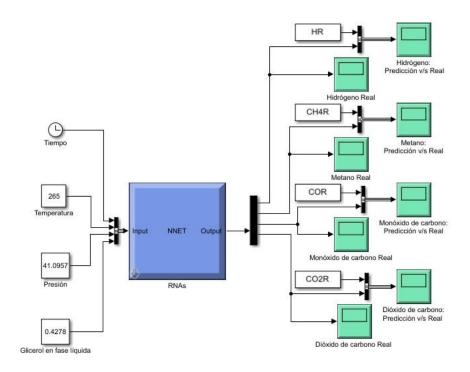


Figura 0.17: Diagrama de bloques para la simulación del modelo matemático con RNA obtenida con ayudad de Matlab-Simulink.

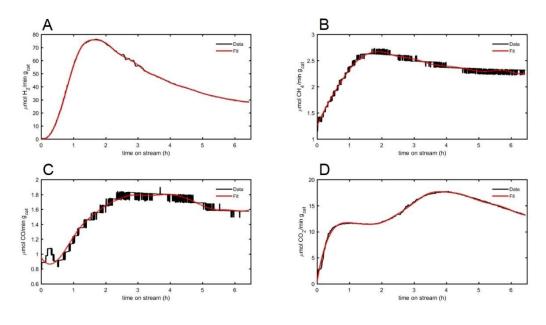


Figura 0.18: Gráficas de comparación entre la producción real (línea roja) y la predicción simulada (línea negra) de los gases Hidrógeno (A), Metano (B), Monóxido de carbono (C), y Dióxido de carbono (D) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  usando el modelo matemático con RNA obtenido con ayuda de Matlab-Simulink para 250 °C y 33.9 bar.

En la figura 2.19 se puede apreciar la estructura de red la neuronal desarrollada para la simulación de la reacción APR del glicerol.

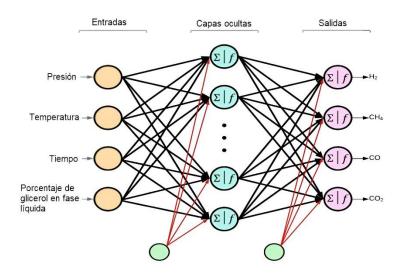


Figura 0.19: Estructura de red neuronal desarrollada para la simulación de la reacción APR del glicerol.

En la figura 2.20 se muestran los coeficientes de determinación o  $R^2$  de las etapas de entrenamiento, validación y prueba mediante diagramas de dispersión o nube de puntos. El coeficiente de determinación es una forma de evaluar la calidad del ajuste obtenida en el modelo [85]. El coeficiente muestra la proporción de la varianza en variables dependientes que puede explicarse por la variable independiente en un modelo de regresión lineal, es decir que valora qué tan exacto es el ajuste de los valores de la variable dependiente a la regresión en el modelo. Un  $R^2$  más cercano a 1 indica que el modelo puede predecir una mayor parte de la variabilidad obtenida en los datos [86].

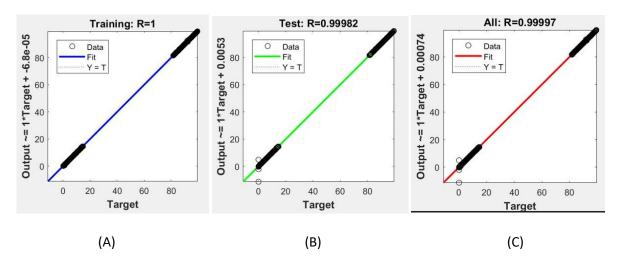


Figura 0.20: Coeficientes de determinación o R^2 de las etapas de entrenamiento (A), validación (B) y prueba (C).

En la figura 2.21 se muestra el error medio cuadrado (MSE), el cual es una medida estadística empleada para evaluar qué tan preciso es el ajuste de un modelo de regresión lineal a los datos y se calcula con la ecuación 8, donde n es el número de observación,  $y_i$  es el valor observado y  $y^i$  es el valor predicho por el modelo.

$$MSE = \left(\frac{1}{n}\right) * \Sigma(y_i - y^i)^2 \qquad (8)$$

El MSE es una medida de la calidad general del ajuste del modelo y mientras los valores sean más pequeños es mejor, ya que significa que el modelo se ajusta mejor a los datos observados, y es una medida de la calidad del ajuste o la capacidad de predicción de un modelo.

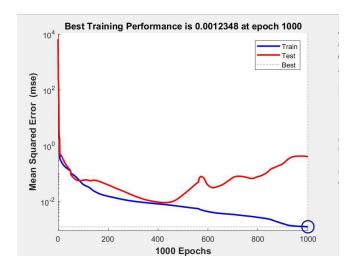
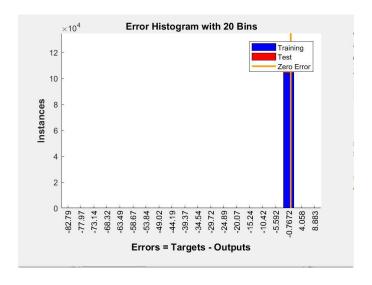


Figura 0.21: Error medio cuadrado (MSE) del modelo matemático obtenido con ayuda de RNA.

En la figura 2.22 se muestra el histograma de errores, que es útil para ver la distribución de los errores del modelo obtenido, y para identificar sesgos sistemáticos o patrones de errores.



# 2.6. Identificación de los productos líquidos por CG/EM

Para lograr la identificación de los compuestos primero se seleccionaron las muestras de productos líquidos obtenidos en la reacción a nivel de laboratorio, se pesaron en una báscula digital antes y después de poner a baño María en glicerina a unos 110 °C por 30 minutos para saber la cantidad de agua (misma que se evaporaba) como se muestra en la figura 2.23.

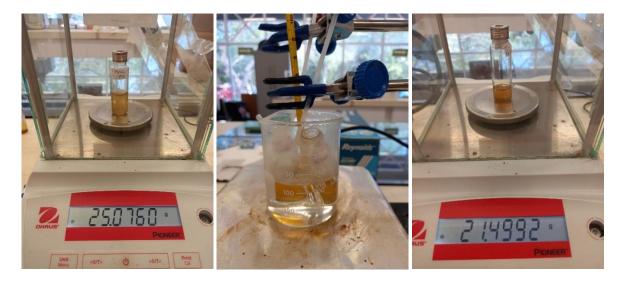


Figura 0.23: Proceso para evaporar agua de las muestras líquidas producto de la reacción.

El producto líquido que quedó después de la evaporación del agua fue analizado mediante CG/EM. El análisis se realiza en el Cromatógrafo de gases YL6900GC/MS que está acoplado a un detector de masas YL 6900, y equipado con un inyector automático EST-Analytical-FLEX. Este análisis se realizará por medio de una columna MEGA-5-HT que se muestra en la figura 2.24, teniendo 30 m de largo, 0.250 mm de diámetro interno y 1,5 µm de espesor de película. En la tabla 2.6 se muestran los compuestos que fueron identificados en el producto líquido.



Figura 0.24: Columna marca MEGA-5-HT usada en el cromatógrafo de gases.

En el método usado en el cromatógrafo la temperatura de la columna se fija inicialmente en 34°C, se mantiene durante 10 minutos, a continuación, se incrementa hasta 50°C usando una rampa de 1°C/min con un período isotérmico final de 3 minutos. Luego se incrementa hasta 200°C a una rampa de 15°C/min con un período isotérmico final de 2 minutos. El método tardó un total de 37 minutos.

Tabla 0.6: Caracterización de productos líquidos de la reacción de reformado en fase acuosa.

Compuestos	Tiempo de retención (min)	% del área total de los picos	
Agua	0.98	56.55	
1-hydroxy 2-Propanona	2.01	8.86	
3-hydroxy Butanal	2.78	0.18	
Glicerol	31.72	34.2	

# 2.7. Desarrollo del Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

Se realizó un Análisis del Ciclo de Vida (ACV) de la reacción de APR de glicerol a una escala comercial, con base en los datos experimentales generados a partir de la reacción a nivel laboratorio en el reactor de lecho fijo Microactivity Reference, utilizando un catalizador de  $Ir/La_2O_3(Ca)$ . Para lograr el desarrollo de la metodología de ACV se dividió el proceso en fases fundamentales, las cuales son:

- 1. Simulación del proceso a una escala comercial.
- 2. Definir los objetivos y alcance del ACV.

- 3. Recopilación de datos: Se deberán recopilar datos sobre la energía utilizada en las diferentes etapas del proceso, las materias primas utilizadas, la producción de catalizadores, y el tratamiento de residuos.
- 4. Evaluación del impacto: Se evaluaron los impactos ambientales asociados con el proceso.
- 5. Presentación de resultados: Se presentaron los resultados del ACV de manera detallada, incluyendo las metodologías utilizadas, los datos recopilados, la evaluación del impacto y la discusión de los resultados obtenidos.

# 2.7.1. Alcances y límites del ACV

Para el ACV que realizó en este proyecto no se tomaron en cuenta la trasportación de los insumos, se tuvo consideró únicamente el proceso de síntesis del catalizador y la reacción catalítica. La electricidad utilizada es para el mercado de México en bajo voltaje. La gran mayoría de la información requerida para la elaboración del ACV se obtuvo del trabajo de laboratorio realizado en el CICY en la síntesis del catalizador  $Ir/La_2O_3(Ca)$  y la reacción de APR.

Con el análisis de ciclo de vida (ACV) para la producción de 100 N $m^3$ /h se evaluó la vialidad de la producción de gas de síntesis con el proceso de APR de glicerol, utilizando 75.4 kg del catalizador de  $Ir/La_2O_3(Ca)$  y una mezcla de glicerol (25 % volumen) en agua como alimentación. El software SimaPro se utilizó para realizar el ACV usando las metodologías ReCiPe (Relevant Calculation of International Potentials and Environmental Impacts) Midpoint y Endpoint.

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

# 3.1. Resultados experimentales

Luego de realizar los experimentos a nivel de laboratorio se obtuvieron datos con los que trabajar en el modelo matemático apoyándonos en RNA y posteriormente lograr el ACV de la reacción de reformada en fase acuosa de manera escalada. En la figura 3.1 se muestra la producción de hidrógeno ( $H_2$ ) obtenida en cada una de las ocho reacciones realizadas en la unidad Microactivity Reference, la producción de hidrógeno se muestra en % vol con respecto al tiempo, tomando como inició el primer momento en que se identificó  $H_2$  en los gases con el analizador portátil de Biogás y Syngas ETG MCA100 Syn-P.

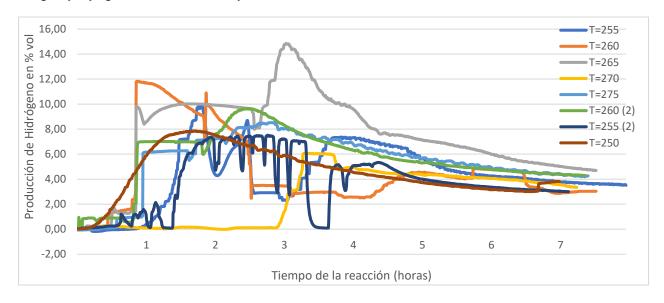


Figura 0.1: Producción de hidrógeno en cada una de las reacciones en % con respecto al tiempo.

Luego de realizar las dos primeras reacciones percibimos que existía una diferencia de 6 minutos entre la hora del analizador portátil de Biogás y la de la computadora que tiene instalado el software PROCESS, el cual se emplea para el control de la unidad Microactivity Reference, diferencia que fue corregida para que las mediciones tuvieran los mismos horarios y hacer más sencillo el trabajo con los datos.

Mientras se llevaban a cabo las reacciones se percibió que éstas eran bastante inestables y sufrían abruptas caídas de presión y temperatura por problemas técnicos de operación del reactor, los cuales fueron corregidos posteriormente. Siendo uno de los objetivos del proyecto de tesis crear un modelo matemático que prediga el comportamiento de la producción de hidrógeno

o gas de síntesis de estas reacciones, pero bajo condiciones de operación estables, se decidió depurar los datos y elegir los que nos ayudarían con esta tarea.

Para seleccionar los datos primero se equiparó el tiempo con los parámetros que se obtuvieron de la computadora y los descargados del analizador de gases. De la computadora se obtuvieron las mediciones de presión y temperatura del reactor, las cuales eran censadas cada 5 segundos. Del analizador de gases se obtuvo el % vol de hidrógeno en el gas efluente que es el parámetro más importante en este proyecto, así como la composición de los otros gases de salida del reactor: metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, que en su conjunto forman el llamado gas de síntesis. Estas mediciones se realizaron en una frecuencia de 15 segundos.

Para mostrar el proceso de selección de datos tomaremos como ejemplo la reacción realizada a una temperatura de 250 °C y una presión de 30.6 bar. En la figura 3.2 se muestra la medición de presión y temperatura en esta reacción desde el momento en que se enciende el reactor.

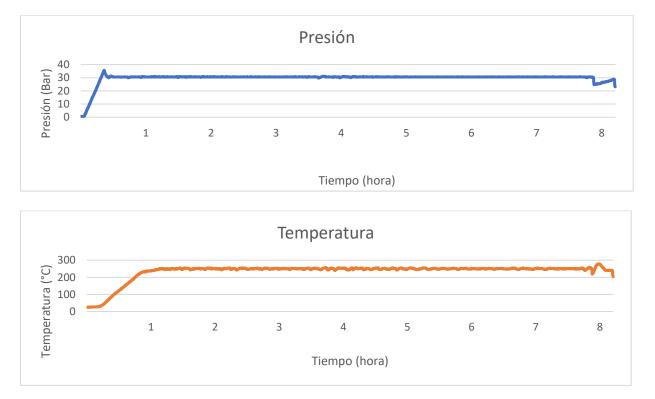


Figura 0.2: Medición de la presión (Bar) y temperatura (°C) de toda la reacción con respecto al tiempo transcurrido.

El analizador de gases se encendía cuando los parámetros de presión y temperatura llegaban a los niveles deseados en cada reacción, por lo tanto, se tomó ese momento como la hora cero de inicio de la reacción. A continuación, en la figura 3.3 muestran los parámetros de presión, temperatura e hidrógeno ajustados en tiempo cero de inicio de la reacción.







Figura 0.3: Valores experimentales de presión, temperatura y producción de hidrógeno, ajustados al tiempo de inicio de la medición de los gases.

Con estos parámetros ajustados, el siguiente paso fue eliminar los datos en los períodos de tiempo en donde se tuvieron variaciones abruptas de presión y temperatura, y solo manteniendo el período en donde se comportaron de una manera estable estos parámetros, como se muestra en la figura 3.4. Se eliminaron estos períodos de tiempo ya que los valores obtenidos en esos eventos no son resultado del comportamiento químico y termodinámico del sistema de reacción, sino de fallos en el funcionamiento del sistema de reacción. Existieron estas variaciones ya que el reactor Microactivity Reference con el que se trabajó para las reacciones estaba presentado algunos problemas de operación, que eventualmente fueron corregidos durante el desarrollo del trabajo experimental.

El principal fallo en la operación del reactor ocurrió cuando el condensador-separador se queda sin líquido antes de que la válvula de control de nivel pueda evitarlo. Es decir, es un fallo en el control de nivel del líquido en el condensador, el cual debía mantenerse estable alrededor de las 3 unidades de nivel (aproximadamente 3 cm de altura de líquido). Este es un fallo porque provoca que, al no haber líquido en el condensador, el gas escapa por la salida del líquido (el cual en su modo de operación normal funge como un tapón para evitar la salida del gas). Al escapar el gas por esta línea, la presión del sistema y por lo tanto la presión de la reacción cae abruptamente, y esta caída de presión afecta la temperatura de reacción, desestabilizando todo el sistema. Posteriormente la presión se recupera gradualmente una vez que la válvula de control que cierra la salida de líquido cierra por completo, y aumenta a medida que entra  $N_2$  al sistema y se forman los gases de la reacción. De acuerdo con lo anterior, los datos en los que se presentaron caídas abruptas de presión en el sistema fueron desestimados para el desarrollo del modelo del sistema de reacción.

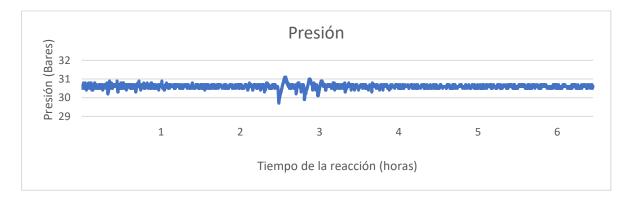






Figura 0.4: Valores de presión, temperatura y producción de hidrógeno, ajustados al tiempo de inicio de la medición de los gases y eliminando períodos de tiempo con variaciones abruptas en los parámetros de presión y temperatura.

En la figura 3.5 se muestra la formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y, dióxido de carbono) de la reacción a 250 °C y 30.6 bar, que fue la tomada como ejemplo.

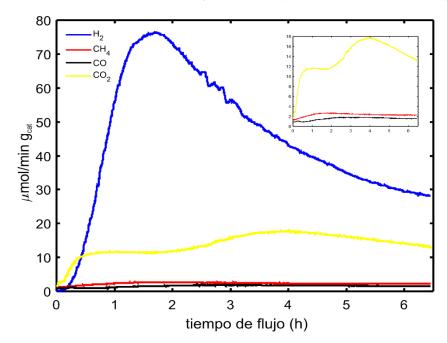


Figura 0.5: Formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  con respecto al tiempo de la reacción a 250 °C y 30.6 bar.

Luego de realizar el procedimiento de depuración de datos antes mostrado con cada una de las ocho reacciones llevadas a cabo, obtuvimos los resultados mostrados en la figura 3.6, donde se muestra la generación de hidrógeno de cada una de las reacciones luego de eliminar los períodos de tiempo donde existían caídas abruptas de presión.

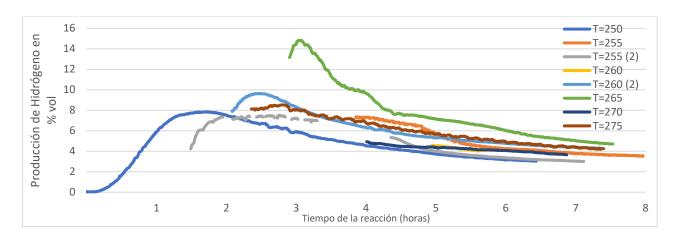


Figura 0.6: Formación de hidrógeno de todas las reacciones luego de eliminar los períodos de tiempo con variaciones abruptas de presión y temperatura.

# 3.1.1. Producción de hidrógeno y otros gases

Para desarrollar el modelo matemático con RNA se utilizaron los datos obtenidos de la producción de gases de 6 de las reacciones realizadas, como se mencionó con anterioridad, se repitieron parámetros de presión y temperatura en dos reacciones y finalmente se seleccionaron las que presentaban menos variaciones en estos parámetros para así lograr un modelo más robusto y confiable. En las figuras de la 3.7 a la 3.11 se muestra la formación de gases obtenida en el resto de las reacciones realizadas bajo condiciones de temperatura que van de 255°C a 275 °C y de presión de 33.9 bar a 49.3 bar. Los gases que se muestran son  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO y  $CO_2$ , en el recuadro más pequeño se muestran solo  $CH_4$ , CO y  $CO_2$  para apreciar mejor su producción en µmol/min  $g_{cat}$ . En la reacción realizada a 250 °C el pico más alto de producción de hidrógeno se logra a las 1:42 h de iniciada la reacción con 76.5 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$ , con 255 °C se alcanza a las 3:51 h con 70.6 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$ , con 260 °C se alcanza a las 2:29 h con 96.69 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$ , con 265 °C se alcanza a las 3:02 h con 160.46 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$  siendo este el más alto de todos los picos, con 270 °C se alcanza a las 4:01 h con 48.29 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$  y con 275 °C se alcanza a las 2:47 h con 84.25 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$ . La etapa final en las reacciones se alcanzó pasadas las 7 h y la producción de hidrógeno en umol / min.  $g_{cat}$  estaba entre 28.2 y 45.6, siendo la reacción con 28.2 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$  fue la realizada a 250 °C y la reacción con 45.6 umol  $H_2$ / min.  $g_{cat}$  la realizada a 265 °C.

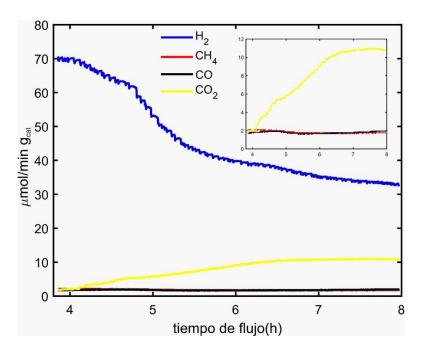


Figura 0.7: Formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  con respecto al tiempo de la reacción a 255 °C y 33.9 bar.

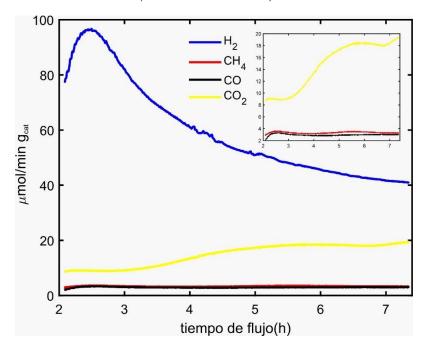


Figura 0.8: Formación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  con respecto al tiempo de la reacción a 260 °C y 37.4 bar.

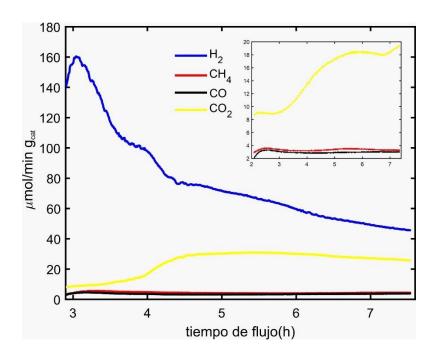


Figura 0.9: Generación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  con respecto al tiempo de la reacción realizada a 265 °C y 41.1 bar.

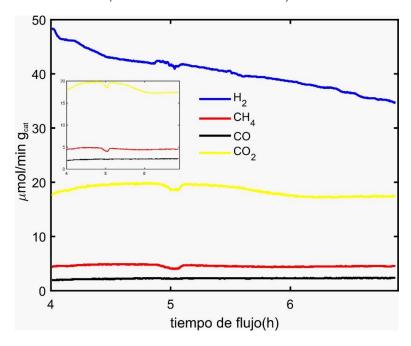


Figura 0.10: Generación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  con respecto al tiempo de la reacción realizada a 270 °C y 45.1 bar.

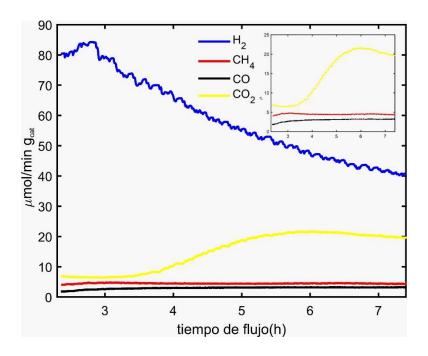


Figura 0.11: Generación de gases (hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono) en  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  con respecto al tiempo de la reacción realizada a 275 °C y 49.3.

Con el conjunto de datos mostrados en las figuras 3.5 y 3.7 a la 3.11, se conformó la base de datos de las variables de salida con la que se obtuvo el modelo matemático que para realizar las simulaciones usando RNA.

# 3.2. Resultados del modelo matemático, escalamiento y simulación del proceso

Se realizó la simulación del proceso, variando los parámetros de presión, temperatura y el % de glicerol en fase líquida en el modelo matemático obtenido con ayuda del Matlab-Simulink, hecho con RNA. Una vez definido el modelo, se realizó una simulación del proceso a tiempos más largos que los experimentales, hasta alcanzar una estabilización en los productos gaseosos formados, pues esa es la forma en la operan los reactores de lecho fijo en los procesos de producción comerciales. Se evaluaron condiciones de operación dentro del intervalo de presiones y temperaturas evaluadas experimentalmente, y se obtuvo la más alta producción de hidrógeno en la etapa de estabilidad a una temperatura de 255 °C, alcanzando una producción de hidrógeno de 3.53 % vol, lo cual corresponde a 32.82  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$  cómo se puede observar en la figura 3.12.

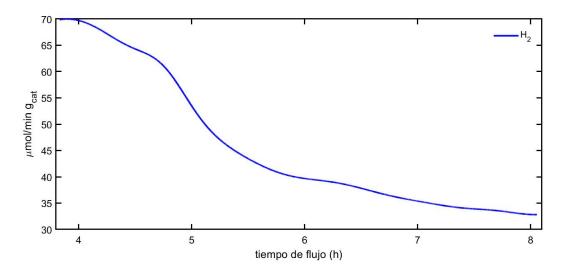


Figura 0.12: Simulación en Matlab-Simulink de la reacción de reformado en fase acuosa a 255 °C y 33.9 bar.

Al ser bajo estos parámetros que se obtuvo la mayor producción de hidrógeno en la simulación del proceso, se tomaron los mismos como referencia para realizar el escalamiento teórico del proceso a una capacidad de 100 N $m^3$ /h (metros cúbicos por horas normales) de hidrógeno, y posteriormente, el ACV del proceso escalado.

# 3.2.1. Escalamiento de la síntesis del catalizador y la producción del gas de síntesis

Se realizaron los cálculos pertinentes y se concluyó que bajo estos parámetros se pude alcanzar una producción de hidrógeno de  $100 \text{ N}m^3/\text{h}$  que sería la unidad funcional del ACV. Para ello se requieren 75.4 kg de catalizador para la reacción, se asumió que el catalizador mantendrá su actividad catalítica durante al menos mes de operación continua (732 horas). En la tabla 3.1 se muestran la cantidad de insumos que se necesitan para lograr la síntesis de los 75.4 kg de catalizador de  $Ir/La_2O_3(Ca)$ .

Tabla 0.1:. Insumos necesarios para la síntesis de 75.4 kg de catalizador para el proceso escalado.

Componentes	% Inicial	Teórico para 75.4 kg	
		Peso (kg)	Etanol (litros)
$IrCl_3*H_2O$	3	3.77	45.24
$Ca(NO_3)_2*4H_2O$	3	13.32	90.48
$La_2O_3$	94	70.88	

Con el modelo matemático de RNA la producción de hidrógeno en su etapa de estabilidad que se alcanzó aproximadamente a las 8 horas de haber iniciado la reacción, también se obtuvieron los valores de producción de los demás gases. Es necesario la estimación de todas estas variables y así hacer los cálculos pertinentes y escalar los valores. Los resultados del escalamiento que corresponden a una capacidad de formación de 100  $Nm^3/h$  de  $H_2$  se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 0.2: Simulación escalada con el modelo de RNA de los productos gaseosos de la reacción de reformado en fase acuosa en su etapa de estabilidad.

	Producción de gas de			Producción
	salida en su etapa de	Valor escalado	Densidad (kg	de 30.5 días
Elemento	estabilidad (%)	en N $m^3$ /h	por $m^3$ )	(kg)
$H_2$	3.53	100	6,985.91	6,580.68
$CH_4$	0.19	5.257	3,101.72	2,759.11
СО	0.21	6.064	8,113.78	5,548.56
$CO_2$	1.15	32.69	4,5451.2	47,307.79

#### 3.2.2. Escalamiento de los consumos energéticos del proceso

El escalamiento del proceso se realizó tomando 30.5 días como el período de uso del catalizador. Teniendo esto en cuenta se calculó la energía necesaria del proceso escalado, dividiendo el proceso en dos partes; la primera fue la síntesis del catalizador, y la segunda la activación del catalizador y la reacción en sí misma.

En la de síntesis teórica del catalizador para la obtención de 75.4 kg de catalizador de  $Ir/La_2O_3(Ca)$  primero se debe pesar el  $La_2O_3$  indicado en la Tabla 3.1. Posteriormente un obrero puede verter el etanol y depositarlos en un tanque mezclador junto al  $Ca(NO_3)_2*4H_2O$  correspondiente. Se mezcla hasta lograr disolver los sólidos y obtener una mezcla homogénea eliminando la mayor cantidad de grumos, el proceso de mezclado se estima con una duración máxima de 15 minutos. La mezcla resultante se deposita en el soporte utilizando una bomba e impregnando de manera uniforme, usando para este paso unos aspersores. Posteriormente se coloca el soporte de óxido de lantano y calcio en el desecador a temperatura ambiente por 18 horas para la evaporación de la humedad, posteriormente el producto resultante debe ser triturado hasta obtener un polvo fino. A continuación, un obrero vierte el etanol necesario en otro mezclador y se diluye el  $IrCl_3*H_2O$  hasta conseguir una solución homogénea, el proceso de mezclado dura igualmente un máximo de 15 minutos. La mezcla resultante se deposita en el

soporte utilizando una bomba e impregnando nuevamente de manera uniforme usando aspersores. Como se describió para el paso anterior, se seca el producto resultante durante 18 horas para eliminar la humedad y luego debe ser triturado hasta convertirse en un polvo fino.

Para la calcinación del catalizador de forma escalada y en batch, se calculó que es necesario un flujo de aire de 4.5 litros/h, el cual es alimentado con un compresor. Para la calcinación se calienta el reactor de calcinación con una rampa de 3 °C/min hasta llegar a los 550 °C y se mantiene en esa temperatura durante 4 horas. Luego de calcinado el catalizador, es necesario conformar pellets con el mismo. Para los cálculos de los consumos energéticos se partió de información de fichas técnicas de equipos industriales, el consumo energético de cada uno de los equipos implicados se muestra en la tabla 3.3. La energía consumida por las bombas y los mezcladores es tan pequeña que se puede considerar despreciable, incluso son tareas que pueden ser llevadas a cabo por un obrero.

Tabla 0.3: Consumos energéticos de los equipos usados en el escalamiento de la síntesis del catalizador.

Equipos	Energía (kJ)
Compresor de calcinación	1,119.9
Reactor de Calcinación	7,729.27
Peletizadora	85,956.0
Total	94,805.17

Para llevar a cabo la segunda etapa del proceso, es necesario cargar el reactor y se procede a realizar la activación del catalizador. Para ella se requiere una rampa de calentamiento de 5 °C hasta llegar a los 500 °C, se inyecta hidrógeno al sistema con un flujo calculado para el proceso escalado de 89.63 litros/min. Para determinar el flujo se tomó en cuenta la velocidad del hidrógeno alimentado a escala laboratorio, la cual se mantuvo en el escalamiento teórico del proceso. En este caso no se requiere de un compresor, ya que se puede utilizar el propio hidrógeno producido y almacenado. Una vez que el reactor llega a los 500 °C, permanece ahí por dos horas.

Al terminar la calcinación se procede a disminuir la temperatura del reactor de 500 °C a 255 °C, que fue la temperatura de reacción seleccionada para el escalamiento. La reacción se realiza a una temperatura de 255 °C y 38 bares por 30.5 días, durante este período de tiempo se bombean 301.6 litros/hora de la mezcla de glicerol al 25 % y agua al 75 % como se muestra en la tabla 3.4.

Por otra parte, en la tabla 3.5 se muestran los consumos energéticos de los equipos implicados en la segunda etapa que incluyen la activación del catalizador y la reacción.

Tabla 0.4: Mezcla de agua y glicerol para alimentarse a la reacción de APR escalada.

Flujo	kg/h	Para 30.5 días (litros)
Total	301.6	220,771.2
Glicerol 25%	75.4	55,192.8
Agua 75%	226.2	165,578.4

Tabla 0.5: Consumos energéticos de los equipos usados en la activación y reacción durante un mes del proceso escalado.

Equipos	Energía (kJ)
Calentamiento para activación del catalizador	218,995.569
Calentamiento del Reactor	461,599,200
Bomba para alimentación de glicerol acuoso	1,230,638.4
Total	463,048,833.969

### 3.2.3. Identificación de los productos líquidos por CG/EM

Luego de identificar los compuestos que forman los productos líquidos se realizaron cálculos y se determinó la producción escalada de líquido como resultado del proceso. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.6. Esta información fue utilizada para alimentar la simulación del ACV del proceso escalado.

Tabla 0.6: Flujo de productos líquidos calculados para el proceso escalado.

Compuestos	(kg/h)
Agua	203.84
1-hydroxy 2-Propanona ( $C_3H_6O_2$ )	14.48
3-hydroxy Butanal ( $C_4H_8O_2$ )	0.12
Glicerol	0.43
Total	218.87

### 3.3. Evaluación del impacto del ACV de punto medio.

Empleando el software SimaPro se realizó el ACV de la reacción a escala, observando en la figura 3.13 los resultados que se obtuvieron usando el método ReCiPe Midpoint. En la figura se aprecia cuál de los dos procesos (síntesis de catalizador o reacción de APR) tiene mayor influencia en cada una de las 18 categorías de impacto evaluadas. En la figura se muestra que la etapa de la reacción de APR representada con el color verde claro representa, tal como se esperaba, el mayor impacto en cada una de las 18 categorías evaluadas. Esto tiene mucho sentido, ya que, si bien la síntesis del catalizador se realiza a una temperatura mayor que la reacción de APR, la síntesis es un proceso batch que solo requiere calentamiento durante 7 h, mientas que la reacción de APR se realiza de manera continua durante 30.5 días. Entre los impactos con mayor porcentaje en el proceso de APR se encuentran la ecotoxicidad de agua dulce, marina y terrestre, la eutrofización de agua dulce y marina; en gran medida el alto impacto de las categorías mencionadas se debe al uso del glicerol y el empleo de electricidad como se podrá apreciar más adelante en la figura 3.16.

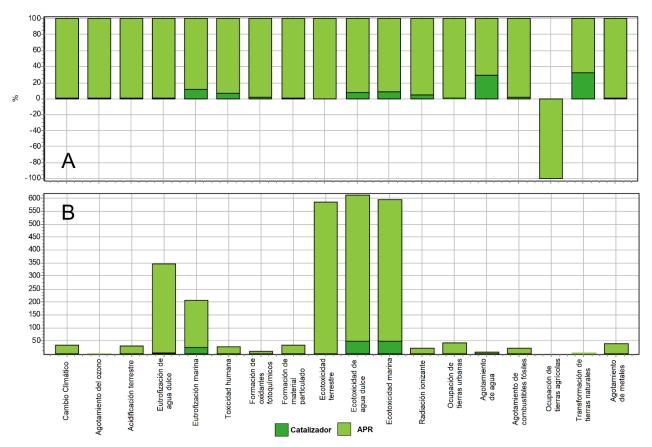


Figura 0.13: Caracterización (A) y normalización (B) del ACV obtenido con SimaPro y el método ReCiPe Midpoint (I)-Word ReCiPe

### 3.4. Evaluación del impacto del ACV de punto final

Con la utilización del SimaPro y empleando el método ReCiPe Endpoint, todos los daños se pueden agrupar en tres grandes categorías, que consisten en la salud humana, la calidad del ecosistema y los recursos. En la figura 3.14 (B) y la tabla 3.8 se puede observar la evaluación de daños y en la figura 3.14 (A) la normalización obtenida en el ACV.

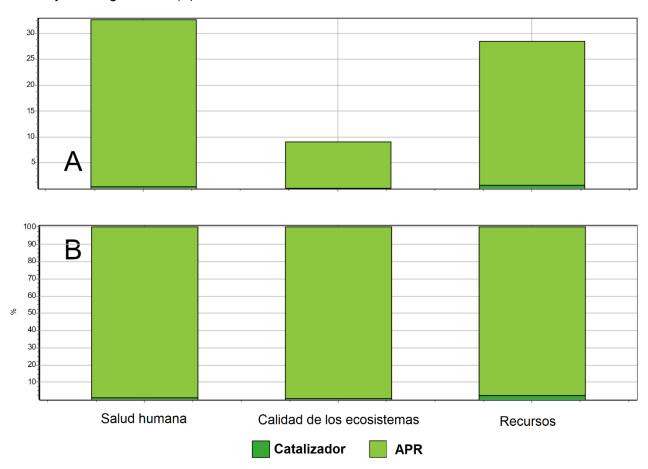


Figura 0.14: Normalización (A) y evaluación de daños (B) del ACV obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.

Tabla 0.7: Evaluación de daños del ACV obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.

Daño de categoría	Unidad	Total	Catalizador	APR
Salud humana	%	100	1.24	98.7
Calidad de los ecosistemas	%	100	0.99	99.01
Recursos	%	100	2.38	97.6

Nuevamente se confirma en la figura 3.15, que la reacción de APR tuvo la mayor contribución con los impactos de acumulación en salud humana, calidad de los ecosistemas y la escasez de recursos, representando 25.51 kPt en total como se puede observar en la tabla 3.8 y la síntesis del catalizador contribuyó con 0.38 kPt, por las razones explicadas anteriormente. La reacción de

APR mostro el mayor impactó de acumulación en la salud humana con 17.72 kPt, seguido por la escasez de recursos con 5.56 kPt y la calidad de los ecosistemas con 2.22 kPt.

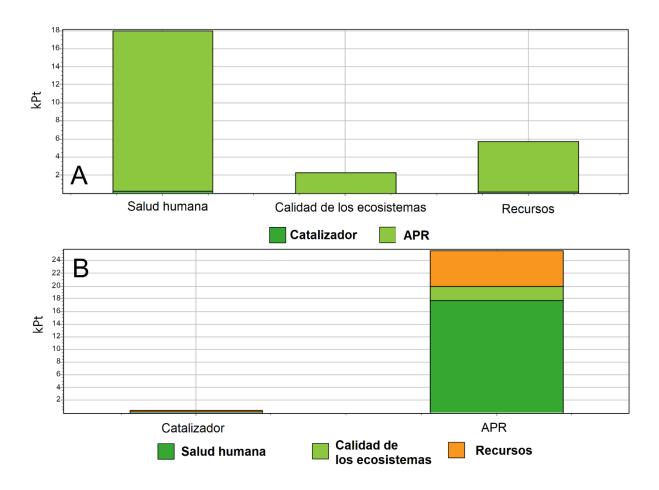


Figura 0.15: Ponderación (A) y Puntuación única (B) del ACV obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.

Tabla 0.8: Ponderación (A) y Puntuación única (B) del ACV obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.

Daño de categoría	Unidad	Total (kPt)	Catalizador (kPt)	APR (kPt)
Total	kPt	25.89	0.38	25.51
Salud humana	kPt	17.94	0.22	17.72
Calidad de los ecosistemas	kPt	2.25	0.022	2.22
Escasez de recursos naturales	kPt	5.67	0.14	5.56

Como es evidente, y por razones obvias ya explicadas, el proceso que más impacto es la reacción de APR. Por esta razón, se decidió realizar un ACV de esta parte del proceso y evaluar qué elementos en particular son los que más tienen impactos en el proceso en general.

En la figura 3.16 se muestra la caracterización y normalización del ACV de la reacción de APR con el método Midpoint. Se aprecia que el uso de glicerol y el consumo eléctrico son los elementos que más impactan en la mayoría de las 18 categorías evaluadas, siendo las categorías con mayor impacto la ecotoxicidad terrestre, ecotoxicidad del agua dulce, ecotoxicidad marina, eutrofización de agua dulce y eutrofización marina, obteniendo resultados similares al del ACV de todo el proceso, confirmando una vez más que la parte de la APR es la que mayor impacto tiene en general.

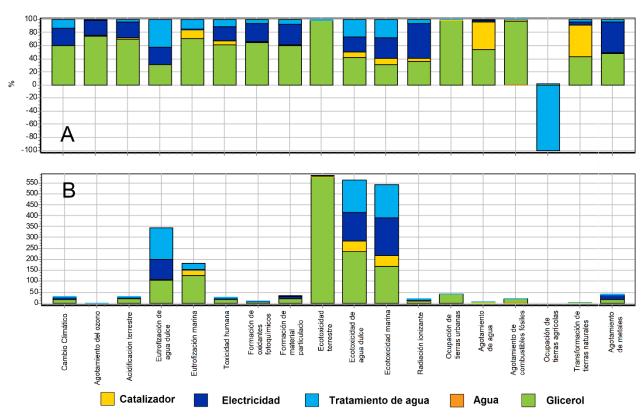


Figura 0.16: Caracterización (A) y normalización (B) del ACV de la reacción de APR obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Midpoint (I)-Word ReCiPe II.

En la figura 3.17 se observan los impactos de la reacción de APR en las categorías de salud humana, calidad del ecosistema y los recursos evaluados con el método ReCiPe Midpoint, siendo nuevamente el empleo de glicerol y el consumo de electricidad los elementos que más impacto causan en el proceso. El empleo del glicerol representa un impacto del 57.7 % del total en salud humana, 85.5% en daño a los ecosistemas y 47.9 en agotamiento de recursos. El uso de

electricidad representa un 27.7 % en salud humana, 8.9 % en daño a los ecosistemas y 45.5 en recursos. Estas categorías representan los efectos negativos que pueden tener el proceso evaluado en la salud de las personas, la calidad y funcionamiento de los ecosistemas, así como la disminución de los recursos naturales disponibles.

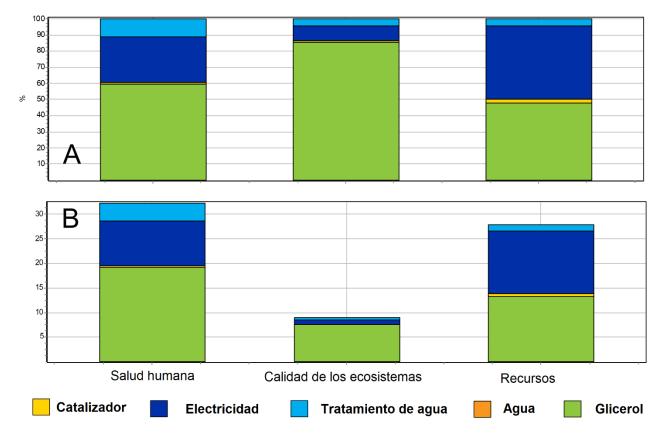


Figura 0.17: Evaluación de daños (A) y normalización (B) del ACV de la reacción de APR obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.

En la figura 3.18 se también puede observar que el consumo eléctrico y el glicerol fueron los elementos que más contribuyeron con los impactos de acumulación en salud humana, calidad de los ecosistemas y la escasez de recursos, representando 7.65 y 15.16 kPt respectivamente. La salud humana es la categoría más afectada con un total de 17.7 kPt.

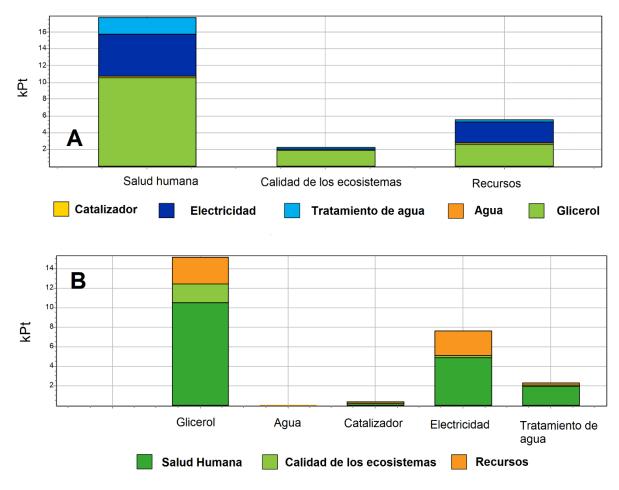


Figura 0.18: Ponderación (A) y Puntuación única (B) del ACV de la reacción de APR obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II.

# 3.4.1. Análisis y comparación de los resultados empleando 1 kg de $H_2$ producido como unidad funcional

Debido a que la mayoría de los trabajos publicados sobre el ACV de procesos de producción de hidrógeno toman como unidad funcional 1 kg de hidrógeno producido, se realizaron también los cálculos usando esta unidad funcional. Los resultados obtenidos se compararon con los resultados reportados en 2018 por Andi Mehmeti [87] y por Azam Akhbari en el 2021 [88]. En el primer estudio se realizó el análisis de ciclo de vida de varias rutas de producción de hidrógeno con el software SimaPro, usando los métodos método ReCiPe Endpoint y ReCiPe Midpoint al igual que en el presente trabajo. En estos reportes se analizan varias rutas de producción de hidrógeno que usan tecnologías de procesos químicos, electroquímicos y biológicos. Entre los métodos de producción de hidrógeno estudiados en el trabajo de Andi Mehmeti están: electrólisis con celdas de electrólisis de óxido sólido (E-SOEC), electrólisis con membrana de intercambio

de protones (E-PEM), reformado de metano con vapor (SMR), reformado de biomasa de etanol a partir de maíz (BDL-E-Corn), gasificación de carbón (CG) y producción anaeróbica a partir de efluentes de molinos de aceite de palma (POME). Los impactos reportados para los procesos mencionados serán los comparados con los resultados de este trabajo, y en todos los casos, se utilizaron metodologías de punto medio y punto final para realizar el ACV, y se tomó 1 kg de  $H_2$  producido como unidad funcional.

Los resultados obtenidos a partir de los impactos generados para la producción de 1 kg de hidrógeno se obtuvieron en este trabajo utilizando el método de punto final y punto medio de ReCipe. Se analizaron las etapas de síntesis del catalizador (Catalizador), y reacción del proceso APR, la cual incluye implícitamente la activación del catalizador. A esta segunda etapa se hace referencia como APR. Empleando 1 kg de  $H_2$  como unidad funcional, se observaron resultados cualitativos similares a los obtenido en el proceso de escalado completo con una producción de  $100 \text{ N}m^3/\text{h}$ , pero en términos cuantitativos los impactos son de 1/6588 con respecto de las cantidades escaladas, esto se debe a que la producción de  $100 \text{ N}m^3/\text{h}$  durante un mes equivale a generar 6588 kilogramos de  $H_2$ . Realizar este ejerció resulto de gran importancia para comparar los resultados obtenidos con otros reportados en la literatura científica, ya que la mayoría de estos utilizan 1 kg de  $H_2$  como unidad funcional.

La comparación de los impactos del ciclo de vida en el punto medio se muestra en la Tabla 3.9. Como se puede apreciar, el proceso examinado en este estudio presenta un valor relativamente alto en el indicador de cambio climático (46.34 kg de  ${\it CO}_2$ ) en comparación con el resto de los procesos comparados, excepto uno, el proceso POME, que supera significativamente a todos los demás en este aspecto, reportando un valor notablemente alto de 818 kg de emisiones de  ${\it CO}_2$ .

En este contexto, el impacto ambiental dentro de esta categoría se deriva de dos factores principales. En primer lugar, está vinculado al consumo de glicerol y electricidad durante las fases de síntesis y reacción del catalizador. En segundo lugar, está estrechamente relacionado con la selectividad relativamente elevada observada en el proceso APR de glicerol hacia la formación de  $CO_2$ , como se evidencia en los datos de composición de gases presentados en la tabla 3.2. Si bien la composición volumétrica de estos gases refleja una mayor selectividad para  $H_2$  (100 N $m^3$ /h en comparación con 32.69 % para  $CO_2$ ), el mayor peso molecular de  $CO_2$  (44.01 g/mol frente a 2.016 g/mol para  $H_2$ ) resulta en una producción de  $CO_2$  siete veces mayor, expresada en kilogramos de gas generado por unidad de tiempo.

La selectividad de los gases sintetizados presenta una variable dentro del proceso APR que tiene el potencial de ser optimizada para mitigar los impactos del cambio climático. Esta optimización

se puede lograr mediante el ajuste fino de las condiciones de operación y la elección juiciosa de los catalizadores empleados en el proceso.

La ocupación de tierras agrícolas fue el otro parámetro en el cual el proceso APR obtuvo un valor relativamente alto, superando ligeramente el único valor de referencia entre los otros seis procesos considerados, que fue para el proceso POME. Este parámetro evalúa el impacto ambiental asociado con la ocupación de tierras agrícolas y puede estar relacionado con la utilización de glicerol, un subproducto generado durante la producción de biodiesel. A su vez, el glicerol tiene conexiones con el uso de tierras para cultivar cultivos energéticos, principalmente plantas oleaginosas destinadas a la producción de aceite.

Por otro lado, el proceso APR evaluado mostró los impactos más bajos en las categorías de agotamiento de agua y agotamiento de metales. Es especialmente destacable el valor de -21.47  $m^3$  en la categoría de agotamiento de agua. Este indicador evalúa el efecto de una actividad o proceso específico en la disponibilidad de los recursos de agua dulce, considerando factores como el volumen de agua extraído, su fuente (p.ej., agua superficial, agua subterránea) y el contexto local o regional. En el caso del proceso APR, a pesar de su consumo relativamente alto de agua durante la etapa de alimentación, una parte significativa de esta agua no se agota durante el proceso de transformación. En cambio, puede recuperarse, tratarse y reutilizarse para otros fines, mitigando así su impacto en este recurso vital.

En cuanto a los impactos restantes calculados para el proceso APR, predominantemente exhibieron valores intermedios en comparación con los otros seis procesos considerados. Otra observación destacada de los datos presentados en la tabla 3.9 es que el proceso SMR produce los valores más bajos en siete de las dieciocho categorías comparadas. Esto se atribuye en gran medida al hecho de que el proceso SMR está completamente desarrollado y optimizado comercialmente. Ampliando el punto anterior, a medida que otras vías tecnológicas para la producción de hidrógeno continúan mejorando, escalando y optimizándose, existe un claro potencial para disminuir sustancialmente los impactos ambientales asociados con su implementación.

Basándose en los resultados presentados, es evidente que el proceso APR tiene un gran potencial como una alternativa competitiva y ambientalmente viable para la producción de hidrógeno a gran escala. Para aprovechar este potencial, un factor crítico será la optimización del proceso a través de la selección adecuada de catalizadores y el ajuste fino de las condiciones de reacción, con el objetivo de minimizar las emisiones de  $CO_2$  durante el proceso de producción.

 $Tabla\ 0.9: Caracterización\ del\ impacto\ obtenido\ con\ el\ software\ SimaPro\ y\ el\ método\ ReCiPe\ Midpoint\ (I)-Word\ ReCiPe\ II\ de\ nuestro\ proceso\ y\ proceso\ s\ de\ referencia\ (para\ 1\ kg\ de\ H_2).$ 

Categorías de impacto	Unidad de medida	APR (este trabajo)	E- SOEC [87]	E- PEM [87]	<b>SMR</b> [87]	BDL-E corn [87]	<b>CG</b> [87]	<b>POME</b> [88]
Cambio climático	kg CO <sub>2</sub> eq	46.34	23.32	29.54	12.13	9.193	24.2	818
Agotamiento del ozono	kg CFC-11 eq	3.74E-06	9.36E- 06	1.2E- 05	3E-06	0.0001 7	3.35E- 06	1.01E- 04
Acidificación terrestre	kg SO2 eq	0.1642	0.0724	0.1087	0.0087	0.124	0.139	2.17
Eutrofización de agua dulce	kg P eq	0.0153	0.4974	0.7519	0.0208	0.162	0.268	3.43E- 03
Eutrofización marina	kg N eq	0.2292	0.7111	1.07	0.042	0.227	0.377	2.055 E-03
Toxicidad humana	kg 1,4-DB eq	0.8645	1.1213	1.58	0.0803	0.128	0.64	34.01
Formación de oxidantes fotoquímicos	kg NMVOC	0.0902	0.0353	0.1087	0.0089	0.037	0.055	
Formación de material particulado	kg PM10 eq	0.0739	0.0222	0.0337	0.002	0.007	0.039	7.56E- 01
Ecotoxicidad terrestre	kg 1,4-DB eq	0.5271	0.0078	0.012	0.0005	0.007	0.003	270
Ecotoxicidad de agua dulce	kg 1,4-DB eq	0.3989	0.4974	0.7519	0.028	0.162	0.003	1.14
Ecotoxicidad marina	kg 1,4-DB eq	0.1893	0.7111	1.07	0.042	0.227	0.377	1.63
Radiación ionizante	kBq U235 eq	1.4061	12.850 5	19.33	0.501	0.835	1.188	2.83E- 02
Ocupación de tierras urbanas	$m^2$ /a	0.7387	0.155	0.22	0.0083	23.518	0.235	-
Agotamiento de agua	$m^3$	-21.4723	146.82	223.39	5.77	2.246	13.1	2.91
Agotamiento de combustibles fósiles	kg oil eq	7.972	6.5058	7.81	4.45	1.524	4.914	212
Ocupación de tierras agrícolas	$m^2$ /a	34.505	_	_	_	_	_	31.5
Transformación de tierras naturales	$m^2$	0.0392	_	_	_	_	_	_

Agotamiento de								
metales	kg Fe eq	0,1727	_	_	_	_	_	42.8
	1.9	•, • • = •						

La metodología de punto final de ACV, que se centra en evaluaciones orientadas al daño, se utilizó posteriormente para evaluar las categorías de impacto del daño, que abarcan aspectos relacionados con la salud humana, la calidad del ecosistema y la escasez de recursos. La tabla 3.10 presenta los indicadores acumulativos cuantificados del punto final.

El análisis de punto final reveló que el proceso E-PEM tuvo los impactos más significativos y adversos tanto en la salud humana como en los ecosistemas, mientras que el proceso SMR muestra el mayor daño a los recursos. Para las tres categorías de daño evaluadas, el proceso APR arrojó valores intermedios en comparación con los resultados observados para los cinco procesos con los que se comparó en este caso. Este resultado está relacionado con la eficiencia del proceso en la utilización del agua y su liberación mínima de gases halogenados al medio ambiente. Estos resultados destacan el potencial de la tecnología APR investigada en este estudio como una ruta tecnológica viable dentro del espectro de opciones para la producción de hidrógeno. También justifican la realización de futuros esfuerzos de investigación orientados a mejorar y optimizar el proceso APR.

Tabla 0.10: Caracterización del impacto obtenido con el software SimaPro y el método ReCiPe Endpoint (I)-Word ReCiPe II del proceso APR y procesos de referencia (para 1 kg de  $H_2$ ).

Daño de	Unidades	APR (este				BDL-E	
categoría	de medida	trabajo)	E-PEM	E-SOEC	SMR	corn	C.G.
Salud humana	DALY	7.5005E-05	5.55E-04	3.69E-04	2,57E-05	3.81E-05	8.06E-05
Calidad de los	species*ye			2.080E-			
ecosistemas	ars	1.092E-06	3.15E-06	06	1.15E-07	3.12E-07	2.92E-07
Escasez de							
recursos naturales	USD 2013	0.4244	1.51	1.465	1.56	0.899	0.495

#### **Conclusiones**

Como producto de la reacción se obtuvo una mezcla de gases que puede considerarse como un gas de síntesis, el cual está compuesto por hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y metano, en orden de abundancia en unidades de % vol. Estos productos fueron observados a las 6 condiciones de presión y temperatura evaluadas, obteniéndose en todos los casos tendencias similares en la composición porcentual de los productos formados.

Los resultados experimentales permitieron observar el estado transitorio inicial de la reacción de reformado acuoso (APR, por sus siglas en inglés) de glicerol, que después de 7 h de reacción se aproximaba para las 6 condiciones experimentales a un estado estable o estacionario. Es precios destacar que el estado estable que alcanza la reacción es la producción de gas que mantendrá los 30.5 días que el catalizador se mantendrá activo.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se desarrolló un modelo matemático basado en RNA el cual permitió simular el proceso de APR en su estado estacionario, alcanzándolo después de 7 h de iniciada la reacción, así como determinar las condiciones de temperatura y presión más favorables para la formación de  $H_2$  como producto principal, las cuales fueron 255 °C y 33.9 bar. En la fase de estabilidad la producción de hidrógeno simulada alcanzó 3.53 % vol o 32.82  $\mu$ mol/min  $g_{cat}$ .

Para el desarrollo del modelo de RNA se usaron 20,437 series de datos y se llegó a la conclusión que el algoritmo de entrenamiento más preciso y confiable fue el Bayesian Regularization usando 55 neuronas en la capa oculta, ya que presenta un  $R^2$  o coeficientes de determinación más elevado que el resto.

El proceso fue teóricamente escalado a una capacidad de producción de  $100 \text{ N}m^3/\text{h}$  de hidrógeno. Posteriormente, basándose en los balances de materia y energía, se realizó por primera vez el análisis del ciclo de vida (LCA, por sus siglas en inglés) de este proceso, empleando tanto enfoques de punto medio como de punto final. A pesar de impactos ambientales superiores a los de otros procesos con los cuales se comparó, sus indicadores relativamente bajos de agotamiento de agua y metales, junto con las oportunidades de optimización a través de la selección de condiciones operativas y catalizadores refinados, sugieren que el proceso APR puede ser una vía ambientalmente viable y sostenible para la generación de  $H_2$ . Es decir, los resultados apuntan hacia el cumplimiento de la hipótesis planteada al inicio de este trabajo. Sin embargo, para poder afirmarlo se requiere seguir investigando el proceso. A medida que la demanda de energía limpia continúa creciendo, más investigaciones y esfuerzos de desarrollo

centrados en mejorar el proceso APR podrían posicionarlo como una opción competitiva y ecológica dentro del espectro de tecnologías de producción de hidrógeno.

### **Perspectivas**

Las áreas de oportunidades donde se puede continuar el trabajo son evaluar la selección de los productos de la reacción y el rendimiento de  $H_2$  empleando otros valores de la velocidad espacial en peso (WHSV) más bajos. Para encontrar condiciones más favorables para incrementar el rendimiento de  $H_2$ .

También se puede evaluar el proceso de APR a valores fijos dé % de glicerol líquido a condiciones de reacción para cada una de las temperaturas seleccionadas.

Otra opción es evaluar otros catalizadores en el proceso de APR con la intención de incrementar los rendimientos de  $H_2$ .

También se recomienda realizar pruebas de actividad con mayor duración a fin de verificar experimentalmente el estado estacionario de la reacción APR y estudiar el tiempo de vida del catalizador.

Finalmente, se sugiere evaluar alimentaciones con concentraciones más bajas de agua hasta encontrar el % mínimo requerido para llevar a cabo el proceso APR. Operar a esas condiciones requiere menor consumo energético y menor consumo de agua para el proceso.

## Bibliografía

- [1] D. M. Pasquevich, P. S. (2016) "La creciente demanda mundial de energía frente a los riesgos ambientales." Buenos Aires.
- [2] C. F. Ortiz-Paniagua, B. I. Felipe Pérez, P. S. (2017) "Migración, deterioro ambiental y cambio climático: hacia un modelo bajo la perspectiva del análisis regional," *Acta Univ.*, vol. 27, pp. 46–58, doi: 10.15174/au.2017.1474.
- [3] F. R. M. Arroyo, L. J. Miguel, P. S. (2020) "The role of renewable energies for the sustainable energy governance and environmental policies for the mitigation of climate change in ecuador," *Energies*, vol. 13, no. 15, doi: 10.3390/en13153883.
- [4] M. R. Regueiro Ferreira, P. S. (2011) "La Contribución De Las Energías Renovables Al Bienestar. Una Lección Todavía No Aprendida," *Rev. Galega Econ.*, vol. 20, pp. 1–16.
- [5] B. K. Sovacool, P. S. (2018) "Environmental Issues, Climate Changes, and Energy Security in Developing Asia," *SSRN Electron. J.*, no. 399, doi: 10.2139/ssrn.2479725.
- [6] P. McKendry, P. S. (2002) "Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [7] A. Romero Salvador, P. S. (2010) "Aprovechamiento De La Biomasa Como Fuente De Energía Alternativa a Los Combustibles Fósiles," *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, vol. 104, no. 2, pp. 331–345.
- [8] T. Milne, C. Ela., R. Evans, P. S. (2002) "Hydrogen from Biomass State of the Art," pp. 1–82.
- [9] I. E. AGENCY, (2021) "Global Hydrogen Review 2021," *Glob. Hydrog. Rev.*, doi: 10.1787/39351842-en.
- [10] J. Ormaz, P. S. (2010) "Aprovechamiento energético del glicerol como combustible de segunda gneración," pp. 32–45.
- [11] A. Fasolini, D. Cespi, T. Tabanelli, R. Cucciniello, F. Cavani, P. S. (2019) "Hydrogen from renewables: A case study of glycerol reforming," *Catalysts*, vol. 9, no. 9, doi: 10.3390/catal9090722.
- [12] Hernán Anotnio Duarte, P. S. (2016) "Producción de Hidrógeno a partir de materias primas renovables derivadas de biomasa".
- [13] C. Italiano, K. Bizkarra, V. L. Barrio, J. F. Cambra, L. Pino, and A. Vita, P. S. (2019) "Renewable hydrogen production via steam reforming of simulated bio-oil over Ni-based catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 14671–14682, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.090.
- [14] IPCC, Climate Change (2022) Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [15] D. Venegas, M. Meléndrez, S. Celi, C. Ayabaca, Q. Transversal Alberto Einstein, Q. Ecuador santiagoceli., P. S. (2016) "Métodos amigables de producción de hidrógeno como fuente de energía limpia," *Il Jornadas Iberoam. Mot. Térmicos y Lubricación (MTL*

- 2016), no. i, pp. 333-344,
- [16] C. Chica Pérez, P. S. (2008) "Diseño de reactor catalpitico para el proceso de obtención de Dimetil Éter a partir de matanol.," 2008.
- [17] M. Iborra, P. S. (2013) "Reactores Multifásicos," *Apunt. Catálisis y Cinética Apl. Univ Barcelona.*, p. 145.
- [18] M. en C. Francisco Javier Espinosa Moreno, C.I (2018) "Catalizadores bimetálicos basados en Ir para producción de hidrógeno mediante el reformado en fase acuosa de glicerol" Tesis de Doctorado, CICY, México.
- [19] P. C. Crespo Martin, P. S. (2015) "Introdución al modelado de Sistemas físicos.," p. 15.
- [20] F. Montes, P. S. (2007) "Procesos Estocásticos para Ingenieros: Teoría y Aplicaciones," *Apuntes*, p. 137.
- [21] V. Vásquez-villalobos, P. A. Gutiérrez, K. Chanamé, P. S. (2013) "Modelamiento matemático y por redes neuronales artificiales del crecimiento de Spirulina sp. en fotobiorreactor con fuente de luz fluorescente e iluminación en estado sólido," *Sci. Agropecu.*, vol. 4, no. 3, pp. 199–209.
- [22] Y. Scull, C.I (2022) "MODELADO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE GLICEROL UTILIZANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES ", Tesis de Maestría, CICY, México.
- [23] S. R. Patra, P. S. (2010) "Artificial Neural Network model for Intermediate Heat Exchanger of Nuclear Reactor," *Int. J. Comput. Appl.*, vol. 1, no. 26, pp. 65–72, doi: 10.5120/478-785.
- [24] G. Sorrosal, (2013) "Modelado del reactor químico del proceso BTO mediante redes neuronales artificiales," *XXXIV Jornadas de Automática*, no. Jornadas de Automática, pp. 572–579.
- [25] P. Karas and S. Kozak, P. S. (2017) "Artificial Neural Network Approach to Modeling of Polypropylene Reactor," *Int. J. Adv. Chem.*, vol. 3, no. 3/4, pp. 01–14, doi: 10.5121/ijac.2017.3401.
- [26] M. Rajasimman, P. S. (2009) "Artificial neural network modeling of an inverse fluidized bed bioreactor," *Int. J. Environ. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 575–580, doi: 10.4314/jasem.v11i2.54991.
- [27] M. El-Sefy, P. S. (2021) "Artificial neural network for predicting nuclear power plant dynamic behaviors," *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 53, no. 10, pp. 3275–3285, doi: 10.1016/j.net.2021.05.003.
- [28] E. Oliveira, P. S. (2019) "Artificial neural networks for spatial distribution of fuel assemblies in reload of PWR reactors," *Brazilian J. Radiat. Sci.*, vol. 7, no. 2B, pp. 1–14, doi: 10.15392/bjrs.v7i2b.770.
- [29] N. D. Charisiou, C. Italiano, L. Pino, V. Sebastian, A. Vita, M. A. Goula, P. S. (2020) "Hydrogen production via steam reforming of glycerol over Rh/γ-Al2O3 catalysts modified with CeO2, MgO or La2O3," *Renew. Energy*, vol. 162, no. 2020, pp. 908–92, doi: 10.1016/j.renene.2020.08.037.
- [30] G. Lafuente Aranda, P. S. (2017) "Glicerol: Síntesis Y Aplicaciones", Univ. Nac. Educ. a

- Distancia Má, pp. 1-56.
- [31] D. Rouen, P. S. (2005) Producción de biodiesel a nivel internacional.
- [32] M. Ricciardi *et al.*, P. S. (2018) "First Attempt of Glycidol-to-Monoalkyl Glyceryl Ethers Conversion by Acid Heterogeneous Catalysis: Synthesis and Simplified Sustainability Assessment," *ChemSusChem*, vol. 11, no. 11, pp. 1829–1837, doi: 10.1002/cssc.201800530.
- [33] M. Ricciardi *et al.*, P. S. (2017) "Bio-propylene glycol as value-added product from Epicerol® process," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 6, no. May, pp. 10–13, doi: 10.1016/j.scp.2017.06.003.
- [34] J. Romero, P. S. (2018) "Producción de hidrógeno vía electrolítica para su uso en automoción," *Univ. Valladolid Esc.*, p. 134.
- [35] D. Unlu and N. D. Hilmioglu, P. S. (2020) "Application of aspen plus to renewable hydrogen production from glycerol by steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 5, pp. 3509–3515, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.106.
- [36] E. Peña, P. S. (2008) "Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando Matlab-Simulink Modeling to a CSTR reactor and evaluation of a predictive control using Matlab-Simulink," *Ing. Uc*, vol. 15, pp. 97–112.
- [37] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, P. S. (2005) "A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 171–186, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.04.027.
- [38] A. Seretis, P. Tsiakaras, P. S. (2016) "Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO2-Al2O3 supported nickel catalyst," *Fuel Process. Technol.*, vol. 142, pp. 135–146, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.10.013.
- [39] A. Seretis, P. Tsiakaras, P. S. (2016) "Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al2O3 catalyst," *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 1116–1126, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.068.
- [40] L. Martin Burillo, (2010) "La reacción de metanación," p. 137.
- [41] S. P. Gil, P. S. (2020) "MODELIZACIÓN DE UN REACTOR DE METANACIÓN PARA LA GENERACIÓN DE METANO SINTÉTICO," no. c.
- [42] J. R. Morante, (2020) Hidrógeno, Vector energético de una economía descarbonizada.
- [43] A. J. Bradbrook *et al.*, P. S. (2021) "Tecnología del hidrógeno y perspectivas para Chile.," *J. Energy Nat. Resour. Law*, vol. 13, no. 1, pp. 1–2.
- [44] L. Ouyang, J. Jiang, K. Chen, M. Zhu, Z. Liu, P. S. (2021) "Hydrogen Production via Hydrolysis and Alcoholysis of Light Metal-Based Materials: A Review," *Nano-Micro Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–30, doi: 10.1007/s40820-021-00657-9.
- [45] International Energy Agency, (2019) "The Future of Hydrogen," *IEA Publ.*, no. June, p. 203.
- [46] L. G. JODRA, (1968) "Laboratory requirements and the future of medical technologists. A

- summary report of the National Conference on Manpower.," *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fis.Nat.* (Esp), vol. 27, no. 5, pp. 468–469.
- [47] S. Z. Zhiznin, V. M. Timokhov, A. L. Gusev, P. S. (2020) "Economic aspects of nuclear and hydrogen energy in the world and Russia," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 56, pp. 31353–31366, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.260.
- [48] U. Bossel, B. Eliasson, (2002) "Energy and Hydrogen Economy," *Eur. Fuel Cell Forum, Lucerne*, p. 36.
- [49] L. Zhu, L. Hu, S. Yü ksel, H. Dinç er, H. sne Karakuş, G. zde G. Iseven Ubay, P. S. (2020) "Analysis of strategic directions in sustainable hydrogen investment decisions," *Sustain.*, vol. 12, no. 11, doi: 10.3390/su12114581.
- [50] M. Wang, G. Wang, Z. Sun, Y. Zhang, D. Xu, P. S. (2019) "Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation," *Glob. Energy Interconnect.*, vol. 2, no. 5, pp. 436–443, doi: 10.1016/j.gloei.2019.11.019.
- [51] A. L. Schönauer, S. Glanz, P. S. (2022) "Hydrogen in future energy systems: Social acceptance of the technology and its large-scale infrastructure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 24, pp. 12251–12263, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.160.
- [52] G. Maggio, A. Nicita, G. Squadrito, P. S. (2019) "How the hydrogen production from RES could change energy and fuel markets: A review of recent literature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11371–11384, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.121.
- [53] R. Chang, (2002) "Quimica General," *McGrawHill*. pp. 1–204.
- [54] I. Tuñon, (2022) "CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y CINÉTICA ELECTRÓCICA," pp. 1–56.
- [55] J. W. Shabaker, G. W. Huber, J. A. Dumesic, P. S. (2004) "Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts," *J. Catal.*, vol. 222, no. 1, pp. 180–191, doi: 10.1016/j.jcat.2003.10.022.
- [56] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, P. S. (2008) "Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 22, pp. 6657–6666, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.072.
- [57] F. J. Espinosa, C.I (2018) "Catalizadores bimetálicos basados en Ir para producción de hidrógeno mediante el reformado en fase acuosa de glicerol," vol. 2, no. 2, p. 216, Tesis de doctorado, CICY, México.
- [58] T. Moreno Sanhueza, P. S. (2019) "Síntesis y caracterización de compuestos de iridio (III) como ligandos fósforo-nitrógeno y uso como catalizadores en hidrogenación de iminas.," vol. 45, no. 45, pp. 95–98.
- [59] R. R. Contreras, P. J. Urbina-Gutiérrez, Jesús Alberto Rodríguez-Sulbarán, P. S. (2022) "The Crabtree's catalyst. A mini review," *Cienc. e Ing.*, vol. 41, no. 1, pp. 3-14 ISSN: 2244-8780.
- [60] F. Espinosa-Moreno, P. Balla, W. Shen, J. C. Chavarria-Hernandez, M. Ruiz-Gómez, S. Tlecuitl-Beristain, P. S. (2018) "Ir-based bimetallic catalysts for hydrogen production through glycerol aqueous-phase reforming," *Catalysts*, vol. 8, no. 12, doi: 10.3390/catal8120613.
- [61] Z. Amirsardari, A. Dourani, M. A. Amirifar, N. G. Massoom, P. S. (2021) "Comparative

- characterization of iridium loading on catalyst assessment under different conditions," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 28, no. 7, pp. 1233–1239, doi: 10.1007/s12613-020-2058-4.
- [62] K. Nakagawa, C. J. Huang, N. W. Zhang, J. H. Li, W. Z. Weng, H. L. Wan, P. S. (2008) "Partial oxidation of methane to synthesis gas over Co/Ca/Al2O3 catalysts," *Catal. Today*, vol. 131, no. 1–4, pp. 211–218, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.051.
- [63] G. Yang, H. Yu, X. Huang, F. Peng, H. Wang, P. S. (2012) "Effect of calcium dopant on catalysis of Ir/La 2O 3 for hydrogen production by oxidative steam reforming of glycerol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 89–98, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.08.003.
- [64] Matich Damián, (2021) "Redes Neuronales: Conceptos Básicos y Aplicaciones.," *Historia Santiago.*, p. 55.
- [65] J. Judet, (1968) "History and philosophy of endoprostheses," *Acta Orthop. Belg.*, vol. 51, no. 2–3, pp. 136–142.
- [66] S. Nolfi, D. Parisi, P. S. (1997) "Evolution of Artificial Neural Networks," *Neural Networks*, vol. 2, pp. 1–8.
- [67] D. E. Babatunde, A. Anozie, J. Omoleye, P. S. (2020) "Artificial neural network and its applications in the energy sector An overview," *Int. J. Energy Econ. Policy*, vol. 10, no. 2, pp. 250–264, doi: 10.32479/ijeep.8691.
- [68] J. J. Montaño, (2002) "Redes Neuronales Artificiales aplicadas al Análisis de Datos," *Network*, p. 275.
- [69] X. B. Olabe, (2021) "REDES NEURONALES ARTIFICIALES".
- [70] H. Maros, S. Juniar, (2016) "Redes Neuronales Artificiales," pp. 1–23.
- [71] S. S. Cross, R. F. Harrison, R. L. Kennedy, P. S. (1995) *Introduction to neural networks*, vol. 346, no. 8982.
- [72] K. A. Thamer, P. S. (2020) "Method of artificial neural networks teaching," *Webology*, vol. 17, no. 1, pp. 43–64, doi: 10.14704/WEB/V17I1/A207.
- [73] H. N. Koivo, P. S. (2008) "Basics using MATLAB Neural Network Toolbox," *Neural Networks*, pp. 1–59.
- [74] L. Liu, J. Chen, L. Xu, P. S. (2008) "Realization and application research of bp neural network based on MATLAB," *Proc. 2008 Int. Semin. Futur. Biomed. Inf. Eng. FBIE 2008*, no. 3, pp. 130–133, doi: 10.1109/FBIE.2008.92.
- [75] M. A. Anton, P. S. (2004) "Utilización del Análisis del ciclo de vida en la evaluación del impacto ambiental del cultivo bajo invernadero mediterráneo," *Univ. Politècnica Catalunya*, p. 37.
- [76] Arjun Ram, Piyush Sharma, P. S. (2017) "A study on Life Cycle Assessment," *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, vol. 6, no. NASET17, pp. 197–201.
- [77] S. Foteinis, E. Chatzisymeon, A. Litinas, T. Tsoutsos, P. S. (2020) "Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel," *Renew. Energy*, vol. 153, pp. 588–600, doi: 10.1016/j.renene.2020.02.022.
- [78] M. A. J. Huijbregts *et al.*, (2017) "ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 22, no.

- 2, pp. 138-147, doi: 10.1007/s11367-016-1246-y.
- [79] A. Niederl-Schmidinger, M. Narodoslawsky, P. S. (2008) "Life Cycle Assessment as an engineer's tool?," *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 2, pp. 245–252, doi: 10.1016/j.jclepro.2006.08.024.
- [80] A. Simons, C. Bauer, (2015) Life cycle assessment of hydrogen production.
- [81] S. Galera, F. J. Gutiérrez Ortiz, P. S. (2015) "Life cycle assessment of hydrogen and power production by supercritical water reforming of glycerol," *Energy Convers. Manag.*, vol. 96, pp. 637–645, doi: 10.1016/j.enconman.2015.03.031.
- [82] G. Li *et al.*, P. S. (2020) "Life cycle assessment and techno-economic analysis of biomass-to-hydrogen production with methane tri-reforming," *Energy*, vol. 199, p. 117488, doi: 10.1016/j.energy.2020.117488.
- [83] A. Susmozas, D. Iribarren, J. Dufour, P. S. (2015) "Assessing the life-cycle performance of hydrogen production via biofuel reforming in Europe," *Resources*, vol. 4, no. 2, pp. 398–411, doi: 10.3390/resources4020398.
- [84] M. Solitions, "ETG MCA 100 Syn-P."
- [85] M. E. M. Rodríguez, P. S. (2005) "Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente de determinación lineal," *Anu. jurídico y económico Escur.*, no. 38, pp. 315–332, doi: 10.1007/s00259-015-3057-y.
- [86] M. Eugenia, S. Noste, (2017) "Apunte de Regresión Lineal".
- [87] A. Mehmeti, A. Angelis-Dimakis, G. Arampatzis, S. J. McPhail, S. Ulgiati, P. S. (2018) "Life cycle assessment and water footprint of hydrogen production methods: From conventional to emerging technologies," *Environ. MDPI*, vol. 5, no. 2, pp. 1–19, doi: 10.3390/environments5020024.
- [88] A. Akhbari, C. C. Onn, S. Ibrahim, P. S. (2021) "Analysis of biohydrogen production from palm oil mill effluent using a pilot-scale up-flow anaerobic sludge blanket fixed-film reactor in life cycle perspective," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 68, pp. 34059–34072, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.186.