



Ana M<sup>a</sup>  
Sánchez  
Hernández



Gasificación de aceites usados de motor con  
vapor y agua supercrítica

Tesis  
Doctoral

2021

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



**GASIFICACIÓN DE ACEITES  
USADOS DE MOTOR CON  
VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA**

**Tesis Doctoral**

**Ana María Sánchez Hernández**

**DICIEMBRE 2021**



**VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Física**

**GASIFICACIÓN DE ACEITES USADOS DE MOTOR CON  
VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA**

**TESIS DOCTORAL**

**Ana María Sánchez Hernández**

**2021**





**VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Física**

**GASIFICACIÓN DE ACEITES USADOS DE MOTOR CON  
VAPOR Y AGUA SUPERCRÍTICA**

Tesis Doctoral presentada por la Licenciada en  
Ciencias Químicas Dña. Ana María Sánchez Hernández  
para optar al grado de Doctor por la  
Universidad de Salamanca





Los Doctores Dña. MARÍA JESÚS SÁNCHEZ MONTERO, Profesor Titular de Universidad, del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y D. NICOLÁS MARTÍN SÁNCHEZ antiguo Investigador del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y actual Investigador de la fundación CARTIF.

CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada: “*Gasificación de aceites usados de motor con vapor y agua supercrítica*”, correspondiente al Trabajo de Investigación realizado por la Licenciada Dña. Ana María Sánchez Hernández bajo su dirección en el Departamento de Química Física, reúne, a su juicio, las condiciones necesarias para optar al Grado de Doctor y por la presente autorizan su presentación bajo la modalidad de compendio de artículos publicados.

El presente Trabajo se ha desarrollado dentro de las líneas de investigación del Grupo de Fluidos Supercríticos y Carbones Activados del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y ha sido financiado a través del Proyecto CTQ2015-64339-R, “*Transformación de aceites usados en un combustible rico en hidrógeno por gasificación con agua supercrítica y agua en estado de plasma*”, del Ministerio de Economía y Competitividad.

La doctoranda ha sido beneficiaria de la ayuda de Investigador Predoctoral en Formación del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, Ref.: BES-2016-077858.





A mis directores de Tesis;

A Dña. María Jesús Sánchez por confiar en mí para el desarrollo de este trabajo. Gracias por dirigirme con criterio, profesionalidad y cariño a lo largo de estos años.

A D. Nicolás Martín por guiarme en esta larga travesía y por todo lo que me has enseñado. Valoro cada uno de tus consejos, la templanza y paciencia con la que siempre me has tratado.

A D. Francisco Salvador por darme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral y Dña. Carmen Izquierdo por la ayuda que siempre me has prestado, incondicional, sincera y valiosa. Sin vosotros no hubiera sido posible completar este trabajo. Formar parte de este Grupo de Investigación, me ha hecho crecer tanto profesional como personalmente.

A mi familia, tan grande como extraordinaria, loca y maravillosa. En especial a mis padres, por vuestra generosidad y amor. Porque sin vosotros no habría podido cumplir ninguno de mis sueños, mis logros son vuestros. A mis hermanos y sobrinos, gracias por la alegría e ilusión que desprendéis, porque la vida a vuestro lado se me hace un juego emocionante. Por todos los momentos vividos y los que están por venir.

A mis amigos, que muy pacientemente han escuchado mis preocupaciones sobre la evolución de esta Tesis. Gracias por vuestra comprensión y palabras de ánimo.

A Javi, mi compañero de vida, gracias por tu apoyo, porque eres el aliento que necesito en cada reto al que me enfrento. Siempre juntos, superando cada obstáculo del camino.

Si la felicidad tiene nombre tiene que ser *Alma*, gracias por ser parte de mi mundo, que ya no tiene sentido si no estás tú. Tus ojos grandes y curiosos, tu infinita alegría y tu dulce sonrisa, me llenan de energía para seguir adelante.



A mis padres  
A Alma y Javi



La presente Tesis Doctoral se ha elaborado mediante un compendio de los siguientes trabajos publicados:

**1. Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences for H<sub>2</sub> production.**

Ana M<sup>a</sup> Sánchez Hernández, Nicolás Martín Sánchez, M<sup>a</sup> Jesús Sánchez Montero, Carmen Izquierdo y Francisco Salvador.

Journal of Materials Chemistry A. 6 (2018); 1671-1681.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA09659C>.

Editorial: Royal Society of Chemistry

Factor de Impacto (2018): 10.733

Posición JIF: Química; Física: 14/148; 1º Cuartil (Q1)

Ciencias Materiales, Multidisciplinar: 21/293; 1º Cuartil (Q1)

Energía y Combustibles: 6/103; 1º Cuartil (Q1)

**2. Different options to upgrade engine oils by gasification with steam and supercritical water.**

Ana M<sup>a</sup> Sánchez Hernández, Nicolás Martín Sánchez, M<sup>a</sup> Jesús Sánchez Montero, Carmen Izquierdo y Francisco Salvador.

Journal of Supercritical Fluids 164 (2020) 104912.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104912>

Editorial: Elsevier

Factor de Impacto (2020): 4.577

Posición JIF: Química; Física: 63/162; 2º Cuartil (Q2)

Ingeniería Química: 36/143; 2º Cuartil (Q2)

**3. Efficiency and energetic analysis of the production of gaseous green fuels from the compressed steam and supercritical water gasification of waste lube oils.**

Ana M<sup>a</sup> Sánchez Hernández, Nicolás Martín Sánchez, M<sup>a</sup> Jesús Sánchez Montero, Carmen Izquierdo y Francisco Salvador.

Journal of Supercritical Fluids 174 (2021) 105267.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105267>

Editorial: Elsevier

Factor de Impacto (2020): 4.577

Posición JIF: Química; Física: 63/162; 2º Cuartil (Q2)

Ingeniería Química: 36/143; 2º Cuartil (Q2)



# ÍNDICE

---





# ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Aceites lubricantes .....	3
1.1.1	Clasificación .....	5
1.1.2	El aceite lubricante en cifras .....	6
1.1.3	Legislación .....	7
1.1.4	Gestión de aceites usados .....	8
1.1.5	Tecnología actual en el tratamiento de aceites usados.....	9
1.2	Fluidos Supercríticos.....	10
1.2.1	Propiedades.....	11
1.2.2	Agua Supercrítica.....	14
1.2.3	Aplicaciones.....	18
1.3	Hidrógeno.....	22
1.3.1	Situación energética actual.....	22
1.3.2	Obtención .....	24
1.3.3	Almacenamiento .....	29
1.3.4	Seguridad.....	29
1.3.5	Aplicaciones.....	29
1.4	Metano.....	30
1.4.1	Situación energética actual.....	30
1.4.2	Obtención .....	31
1.4.3	Almacenamiento y transporte.....	33
1.4.4	Contaminación y seguridad .....	34
1.4.5	Aplicaciones.....	34
1.5	Gasificación de aceite usado con vapor y ASC.....	35
1.5.1	Reformado de aceite usado con vapor.....	35
1.5.2	Gasificación de aceite usado con ASC.....	37
1.6	Bibliografía.....	40
2	HIPÓTESIS DE TRABAJO Y OBJETIVOS .....	55
3	EXPERIMENTAL .....	59
3.1	Materiales de partida .....	61
3.2	Técnicas de caracterización .....	61
3.3	Metodología .....	64
3.3.1	Proceso de gasificación.....	64

3.3.2	Análisis del efluente gaseoso producido .....	66
3.3.3	Análisis del efluente líquido producido .....	70
3.4	Análisis de datos experimentales .....	70
3.4.1	Variables experimentales .....	70
3.4.2	Parámetros de evaluación del proceso de gasificación .....	71
4	RESULTADOS.....	73
	Trabajo 1.....	75
	Trabajo 2.....	99
	Trabajo 3.....	121
5	CONCLUSIONES .....	145
6	ANEXO .....	149
6.1	Caracterización de aceites .....	151
	Análisis elemental.....	151
	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (CG-MS) .....	151
	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	154
	Espectroscopia de Difusión Ordenada (DOSY).....	156
	Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES) .....	157
6.2	Bibliografía.....	159

# 1 INTRODUCCIÓN

---





## 1.1 Aceites lubricantes

Un aceite lubricante es un fluido o mezcla líquida de dos fracciones. La fracción principal (aproximadamente el 85% del aceite) es una base orgánica formada por hidrocarburos pesados, con un número elevado de átomos de carbono, siendo los más abundantes los n-alcenos lineales y ramificados y los cicloalcanos con un único anillo<sup>1,2</sup>. La fracción restante es una mezcla de aditivos químicos que demoran la degradación y confieren al aceite unas propiedades específicas. Forman parte de esta mezcla: inhibidores de corrosión, detergentes, dispersantes, aditivos antidesgaste, antiespumantes, etc. Estos compuestos son potencialmente contaminantes por sus contenidos metálicos, clorados y sulfurados. Los aceites lubricantes desempeñan una función muy importante para el sector del automóvil y de la industria en general. Se encargan de reducir la fricción y la abrasión entre los componentes de las máquinas, del transporte de calor, la protección contra la oxidación y la retención de contaminantes<sup>3</sup>. En concreto, en un automóvil, el aceite lubricante se encuentra en el cárter y cumple con la función de lubricar el motor y sus partes móviles. Durante su uso, el aceite sufre cambios físicos y químicos en su composición original. Los hidrocarburos que lo componen se degradan, pueden oxidarse y polimerizarse para dar compuestos de alto peso molecular, insolubles en el aceite. Además, se incorporan a la mezcla agua, metales de desgaste del motor, componentes del combustible y residuos carbonizados, por lo que deja de ser apto para su función original.

Una vez que han cumplido su vida útil, los aceites lubricantes usados empleados en la industria o en la automoción se consideran un residuo altamente contaminante que necesariamente precisa de una gestión adecuada y controlada. Los residuos líquidos peligrosos son uno de los mayores problemas derivados del desarrollo industrial global y su eliminación o reducción se han convertido en una prioridad para los países industrializados. Por ello, requiere de una especial atención por parte de la industria, la sociedad y la comunidad científica. Una buena alternativa sería abordar el problema desde el punto de vista del aprovechamiento, considerando dichos residuos como una fuente de materia prima que nuestra sociedad no puede permitirse el lujo de desaprovechar. De tal manera que, se cierra el ciclo de vida de estos residuos, esencia del modelo de economía circular; basado en la sostenibilidad y respeto por el planeta<sup>4</sup>.

En el caso concreto de los aceites lubricantes usados son, hoy en día, uno de los residuos contaminantes más abundantes y peligrosos que existen<sup>5</sup>, no sólo por su composición original sino también por los compuestos incorporados durante su vida útil como metales pesados, gases disueltos o hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). En Europa, el aceite lubricante usado es el residuo líquido más importante<sup>6</sup>. Estos residuos suponen una gran amenaza para el medio ambiente y la salud pública. Tienen potencial para contaminar el agua y la tierra en forma de vertido, un litro de aceite usado puede contaminar

3784 m<sup>2</sup> de tierra<sup>7</sup> y un millón de litros de agua. Cuando un aceite usado se quema, se produce una alta contaminación atmosférica debido a las sustancias tóxicas que contiene, la combustión incontrolada de 5l de aceite usado contaminan el aire que consume una persona durante 3 años.

Estudios recientes han demostrado que los vertidos de aceite usado de motor se difunden horizontalmente en la superficie de la tierra y el agua. Para la tierra, suponen daños muy nocivos en su fertilidad, provocados por la alteración de sus propiedades como la inmovilización de nutrientes y la bajada del pH, además de una pobre ventilación<sup>7</sup>. Las consecuencias pueden ser devastadoras para todo el ecosistema que engloba el entorno natural contaminado.

La contaminación por residuos peligrosos y los derivados de la combustión de combustibles fósiles, es un problema que crece a un ritmo desorbitado. El cambio climático, provocado en gran medida por los gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental de los residuos peligrosos, es un tema que necesariamente hay que abordar desde todos los ámbitos posibles: político, social, industrial y científico. La comunidad científica es una gran aliada para solventar cuestiones de gran calado, como la contaminación y la energía. No obstante, se llevan a cabo reuniones internacionales con ambiciosos objetivos como la cumbre del G7 en cuya última reunión en Alemania celebrada en junio de 2021, se ha propuesto poner fin al uso de combustibles fósiles a finales de este siglo. Greenpeace, organización ecologista, apuesta por anticipar la fecha de dicho objetivo al año 2050.

Sin embargo, no es la primera vez que países de todo el mundo se reúnen por la imperiosa necesidad de un cambio global que nos ayude a reducir la contaminación ambiental. En 2015 se aprobó el Acuerdo de París, tratado internacional en el que 189 países se comprometieron a limitar el calentamiento mundial a 1.5 °C, en comparación con los niveles preindustriales. Para conseguir un clima neutro en el 2050 es necesario reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de manera inminente. La estación de Mauna Loa, en Hawái, registró en 2021 niveles de CO<sub>2</sub> superiores a los del año anterior<sup>8</sup>, evidenciando que las medidas tomadas hasta el momento no son suficientes.

Por ende, la investigación no le ha dado la espalda a estas cuestiones y sigue estudiando y desarrollando materiales, tecnología y procesos que suplan la deficiencia en energía y permitan combatir el aumento de contaminación que sufre la sociedad actual. Son estas dos cuestiones, las que nos llevan a plantear el objetivo principal de esta investigación: **la eliminación de un residuo tan contaminante como es el aceite lubricante usado, convirtiéndolo en un combustible limpio como el hidrógeno, de una manera medioambientalmente aceptable y eficiente.**



### 1.1.1 Clasificación

La base lubricante que constituye el aceite y le confiere sus propiedades puede ser de varios tipos según su origen, el procedimiento por el que se ha obtenido o por sus propiedades físico químicas. Así, en función de sus propiedades y características se clasifica en 5 categorías según el Instituto Americano del Petróleo (API), tabla 1.1. Esta clasificación se basa en características como la cantidad de hidrocarburos saturados, sulfuros y viscosidad, no en el proceso de refinado utilizado en su producción<sup>9</sup>.

**Tabla 1. 1** Clasificación de base lubricante según API<sup>9</sup>.

Grupo	Hidrocarburos Saturados (%)	Azufre (%)	Índice de Viscosidad
I	<90	>0.03	80-120
II	≥90	≤0.03	80-120
III	≥90	≤0.03	≥120
IV	polialfaolefínicos		
V	éster y bases no incluidas en grupos I-IV		

Los aceites lubricantes se pueden clasificar en función del tipo de base y su procedencia<sup>9-12</sup>:

- **Minerales:** se obtienen de la destilación del petróleo mediante procesos de refinado, están formulados con bases minerales parafínicas y corresponden a los grupos I, II y III de la clasificación API.
- **Sintéticos:** producidos por síntesis química y no por procedimientos físicos como la destilación fraccionada. Los aceites sintéticos provienen de dos grandes familias de productos: ésteres e hidrocarburos obtenidos por síntesis, concretamente polialfaolefinas procesadas a partir de etileno. Los aceites sintéticos están clasificados en los grupos IV y V.
- **Semi-sintéticos:** se obtienen por mezcla de bases de aceites minerales y sintéticos, generalmente por 70-80% de aceite mineral y 30-20% de aceite sintético. Son mezclas de los grupos III y IV.

Hoy en día los aceites que se comercializan corresponden a los sintéticos o semi-sintéticos fundamentalmente. Se consiguen mediante procesos químicos complejos, por eso

su precio es más elevado, pero ofrecen un mayor rendimiento, índice de viscosidad más alto, mayor resistencia a la temperatura y a la oxidación de sus compuestos.

Según la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE), los aceites lubricantes de motor se pueden clasificar en función de su viscosidad. Los aceites lubricantes más usados en la actualidad son los denominados multigrado y se definen con 2 números que proporcionan información de si un aceite será fluido a bajas temperaturas y viscoso a altas. Esta clasificación establece una escala numérica en la que el primer número se refiere a la viscosidad a bajas temperaturas (0W, 5W, 10W, 15W, 20W y 25W). De tal manera que cuanto menor es el número, más fluido será el aceite en climas fríos. Mientras que cuanto mayor es el segundo número, más viscoso es el aceite a altas temperaturas; se clasifican en 20, 30, 40, 50 y 60. Más información sobre esta clasificación se puede encontrar en el trabajo realizado por Srivastava et al.<sup>13</sup>.

### 1.1.2 El aceite lubricante en cifras

En la actualidad se producen anualmente 40 millones de toneladas de diferentes tipos de aceites lubricantes en el mundo<sup>14</sup>. Constituyen el 1% del consumo total de petróleo, siendo el 50% para la industria del automóvil<sup>5</sup>.

En la siguiente tabla se desglosa la demanda de lubricantes a nivel mundial:

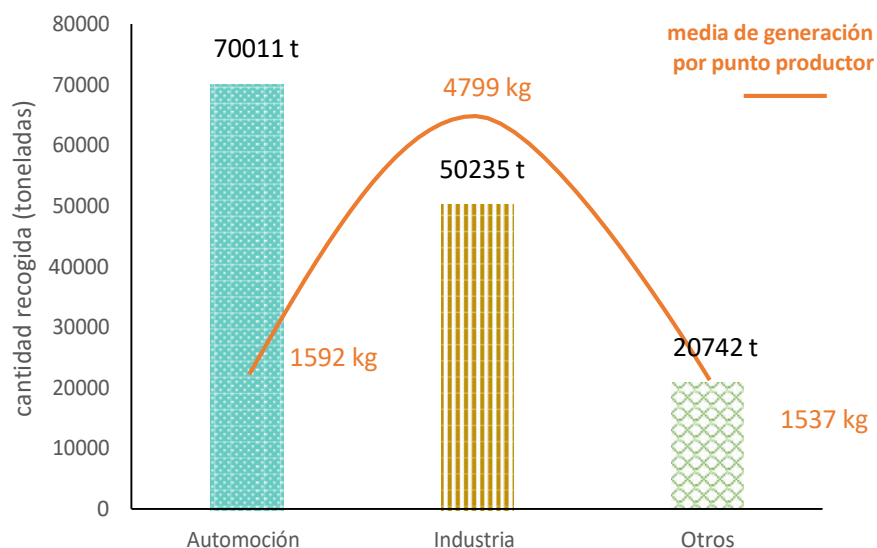
**Tabla 1. 2** Demanda de lubricantes por región en 2018 en millones de toneladas métricas<sup>15</sup>.

Región	Demanda lubricante (Mt)
Asia-Pacífico	15.65
Norte América	6.55
Europa Occidental	4
América latina	3.28
Este/Centro Europa	2.91
África	2.18

En los países de la Unión Europea se consumen 5.7 Mt de aceite lubricante al año y se estima que sólo 2.7 Mt se recogen<sup>16</sup>.

Por otro lado, según los datos proporcionados por el principal gestor de aceites usados a nivel nacional, SIGAUS (Sistema de Gestión de Aceites Industriales Usados en España), en 2018; se pusieron en el mercado 300851 t de aceite de las cuales el 55% se destinaron a la automoción, el 44% a la industria y el 1% a otros sectores (agricultura,

hostelería, etc.). SIGAUS recogió 141297 t de aceite usado, siendo el sector de la automoción el que proporcionó la mayor aportación, tal como se recoge en la figura 1.1.



**Figura 1.1** Generación de aceites usados por sectores de actividad<sup>17</sup>.

De dicha cantidad de aceites usados recogidos; 100321 t fueron destinadas a la regeneración, 1746 t al reciclado y 40976 t a la valorización energética.

Debido a la crisis económica y sanitaria causada por la pandemia mundial del COVID-19, el mercado de lubricantes en España sufrió una caída en ventas (hasta un 33% respecto al 2019) al igual que en el resto de países. Las previsiones estiman que la recuperación será gradual para los próximos años<sup>18</sup>.

### 1.1.3 Legislación

Existen diferentes normativas europeas y estatales que regulan la gestión de aceites usados. La Directiva 75/439/ECC establece las prioridades para gestión de aceites en la Comunidad Europea y sobre ella se han ido realizando diversas modificaciones<sup>14,19</sup>.

La normativa que regula la gestión de aceites industriales usados en España es el Real Decreto 679/2006 del 2 de junio de 2006 que se complementa con otras normativas estatales como el Programa Estatal de Prevención de Residuos 2014-2020, la Ley de Residuos, el Real Decreto de Incineración de Residuos o el Reglamento de Residuos Peligrosos.

Las Administraciones Autonómicas tienen transferidas las competencias sobre medio ambiente, por ende pueden desarrollar diversas normas sobre este ámbito. Para Castilla y León en concreto, la normativa que regula la concesión de autorizaciones para realizar operaciones de recogida, transporte y almacenamiento de aceites usados es la Orden/1992, del 19/05/1992.

### 1.1.4 Gestión de aceites usados

Los aceites usados de motor son mezclas complejas formadas fundamentalmente por hidrocarburos y aditivos altamente contaminantes pero que contienen un gran potencial energético. Residuos valiosos que se pueden regenerar, reciclar o valorizar en función de la utilidad del producto final.

En España, SIGAUS es el organismo encargado de su recogida y tratamiento. En la actualidad, es tal la cantidad de aceites usados generados, que no hay posibilidad de gestionar al completo dichos residuos, tal como se recogía en el apartado 1.1.2.

A continuación, se describen las opciones que se contemplan a día de hoy, en la gestión de los residuos lubricantes en función del fin último que se quiera lograr.

#### Regeneración

Los aceites de motor se contaminan a lo largo de su uso debido a impurezas resultantes de procesos de oxidación como sedimentos, agua, partículas metálicas y aditivos degradados. La regeneración de los residuos lubricantes consiste en eliminar la humedad e impurezas, obteniendo una base óptima para la reformulación de un nuevo aceite lubricante<sup>20</sup>.

En la legislación se prima el proceso de regeneración de aceites usados debido al mínimo impacto ambiental que genera, además de ser un proceso que no requiere gran consumo de energía. En la gestión de aceites usados, la regeneración es la opción preferencial. Sin embargo, no todos los aceites lubricantes usados se pueden regenerar, depende del nivel de contaminación y viscosidad, por ejemplo el nivel de cloro no puede exceder de 50 ppm y coeficientes bajos de viscosidad no son adecuados para la regeneración. Investigadores portugueses han analizado 30242 muestras de aceite lubricante usado y el 57% de ellas exceden los límites de cloro en gran medida, >2000 ppm, además de otros contaminantes como el glicol<sup>6</sup>. Se ha comprobado que debido a su baja viscosidad sólo el 60-65% de los aceites usados son adecuados para la regeneración<sup>20</sup>.

#### Reciclado

Consiste en recuperar el aceite base original para ser reutilizado en aplicaciones diferentes<sup>16</sup>. A los residuos lubricantes se les otorga una segunda vida en la que pueden ser válidos para la fabricación de materiales como betún asfáltico, telas impermeabilizantes, pinturas, tintas, fertilizantes o arcillas expandidas.

#### Valorización

Se basa en aprovechar el potencial energético de los aceites usados y convertirlos en energía o productos químicos valiosos. De tal manera que se minimiza el volumen de estos residuos que no son aptos para la regeneración o reciclado. En el caso de la valorización por transformación en productos químicos y dada su composición química, estos aceites pueden

emplearse para obtener algunos compuestos que habitualmente se obtienen a partir de fuentes fósiles de petróleo. La reducción en el consumo de combustibles fósiles no sólo es ventajosa desde el punto de vista ambiental, sino también económico ya que disminuye la dependencia energética que algunos países tienen del exterior.

### 1.1.5 Tecnología actual en el tratamiento de aceites usados

La gestión adecuada de los residuos de aceites lubricantes tiene fuertes implicaciones medioambientales ya que una gestión inapropiada conlleva importantes problemas de contaminación. El proceso tiene que ser eficaz, respetuoso con el medioambiente, económico y socialmente aceptable.

#### Métodos de recuperación de aceite (regeneración y reciclado)

Existe un gran número de procesos para recuperar la base lubricante de un aceite usado, bien sea con la finalidad de crear un nuevo producto o re-utilizarlo como aceite lubricante.

Las fases principales de la recuperación son: eliminación de agua y combustible, eliminación de partículas sólidas (metales y hollín), fraccionamiento para elegir una fracción de hidrocarburos específica y por último eliminación de compuestos con Cl, N, O y S<sup>20</sup>. La metodología más desarrollada es el re-refino y se podría clasificar en tres categorías mayoritarias: procesos químicos, físicos y de extracción mediante solventes<sup>20,21</sup>.

El **método químico** ácido-arcilla emplea un alto porcentaje de ácido sulfúrico (93-98%) y arcilla para eliminar asfaltenos, compuestos insaturados, suciedad, color, etc<sup>3</sup>. Se trata de uno de los métodos más utilizados<sup>19</sup>, los procesos no son sofisticados por lo que no requieren de un alto coste de inversión. Sin embargo, es un método medioambientalmente menos favorable, ya que produce residuos de ácidos tóxicos que precisan de técnicas de eliminación costosas.

El **método físico** más habitual es la destilación. Se caracteriza porque requiere de tratamientos complementarios para conseguir el producto final. También se producen reacciones de craqueo no deseadas y surgen problemas técnicos como pueden ser las obstrucciones<sup>16</sup>.

La **extracción mediante solventes** se basa en el precalentamiento del residuo lubricante junto con el disolvente. Es un procedimiento eficiente que obtiene rendimientos altos pero que no resulta económico y existe riesgo de incendio en su manejo<sup>3</sup>.

La combinación tecnológica en el tratamiento de aceites es bastante habitual, por ello se pueden emplear técnicas de destilación a vacío junto con hidrogenación, con tratamiento con tierras o incluso combinadas con solventes.

### Métodos de valorización

Durante años, el **empleo directo como combustible** mediante la incineración fue uno de los métodos más utilizados para la valorización de residuos derivados de los aceites lubricantes<sup>22,23</sup>. Su destino final se puede encontrar en hornos de plantas cementeras o en estufas especiales para calefacción<sup>24,25</sup>. Sin embargo, es un método con una alta contaminación medioambiental y por ello su uso se ha reducido.

Otra alternativa de valorización energética es la transformación de los aceites usados en combustibles líquidos o gaseosos, como los hidrocarburos ligeros o el gas de síntesis ( $H_2$ ,  $CO$ )<sup>26</sup>.

El informe GEIR 2018<sup>27</sup>, destaca el método por el que los residuos lubricantes se convierten en *fuel oil* (diésel o gasóleo) como uno de los más relevantes para los residuos no regenerables debido a su menor impacto ambiental. Rectifica el informe de 2005 que otorgaba una calificación muy positiva al uso de estos residuos directamente como combustibles en las fábricas de cemento, ya que de este modo se lograba una reducción del uso de carbón. Por lo tanto, una de las alternativas de valorización que resulta más favorecida es la obtención de **combustibles líquidos**, constituidos principalmente por hidrocarburos ligeros. Entre las tecnologías más extendidas para llevar a cabo este proceso está el craqueo térmico, que consiste en calentar el residuo hasta llegar a fraccionarlo en hidrocarburos de menos de 18 átomos de carbono. No obstante, se puede recurrir a otras variantes para conseguir este tipo de combustibles, como el hidrocraqueo, craqueo catalítico o pirolisis a vacío<sup>28</sup>.

Otra posibilidad de valorización es la transformación en **combustibles gaseosos**, para lo que se requiere un procedimiento de gasificación. La gasificación con vapor o reformado con vapor es el método tradicional para obtener gas de síntesis. Es un proceso a bajas presiones pero, generalmente, las lentas cinéticas asociadas implican el empleo de temperaturas muy elevadas, el posible uso de catalizadores que se desactivan con facilidad y plantas de gran tamaño. Entre otros, es un método muy habitual para obtener gas de síntesis a partir de mezclas de hidrocarburos volátiles como el gas natural o el gas licuado del petróleo<sup>29</sup>. Por otra parte, permite tratar mezclas de diversos hidrocarburos sin necesidad de tratamientos previos. El apartado 1.3.2 recoge más información acerca de la tecnología de reformado con vapor.

## 1.2 Fluidos Supercríticos

Un fluido supercrítico (FSC) es cualquier sustancia que se encuentra por encima de su punto crítico, representado por su temperatura crítica ( $T_c$ ) y presión crítica ( $P_c$ ).

Se pueden encontrar en la naturaleza, como es el caso del agua supercrítica (ASC) que se localiza bajo la superficie terrestre o en volcanes submarinos donde las condiciones

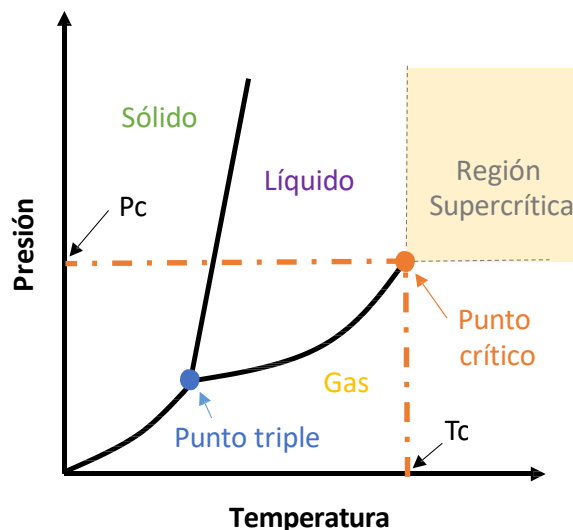
hacen favorable la formación de extraordinarios cristales que se utilizan en joyería. En otros planetas del sistema solar, como Saturno, Urano o Neptuno, las altas temperaturas y presiones hacen posible la existencia de fluidos en estado supercrítico, como el hidrógeno molecular<sup>30</sup>.

En el año 1869 Thomas Andrews<sup>31</sup> publicó sus estudios sobre la continuidad de los estados gaseosos y líquidos de la materia, donde definió el punto crítico por primera vez. A principios de los años 90, con el nacimiento de la Química Sostenible, los fluidos supercríticos suscitaron el interés de la industria y los investigadores. La preocupación por el medio ambiente llevó a la búsqueda de posibles sustitutos de los disolventes convencionales, alternativas no peligrosas que minimizaran el impacto ambiental y los riesgos para la salud. En este contexto, tuvieron lugar un gran número de estudios sobre la solubilidad de sustancias en los fluidos supercríticos.

A pesar de los numerosos trabajos de la época, las aplicaciones industriales fueron limitadas debido al alto coste que suponía trabajar bajo presiones elevadas. Sin embargo, en las dos últimas décadas se ha recobrado el interés en los fluidos supercríticos<sup>32</sup>. Sus particulares características, ventajosas frente a otros compuestos y procesos, además de su amplio rango de aplicabilidad, estimulan su constante investigación y desarrollo.

En la actualidad, las investigaciones se dirigen hacia el desarrollo de nuevos materiales que no se pueden producir con la tecnología convencional o que resultan más costosos. Además, se estudia su aplicación en el tratamiento de residuos, en formas limpias de energía, en la industria farmacéutica, química, cosmética o de la alimentación.

### 1.2.1 Propiedades



*Figura 1. 2 Diagrama de fases presión-temperatura.*

En las cercanías del punto crítico, un fluido comienza a sufrir notables variaciones tanto en sus propiedades físicas como de transporte y ya en el punto crítico sus características son únicas y resultan de la combinación de propiedades de líquido y gas. Como consecuencia, en esta región el fluido presenta un comportamiento particular.

A diferencia de los líquidos, los FSC son compresibles y sobre todo en las cercanías del punto crítico, pequeños cambios de presión pueden originar importantes cambios de densidad. En general, presentan valores de densidad más cercanos a los líquidos (ver tabla 1.3). Las altas densidades en esta región, favorecen las interacciones entre las moléculas del fluido y las del soluto, lo que explica sus buenas propiedades como disolvente.

Además, la densidad de un FSC se puede manipular fácilmente ajustando la presión<sup>33</sup>, lo que influye en su poder como disolvente, convirtiéndolo en un “disolvente a medida”<sup>34</sup>.

En la tabla 1.3 se muestran los valores de coeficientes de difusión para diferentes estados, siendo para el supercrítico mayor que para el líquido lo que facilita la transferencia de materia. Además, presentan viscosidades próximas a las de los gases, lo que facilita su movilidad. La conductividad calorífica, por otra parte, es más próxima a la de los líquidos, favoreciendo la conducción de calor en los FSC<sup>35</sup>.

**Tabla 1. 3** Comparación de propiedades fisicoquímicas entre estado gaseoso, líquido y supercrítico(en las proximidades del punto crítico)<sup>32,35</sup>.

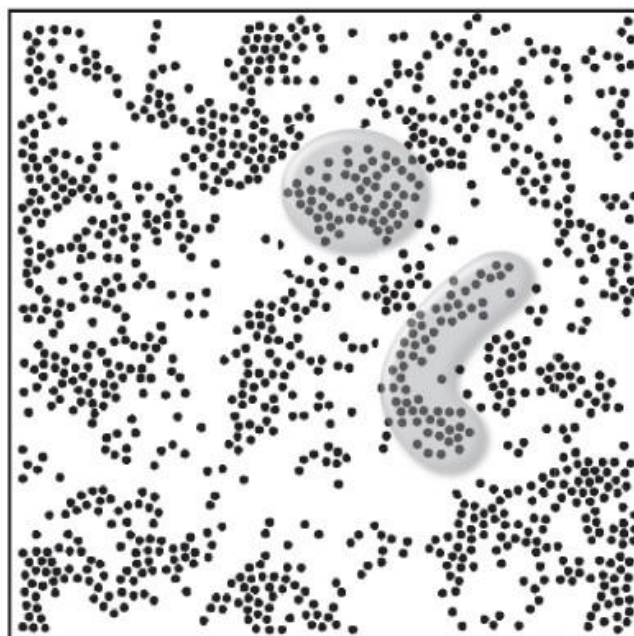
Estado	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Coefficiente de difusión (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Viscosidad (cps)	Conductividad calorífica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Gas	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	0.01-0.02
Líquido	1	<10 <sup>-5</sup>	1	0.1-0.2
Supercrítico	0.3-0.8	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	0.05-1

En resumen, en la región supercrítica, los fluidos poseen propiedades de transferencia de materia similares a las de los gases y características de solvatación semejantes a las de los líquidos<sup>36</sup>.

Por otro lado, como se puede observar en la Figura 1.2, el diagrama de fases de una sustancia pura no presenta líneas de equilibrio que separen la región supercrítica de la del líquido y el vapor. Como consecuencia, los FSC no presentan tensión superficial porque no existen líneas de equilibrio líquido-FSC ni gas-FSC.



Otra de las propiedades más notables de los FSC es la formación de clusters o agregados de partículas. Esos agregados que aparecen en el seno del fluido provocan que el FSC sea un medio no homogéneo con regiones de alta y baja densidad (dependientes del número de partículas en cada región) que se extienden en el espacio (figura 1.3) y que varían en el tiempo.



**Figura 1.3** Fluctuación de densidad inhomogénea en un FSC<sup>37,38</sup>.

Esta característica fue investigada por Kajimoto et al.<sup>39</sup> en un extenso estudio sobre la solvatación y formación de *clusters* en los FSC en el que se muestran las diferencias en homogeneidades en función del estado del fluido. La temperatura juega un papel muy importante en este proceso. Así, cuando la temperatura es próxima a la crítica, las moléculas del fluido pueden formar *clusters* por ellas mismas. A medida que aumenta la temperatura y nos adentramos en la región supercrítica, las moléculas pasan a tener una disposición homogénea, más parecida a un líquido. Sin embargo, cuando el FSC actúa como disolvente sus moléculas pueden formar *clusters* con las de un soluto con el que tenga tendencia por la solvatación. En estas condiciones, la interacción soluto-disolvente es más importante que la de disolvente-disolvente.

La presión es otra de las variables que influye en la formación de *clusters*. Cuando aumenta, los pequeños *clusters* formados comienzan a agregarse de manera que se forman *clusters* de mayor tamaño, reuniendo a las moléculas de soluto que se encontraban dispersas. No obstante, la formación de *clusters* es dinámica, las moléculas de disolvente pueden abandonar los agregados cuando éstos elevan su tamaño<sup>40</sup>. La forma de los agregados y su densidad fluctúan con el tiempo<sup>39</sup>.

El efecto que los *clusters* pueden ejercer en estos procesos es contradictorio. Por un lado pueden actuar como un obstáculo que dificulta el movimiento de los reactivos, lo que ralentiza su velocidad. En otras ocasiones facilitan la formación del estado de transición de la reacción y, como consecuencia, reducen su energía de activación<sup>41,42</sup>.

En la siguiente tabla se muestran los puntos críticos para algunos de los compuestos más utilizados como FSC, siendo el agua y el dióxido de carbono dos de los más empleados<sup>43</sup>.

**Tabla 1. 4** *Propiedades para algunos FSC<sup>32,44</sup>.*

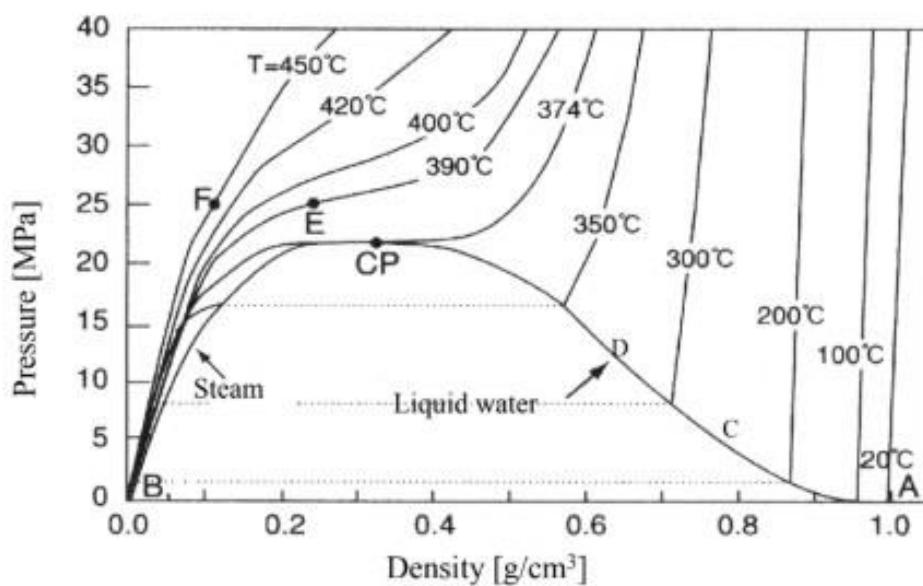
Fluido	Tc (°C)	Pc (atm)
Dióxido de carbono	31.1	72.8
Agua	374.2	217.6
Etano	32.3	48.2
Metanol	240.1	82.0
Óxido nitroso	36.4	71.5
Xenón	16.9	58.0
Amoniaco	132.5	111.3

### 1.2.2 Agua Supercrítica

En condiciones normales, el agua en estado líquido dispone de una estructura altamente ordenada como resultado de una red infinita de enlaces de hidrógeno<sup>45</sup>. Cuando las condiciones en las que se encuentra el fluido varían, también lo hace el número de enlaces en esa red, ya que tienden a formarse con la compresión del agua pero son destruidos cuando ésta se calienta. Por ejemplo, el agua pierde entre 50-60% de los enlaces cuando pasa de 52 a 300 °C<sup>46</sup>. En el punto crítico, una pequeña fracción de la red de enlaces de hidrógeno se mantiene, pero no es posible encontrar redes infinitas de estos enlaces en esa región del diagrama de fases<sup>47</sup>; las moléculas de agua, se agrupan formando *clusters*, como se comentó en el apartado anterior, dotando al ASC de propiedades fisicoquímicas singulares que varían de forma significativa sobre todo en las cercanías del punto crítico. En concreto, las variaciones del número de enlaces de hidrógeno en esa región conllevan importantes cambios en propiedades como la densidad, la constante dieléctrica y la constante de disociación.

## Densidad

La figura 1.4 muestra cómo afectan la presión y temperatura a la densidad del agua. Cerca del punto crítico, la compresibilidad del fluido es infinita. Por ello, las propiedades que dependen de la densidad como la solubilidad o la constante dieléctrica del disolvente, sufren grandes cambios cuando se producen pequeñas variaciones en la presión o temperatura en esta zona del diagrama de fases<sup>48</sup>. Por ejemplo, cuando el agua se encuentra a 374 °C y es comprimida desde su presión crítica hasta 350 bar, su densidad aumenta desde 0.35 g cm<sup>-3</sup> a 0.60 g cm<sup>-3</sup>. Por tanto, se pueden obtener densidades cercanas al líquido o al vapor en condiciones supercríticas en función de la presión y temperatura con la que se esté operando.



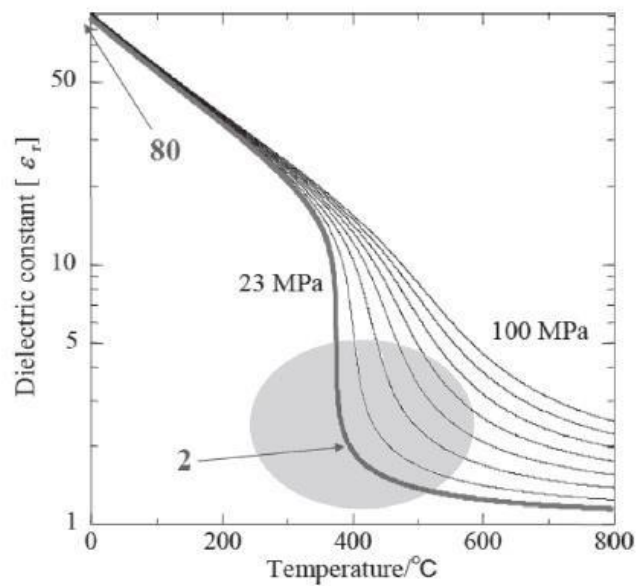
**Figura 1. 4** Relación entre densidad, temperatura y presión del agua. Densidades en los siguientes puntos: A: 1 g cm<sup>-3</sup>; B: 0.000017 g cm<sup>-3</sup> a 20 °C; CP (punto crítico): 0.322 g cm<sup>-3</sup>; F (supercrítico): 0.109 g cm<sup>-3</sup> <sup>49</sup>

## Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es la propiedad utilizada para caracterizar la polaridad del solvente. El agua en condiciones normales (25 °C y 1 bar) es un solvente polar, inmiscible con hidrocarburos, con una constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) de 79.9. Es por tanto, un buen disolvente de compuestos iónicos y polares, como sales, alcoholes y ácidos. En la figura 1.5 se aprecia como disminuye al aumentar la temperatura y aumenta a medida que la presión es más elevada. En la región supercrítica disminuye bruscamente, fruto de la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Así, a 500 °C y 30 MPa la constante dieléctrica es de 1.7 <sup>50</sup>.

El ASC es por tanto, un disolvente eficaz para compuestos orgánicos y gases como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> y prácticamente insoluble para compuestos polares e iónicos como las sales inorgánicas. El agua reacciona como un solvente con características no polares en

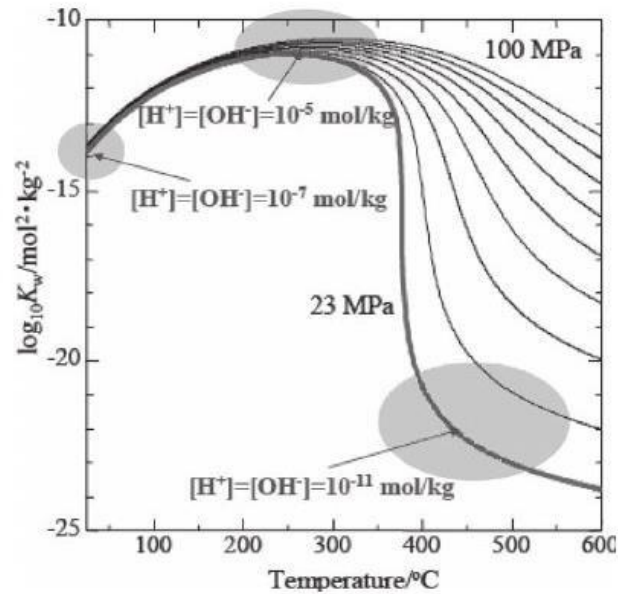
regiones cerca del punto crítico, aunque continúa con un momento dipolar de 1.85 D, característico de moléculas polares<sup>51,52</sup>.



**Figura 1. 5** Dependencia de la constante dieléctrica del agua con la temperatura y la presión<sup>53</sup>.

### Producto iónico

En la figura 1.6 se puede observar que en la región próxima al punto crítico (estado subcrítico), el producto iónico del agua es superior, en varios órdenes de magnitud, que a temperatura ambiente y altas presiones (región líquida). Debido a ello, el agua actúa como un precursor catalítico ácido-base, ya que en esta zona la concentración de iones  $H^+$  y  $OH^-$  es mayor que en la zona supercrítica y líquida<sup>54</sup>. Una vez sobrepasada la temperatura crítica, para presiones ligeramente superiores a la crítica,  $K_w$  disminuye de manera drástica primero y ligeramente después, de tal forma que los valores de  $K_w$  para esas condiciones supercríticas se encuentran por debajo de  $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ . En general, cuando una reacción química tiene lugar en el seno del ASC en esas condiciones, esos bajos grados de disociación favorecen los mecanismos de radicales libres frente a los iónicos<sup>55</sup>.



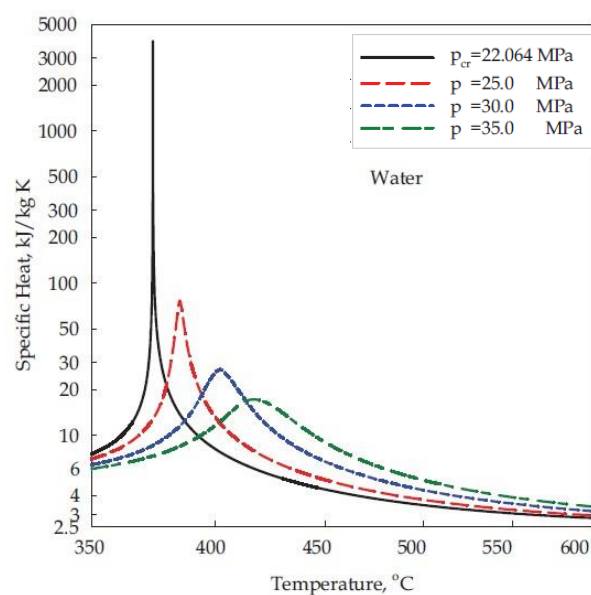
**Figura 1. 6** Dependencia del producto iónico del agua con la temperatura y la presión<sup>53</sup>.

### Viscosidad

En condiciones supercríticas hay una menor resistencia a los movimientos traslacionales y rotacionales gracias a la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Como consecuencia, el ASC posee una baja viscosidad y alta difusividad que reducen las limitaciones a la transferencia de masa, frente a los procesos con agua líquida<sup>56</sup>.

### Capacidad calorífica

Se trata de una propiedad que varía en un amplio rango de temperaturas y presiones en torno al punto crítico. A volumen constante, la capacidad calorífica tiende a infinito cuando la temperatura se aproxima a la crítica<sup>57</sup>.



**Figura 1. 7** Dependencia del calor específico con la temperatura y presión<sup>58</sup>.

Las extraordinarias propiedades del ASC y la posibilidad de modificarlas para adaptarlas a diferentes funciones mediante simples cambios en la presión y la temperatura del fluido, permiten que pueda ser usada como disolvente, reactivo, catalizador o precursor de catalizador<sup>59</sup>.

### 1.2.3 Aplicaciones

Los FSC tienen propiedades únicas que los hacen apropiados para gran variedad de procesos industriales. Aunque sus propiedades son ampliamente conocidas, en la industria a día de hoy no se explotan en su totalidad. Por ello, se siguen estudiando sus posibilidades y gran potencial.

A comienzos del siglo XX, se desarrollaron varios procesos industriales en condiciones supercríticas con el fin de obtener condiciones de reacción más favorables, como la síntesis de amoníaco y la polimerización del etileno.

A continuación se describen algunas de las aplicaciones más importantes<sup>60</sup>:

#### Extracción

Los FSC son útiles en procesos de transferencia de materia gracias a su elevada difusividad, tales como la extracción de sólidos, impregnación, teñido, curtido de cuero o limpieza. Diferentes sectores industriales como el alimentario, cosmético o farmacéutico hacen uso de la tecnología supercrítica en sus procesos de extracción.

Uno de los fluidos supercríticos más empleados en este proceso es el CO<sub>2</sub> gracias a sus buenas propiedades disolventes y sus moderadas constantes críticas (ver tabla 1.4).

La industria alimentaria emplea los FSC desde 1978 cuando se desarrolló la descafeinación del café mediante CO<sub>2</sub> supercrítico en Alemania<sup>32</sup>. La extracción de aceites esenciales y comestibles, tratamientos al corcho para eliminar sabores no deseados, eliminación de pesticidas y metales pesados presentes en el arroz, producción de colorantes y aromas naturales o extracción de lípidos, son algunas de las múltiples aplicaciones en este ámbito.

La industria cosmética emplea FSC para procesos de transferencia de masa como extracción de antioxidantes libres de trazas de disolventes orgánicos. Las farmacéuticas, por otra parte, aplican esta tecnología para la obtención de extractos obtenidos de plantas como carotenos o fitoesteros<sup>61</sup>.

En el sector farmacéutico y químico llevan algunos años utilizando la cromatografía de FSC para el análisis y purificación de moléculas termolábiles. Es una técnica que atrae el interés de los laboratorios e investigadores gracias a la flexibilidad en el análisis de compuestos dentro de un amplio rango de polaridad<sup>62</sup>.

Residuos electrónicos están siendo tratados cada vez con más frecuencia con esta tecnología, para eliminar los componentes contaminantes y recuperar los metales. El tratamiento con FSC supone grandes ventajas medioambientales frente a otros procesos como la pirolisis o la lixiviación ácida, ya que no tiene riesgos de contaminación en aire o agua<sup>63</sup>.

### **Preparación y elaboración de materiales**

El uso de los FSC en procesos de transición de fase permite la formulación de partículas y nanopartículas con aplicaciones farmacéuticas, médicas y alimentarias. Pese a que es una tecnología costosa, evita el uso de solventes orgánicos como acetona, cloruro de metileno o dimetilsulfóxido, siendo medioambientalmente más favorable.

La despresurización del FSC a presión atmosférica permite la solidificación de la sustancia de interés. Es una técnica muy útil no sólo para generar partículas sino también para la encapsulación o co-precipitación de compuestos<sup>60,64</sup>.

Los FSC se emplean en etapas de desorción en la producción de aerogeles, ya que no presentan tensión superficial. La obtención de estos materiales sólidos a partir de geles mediante el secado supercrítico es un procedimiento más controlado y efectivo que el convencional (cristalización). En la actualidad se está investigando el empleo de aerogeles como soportes de catalizadores o como portadores de fármacos.

Los FSC también pueden usarse para la síntesis de principios activos en forma de polvo, aumentando la biodisponibilidad de los mismos.

Hoy en día se está investigando y desarrollando la obtención de nuevos materiales mediante FSC que no se pueden producir por la tecnología convencional o que resulta muy costoso<sup>56</sup>.

### **Medio de reacción**

La aplicación de FSC como medio de reacción, especialmente cuando se utilizan sistemas de flujo continuo, puede tener varias ventajas: las propiedades solventes y mejor transferencia de masa de estos fluidos pueden elevar la eficiencia del proceso, los costes de operación ser más bajos y el procedimiento más seguro como resultado de la menor cantidad de material involucrado<sup>60</sup>. Además, las excelentes propiedades de los FSC los convierten en sustitutos idóneos de disolventes orgánicos tóxicos y altamente contaminantes.

Por ejemplo, el CO<sub>2</sub> y el agua en sus estados supercríticos se emplean como medios de reacción en procesos catalíticos homogéneos tales como la alquilación de Friedel-Crafts, hidroformilación y transesterificación de triglicéridos<sup>65</sup>. Además de otras como fotoquímicas y radicalarias, con organometálicos, oxidación de peróxidos de alquilo, polimerización o reacciones de eliminación y reordenación<sup>65-67</sup>.

Los FSC se utilizan también en procesos catalíticos heterogéneos como la síntesis de Fischer-Tropsch, hidrogenación, alquilación, aminación, esterificación y oxidación entre otros. Facilitan la transferencia de materia tanto en la superficie como en el interior de los poros del catalizador, lo que mejora en gran medida su efectividad<sup>68</sup>.

Este papel de medio reacción también es el que ejerce el ASC en otra de las aplicaciones más extendidas de los FSC, los procesos de oxidación supercrítica. El proceso es conocido como oxidación supercrítica u oxidación hidrotermal y consiste en la oxidación de compuestos químicos con un agente oxidante como el oxígeno o peróxido de hidrógeno, utilizando como medio de reacción el ASC<sup>69</sup>. La elección del ASC como medio de reacción se fundamenta en las altas miscibilidades tanto de los compuestos orgánicos como del oxígeno en este fluido, estableciendo un medio de reacción homogéneo muy adecuado para la oxidación de compuestos orgánicos<sup>70</sup>. Aunque son necesarios materiales que aguanten bien la corrosión y resistentes para la construcción de la instalación, es un procedimiento rápido y eficaz. Se trata de una tecnología prometedora y respetuosa con el medio ambiente para tratar eficientemente una gran variedad de residuos orgánicos como aguas residuales, lodos industriales y municipales, etc<sup>71</sup>. Con respecto al método convencional (incineración) que también se trata de un proceso de oxidación, tiene varias ventajas. La combustión que se produce con la tecnología supercrítica es completa y se opera con temperaturas más bajas que en incineración. Además, los tiempos de residencia son bajos y no produce compuestos peligrosos como óxidos nitrosos o dioxinas que necesariamente habría que eliminar en un tratamiento posterior.

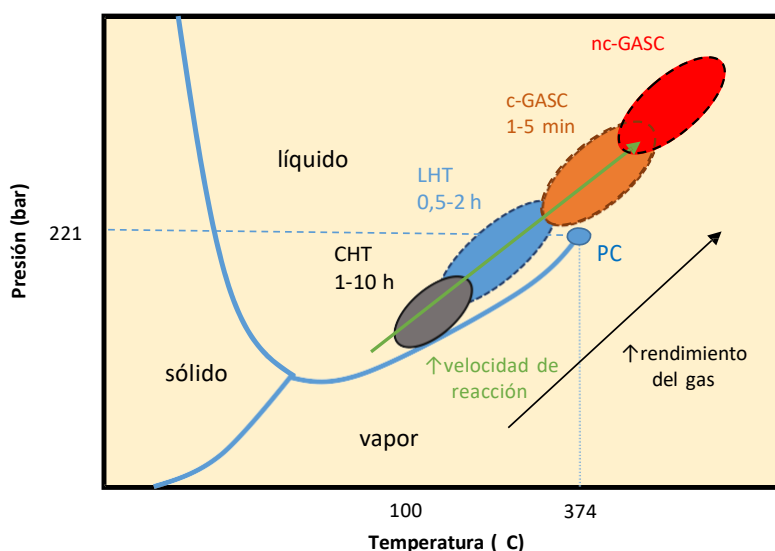
En la actualidad empresas como Xtrudx<sup>72</sup> en Estados Unidos y Licella Holdings<sup>73</sup> en Australia trabajan con ASC como medio de reacción en la despolimerización de plásticos y están implantando las primeras plantas industriales capaces de trabajar con esta tecnología. La degradación de los plásticos en ASC se lleva a cabo en aproximadamente 20 min en un reactor catalítico. Además de ser un proceso más rápido que otros procedimientos térmicos como la pirolisis, no se forma carbón durante el proceso.

El Centro Tecnológico AINIA<sup>74</sup>, en España, en colaboración con otras empresas internacionales, emplea la co-oxidación en ASC para el tratamiento de lodos de depuradora. La oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual se produce en cortos tiempos de reacción. El ASC es capaz de disolver el O<sub>2</sub> que se emplea como oxidante, produciendo una reacción más rápida y eficaz al encontrarse ambos en una única fase. Esta tecnología se chequeó a escala planta piloto en el proyecto LO2X. La planta empleada trata 250 l de agua residual por hora y se consigue recuperar un alto porcentaje de agua, además de nutrientes como nitrógeno y fósforo, minimizando los residuos a evacuar.



## Reactivos

Gracias a la variabilidad de sus propiedades en función de su presión y temperatura, los FSC pueden participar en muchas reacciones no sólo como medio de reacción sino también como reactivos. Para el caso concreto del agua, se pueden utilizar diferentes procesos hidrotermales, como los que se muestran en la figura 1.8 y que proporcionan un amplio espectro de aplicaciones en este campo. Cada uno de los procesos abarca un rango de presiones y temperaturas lo que condiciona los productos obtenidos.



**Figura 1. 8** Diagrama de fases del agua superpuesto con diferentes tecnologías hidrotermales. CHT: carbonización hidrotermal, LHT: licuefacción hidrotermal, c-GASC: gasificación catalítica con ASC, nc-GASC: gasificación no catalítica con ASC. Modificado de Timko (2015) <sup>75</sup>.

La conversión hidrotermal permite el uso de gran variedad de materias primas como biomasa, plásticos, residuos médicos, etc<sup>29,76</sup>.

El ASC se emplea como reactivo en procesos de gasificación con el fin de obtener hidrógeno. Como se observa en la figura 1.8, cuando se emplea ASC el porcentaje de hidrógeno producido en la gasificación puede ser considerablemente mayor que con vapor. Esto es debido a que las reacciones de intercambio gas-agua se ven favorecidas en condiciones supercríticas. Además, se pueden emplear temperaturas más moderadas y tiempos de reacción más cortos gracias a las cinéticas más rápidas de la gasificación con ASC. Una descripción más detallada de estas y otras tecnologías para la obtención de hidrógeno se encuentra en el apartado 1.3.2.

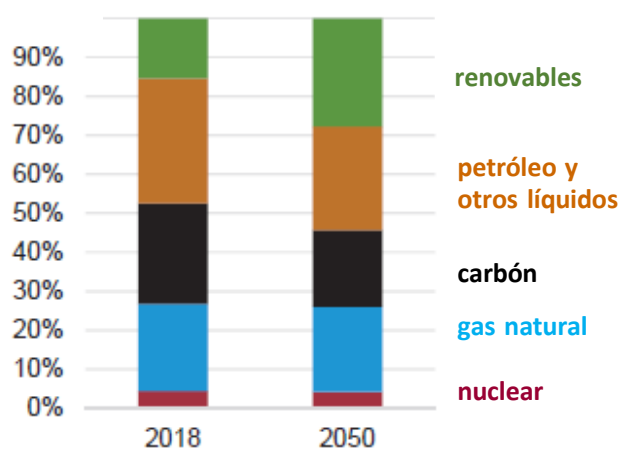
Se ha investigado ampliamente el comportamiento de compuestos modelo en la gasificación con ASC, permitiendo conocer en profundidad los mecanismos y la cinética del proceso. Algunos de los compuestos estudiados son el fenol<sup>77,78</sup>, guaiacol<sup>79</sup>, n-hexadecano<sup>80</sup> e iso octano<sup>81</sup>. También se ha investigado la gasificación de diferentes tipos de biomasa como la lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina), lípidos y proteínas de diversas

procedencias<sup>82</sup>; además de aguas residuales procedentes de los yacimientos petrolíferos<sup>29,83-85</sup>, residuos de comida<sup>86-89</sup>, aguas residuales de la agricultura, domésticas o industriales<sup>90,91</sup>, residuos de almazara<sup>92</sup>, subproductos de la transformación de la madera en pulpa de celulosa<sup>93,94</sup>, biomasa residual de algas<sup>95</sup>, lignita y carbón<sup>96,97</sup>. La mayoría de estas materias primas tienen un alto contenido en humedad y con el proceso de gasificación supercrítica se evita la etapa de secado. Esta etapa previa es necesaria en otro tipo de procesos como la pirólisis para los que supone un importante inconveniente energético y económico<sup>90</sup>. En relación con la biomasa, la más utilizada, su uso presenta algunos inconvenientes como son: composición variable, baja densidad energética y amplia dispersión geográfica que aumenta los costes logísticos<sup>98</sup>. También existen estudios en los que el ASC y vapor se han empleado como reactivos en la gasificación de aceites lubricantes. La descripción de esos estudios se encuentra en el apartado 1.5.

## 1.3 Hidrógeno

### 1.3.1 Situación energética actual

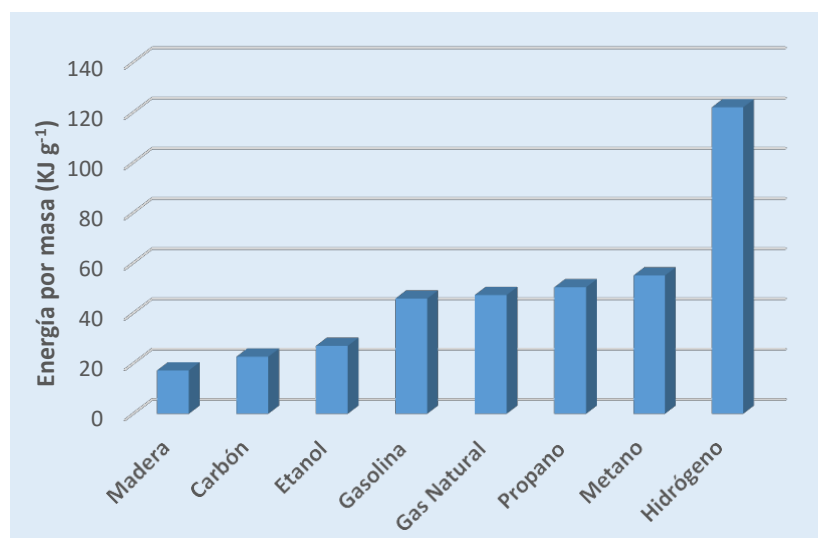
El creciente aumento de la población mundial, así como del nivel de vida, han provocado un incremento significativo en la demanda de energía global. En la actualidad, los combustibles fósiles son la principal fuente de energía (figura 1.9). Sin embargo, su consumo generalizado provoca un impacto negativo en la economía y en el medio ambiente. Debido a ello y al inminente agotamiento de sus reservas naturales, no se podrá mantener su uso de manera prolongada. Es esencial desarrollar sistemas fiables, asequibles y duraderos que suministren energía a la población de la manera más eficiente medioambientalmente.



**Figura 1. 9** Consumo de energía primaria según su fuente. Informe Internacional de energía 2019<sup>99</sup>.

Las exigencias energéticas han dirigido las investigaciones hacia la búsqueda de un combustible alternativo que minimice la contaminación ambiental y no dependa de los recursos fósiles. Una energía alternativa, eficiente y limpia es fundamental para la sostenibilidad energética y la seguridad global en el futuro. El hidrógeno está considerado una de las alternativas más prometedoras a los combustibles fósiles gracias a que es respetuoso con el medio ambiente, a su gran disponibilidad por su presencia en el agua y a su elevado poder energético.

Una de las ventajas más notables del uso de hidrógeno como combustible es su alto poder energético, contiene más energía por unidad de masa que cualquier otro combustible, figura 1.10.



**Figura 1. 10** Densidad energética del hidrógeno y algunos combustibles tradicionales.

La principal desventaja es que no se encuentra libre en la naturaleza, se le considera un vector energético puesto que tiene que ser producido a partir de otros compuestos.

El almacenamiento del hidrógeno supone un problema cuando el espacio es limitado. Su baja densidad energética por unidad de volumen, implica que para proporcionar la misma energía que un combustible convencional, son necesarios depósitos de almacenamiento más grandes. En este sentido, se están llevando a cabo múltiples líneas de investigación para lograr almacenar hidrógeno de forma eficiente y segura.

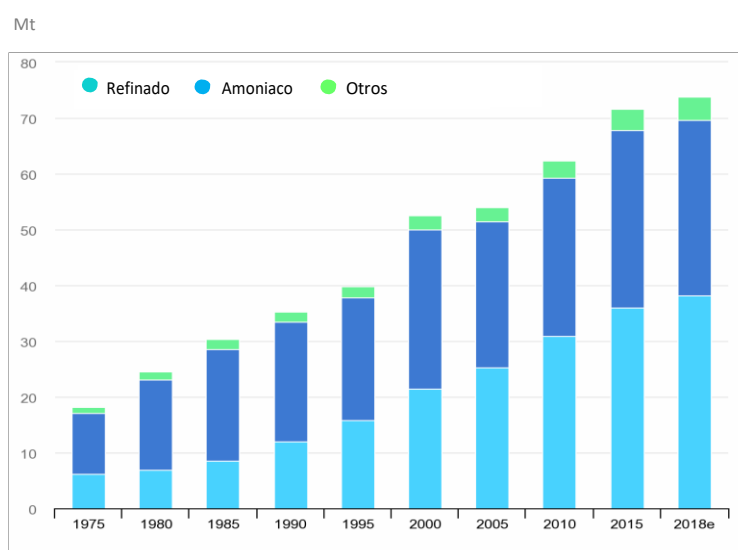
El número de países cuyas políticas apoyan directamente la inversión en tecnologías del hidrógeno está aumentando, junto con el número de sectores a los que se dirigen. Sin embargo, son necesarias estrategias políticas que dinamicen el uso del hidrógeno, desarrollando la infraestructura requerida para su producción y distribución. En los últimos años, el gasto mundial en investigación y desarrollo de la energía del hidrógeno por parte de los gobiernos nacionales ha aumentado. En cuanto al transporte, el uso del hidrógeno en 2019 se ha expandido rápidamente, aunque aún sólo representa el 0.5% de los vehículos de

bajas emisiones de carbono. También se hace evidente el creciente interés por el hidrógeno en las estaciones de repostaje ya que aumentaron un 20% respecto a 2018<sup>100</sup>.

### 1.3.2 Obtención

La demanda de hidrógeno actual según la Agencia Internacional de la Energía (IEA)<sup>100</sup> se estima en 70 Mt por año. La mayoría del hidrógeno se obtiene a partir de gas natural y carbón, con emisiones de CO<sub>2</sub> significativas.

La producción de hidrógeno se ha triplicado desde 1975 y sigue aumentando (figura 1.11).



**Figura 1. 11** Demanda global de hidrógeno puro desde 1975 a 2018<sup>99</sup>.

En la actualidad, existen una gran variedad de métodos de producción de hidrógeno que emplean diversas materias primas (biomasa, gas natural, petróleo, carbón, etanol, agua, etc.) y fuentes de energía que van desde la geotérmica a la nuclear<sup>101,102</sup>. El principal método de producción de hidrógeno es el reformado del gas natural con un 48%, le sigue el fraccionamiento del petróleo, 30%, la gasificación del carbón, 18% y finalmente la electrolisis con un 4%. La gasificación de biomasa se ha desarrollado a escala comercial, aunque económicamente resulta más caro que otros procesos.

El hidrógeno se clasifica en función de cómo se ha generado y las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas en el proceso. Así, el más abundante es el **hidrógeno gris**, generado mediante el reformado con vapor de gas natural. Es el más económico en su producción hasta el momento y el que más emisiones de CO<sub>2</sub> tiene, 8.85 kg<sub>CO2</sub> kg<sub>H2</sub><sup>-1</sup>. El **hidrógeno azul** se genera de igual manera que el gris, sin embargo no tiene emisión directa de CO<sub>2</sub> puesto que éste se captura y almacena, con el coste adicional que este paso conlleva. El **hidrógeno verde** se obtiene a partir de la electrólisis del H<sub>2</sub>O y su producción no conlleva emisiones de CO<sub>2</sub>.

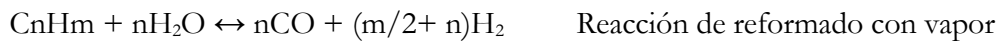
Con respecto a los anteriores, es más tolerante con el medio ambiente, si se emplean energías renovables, pero es el más costoso. El **hidrógeno blanco** es el más respetuoso, se produce a partir de la termólisis del H<sub>2</sub>O sin emisiones de CO<sub>2</sub> ni pasos intermedios<sup>103</sup>. Sin embargo, para producir la disociación del H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> son necesarias temperaturas superiores a 2500 °C y un método efectivo de separación de ambos gases<sup>104</sup>.

A continuación se describen los principales métodos de obtención de hidrógeno:

## Térmicos

### Reformado con vapor (RV)<sup>96,105-107</sup>

El reformado con vapor es el proceso más extendido para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros como el gas natural o nafta<sup>105,108</sup>. Dichos hidrocarburos se convierten en CO e H<sub>2</sub> mediante la reacción de reformado con vapor de agua a altas temperaturas (700-1000 °C), presiones hasta 25 bar y el empleo de un catalizador.



El CO obtenido se reforma mediante la reacción de intercambio gas-agua produciendo más hidrógeno gracias al exceso de agua.



En una última etapa denominada “adsorción por cambio de presión” se consigue separar el hidrógeno puro de los demás componentes.

Es el método más empleado en la empresa petroquímica ya que los rendimientos de hidrógeno son altos, siendo la tecnología más madura la que utiliza gas natural como materia prima. Sin embargo, es necesario seguir investigando para solventar los problemas que surgen en las plantas convencionales y que derivan principalmente del uso del catalizador. Para evitar su desactivación se hacen necesarias tareas de desulfuración, principalmente cuando se trata de gas natural, ya que los catalizadores son altamente sensibles al azufre. La reacción de reformado con vapor es altamente endotérmica, por lo se requiere de un aporte importante de energía.

### Oxidación parcial (OXP)

Este método termoquímico se puede realizar con la presencia o no de catalizadores.

La oxidación parcial térmica consiste en la reacción del HC con oxígeno puro a temperaturas muy altas, por encima de 1000 °C<sup>109</sup>. La reacción es ligeramente exotérmica, lo que supone una ventaja frente a otros métodos que requieren de aporte de energía externa<sup>110</sup>.



Sin embargo, la cantidad de hidrógeno que se produce es menor, obteniendo para el caso del metano, 1 mol más de hidrógeno mediante el reformado con vapor que con este

método. La reacción inversa de intercambio gas-agua provoca el consumo de H<sub>2</sub> y la formación de CO, no logrando el ratio ideal H<sub>2</sub>/CO de 2.

Además, cuando se usan catalizadores para rebajar la temperatura del proceso, éstos se desactivan con facilidad<sup>112,113</sup>.

Es un método adecuado para la producción de gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO) destinado a la obtención de metanol<sup>114</sup>.

### Reformado autotérmico (RAT)

Es una combinación del método de oxidación parcial y del reformado con vapor catalítico. El método consiste en la combustión parcial del HC (uno de los más utilizados es el metano) con oxígeno<sup>109</sup>.



Los gases producidos en esta reacción junto con el metano que no ha reaccionado pasan al reactor catalítico (normalmente Ni) donde se reforma la mezcla:



El calor emitido en la oxidación parcial permite que se mantenga la temperatura del reactor<sup>115</sup>. Las temperaturas son muy altas (900-1100 °C)<sup>116</sup> y los catalizadores requieren de una alta estabilidad térmica, aunque tienden a desactivarse menos que en OXP. La producción de hidrógeno es mayor que en OXP gracias a la reacción de reformado y la reacción de intercambio gas-agua<sup>113</sup> aunque menor que en el reformado con vapor. El principal inconveniente es el económico, ya que aunque los tamaños de los equipos son pequeños, se requiere el uso de oxígeno, que encarece el proceso<sup>112</sup>.

### Pirólisis

Consiste en la descomposición de un combustible sólido, como la biomasa o el carbón, a temperaturas moderadas (300-800 °C) o altas (800-1300 °C) en atmósfera inerte y en algunos casos con presión.

Así, el craqueo térmico o pirolisis es un proceso en el que los componentes de la materia prima se descomponen bajo la influencia del calor para romper los enlaces moleculares y producir compuestos con un peso molecular inferior que pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos<sup>117</sup>.

La pirolisis se puede clasificar en lenta, rápida o *flash* en función de la temperatura, velocidad de calentamiento y tiempos de residencia. La elección de las condiciones dirigirá hacia un tipo de producto u otro, pudiendo obtener en el mejor de los casos y con tiempos de residencia altos, aunque temperaturas moderadas 300-700 °C, gases en un 35 wt% de

rendimiento. Por ello, es un método empleado para la producción de biocombustibles líquidos en su mayoría<sup>118</sup>.

La descomposición térmica catalítica de hidrocarburos pesados, permite producir hidrógeno mediante la incorporación de un paso previo en el que se obtiene metano, la hidrogasificación ( $\text{CH}_{1.6} + 1.2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ ). A partir de metano, es posible producir hidrógeno a presión atmosférica y 980 °C<sup>119</sup>. Este proceso no requiere de la eliminación de CO<sub>2</sub> como el reformado con vapor y presumiblemente el consumo de energía sería bajo. Sin embargo, los rendimientos de hidrógeno son menores y se necesita del propio hidrógeno en su producción.

Para el proceso de pirolisis es posible emplear diversas fuentes de energía como la de arco eléctrico<sup>120</sup> o microondas<sup>121</sup>.

### **Reformado en seco (RS)**

En el RS normalmente se utiliza metano que reacciona con el CO<sub>2</sub> para producir gas de síntesis (H<sub>2</sub>, CO) operando a temperaturas entre 700-900 °C<sup>122</sup>. Es un proceso menos común que el reformado con vapor y se usa cuando se requiere una alta proporción de CO en el gas de síntesis. Se puede emplear junto con el reformado con vapor<sup>109</sup>.



La formación de coque en la superficie de los catalizadores es el principal obstáculo en la comercialización del reformado en seco<sup>123</sup>.

### **Gasificación con agua supercrítica (GASC)**

La GASC se lleva a cabo con agua en estado supercrítico. Este proceso presenta algunas ventajas frente a otros métodos, destacando:

- La temperatura con la que se trabaja es menor que para las técnicas anteriores y por tanto el gasto energético se reduce.
- Cuando el agua actúa como reactivo, el hidrógeno que porta en su estructura se transforma en H<sub>2</sub>, aumentando los rendimientos de producción. Este fenómeno también es característico del reformado con vapor pero en este caso la producción de H<sub>2</sub> se ve favorecida por las mayores cinéticas del reformado y la reacción de intercambio gas-agua.
- La baja viscosidad del ASC favorece reacciones más rápidas gracias a una mejor difusividad.
- Las propiedades únicas del ASC dificultan el desarrollo de productos indeseados como carbonizado, debido a la solvatación de productos intermedios<sup>124</sup>.

Uno de los inconvenientes del proceso es que los materiales utilizados para la construcción del reactor de gasificación tienen que ser aleaciones especiales (Hastelloy, Inconel, titanio, aceros inoxidables refractarios) y cerámicas, capaces de soportar las condiciones de presión y temperatura de trabajo además de la corrosividad del ASC. A este factor es necesario añadir la complejidad técnica y las implicaciones de seguridad que conllevan la operación de esta tecnología.

### **Gasificación con plasma**

El plasma es gas ionizado, cuyas altas temperaturas (2000 a 20000 K) junto con la alta reactividad debido a la presencia de iones, partículas cargadas, electrones, moléculas excitadas y radicales libres hace que sea un medio idóneo para fomentar las reacciones químicas<sup>125</sup>.

Es una tecnología muy flexible en cuanto a la materia prima (carbón, aceites, residuos de refinería, biomasa, aguas residuales secas, plásticos y otros residuos peligrosos). La fracción orgánica de la materia a gasificar se transforma en gas de síntesis de alta calidad y la fracción inorgánica se convierte en un subproducto de desecho vitrificado. Se considera una tecnología preparada comercialmente, aunque con algunos retos económicos y tecnológicos<sup>126</sup>. Es un proceso con un alto coste de instalación, elevado consumo de energía eléctrica y el funcionamiento es muy sensible a alteraciones de voltaje.

### **Electrolíticos<sup>127</sup>**

La electrólisis es un proceso por el que la molécula de agua se disocia en  $H_2$  y  $O_2$  mediante el aporte de electricidad y calor. La reacción tiene lugar en un sistema electroquímico que se compone de dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. La reacción global puede ocurrir en condiciones acuosas ácidas o alcalinas a temperaturas por debajo de 100 °C o más elevadas (700 °C) cuando se usan electrolitos sólidos de óxidos.

En la actualidad, ha aumentado el número de proyectos de producción de hidrógeno mediante esta metodología, así como la capacidad de los electrolizadores instalados. Por otra parte, los costes de implantación y funcionamiento de esta tecnología son muy elevados.

El uso de energías renovables como fuente de energía es imprescindible para que el hidrógeno producido resulte un combustible de cero emisiones, no sólo en su uso como combustible sino también en su proceso de obtención.

En la actualidad existen múltiples tecnologías que se encuentran en fase de desarrollo debido a la importancia que tiene la producción de hidrógeno a escala industrial, como la termólisis del agua o procedimientos basados en procesos fotoquímicos, biológicos, fotónicos o fotovoltaicos entre otros<sup>101</sup>.



Teniendo en cuenta el gran interés en la producción de hidrógeno, Chen J. et al.<sup>128</sup> analizaron diferentes tecnologías (electrólisis del agua, reformado con vapor, ciclo termoquímico híbrido de azufre, ciclo termoquímico de separación del agua, pirólisis, gasificación de combustible, gasificación de biomasa con ASC), estableciendo una comparativa desde el punto de vista económico y medioambiental. En cuanto a un análisis económico, el costo de producción de hidrógeno promedio de la gasificación con ASC se encuentra en 3.81 \$ kg<sup>-1</sup>, lo cual es comparable con el resto de tecnologías de producción de hidrógeno, concluyendo que es una tecnología competitiva en costos. Teniendo en cuenta indicadores de impacto ambiental, llegaron a la conclusión que la competitividad medioambiental de la gasificación con ASC es significativamente mayor que la del reformado con vapor y reformado autotérmico, pero inferior a las tecnologías de electrolisis del agua y separación del agua.

Desde un enfoque termodinámico de la gasificación con ASC, determinaron que el aumento de la temperatura, la concentración y la eficiencia en la transferencia de calor son factores que mejoran la eficiencia energética.

### 1.3.3 Almacenamiento

Uno de los sistemas más empleados para suministrar hidrógeno son los cilindros de gas comprimido. Se consideran de bajo coste y están ampliamente disponibles. El almacenamiento de hidrógeno a 700 bar es equiparable, en densidades energéticas al hidrógeno líquido, aunque aún por debajo de la gasolina y el gasóleo.

Otro procedimiento eficiente pero costoso son los tanques de líquido. Se logra una buena densidad de almacenamiento, a pesar de que se pierde hidrógeno por evaporación. Tecnologías seguras aunque menos usadas por su elevado precio o porque se encuentran aún en desarrollo, son los hidruros metálicos, los hidruros químicos y las estructuras de carbono en forma de nanotubos.

### 1.3.4 Seguridad

El hidrógeno, al igual que otros combustibles como la gasolina o el gas natural es inflamable por lo que requiere de una manipulación responsable. No por ello, el uso del hidrógeno entraña mayor riesgo que otros combustibles<sup>102</sup>. De hecho, algunas de sus propiedades son beneficiosas en cuanto a la seguridad en comparación con la gasolina u otros combustibles. Se trata de una molécula tan ligera que en caso de fuga en un accidente, el hidrógeno se elevaría con rapidez causando menos daños que cualquier otro combustible.

### 1.3.5 Aplicaciones

El hidrógeno es tanto un portador de energía como un producto químico empleado en una gran variedad de procesos industriales<sup>129</sup>. En cuanto al uso energético, se emplea en

combustibles de lanzaderas espaciales, cohetes y en la producción de pilas de combustible para coches eléctricos y generación de electricidad<sup>130</sup>.

Las pilas de combustible son una gran apuesta energética que está en continuo desarrollo. Son necesarios estudios que logren superar algunos de sus inconvenientes, entre ellos encontrar alternativas a los materiales con los que se fabrican, ya que elevan en gran medida el costo del dispositivo. Sin embargo, son respetuosas con el medio ambiente, se pueden emplear en numerosos ámbitos y son altamente competentes<sup>131</sup>. La eficiencia de una pila de combustible es muy elevada, la conversión de energía química a eléctrica es directa por lo que apenas se producen pérdidas en el proceso. No solo es más alta que la de los motores de combustión interna sino que es tan alta como la de las centrales térmicas. Los únicos subproductos que genera son agua y calor; por lo que si el hidrógeno necesario en una pila de combustible se ha generado mediante fuentes renovables o no contaminantes, se trataría de una forma de energía totalmente limpia. Algunos componentes de las pilas, como los materiales usados en las membranas poliméricas o los catalizadores, son costosos. Por otra parte, las pilas se forman con sistemas simples, cuyos costes no son mayores que los de otras tecnologías de conversión de energías actuales. Destaca su larga vida útil, su naturaleza modular y silenciosa, es ésta última propiedad la que la hace muy atractiva para aplicaciones militares o entrega de mercancías nocturnas en entornos urbanos<sup>132</sup>.

En cuanto a su uso como producto químico, el hidrógeno está implicado en numerosos procesos industriales como la síntesis de amoníaco, de metanol y combustibles líquidos, además de la hidrogenación de residuos peligrosos, el refinado o desulfuración del petróleo.

## 1.4 Metano

El metano es un hidrocarburo incoloro, inodoro, un gas altamente inflamable y es más ligero que el aire. Es un compuesto no polar, con baja solubilidad en agua y alta en solventes orgánicos como etanol, éter dietílico, acetona y benceno; además de ASC.

### 1.4.1 Situación energética actual

El gas natural, cuyo componente principal es el metano, es el combustible fósil de combustión más limpia y su demanda ha experimentado un gran aumento durante la última década, más que cualquier otro combustible.

El 80% del aumento en el uso de gas natural desde 2010 se ha concentrado en las regiones de Estados Unidos, China y Medio Oriente debido a su disponibilidad, preocupación por la contaminación atmosférica y motivos económicos, respectivamente.

En 2018 el consumo de gas natural aumentó un 4.6%, lo que representa casi la mitad del aumento de la demanda energética mundial. Las previsiones del consumo en 2019

indicaban un aumento anual del 0.9% hasta el 2030 <sup>99</sup>. Sin embargo, estas estimaciones se vieron truncadas por la pandemia de Covid-19 que golpeó duramente los mercados mundiales de gas natural, registrando la mayor bajada de su historia. Las medidas restrictivas implementadas en todos los países y la crisis económica derivada de la menor actividad, provocaron un menor consumo de gas. No obstante, se espera una recuperación progresiva a partir del 2021.

## 1.4.2 Obtención

### Metano procedente de yacimientos

A diferencia del hidrógeno, el metano no es un vector energético sino que se puede encontrar en depósitos de gas bajo la tierra o en forma de hidratos de metano (compuestos sólidos en los que las moléculas de agua encierran metano)<sup>133</sup>. De hecho, se estima que las cantidades mundiales de hidrato de metano, son el doble de la cantidad de carbono en los combustibles fósiles a nivel mundial<sup>134</sup>.

Los combustibles fósiles se forman debido a que la materia orgánica se comprime bajo tierra sometida a presiones elevadas durante mucho tiempo. El metano o gas natural seco es un combustible fósil y al igual que el petróleo se ha formado a lo largo de los años a partir de restos de plantas, animales y microorganismos; material orgánico que se ha acumulado en los fondos de mares, pantanos y lagos.

A diferencia del petróleo, se necesitan temperaturas más altas para la formación del gas natural, por ello se encuentran en depósitos más profundos. A este metano se le denomina metano termogénico.

Algunos microorganismos pueden descomponer químicamente la materia orgánica en metano, también denominado metano biogénico. Es un proceso que suele darse de manera natural en la superficie terrestre con el inconveniente de que el gas se pierda en la atmósfera. La tecnología actual permite su recuperación.

También se puede obtener metano con procesos abiogénicos. Se dan en las profundidades de la corteza terrestre donde abundan gases ricos en hidrógeno y moléculas de carbono. Estos gases interactúan con minerales en ausencia de oxígeno y altas presiones para formar depósitos de metano<sup>135</sup>.

### Gas metano de carbón

Se obtiene a partir de carbón de manera termogénica (desvolatilización del carbón a presiones y temperaturas elevadas), biogénica (degradación microbiana del carbón)<sup>136</sup> o mixta. Este tipo de metano suscita mucho interés por parte de países con grandes recursos en carbón como Rusia, China o Estados Unidos. En la actualidad, se están estudiando procesos que mejoren la producción de metano biogénico con bioestimulación (adición de nutrientes), en condiciones de presión y temperaturas similares a las de los yacimientos<sup>137</sup>. La

extracción de este gas en minas de carbón, además de proporcionar valor económico, también reduce el riesgo de explosiones de gas en las minas.

Hay algunas cuestiones, principalmente medioambientales que preocupan de esta técnica, como la necesidad de tratar las aguas co-producidas, la reducción de la capa freática subterránea y la contaminación por filtración de metano en aguas y vegetación<sup>138,139</sup>.

### Biometano

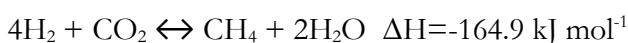
La digestión anaerobia de residuos orgánicos permite producir metano gracias a la acción de diferentes tipos de microorganismos, entre ellos los metanogénicos.

De la biometanización de la materia orgánica se obtiene el denominado biogás que se compone de 60% metano, 40% dióxido de carbono y trazas de sulfuro de hidrógeno y vapor de agua. Es necesario purificar el biogás para obtener biometano de alto poder calorífico<sup>140</sup>.

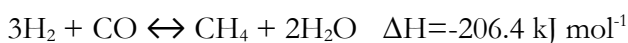
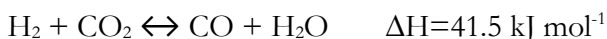
Este proceso tiene como principal limitación su bajo rendimiento ya que la conversión de la materia orgánica suele ser del 50% y las bacterias responsables de la digestión requieren de ciertos nutrientes que pueden no estar disponibles en la biomasa<sup>141</sup>.

### Gas natural sintético (GNS) a partir de materia orgánica<sup>142-144</sup>

La producción de metano en forma de GNS requiere de la combinación de gasificación y metanación. Mediante la gasificación de biomasa<sup>145</sup> o carbón<sup>146</sup>, más habitualmente, se obtiene una mezcla de gases formada por CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e impurezas. El H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> obtenidos se convierten termoquímicamente en GNS y vapor de agua, mediante la metanación de la siguiente manera:



También puede seguir una ruta intermedia en la que se forme previamente CO.



Mediante la metanación los rendimientos del CH<sub>4</sub> aumentan, sin embargo sus costes se elevan por el acondicionamiento del gas y los tratamientos de limpieza previos.

### Gas natural sintético vía electrólisis (*power to gas*)

La producción de metano mediante *power to gas* tiene dos procesos principales. El primero de ellos consiste en la producción de hidrógeno por electrólisis del agua. Para ello se hace uso del exceso de electricidad procedente de sistemas fotovoltaicos o turbinas eólicas<sup>147</sup>, preferiblemente de energías renovables. Se produce por tanto la conversión química del agua en O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. La segunda parte se basa en la reacción de Sabatier, en la que H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> reaccionan para dar CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O.

El CO<sub>2</sub> puede proceder de diferentes vías, tales como la gasificación de biomasa o de procesos industriales como hornos cementeros<sup>143</sup>. Habitualmente son plantas de procesos integrados.

El empleo de intercambiadores de calor gracias al calor residual producido, puede mejorar la eficiencia del proceso. Aun así, la eficiencia global de este tipo de plantas tiene tasas bajas<sup>144</sup>, entre 50-60%. La viabilidad económica de esta tecnología es incierta ya que dependerá del precio de la electricidad. Por otro lado, este proceso presenta dos grandes ventajas, la prevención del cambio climático y la posibilidad de almacenamiento de energía eléctrica<sup>148,149</sup>.

La compañía Volkswagen Audi Company en Alemania, dispone de una planta de producción de metano vía *power to gas* en la que se está investigando cómo mejorar la eficiencia de esta tecnología.

### 1.4.3 Almacenamiento y transporte

El metano en su forma comercial (gas natural) se transporta por gaseoductos a los consumidores; pero cuando los emplazamientos en los que se lleva a cabo la extracción del gas se encuentran en áreas remotas, es conveniente licuarlo (GNL: Gas Natural Licuado). Gracias a contenedores criogénicos que mantienen la temperatura por debajo de -162 °C, se reduce el volumen en un factor de 600 y la densidad de almacenamiento es mucho mayor, lo que disminuye los costes. Se transporta en buques de doble casco aislados para controlar la temperatura del gas y limitar la cantidad evaporada<sup>150,151</sup>.

El gas natural también se puede consumir comprimido (GNC), esta alternativa requiere de una compresión alta, por encima de 200 bar. Tiene una densidad de energía menor que el GNL, por lo que se necesita un depósito de almacenaje más grande. En muchos países, el GNC está disponible para uso doméstico; mientras que el GNL se utiliza principalmente para almacenar a largo plazo<sup>152</sup>.

Tanto el GNC como el GNL necesitan de condiciones de mantenimiento que consumen una cantidad de energía importante y requieren de medidas de seguridad<sup>153</sup>. Como solución a estos problemas, se están llevando a cabo numerosos estudios sobre el almacenamiento de gas natural mediante adsorción en materiales porosos (GNA). Se trata, en su mayoría de compuestos organometálicos porosos como los MOFs, con una matriz inorgánica como las zeolitas, carbón activado o estructuras cristalinas hidratadas. Son capaces de almacenar metano en condiciones moderadas de presión y temperatura, considerándose un método adecuado para el almacenamiento de gas combustible en vehículos<sup>150,154,155</sup>. Es una tecnología prometedora que necesita de investigaciones futuras que solventen algunas de sus limitaciones. Cinéticas de adsorción demasiado lentas o deterioro de la capacidad de

almacenamiento final de los adsorbentes de metano tras una operación prolongada, son algunas de las cuestiones por resolver<sup>154</sup>.

#### 1.4.4 Contaminación y seguridad

##### Contaminación

Las emisiones de diferentes tipos de contaminantes, entre ellos los gases de efecto invernadero están regulados por el Real Decreto 508/2007<sup>156</sup>.

El metano es uno de los gases que genera efecto invernadero cuando se emite a la atmósfera. Debido a ello, es muy importante minimizar y controlar la cantidad de metano que se expulsa al ambiente por diferentes medios. Es un tipo de contaminación que se puede dar tanto en la producción como en el uso del metano.

Según el informe de emisiones de gases de efecto invernadero, GEI<sup>157</sup>, en 2018 el sector con más peso en este tipo de contaminación fue el del transporte (27%) seguido de las actividades industriales (19,9%), la generación de electricidad (17,8%) y la agricultura (11,9%). En cuanto a los gases, el CO<sub>2</sub> supone un 80,7% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, seguido del metano (11,9%).

Por otra parte, el gas natural cuya composición mayoritaria es metano, emite menos dióxido de carbono por unidad de energía que otros combustibles hidrocarburos (petróleo y carbón). Por tanto, su uso produce una ralentización del cambio climático debido a una menor dependencia del petróleo y el carbón, fuentes principales de las emisiones de CO<sub>2</sub><sup>158</sup>.

##### Seguridad

En cuanto a la seguridad del uso de metano, no se trata de un gas tóxico, a menos que su concentración sea tan elevada que pueda desplazar al oxígeno. Por otra parte, es un gas inflamable, por lo que hay que tener en cuenta protocolos de actuación en caso de fugas. Sin embargo, en comparación con otro tipo de combustibles tipo gasoil, el metano al igual que el hidrógeno se almacena a altas presiones y en caso de accidente se dispersa con facilidad resultando menos peligroso.

#### 1.4.5 Aplicaciones

En la actualidad el metano es uno de los principales combustibles junto con el petróleo y el carbón, además de tener múltiples aplicaciones industriales.

##### Combustible

Después del hidrógeno, el metano es el combustible con más densidad energética por masa, por lo que es el hidrocarburo con mayor poder calorífico (55.536 kJ g<sup>-1</sup>). Es el principal componente del gas natural, se encuentra en concentraciones del orden de 60-80%. El gas

natural se emplea como combustible común en los hogares o para generar electricidad cuando se utiliza en turbinas de gas o generadores de vapor.

Es posible distribuir el metano a través de la infraestructura ya existente y usarlo en tecnologías desarrolladas y maduras como automóviles de GNC<sup>159</sup> o en forma de GLP (Gas Licuado del petróleo) donde el metano constituye el 87-96% de la mezcla.

En comparación con el diésel, el GNL se produce de manera más limpia, a un menor coste y gracias a su mayor densidad de almacenamiento se convierte en una mejor alternativa para aplicaciones de vehículos pesados<sup>151</sup>.

### **Industria química**

En la industria, el metano se utiliza para fabricar metanol, metano halogenado, etileno, tetracloruro de carbono, cloroformo, acetileno, cianuro de hidrógeno y cloruro de metilo. También se utiliza como material de partida para la fabricación de proteínas sintéticas<sup>134</sup>. Conviene señalar que el metano es una de las principales fuentes para la obtención de hidrógeno (apartado 1.3.2).

## **1.5 Gasificación de aceite usado con vapor y ASC**

En el apartado 1.3.2 se realizó una breve descripción de los procesos de obtención de H<sub>2</sub> mediante reformado con vapor y gasificación con ASC. A continuación, se recoge una revisión de las investigaciones realizadas sobre dichas tecnologías cuando se utilizan fundamentalmente residuos relacionados con el objeto de este trabajo, la valorización de aceites usados de motor.

La gasificación de los aceites usados con agua es una opción interesante para la obtención de H<sub>2</sub>. Se trata de un residuo altamente contaminante y abundante (ver apartado 1.1.2); pero además tiene un alto poder calorífico. Su contenido en hidrógeno es del 13 wt%, superior a otros tipo de materias como la biomasa de origen alimentario<sup>160</sup> o forestal<sup>161</sup> que se encuentran en torno al 6 wt%. Sin embargo, una gran parte de las investigaciones se han centrado en la biomasa puesto que es una fuente de energía renovable que no requiere de pre-tratamiento y reduce el consumo de energía. Por ello, la literatura sobre gasificación de aceites usados con agua es muy escasa.

### **1.5.1 Reformado de aceite usado con vapor**

Uno de los trabajos corresponde al grupo de investigación de Lin K. et al.<sup>162</sup> que estudiaron la gasificación catalítica de aceites usados de motor en un reactor de lecho fijo, trabajando a 487-627 °C, 1 atm de presión, con una mezcla de O<sub>2</sub>/vapor (10.5-21.0 vol%) y catalizador de NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante 10 h. Los ensayos experimentales a escala de laboratorio sirvieron para caracterizar tanto aceites como catalizadores estudiados y determinar parámetros cinéticos. Para completar la investigación, se llevó a cabo un estudio simulado de

gasificación de aceite de motor, con una etapa posterior de purificación de hidrógeno por adsorción con cambio de presión y purificador de membrana de Pd. Además, el proceso finaliza con la instalación de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) para la obtención de energía eléctrica. Se llegó a la conclusión que aproximadamente la gasificación de 200 kg h<sup>-1</sup> de aceite usado podrían generar alrededor de 100 kw de potencia eléctrica. Bajo condiciones catalíticas a 627 °C y 46 atm se generarían 53.3 mol% de H<sub>2</sub> y 32.7 mol% de CO y se recuperarían 8.35 10<sup>5</sup> kcal h<sup>-1</sup> de energía térmica.

Ighalo J. et al.<sup>163</sup> realizaron una simulación predictiva de la gasificación de aceites lubricantes usados mediante ASPEN Plus V8.8. Analizaron el efecto de diferentes variables (presión, temperatura y relación vapor/aceite) con el objetivo de estudiar la sensibilidad y las interacciones del método. Concluyen que en condiciones de 600 °C, 1 atm y un alto ratio vapor/aceite (10 kg de vapor por kg de aceite) se obtendría una mezcla de gases con un contenido en 75% H<sub>2</sub>, 21% CO<sub>2</sub>, 3.7% CO y trazas de CH<sub>4</sub>.

Sin embargo, estudios experimentales indican que altos ratios de materia prima provocan formación de sólidos en el reactor que disminuyen la eficiencia del proceso y el rendimiento en H<sub>2</sub><sup>86,93,164</sup>.

En cualquier caso, ambos trabajos (Lin K. e Ighalo J.) proporcionan información relevante sobre gasificación de aceites de motor con vapor. Sus estudios teóricos alientan a posteriores investigaciones más extensas y experimentales.

Los investigadores Ramasamy y T-Raissi<sup>165</sup> estudiaron la gasificación con vapor de aceites lubricantes usados. Las condiciones óptimas de gasificación sin el uso de catalizadores fueron 880 °C y 1 atm. En estas condiciones, se obtuvo una mezcla gaseosa con concentraciones de 22% de H<sub>2</sub> y 39% de CH<sub>4</sub>, con un bajo rendimiento en gas (Gas Yield) de 0.21 g<sub>gas</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>. Cuando se utiliza como catalizador KOH a una temperatura más moderada (750°C), los rendimientos obtenidos son incluso menores. Además, este proceso presenta el inconveniente de que las altas temperaturas generan grandes cantidades de carbonizado que provocan paradas en el proceso como consecuencia de las obstrucciones<sup>165</sup>.

Por otro lado, Lea Langton et al.<sup>166</sup> aplicaron la tecnología *Chemical Looping Steam reforming* a la valorización de aceites usados de motor. El proceso se lleva a cabo mediante un reactor de lecho catalítico (NiO) en una serie de pasos. En primer lugar, se realiza la activación del catalizador, reduciéndolo a Ni mediante la adición de 5% de H<sub>2</sub>. A continuación, se bombean aceite y agua (relación de vapor-carbono de 2.5) hacia el interior del reactor que se encuentra a 600 °C y atmosfera inerte. En los experimentos llevados a cabo, se demostró que el aceite era capaz de reducir el Ni sin necesidad de un paso previo, produciendo además CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y depósitos de carbono. Una vez activado el catalizador, las reacciones de reformado del aceite con vapor e intercambio de gas-agua tienen lugar, produciendo H<sub>2</sub> y CO. Por último, se produce la oxidación de los depósitos de carbono al



introducir aire en el reactor. Esta reacción exotérmica genera calor que es aprovechado en el reformado con vapor. Las principales ventajas de este procedimiento son la eliminación de los depósitos de carbono y el aprovechamiento energético. Sin embargo al aumentar el número de ciclos, el catalizador pierde actividad y la eficiencia del proceso disminuye, reduciendo enormemente el rendimiento del hidrógeno. Así, el rendimiento en hidrógeno pasa de 0.712 en el primer ciclo a 0.301 en el sexto ciclo para esas condiciones experimentales.

Otros autores han concluido que no sólo la desactivación del catalizador supone un gran inconveniente en este proceso, sino que también existen limitaciones termodinámicas, un gran número de etapas, una baja eficiencia energética y son necesarios sofisticados sistemas de válvulas al trabajar con flujos de gases y temperaturas elevadas<sup>167,168</sup>.

A la vista de los resultados de estas investigaciones, sería interesante abordar el estudio de la gasificación con vapor de agua no catalítica para solventar algunos de los inconvenientes que derivan del uso del catalizador. Además, es necesario estudiar este proceso bajo condiciones de presión que puedan suponer velocidades más altas en el reformado del aceite usado.

### 1.5.2 Gasificación de aceite usado con ASC

La tecnología hidrotermal con agua en la región supercrítica o en sus proximidades ha despertado un gran interés debido a las numerosas ventajas que supone frente a la gasificación convencional (reformado con vapor) gracias a las propiedades únicas del ASC.

La valorización de aceites usados con agua se puede llevar a cabo, en función de sus condiciones de trabajo, mediante licuefacción hidrotermal y gasificación hidrotermal. La primera de ellas se realiza con agua subcrítica a 250–350 °C y 50–350 bar. En esas condiciones, la capacidad reactiva del agua es baja y por tanto actúa como medio de reacción en el que se produce la descomposición térmica de los aceites, generando hidrocarburos líquidos que podrían llegar a emplearse como combustibles líquidos. Por otro lado, a medida que la temperatura del agua aumenta también lo hace su poder para actuar como agente gasificante. En las proximidades del punto crítico se ven favorecidas las reacciones iónicas debido a las altas concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  en el medio ( $K_w$  elevado). Por encima del punto crítico, los mecanismos que prevalecen son por el contrario, radicalarios ( $K_w$  bajo)<sup>56</sup>. Las reacciones radicalarias son necesarias para la formación de gases y el reformado de hidrocarburos debido a la participación de radicales como los  $OH^{\cdot}$ <sup>169</sup>.

Además, en ASC se produce la formación de *clusters*, moléculas que tienden a ensamblarse en estructuras ordenadas tetraédricamente<sup>47</sup>. Son una fuente principal de hidrógeno, aumentan la reactividad y son capaces de debilitar los enlaces de C-C de los anillos<sup>170,171</sup>.

De esta forma, en la gasificación hidrotermal el agua no sólo participa como medio de reacción sino que es capaz de reformar algunos de los hidrocarburos de menor peso molecular generados, obteniéndose una mezcla de productos gaseosos entre los que se encontrará el  $H_2$ .

Zanon et al.<sup>51</sup> realizaron un extenso trabajo de revisión sobre licuefacción y gasificación hidrotermal, donde la mayoría de los estudios se centran en la conversión de aceites vegetales a heptadecano, principal componente del diésel; es decir combustibles líquidos. Otros trabajos estudian la gasificación supercrítica. Así, Nanda S. et al.<sup>172</sup> investigaron la gasificación hidrotermal de aceite usado de cocina con el objetivo de producir  $H_2$ . Los resultados mostraron que en condiciones de 675 °C, 230-250 bar, 25 wt% durante 60 min se logró un rendimiento de hidrógeno de 5.16 mol  $kg^{-1}$  y 10.5 mol  $kg^{-1}$  para el total de gases. El uso de 5 wt% de catalizador de Ru/ $Al_2O_3$  mejoró el rendimiento de  $H_2$ , produciendo 10.0 mol  $Kg^{-1}$  a través de la reacción de intercambio gas-agua. Sin embargo, el rendimiento máximo de  $CH_4$ , 8.2 mol  $kg^{-1}$  se consiguió usando el catalizador de Ni/Si- $Al_2O_3$  mediante la reacción de metanación. La instalación de gasificación en la que se llevó a cabo la experimentación consta de un reactor de lecho fijo; es decir un proceso en discontinuo de régimen no estacionario, con altos costes de operación aunque moderados en la instalación. Sin embargo, no estudiaron el proceso en un modo continuo de reacción, que es un paso necesario a escala de laboratorio antes de la industrialización a gran escala<sup>173</sup>. Tampoco se realizaron estudios de la gasificación de estos aceites en función de la presión.

Mainil et al.<sup>174</sup> investigaron la gasificación con ASC de los efluentes de la industria de aceite de palma. Analizaron el efecto de la velocidad de calentamiento en la composición del gas resultante y los rendimientos de carbono. También, era interés de los investigadores la recuperación del fósforo inorgánico durante el proceso. El trabajo experimental se llevó a cabo mediante un reactor de flujo continuo a 250 bar y 600°C. La eficiencia de gasificación de carbono aumentaba con las velocidades de calentamiento, mientras que el rendimiento en  $H_2$  disminuía. Así, a la velocidad de calentamiento más baja investigada 7 °C/s se obtiene una mezcla gaseosa con 60% de  $H_2$ .

Es necesario reseñar que los aceites vegetales poseen una estructura química basada principalmente en triglicéridos que difiere de los aceites lubricantes de motor cuya composición principal es la de hidrocarburos de cadena larga, en su mayoría lineales, además de ramificados y cicloalcanos entre otros. Por tanto, es probable que los mecanismos que rigen la gasificación de compuestos como los triglicéridos difieran de los implicados en la gasificación de aceites lubricantes de motor.

A pesar de que el aceite lubricante de motor usado también puede ser una materia prima interesante para ser valorizada mediante gasificación con ASC, los estudios concernientes son muy escasos.

El grupo de investigación de Ramasamy<sup>165</sup> estudió la valorización de aceites lubricantes frescos mediante agua en las proximidades del punto crítico. El objetivo de esta investigación era realizar un análisis comparativo del uso de diferentes catalizadores en el proceso, utilizando unas condiciones fijas de temperatura y presión (450 °C y 220 bar). Bajo estas condiciones, el agua no parecía comportarse ni como reactivo ni como catalizador, por lo que las conversiones obtenidas fueron muy bajas.

A la vista de lo anteriormente comentado y teniendo en cuenta las ventajas que el ASC aporta a otros procesos, es evidente la necesidad de investigar en profundidad el potencial real de la tecnología de gasificación con ASC en la valorización de aceites lubricantes usados.

## 1.6 Bibliografía

- (1) Mao, D.; Weghe, H. V. de. et al., Resolving the Unresolved Complex Mixture in Motor Oils Using High-Performance Liquid Chromatography Followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Fuel* **2009**, 88 (2), 312–318.
- (2) Isaacman, G.; Chan, A. W. H. et al., Heterogeneous OH Oxidation of Motor Oil Particles Causes Selective Depletion of Branched and Less Cyclic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (19), 10632–10640. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es302768a>.
- (3) Awaja, F.; Pavel, D. Chapter 2 - Background; Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining; Elsevier Science: Amsterdam, **2006**; pp 5–15. <https://doi.org/10.1016/B978-044452228-3/50002-9>.
- (4) Blázquez, F. C.; González, A. G. et al., Waste Valorization as an Example of Circular Economy in Extremadura (Spain). *J. Clean. Prod.* **2018**, 181, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.228>.
- (5) Vargas, D. C.; Álvarez, M. B. et al., Kinetic Study of the Thermal and Catalytic Cracking of Waste Motor Oil to Diesel-like Fuels. *Energy Fuels* **2016**, 30 (11), 9712–9720.
- (6) Pinheiro, C. T.; Ascensão, V. R. et al., An Overview of Waste Lubricant Oil Management System: Physicochemical Characterization Contribution for Its Improvement. *J. Clean. Prod.* **2017**, 150, 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.024>.
- (7) Ramadass, K.; Megharaj, M. et al., Ecological Implications of Motor Oil Pollution: Earthworm Survival and Soil Health. *Soil Biol. Biochem.* **2015**, 85 (Supplement C), 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.02.026>.
- (8) Hawaii Carbon Dioxide Time-Series  
<https://pmel.noaa.gov/co2/file/Hawaii+Carbon+Dioxide+Time-Series> (accessed 2021 -10 -28).
- (9) Pirro, D. M.; Wessol, A. A. Lubrication Fundamentals; *CRC Press*, **2001**.
- (10) Daniel, R.; Paulus, T. Chapter 11 - Introduction to Gate Drives; Lock Gates and Other Closures in Hydraulic Projects; Butterworth-Heinemann, **2019**; pp 705–784. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809264-4.00011-2>.
- (11) Al-Marzouqi, A. H.; Zeki A. Y. et al., Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Optimum Oil Recovery Conditions. *J. Pet. Sci. Eng.* **2007**, 55, 37–47.
- (12) Ordóñez, R. M. A. UF2015: Mantenimiento de Sistemas de Refrigeración y Lubricación de Los Motores Térmicos; Innovación y Cualificación, S.L.: Málaga, **2012**.

- (13) Srivastava, S. P. Classification of Lubricants; Developments in Lubricant Technology; Wiley Online Library, 2014; pp 7–21. <https://doi.org/10.1002/9781118907948.ch2>.
- (14) Bogatu, L.; Onutu, I. et al., New Alternative for Conditioned Oils Revaluation. *J. Balk. Tribol. Assoc.* **2015**, 21, 222–232.
- (15) Lubricant demand by world region 2018 <https://www.statista.com/statistics/817902/lubricants-demand-worldwide-by-region/> (accessed 2021 -10 -01).
- (16) Botas, J. A.; Moreno, J. et al., Recycling of Used Lubricating Oil: Evaluation of Environmental and Energy Performance by LCA. *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, 125, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.010>.
- (17) SIGAUS. Informe a Las Administraciones Públicas, Resumen Ejecutivo. **2019**.
- (18) ASELUBE. *Lubricantes News*. **2020**, 8, 1–15.
- (19) Stan, C.; Andreescu, C. et al., Some Aspects of the Regeneration of Used Motor Oil. *Procedia Manuf.* **2018**, 22, 709–713.
- (20) Hsu, Y. L.; Liu, C. C. Evaluation and Selection of Regeneration of Waste Lubricating Oil Technology. *Environ. Monit.* **2011**, 176 (1–4), 197–212.
- (21) Kheireddine, H. A.; El-Halwagi, M. M. et al., Property-Integration Approach to Solvent Screening and Conceptual Design of Solvent-Extraction Systems for Recycling Used Lubricating Oils. *Clean Technol. Env. Pol* **2013**, 15, 35–44. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0482-5>.
- (22) Nasim, N. M.; Pervez, S. M. Recycling Waste Automotive Engine Oil as Alternative Fuel for Diesel Engine: A Review. *Rev. IOSR-JMCE* **2014**, 46–50.
- (23) Lesmana, D.; Wu, H. S. Pyrolysis of Waste Oil in the Presence of a Spent Catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3 (4), 2522–2527.
- (24) Chatziaras, N.; Psomopoulos, C. S. Use of Waste Derived Fuels in Cement Industry: A Review. *Manag. Environ. Qual.* **2015**, 27, 178–193. <https://doi.org/10.1108/MEQ-01-2015-0012>.
- (25) Arumugam, K.; Veeraraja, S. et al., Combustion of Waste/ Used Oil by Using Specialized Burner. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2013**, 8, 1839–1845.
- (26) Elías, X.; Jurado, L. Gestión Actual y Futura Del Aceite Lubricante Usado, Valorización Energética En Turbina. *Residuos* **2007**, 96, 22–29.

(27) Abdalla, N.; Fehrenbach, H. Ecological and Energetic Assessment of Re-Refining Waste Oils to Base Oils: Substitution of Primarily Produced Base Oils Including Semi-Synthetic and Synthetic Compounds | GEIR; **2018**.

(28) Tang, Q.; Zheng, Y. et al., Pyrolytic Biodiesel Production by Vacuum Pyrolysis of Fatty-Acid Residue as Plant-Oil Asphalt. *Energy Technol.* **2013**, 1, 512–518. <https://doi.org/10.1002/ente.201300037>.

(29) Martínez, G. A.; Silva, L. E. E. et al., Hydrogen Production from Oil Sludge Gasification/Biomass Mixtures and Potential Use in Hydrotreatment Processes. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, 43 (16), 7808–7822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>.

(30) Benner, S. A.; Ricardo, A. et al., Is There a Common Chemical Model for Life in the Universe? *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, 8 (6), 672–689. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2004.10.003>.

(31) Andrews, T.; Philos, T. The Bakerian Lecture-On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1869**, 159, 575–590. <https://doi.org/10.1098/rstl.1869.0021>.

(32) Epaminondas, V. Supercritical Fluids Extraction; Food Engineering Handbook; Taylor & Francis Group: Boca Raton FL, **2015**; pp 287–314.

(33) Türk, M. Formation of Small Organic Particles by RESS: Experimental and Theoretical Investigations. *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 15, 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00131-4).

(34) Bensebaa, F. Chapter 2 - Wet Production Methods. *Interface Sci. Technol.* **2013**, 19, 85–146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369550-5.00002-1>.

(35) Sotelo, S.; Ovejero, E. G. Procesos Con Fluidos Supercríticos. *An. Real Soc. Esp. Quím.* **2003**, 15–23.

(36) Alzate, C.; Ariel, C. et al., Avances Investigativos En La Producción de Biocombustibles; Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, **2009**.

(37) Tucker, S. C. Solvent Density Inhomogeneities in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (2), 391–418. <https://doi.org/10.1021/cr9700437>.

(38) Bagchi, B. Supercritical Water. In *Water in Biological and Chemical Processes; Structure and Dynamics to Function* (Cambridge Molecular Science); Cambridge University Press: Cambridge, **2013**; pp 317–322. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139583947.026>.

- (39) Kajimoto, O. Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (2), 355–389. <https://doi.org/10.1021/cr970031l>.
- (40) Furukawa, S.; Kato, S. et al., Molecular Dynamics Studies on Clustering Process of Solute Molecules through Rapid Expansion of Supercritical Fluids. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219 (1), 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.01.008>.
- (41) Akiya, N.; Savage, P. E. Role in Water in Formic Acid Decomposition. *AIChE J.* **1998**, 44, 405–415.
- (42) Yagasaki, T.; Saito, S. et al., Theoretical Study on Decomposition of Formic Acid in Sub and Supercritical Water. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 7631–7639. <https://doi.org/10.1063/1.1509057>.
- (43) Willilans, J. R.; Clifford, A. A. et al., Supercritical Fluids and Their Applications in Biotechnology and Related Areas. *Mol. Biotechnol.* **2002**, 22, 263–286. <https://doi.org/10.1385/MB:22:3:263>.
- (44) Hitchen, S. M.; Dean, J. R. Properties of Supercritical Fluids; Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis; Springer, **1993**.
- (45) Cabane, B.; Vuilleumeier, R. The Physics of Liquid Water. Comptes Rendus Géoscience, Elsevier Masson. Phys. Liq. Water Comptes Rendus Géoscience **2005**, No. 337, 159.
- (46) Simsek-Kus, N. Organics Reactions in Subcritical and Supercritical Water. *Tetrahedron* **2012**, 68 (4), 949–958.
- (47) Gorbaty, Y.; Bondarenko, G. V. Transition of Liquid Water to the Supercritical State. *J. Mol. Liq.* **2017**, 239, 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.040>.
- (48) Galkin, A.; Lunin, V. Subcritical and Supercritical Water: A Universal Medium for Chemical Reactions. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, 74, 21–35. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001167>.
- (49) Park, Y. E.; Saito, T. et al., Green Science and Technology; *CRC Press: Boca Raton*, **2020**.
- (50) Kumar, S.; Barla, F. Sub-and Supercritical Hydrothermal Technology; *CRC Press: Boca Raton*, **2020**.
- (51) Zanon, C.; Falabella, E. et al., Hydrothermal Treatment of Vegetable Oils and Fats Aiming at Yielding Hydrocarbons: A Review. *Catalysts* **2020**, 10, 1–34. <https://doi.org/10.3390/catal10080843>.

(52) Toor, S. S.; Rosendahl, L. et al., Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Review of Subcritical Water Technologies. *Energy* **2011**, 36 (5), 2328–2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>.

(53) Iwamura, H.; Sato, T. et al., Organic Reactions in Sub-and Supercritical Water in the Absence of Any Added Catalyst. *J. Res. Inst. Sci. Tech.* **2015**, 132, 1–9. [https://doi.org/10.11346/cstj.2014.132\\_1](https://doi.org/10.11346/cstj.2014.132_1).

(54) Kruse, A.; Dinjus, E. Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant. Properties and Synthesis Reaction. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 39 (3), 362–380. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844606000945>.

(55) Antal, M. J.; Brittain, A. et al., Supercritical Fluids; ACS Symposium Series, **1987**; Vol. 329.

(56) Cocero, M. J. Supercritical Water Processes: Future Prospects. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, 134, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.018>.

(57) Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M. et al., Extracción Con Fluidos Supercríticos En El Proceso Analítico; Editorial Reverté S.A.: Barcelona, **1993**.

(58) Pioro, I.; Mokry, S. Thermophysical Properties at Critical and Supercritical Conditions; Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems; InTech: Shanghai, **2011**; pp 573–592.

(59) Kruse, A.; Dahmen, N. Water – A Magic Solvent for Biomass Conversion. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, 96, 36–45.

(60) Brunner, G. Applications of Supercritical Fluids. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, 9, 321–342. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311>.

(61) Supercritical fluids - Applications  
<http://www.supercriticalfluid.org/Applications.149.0.html> (accessed 2021 -10 -01).

(62) Losacco, G. L.; Veuthey, J.-L. et al., Supercritical Fluid Chromatography – Mass Spectrometry: Recent Evolution and Current Trends. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, 118, 731–738. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.005>.

(63) Li, K.; Xu, Z. A Review of Current Progress of Supercritical Fluid Technologies for E-Waste Treatment. *J. Clean. Prod.* **2019**, 227, 794–809. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.104>.

(64) Cocero, M. J.; Martín, A. et al., Encapsulation and Co-Precipitation Processes with Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, 47, 546–555. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.015>.



- (65) Miller, D. A.; Prausnitz, J. M. et al., Enzyme-Catalyzed Interesterification of Tryglycerides in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Res.* **1991**, 30, 939–946. <https://doi.org/10.1021/ie00053a017>.
- (66) Savage, P. E.; Gopalan, S. et al., Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. *AIChE J.* **1995**, 41 (7), 1723–1778. <https://doi.org/10.1002/aic.690410712>.
- (67) Savage, P. E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (2), 603–621.
- (68) Subramaniam, B.; Ford, J. W. Supercritical Phase Catalysis-Heterogeneous. *Encycl. Catal.* **2010**. <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc194>.
- (69) Bermejo, M. D.; Cocero, M. J. Supercritical Water Oxidation: A Technical Review. *AIChE J.* **2006**, 52 (11), 3933–3951. <https://doi.org/10.1002/aic.10993>.
- (70) Brunner, G. Near and Supercritical Water. Part II: Oxidative Processes. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, 47, 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.001>.
- (71) Li.Y.; Wang.S. Supercritical Water Oxidation for Environmetally Friendly Treatment of Organic Wastes; Advanced Supercritical Fluids Technologies; IntechOpen, **2019**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89591>.
- (72) Xtrudx <https://www.xtrudx.com> (accessed 2021 -10 -21).
- (73) Cat Htr | Licella <https://www.licella.com/technology/cat-htr/> (accessed 2021 -10 -21).
- (74) LO2X PROJECT: <http://www.lo2x.com/esp/descripcion.html> (accessed 2021 -10 -21).
- (75) Timko, M. T.; Ghoniem, A. F. et al., Upgrading and Desulfurization of Heavy Oils by Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, 96, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.015>.
- (76) Messerle, V. E.; Mosse, A. L. et al., Processing of Biomedical Waste in Plasma Gasifier. *Waste Manag.* **2018**, 79, 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.048>.
- (77) Huelsman, C. M.; Savage, P. E. Reaction Pathways and Kinetic Modeling for Phenol Gasification in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 81, 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.05.012>.
- (78) Martin-Sanchez, N.; Sanchez-Montero, M. J. et al., Conversion of a Resistant Pollutant, Phenol, into Green Fuels by Gasification Using Supercritical Water Compressed up to 1000 Bar. *React. Chem. Eng.* **2017**, 2 (5), 799–810.

(79) Yong, T. L.-K.; Yukihiro, M. Kinetic Analysis of Guaiacol Conversion in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (26), 9048–9059. <https://doi.org/10.1021/ie4009748>.

(80) Alshammari, Y. M.; Hellgardt, K. Sub and Supercritical Water Reforming of N-Hexadecane in a Tubular Flow Reactor. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, 107, 723–732. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.037>.

(81) Veriansyah, B.; Kim, J. et al., Hydrogen Production by Gasification of Isooctane Using Supercritical Water. *Int. J. Green Energy* **2008**, 5:4, 322–333. <https://doi.org/10.1080/15435070802229084>.

(82) Yang, C.; Wang, S. et al., Hydrothermal Liquefaction and Gasification of Biomass and Model Compounds: A Review. *Green Chemistry* **2020**, 22 (23), 8210–8232. <https://doi.org/DOI:10.1039/d0gc02802a>.

(83) Zhiyong, Y.; Xiuyi, T. Hydrogen Generation from Oily Wastewater via Supercritical Water Gasification (SCWG). *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 23, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.040>.

(84) Runcheng, X.; Yi, L. et al., Supercritical Water Gasification of Petrochemical Wastewater for Hydrogen Production. *Env. Prog. Sustain. Energy* **2015**, 35, 428–432. <https://doi.org/10.1002/ep.12253>.

(85) Xu, J.; Kou, J. et al., Experimental Study on Oil-Containing Wastewater Gasification in Supercritical Water in a Continuous System. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, 44, 15871–15881. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.069>.

(86) Su, H.; Kanchanatip, E. et al., Production of H<sub>2</sub>-Rich Syngas from Gasification of Unsorted Food Waste in Supercritical Water. *Waste Manag.* **2020**, 102, 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.018>.

(87) Chen, J.; Fan, Y. et al., Effects Analysis on the Gasification Kinetic Characteristics of Food Waste in Supercritical Water. *Fuel* **2019**, 241, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.012>.

(88) Su, W.; Cai, C. et al., Supercritical Water Gasification of Food Waste: Effect of Parameters on Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, 45 (29), 14744–14755. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.190>.

(89) Yan, M.; Liu, J. et al., Experimental Investigation on Gasification of Food Waste in Supercritical Water: Effects of NaCl on Syngas Production and Corrosion of Reactor. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 23, 101538. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101538>.

- (90) Ibrahim, A. B. A.; Akilli, H. Supercritical Water Gasification of Wastewater Sludge for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 10328–10349. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.184>.
- (91) Gong, M.; Wang, Y. et al., Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation during the Gasification of Sewage Sludge in Sub- and Supercritical Water: Effect of Reaction Parameters and Reaction Pathways. *Waste Manag.* **2018**, *72*, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.024>.
- (92) Casademont, P.; Cardozo-Filho, L. et al., Meurer, Gasification of Olive Oil Mill Waste by Supercritical Water in a Continuous Reactor. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *142*, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.001>.
- (93) Casademont, P.; Sánchez-Oneto, J. et al., Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Black Liquor: Use of High Temperatures and Short Residence Times in a Continuous Reactor. *J. Supercrit. Fluids* **2020**, *159*, 104772. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104772>.
- (94) Cao, C.; He, Y. et al., Evaluation of Effect of Evaporation on Supercritical Water Gasification of Black Liquor by Energy and Exergy Analysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 13788–13797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.158>.
- (95) Leong, Y. K.; Chen, W.-H. et al., Supercritical Water Gasification (SCWG) as a Potential Tool for the Valorization of Phycoremediation-Derived Waste Algal Biomass for Biofuel Generation. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *418*, 126278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126278>.
- (96) Jin, H.; Guo, L. et al., Study on Gasification Kinetics of Hydrogen Production from Lignite in Supercritical Water. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (24), 7523–7529.
- (97) Jin, H.; Fan, C. et al., Evolution of Pore Structure and Produced Gases of Zhundong Coal Particle during Gasification in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *136*, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.02.016>.
- (98) Guo, H.; Peng, F. et al., Production of Hydrogen Rich Bio-Oil Derived Syngas from Co-Gasification of Bio-Oil and Waste Engine Oil as Feedstock for Lower Alcohols Synthesis in Two-Stage Bed Reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39* (17), 9200–9211. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.008>.
- (99) IEA. World Energy Outlook 2019. Gas 2017 Analysis and Forecasts to 2022. 2019.
- (100) IEA (2020), hidrógeno, IEA, París <https://www.iea.org/reports/hydrogen> (accessed 2021 -10 -01).

(101) Wang, M.; Wang, G. et al., Review of Renewable Energy-Based Hydrogen Production Processes for Sustainable Energy Innovation. *Glob. Energy Interconnect.* **2019**, 2 (5), 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.gloi.2019.11.019>.

(102) Dincer, I.; Acar, C. Innovation in Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, 42 (22), 14843–14864. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107>.

(103) Boretti, A. There Are Hydrogen Production Pathways with Better than Green Hydrogen Economic and Environmental Costs. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, 46 (46), 23988–23995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.182>.

(104) Baykara, S. Z. Experimental Solar Water Thermolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2004**, 29 (14), 1459–1469. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.011>.

(105) Li, J.; Li, M. On-Line Bayesian-Based Model-Set Management Method with Case Study of Steam Reforming Prediction under Various Feed Compositions. *Comput. Aided Chem. Eng.* **2018**, 44, 523–528. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64241-7.50082-3>.

(106) Speight, J. G. Chapter 8 - Hydrocarbons from Synthesis Gas; Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes; Gulf Professional Publishing: Boston, **2011**; pp 281–323. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8632-7.10008-8>.

(107) Das, H. S.; Chowdhury, M. F. F. et al., 9 - Fuel Cell and Hydrogen Power Plants. In Hybrid Renewable Energy Systems and Microgrids; Academic Press, **2021**; pp 313–349. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821724-5.00009-X>.

(108) Zhang, Y.; Li, L. et al., Hydrogen Production through Biomass Gasification in Supercritical Water: A Review from Exergy Aspect. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, 44 (30), 15727–15736. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.151>.

(109) Wang, X.; Economides, M. Chapter 7 - Gas-To-Liquids (GTL); Advanced Natural Gas Engineering; Gulf Publishing Company, **2009**; pp 243–287. <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-38-8.50014-9> ".

(110) Al-Hamamre, Z.; Voß, S. et al., Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Porous Media Based Reformer. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, 34 (2), 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.085>.

(111) Speight, J. G. Gasification of Heavy Feedstock; Synthesis Gas: Production and Properties; John Wiley & Sons Inc: New York, United States, **2020**; pp 149–169.

(112) Navarro, R. M.; Peña, M. A. et al., Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (10), 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>.

(113) Bae, J.; Lee, S. et al., Liquid Fuel Processing for Hydrogen Production: A Review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41 (44), 19990–20022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.135>.

(114) Li, C.; Kuan, B. et al., The Non-Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Flow Tube Reactor Using Indirect Induction Heating – An Experimental and Kinetic Modelling Study. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, 187, 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.070>.

(115) Vozniuk, O.; Tanchoux, N. et al., Chapter 14 - Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application; Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis; Elsevier, **2019**; Vol. 178, pp 281–302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00014-8>.

(116) Kayfeci, M.; Keçebaş, A. et al., Chapter 3 - Hydrogen Production; Solar Hydrogen Production; Academic Press, **2019**; pp 45–83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5>.

(117) Speight, J. G. Chapter 8 - Thermal Cracking Processes; Heavy Oil Recovery and Upgrading; Gulf Professional Publishing, **2019**; pp 299–356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813025-4.00008-8>.

(118) Zhang, Y.; Cui, Y. et al., Chapter 14 - Gasification Technologies and Their Energy Potentials; Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches; Elsevier, **2019**; pp 193–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1>.

(119) Bakhtyari, A.; Makarem, M. A. et al., Hydrogen Production Through Pyrolysis; Encyclopedia of Sustainability Science and Technology; Springer: New York, **2018**; pp 1–28.

(120) Song, G. J.; Seo, Y. C. et al., Characteristics of Gas and Residues Produced from Electric Arc Pyrolysis of Waste Lubricating Oil. *Waste Manag.* **2010**, 30 (7), 1230–1237. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.004>.

(121) Lam, S. S.; Russell, A. D. et al., Microwave Pyrolysis, a Novel Process for Recycling Waste Automotive Engine Oil. *Energy* **2010**, 35 (7), 2985–2991.

(122) Maurya, R.; Tirkey, S. R. et al., Chapter 9 - Recent Advances and Future Prospective of Biogas Production. **2019**, 159–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817937-6.00009-6>.

(123) Wang, Z.; Cao, X.-M. et al., Activity and Coke Formation of Nickel and Nickel Carbide in Dry Reforming: A Deactivation Scheme from Density Functional Theory. *J. Catal.* **2014**, 311, 469–480. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.015>.

(124) Correa, C. R.; Kruse, A. Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production – Review. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, 133, 573–590.

(125) Samal, S. Thermal Plasma Technology: The Prospective Future in Material Processing. *J. Clean. Prod.* **2017**, 142, 3131–3150. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.154>.

(126) Mazzoni, L.; Ahmed, R. et al., Plasma Gasification of Two Waste Streams: Municipal Solid Waste and Hazardous Waste from the Oil and Gas Industry. *Energy Procedia* **2017**, 105, 4159–4166. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.882>.

(127) Coutanceau, C.; Baranton, S. et al., Chapter 3 - Hydrogen Production From Water Electrolysis; Hydrogen Electrochemical Production; Academic Press, **2018**; pp 17–62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811250-2.00003-0>.

(128) Chen, J.; Liang, J. et al., Assessment of Supercritical Water Gasification Process for Combustible Gas Production from Thermodynamic, Environmental and Techno-Economic Perspectives: A Review. *Energy Convers. Manag.* **2020**, 226, 113497. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113497>.

(129) Mansilla, C.; Bourasseau, C. et al., Chapter 7 - Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives; Hydrogen Supply Chains; Academic Press, **2018**; pp 271–292. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811197-0.00007-5>.

(130) Ajumobi, O. O.; Muraza, O. et al., Upgrading Oil Sand Bitumen under Superheated Steam over Ceria-Based Nanocomposite Catalysts. *Appl. Energy* **2018**, 218, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.161>.

(131) Song, C. Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century. *Catal Today* **2002**, 77, 17–49. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00231-6).

(132) Barreras, F.; Lozano, A.; CSIC. Hidrógeno. Pilas de Combustible de Tipo PEM. *Energ. Sosten. Para Todos* **2012**, 1–19.

(133) Kvenvolden, K. A. Methane Hydrate - A Major Reservoir of Carbon in the Shallow Geosphere? *Chem. Geol.* **1988**, 71 (1), 41–51. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90104-0).

(134) Clough, S. R. Methane. In *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition); Wexler, P., Ed.; Academic Press: Oxford, **2014**; pp 235–237. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00409-7>.

(135) NaturalGas.org. NaturalGas.Org Overview of Natural Gas. 2018.

(136) Rice, D. Composition and Origins of Coalbed Gas; Hydrocarbons from Coal; American Association of Petroleum Geologists, **1993**; Vol. 1, pp 159–184. <https://doi.org/10.1306/St38577C7>.

(137) Lupton, N.; Connell, L. D. et al., Enhancing Biogenic Methane Generation in Coalbed Methane Reservoirs – Core Flooding Experiments on Coals at in-Situ Conditions. *Int. J. Coal Geol.* **2020**, 219, 103377. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103377>.

(138) Mastalerz, M.; Drobniak, A. 5 - Coalbed Methane: Reserves, Production, and Future Outlook; *Future Energy (Third Edition)*; Elsevier, **2020**; pp 97–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00005-0>.

(139) Zheng, C.; Jiang, B. et al., Coalbed Methane Emissions and Drainage Methods in Underground Mining for Mining Safety and Environmental Benefits: A Review. *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, 127, 103–124. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.05.010>.

(140) About biogas and biomethane | European Biogas Association <https://www.europeanbiogas.eu/about-biogas-and-biomethane/> (accessed 2021 -09 -30).

(141) Chynoweth, D. P.; Owens, J. M. et al., Renewable Methane from Anaerobic Digestion of Biomass. *Renew. Energy* **2001**, 22 (1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00019-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00019-7).

(142) Ren, J.; Liu, Y.-L. et al., Methanation of Syngas from Biomass Gasification: An Overview. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, 45 (7), 4223–4243. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.023>.

(143) Chauvy, R.; Dubois, L. et al., Production of Synthetic Natural Gas from Industrial Carbon Dioxide. *Appl. Energy* **2020**, 260, 114249. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114249>.

(144) Toro, C.; Sciubba, E. Sabatier Based Power-to-Gas System: Heat Exchange Network Design and Thermo-economic Analysis. *Appl. Energy* **2018**, 229, 1181–1190. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.036>.

(145) Jaffar, M. M.; Nahil, M. A. et al., Synthetic Natural Gas Production from the Three Stage (i) Pyrolysis (ii) Catalytic Steam Reforming (iii) Catalytic Hydrogenation of Waste Biomass. *Fuel Process. Technol.* **2020**, 208, 106515. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106515>.

(146) Wang, D.; Li, S. et al., Coal to Substitute Natural Gas Based on Combined Coal-Steam Gasification and One-Step Methanation. *Appl. Energy* **2019**, 240, 851–859. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.084>.

(147) Simonis, B.; Newborough, M. Sizing and Operating Power-to-Gas Systems to Absorb Excess Renewable Electricity. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, 42 (34), 21635–21647. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.121>.

(148) Rönsch, S.; Schneider, J. et al., Review on Methanation – From Fundamentals to Current Projects. *Fuel* **2016**, 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.

(149) Momeni, M.; Soltani, M. et al., Comprehensive Analysis of a Power-to-Gas Energy Storage Unit Utilizing Captured Carbon Dioxide as a Raw Material in a Large-Scale Power Plant. *Energy Convers. Manag.* **2021**, 227, 113613. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113613>.

(150) Song, H.; Meng, X. et al., Solar-Energy-Mediated Methane Conversion. *Joule* **2019**, 3 (7), 1606–1636. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.023>.

(151) Bahadori, A. Chapter 13 - Liquefied Natural Gas (LNG); Natural Gas Processing; Gulf Professional Publishing: Boston, **2014**; pp 591–632.

(152) Nieuwenhuis, P.; Wells, P. 6 - Powertrain and Fuel; The Automotive Industry and the Environment; Woodhead Publishing, **2003**; pp 73–86. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85573-713-6.50009-3>.

(153) Song, Y.-M.; Wang, F. et al., Energy-Efficient Storage of Methane in the Formed Hydrates with Metal Nanoparticles-Grafted Carbon Nanotubes as Promoter. *Appl. Energy* **2018**, 224, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.068>.

(154) Kumar, K. V.; Preuss, K. et al., Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas. *Chem Rev* **2017**, 117, 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>.

(155) Cuadrado-Collados, C.; Mouchaham, G. et al., Quest for an Optimal Methane Hydrate Formation in the Pores of Hydrolytically Stable Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13391–13397. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01459>.

(156) Ministerio del Medio Ambiente. Real Decreto 508/2007. BOE. **2007**, pp 17686–17703.

(157) Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Inventario Nacional de Emisiones a La Atmósfera. Emisiones de Gases de Efecto Invernadero. **2020**.

(158) Koh, D.-Y.; Kang, H. et al., Energy-Efficient Natural Gas Hydrate Production Using Gas Exchange. *Appl. Energy* **2016**, 162, 114–130. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.082>.

(159) Kopyscinski, J.; Seemann, M. C. et al., Synthetic Natural Gas from Wood: Reactions of Ethylene in Fluidised Bed Methanation. *Appl. Catal. Gen.* **2013**, 462–463, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.038>.

(160) Zhang, K.; Zhou, L. et al., Fast Analysis of High Heating Value and Elemental Compositions of Sorghum Biomass Using Near-Infrared Spectroscopy. *Energy* **2017**, 118, 1353–1360. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.015>.



- (161) Silva, D. A. da; Eloy, E. C. et al., Elemental Chemical Composition of Forest Biomass at Different Ages for Energy. *Floresta. E. Ambiente* **2019**, 26, 1–11. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.020116>.
- (162) Lin, K.-S.; Chowdhury, S. et al., Hydrogen Generation by Catalytic Gasification of Motor Oils in an Integrated Fuel Processor. *Catal. Today* **2008**, 136 (3), 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.02.017>.
- (163) Ighalo, J.O.; Adeniyi, A.G.; Hydrogen production by steam reforming of waste lubricating oil *Indian Chem Eng* **2019**. DOI: 10.1080/00194506.2019.1605847.
- (164) Susanti, R. F.; Nugroho, A. et al., Noncatalytic Gasification of Isooctane in Supercritical Water: A Strategy for High-Yield Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, 36 (6), 3895–3906. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.095>.
- (165) Ramasamy, K. K.; T-Raissi, A. Hydrogen Production from Used Lubricating Oils. *Catal. Today* **2007**, 129 (3), 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.037>.
- (166) Lea-Langton, A. R.; Giannakeas, N. et al., Waste Lubricating Oil as a Source of Hydrogen Fuel Using Chemical Looping Steam Reforming. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2018**, 3. <https://doi.org/10.4271/2010-01-2192>.
- (167) García, L. 4 - Hydrogen Production by Steam Reforming of Natural Gas and Other Nonrenewable Feedstocks; Compendium of Hydrogen Energy; Woodhead Publishing: Oxford, **2015**; pp 83–107. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-361-4.00004-2>.
- (168) Allevi, C.; Collodi, G. 12 - Hydrogen Production in IGCC Systems; Wang, T., Stiegel, G., Eds.; Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies; Woodhead Publishing, **2017**; pp 419–443. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100167-7.00012-3>.
- (169) Hiblot, H.; Ziegler, D. I.; et al., Steam Reforming of Methane in a Synthesis Gas from Biomass Gasification. *Int J Hydrog Energy* **2016**, 41, 18329–18338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.226>.
- (170) Jin, H.; Wu, Y. et al., Molecular Dynamic Investigation on Hydrogen Production by Furfural Gasification in Supercritical Water. *Int J Hydrog Energy* **2016**, 41, 16064–16069. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.214>.
- (171) Zhang, J.; Weng, X. et al., The Effect of Supercritical Water on Coal Pyrolysis and Hydrogen Production: A Combined ReaxFF and DFT Study. *Fuel* **2013**, 108, 682–690. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.064>.

(172) Nanda, S.; Rana, R. et al., Hydrothermal Catalytic Processing of Waste Cooking Oil for Hydrogen-Rich Syngas Production. *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 195, 935–945. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.039>.

(173) Ondze, F.; Boutin, O. et al., Supercritical Water Gasification of Beet Residues: From Batch to Continuous Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 123, 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.026>.

(174) Mainil, R. I.; Matsumura, Y. Effect of Heating Rate on Gasification and Phosphorus Recovery for Palm Oil Mill Effluent in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2021**, 173, 105217. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105217>.

## 2 HIPÓTESIS DE TRABAJO Y OBJETIVOS

---



## Hipótesis de trabajo y objetivos

El Grupo de Investigación Reconocido “Fluidos Supercríticos y Carbones Activados” en el que se ha desarrollado este Trabajo, tiene amplia experiencia en el uso del ASC, en diferentes aplicaciones, con más de dos décadas de investigaciones en este campo.

La gasificación con ASC de materiales carbonosos constituye una de las líneas de investigación más importantes del Grupo. En ella, se han desarrollado abundantes proyectos de ámbito europeo, nacional y regional con diferentes finalidades:

- Regenerar carbón y fibras de carbón activados por gasificación controlada de los contaminantes retenidos.
- Preparar fibras y carbón activados por gasificación parcial de diferentes carbonizados.
- Obtención de hidrógeno por gasificación de carbón y biomasa.
- Gasificación de contaminantes presentes en agua como fenol.

Los estudios, sobre todo los más recientes, han estado centrados no sólo en las aplicaciones de la gasificación con ASC, sino también en establecer los mecanismos que rigen la reacción de gasificación:  $C(s) + H_2O \rightarrow CO + H_2$  (reacción de gas de síntesis) y su cinética. Las investigaciones han puesto de manifiesto que la presión juega un papel importante en la velocidad de gasificación y en la composición de los gases producidos.

Toda esta experiencia adquirida sobre la gasificación de diferentes materiales, llevó al Grupo a plantearse un nuevo reto en el que aplicar estos conocimientos en la promoción de nuevas economías circulares capaces de sustituir las actuales economías lineales: la gasificación de aceite usado de motor para convertirlo en gases valiosos. El planteamiento del Trabajo partía de la hipótesis de que la gasificación con ASC es más rápida y eficaz que la tradicional gasificación con vapor, al transcurrir por mecanismos de gasificación diferentes, en los que las características del agua en estado supercrítico son determinantes.

La investigación se planteó con el objetivo de solventar dos deficiencias detectadas durante el estudio de las alternativas actuales de gestión de los aceites lubricantes. Por un lado, la necesidad de investigar nuevos procesos medioambientalmente respetables capaces de aprovechar este residuo tan abundante y contaminante. Por otro lado, la posibilidad de aumentar el conocimiento científico sobre la gasificación con vapor y ASC de este tipo de compuestos, campo que, como se ha descrito en el apartado anterior, apenas ha sido explorado hasta la fecha.

El Trabajo está dividido en dos partes claramente diferenciadas. La primera aborda el estudio de la reacción de gasificación de dodecano con agua supercrítica y vapor. Estos estudios, en los que se utiliza un compuesto modelo, tienen un carácter de investigación básica y profundizan en los aspectos intrínsecamente científicos de la gasificación. De especial interés es el estudio de los mecanismos que rigen la gasificación en condiciones supercríticas. La elección del dodecano como compuesto representativo de las mezclas “aceites lubricantes” se hizo en base a la composición de los mismos: el 85% de esas mezclas está constituido por hidrocarburos pesados, de los cuales los alcanos lineales son mayoritarios.

La segunda parte del Trabajo, con un carácter más aplicado y tecnológico, está dirigida a optimizar el proceso de gasificación de aceites de motor virgen y usado, en esas mismas condiciones experimentales, con la finalidad de obtener gases valiosos, fundamentalmente hidrógeno y metano.

Los objetivos concretos que perseguía esta investigación son los siguientes:

➤ Estudio cinético y mecanicista de la reacción de gasificación de hidrocarburos pesados ( $C_nH_m/H_2O$ ) en estado supercrítico y vapor.

Identificar y cuantificar los productos intermedios y finales de la reacción.

Estudiar el efecto de las variables temperatura, presión, tiempo de gasificación y relación hidrocarburo/agua sobre la rapidez del proceso y la composición de los productos.

Esclarecer la secuencia de etapas intermedias a través de las cuales el hidrocarburo se degrada y se gasifica.

➤ Obtención de  $H_2$  y  $CH_4$  por gasificación de aceites de motor virgen y usado con agua supercrítica.

Determinar el flujo y la composición de la mezcla gaseosa obtenida, así como la concentración de los diferentes gases generados

Estudiar el efecto de las variables experimentales: temperatura, presión, tiempo, relación aceite/agua sobre la gasificación con el objetivo de optimizar la producción de  $H_2$ ,  $CH_4$  y otros gases valiosos.

Estudiar el efecto de las variables experimentales sobre los rendimientos energéticos de la gasificación.

La presente Tesis Doctoral se ha elaborado mediante un compendio de 3 trabajos publicados. Siguiendo la normativa de este modelo, el apartado de Resultados comprende un resumen de cada uno de los trabajos seguido de la publicación original.

## 3 EXPERIMENTAL

---





### 3.1 Materiales de partida

#### Agua desionizada y desgasificada

Se empleó como agente gasificante en los procesos de gasificación. El agua se purifica en un equipo Milli-Q Gradiente A UV Millipore, de la casa Ríos S.

#### Dodecano

Pureza >99.8% de Sigma-Aldrich. Se utilizó sin realizarle ningún tratamiento previo.

#### Ciclohexano

Pureza >99.8% de Carlo Erba Reagents. Se utilizó sin realizarle ningún tratamiento previo.

#### Aceite fresco de motor

Se utilizó aceite fresco Repsol 5W40TDI cuya densidad es de  $0.84 \text{ g cm}^{-3}$  y composición elemental: 84.77 wt% de carbono, 13.480 wt% de hidrógeno, 0.26 wt% de nitrógeno y 0.22 wt% de azufre.

#### Aceite usado de motor

Para la mayoría de los ensayos de gasificación se utilizó un aceite sintético Repsol 5W40TDI con 15000 km de uso y densidad  $0.85 \text{ g cm}^{-3}$  de gasificación. La composición elemental de este aceite usado es: 84.32 wt% de carbono, 13.28 wt% de hidrógeno, 0.33 wt% de nitrógeno y 0.19 wt% de azufre.

Además, se estudiaron los siguientes aceites: Elf 5W30 sintético con 30000 km de uso, AD 10W40 sintético con 20000 km de uso, Petronas 15W40 semi sintético con 15000 km de uso y una mezcla de aceites de motor usados de varias marcas y tiempos de uso, recogidos de un depósito de almacenamiento en un taller mecánico de coches.

### 3.2 Técnicas de caracterización

Se utilizaron diversas técnicas para caracterizar tanto los aceites de motor frescos y usados, de varias marcas y tipos, como muestras de carbonizado extraídas del filtro de la instalación de gasificación (ver apartado 3.3.1). Los métodos empleados fueron los siguientes:

#### Cromatografía de gases-espectrometría de masas con trampa iónica (CG-MS)

Los diferentes aceites de motor se caracterizaron mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-MS) en un cromatógrafo Agilent 7890a equipado con un detector de trampa iónica Agilent MS220. Para realizar estos análisis se extrajo  $1 \mu\text{L}$  de la muestra con 1 ml de acetato de etilo, para posteriormente inyectar en el cromatógrafo  $1 \mu\text{L}$  del extracto con un split ratio de 20:1. Se utilizó una columna cromatográfica Agilent VF-5,

con una longitud de 30 m, un diámetro interno de 0.25 mm y una capa de 25 microm de grosor, con gas Helio como gas portador. El inyector se mantuvo a 270 °C y se utilizó el siguiente programa de temperatura en el horno: una T inicial de 50 °C mantenida durante 5 minutos, seguida de calentamiento a 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 270 °C, temperatura final que se mantuvo durante 5 minutos. Se seleccionó ionización por impacto electrónico como modo de detección, registrando masas de 50 a 500 uma.

### **Análisis elemental**

Muestras de aceite lubricante 5W40 fresco y usado fueron analizadas mediante análisis elemental. Es una técnica basada en la oxidación de la muestra mediante una combustión total y cuantificación de los gases resultantes. Los productos que se obtienen de la combustión (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>) se arrastran mediante el gas portador, He, hasta sensores de infrarrojos selectivos a cada uno de los productos. Para medir el nitrógeno por termoconductividad diferencial se eliminan el resto de gases. Mediante el equipo LECO CHNS-932 se lleva a cabo la combustión de las muestras a 1000 °C y se determina el contenido en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre.

Los límites de cuantificación inferior (LC) y superior (LS) fueron: %C 0.53-82.42; %H 2.75-6.71; %N 0.45-20.13; %S 0.57-26.99.



*Figura 3. 1 Equipo de análisis elemental.*

### **Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN)**

Las diferentes muestras de aceite lubricante se analizaron mediante la técnica de RMN. Dichas muestras fueron previamente acondicionadas con 0.5 ml de cloroformo deuterado y se llevaron al tubo de RMN de 5 mm de espesor y 7'' de longitud.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se registraron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Bruker Avance NEO de 400 MHz equipado con un gradiente z criogénico Prodigy CPPBBO BB-H & F sonda s. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm con la señal de disolvente residual como patrón interno a menos que se indique lo contrario ( $\text{CHCl}_3$  7,26 ppm para  $^1\text{H}$  RMN).



*Figura 3. 2 Equipo de RMN.*

### **Espectroscopía de difusión ordenada por RMN (DOSY)**

La técnica de análisis DOSY proporciona información sobre el movimiento de las moléculas de la muestra en un disolvente. Se utilizó para analizar muestras de aceite fresco y usado Repsol 5W40. El espectro final que se obtiene es un mapa 2D con el espectro de RMN en el eje x y el log D en el eje y, siendo D el coeficiente de difusión expresado en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . El coeficiente de difusión tiene una relación directa con la geometría de las moléculas.

El disolvente elegido para las muestras analizadas (aceite 5W40 fresco y usado) fue el dimetilsulfóxido, puesto que es menos viscoso que el cloroformo deuterado y se podrían separar mejor los compuestos.

### **Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES)**

Muestras de aceite lubricante Repsol 5W40 fresco y usado se analizaron mediante ICP-OES para identificar y cuantificar los metales contenidos. Además, muestras de carbonizado de aceite lubricante Repsol 5W40 usado y fresco obtenidas durante los ensayos de gasificación fueron también analizadas mediante ésta técnica.

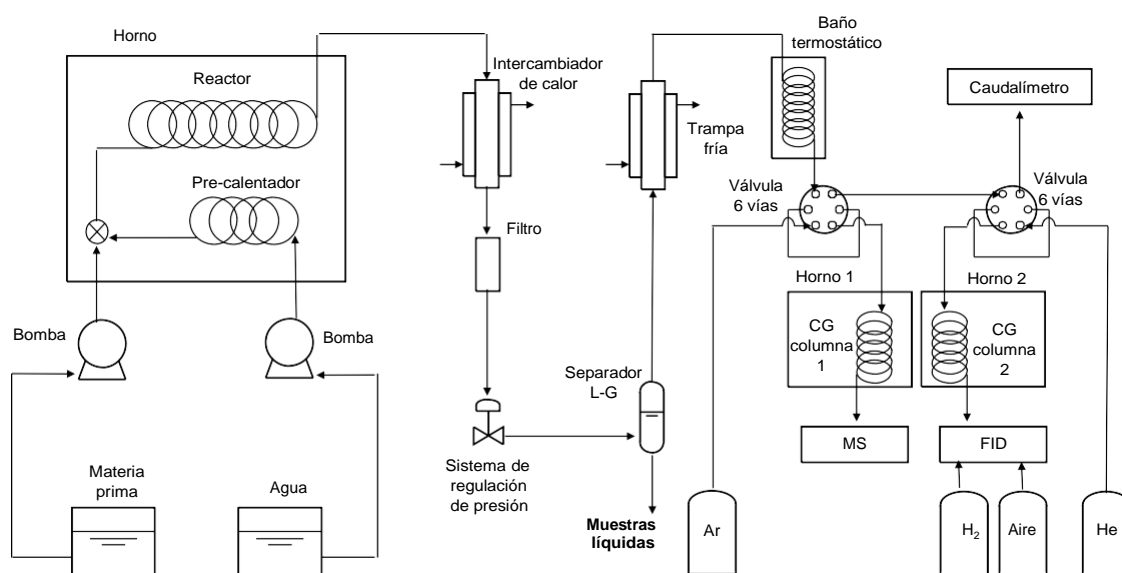
Previo al análisis, las muestras fueron tratadas en medio ácido (mezcla de ácido nítrico y clorhídrico concentrados) en reactores de alta presión cerrados, usando para el control de temperaturas un microondas Milestone modelo Ethos-Plus. El equipo usado en las

determinaciones de metales es un Espectrómetro de Emisión en Plasma ICP-OES modelo Ultima II Jobin Yvon. Las condiciones instrumentales y parámetros utilizados en el equipo fueron las siguientes: potencia: 1100 W, velocidad de bomba: 20 rpm, flujo gas de plasma (PL1):  $12 \text{ l min}^{-1}$ , flujo gas de vaina (G1):  $0.2 \text{ l min}^{-1}$ , Flujo de nebulización:  $1.0 \text{ l min}^{-1}$ , presión de nebulización: 2.95 bares, gas argón como humidificador.

Los resultados obtenidos de la caracterización de los aceites y carbonizados se encuentran recogidos en el anexo.

### 3.3 Metodología

#### 3.3.1 so de gasificación



**Figura 3. 3** Esquema de la instalación de gasificación

La instalación utilizada para los procesos de gasificación con vapor y ASC se muestra en la figura 3.3. Dicha instalación consta de un reactor tubular Hastelloy de  $17 \text{ cm}^3$  de volumen interno y de dimensiones  $4.1 \text{ m}$  largo x  $0.63 \text{ cm}$  de diámetro externo x  $0.20 \text{ cm}$  de grosor. La temperatura en la cámara central se controla con un termopar tipo K de  $1/16''$  de diámetro que está en contacto con la mezcla de agua y materia prima a gasificar. El sistema que mantiene el reactor cerrado se basa en cierres cónicos de alta presión.

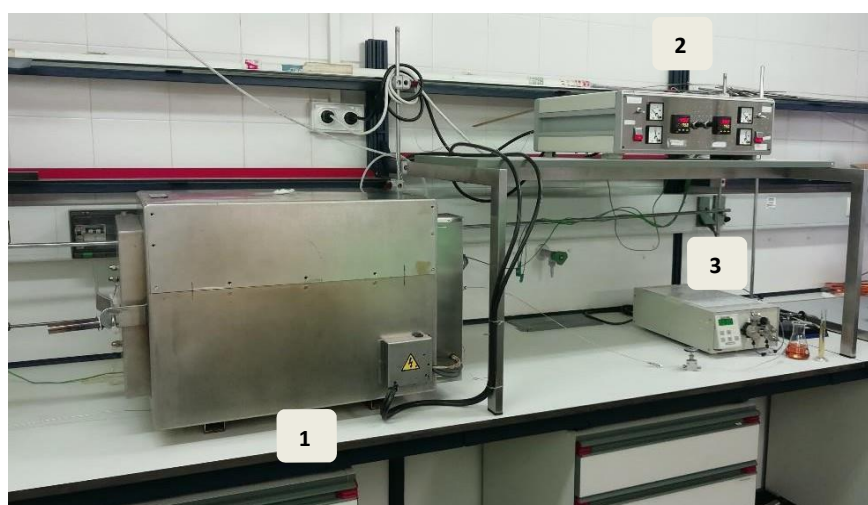
El reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico, donde se calienta hasta la temperatura de reacción. La temperatura del horno y de la cámara de reacción se controla simultáneamente por dos programadores Eurotherm modelo 902 con una precisión de  $\pm 1$  °C. Una bomba HPLC ChromTech UHP 1500 que puede trabajar hasta 1240 bar de presión, impulsa agua hacia el interior del reactor mientras el horno sigue calentando. Antes y después

de cada experimento se realiza una calibración del caudal a la presión con la que se va a trabajar para comprobar el buen funcionamiento del sistema de bombeo.

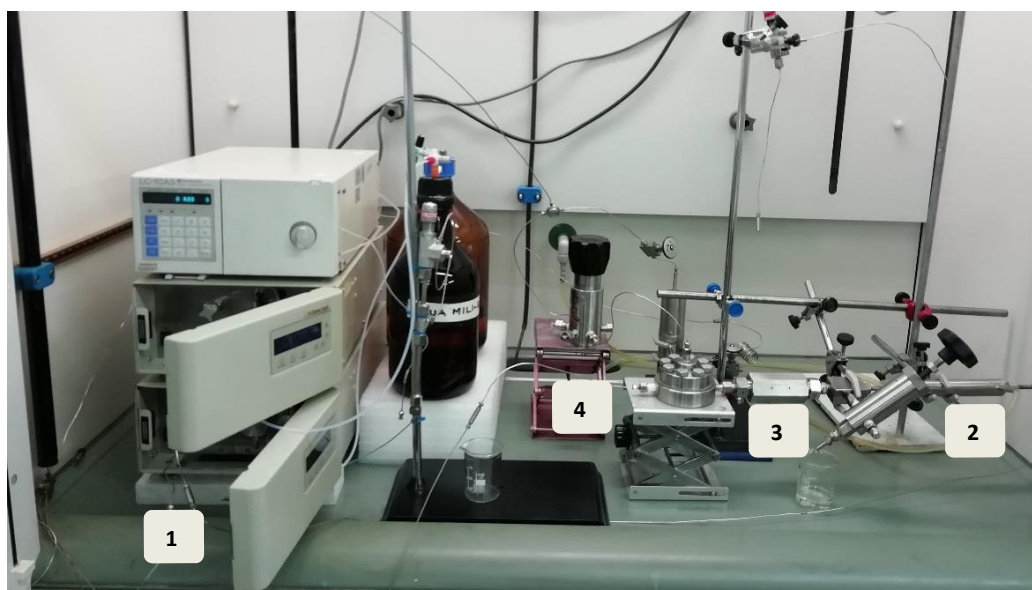
Una vez alcanzada la temperatura deseada, se comienza a bombear la materia prima a gasificar que se mezcla con el agua a la entrada del reactor. Se utiliza una bomba HPLC LabAlliance Series 1500 que tiene un máximo de presión de trabajo de 690 bar. La corriente que abandona el reactor atraviesa un intercambiador de calor, donde se enfría hasta temperatura ambiente y a continuación pasa por un filtro HIP de hasta 4100 bar. Posteriormente, la corriente se descarga a través de una válvula Equilibar H10P Series Precision Back Pressure Regulator, que controla la presión de todo el sistema. Además, el sistema de regulación de presión consta también de una válvula Equilibar PN-30 y una válvula de alivio PART HIP-10RV, todas ellas de alta presión.

La corriente despresurizada atraviesa un separador líquido-gas formado por dos tubos concéntricos de vidrio, donde los gases producidos se separan del agua que no había reaccionado en el reactor. El circuito de análisis de gases se mantuvo en atmósfera inerte previamente. El caudal de gases se empieza a registrar desde que se bombea el aceite hacia el reactor. Se detecta un flujo de gases bajo en los primeros minutos de la gasificación que aumenta progresivamente. Transcurridos alrededor de 30 min, el caudal de gases y la concentración de los mismos comienzan a ser constantes, momento a partir del cual se considera que se ha alcanzado el estado estacionario.

Una vez alcanzado el estado estacionario, las condiciones se mantienen durante 60 minutos para confirmar la estabilidad de la reacción. Los tiempos de residencia de cada ensayo se equipararon a los de una corriente de agua que atraviesa el reactor en las mismas condiciones de presión y temperatura.



*Figura 3. 4* Horno, (pre-calentador y reactor) (1); programadores de temperatura (2); bomba impulsora de materia a gasificar (3).



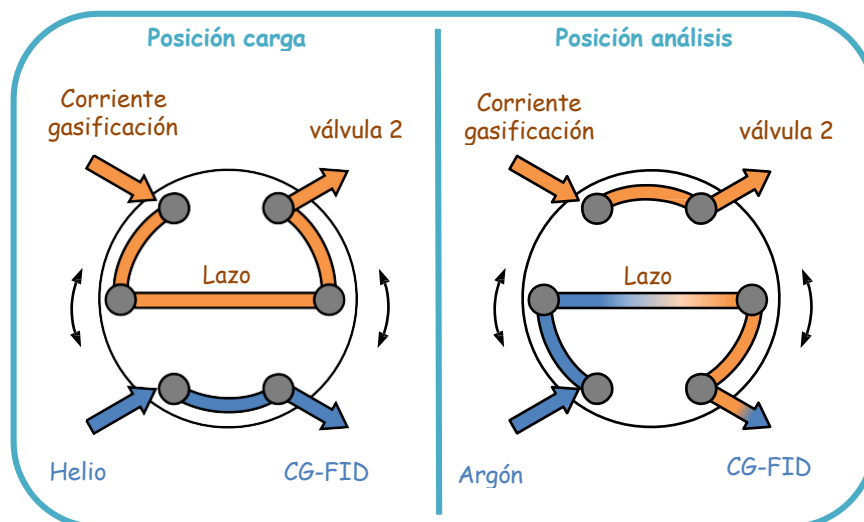
**Figura 3.5** Bombas impulsoras de agua (1); intercambiador de calor (2); filtro (3); válvulas de regulación de presión (4).

Las condiciones experimentales ensayadas en esta instalación corresponden a intervalos de presión de 1 a 500 bar, temperatura de 500 a 800 °C y wt% de 0.3 a 3.

### 3.3.2 Análisis del efluente gaseoso producido

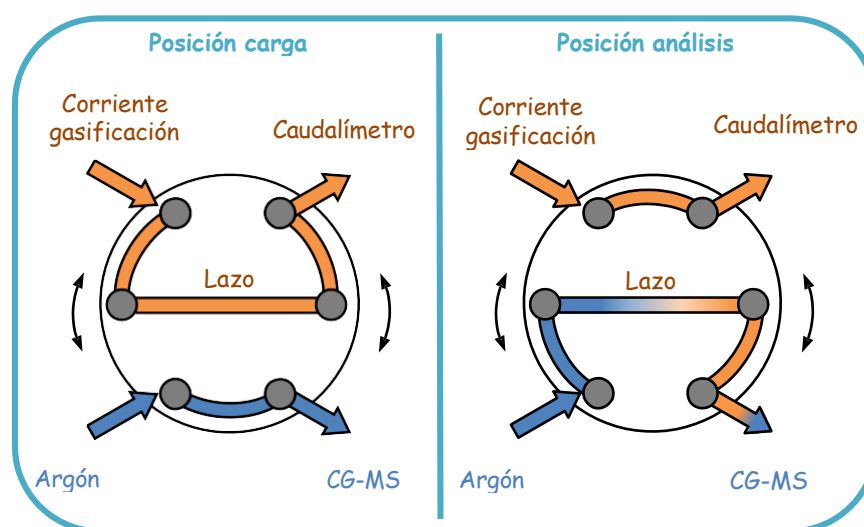
La caracterización de los gases se realizó a través de la cuantificación del flujo generado, el análisis de la composición de la mezcla gaseosa y la concentración de cada especie de dicha mezcla.

Los gases que salen del separador atraviesan una trampa fría. Consta de dos tubos concéntricos de acero inoxidable y una camisa externa por la que circula un líquido refrigerante a -20 °C. La humedad que contenga el gas se congela en las paredes del tubo externo, mientras que el gas seco y frío abandona la trampa por la parte superior del tubo interno para llegar a un serpentín sumergido en un baño termostático donde el gas se calienta a 30 °C. Una vez acondicionado, el gas llega a dos válvulas de seis vías conectadas en serie. Las conexiones en las válvulas permiten que el caudal de flujo de gases se mida de manera continua mientras que la concentración se analiza en varias ocasiones puntuales durante cada ensayo. Cada una de las válvulas cuenta con una posición de carga y otra de análisis.



**Figura 3. 6** Funcionamiento de la válvula 1 de 6 vías.

En la figura 3.6 se muestra el funcionamiento de la válvula 1. Esta válvula está conectada en serie con la válvula 2 y cuenta con una entrada para la corriente de gas producido y otra para el gas de arrastre, helio. Una de las salidas de la válvula 1 se dirige hacia la válvula 2 y la otra salida está dirigida hacia el equipo de cromatografía de gases con detector FID.



**Figura 3. 7** Funcionamiento de la válvula 2 de 6 vías.

La válvula 2 (figura 3.7) tiene el mismo funcionamiento que la válvula 1 también cuenta con dos entradas, una para la corriente del gas producido que proviene de la válvula 1 y la otra para el gas de arrastre, argón. Las salidas de esta segunda válvula se dirigen por una parte hacia el caudalímetro y por otra hacia el espectrómetro de masas. De tal manera que independientemente de la posición de cualquiera de las 2 válvula, siempre llega un flujo de gases constante al medidor de caudal o caudalímetro. Cuando las válvulas se encuentran en posición de carga, los equipos de GC-FID y GC-MS se limpian gracias a la entrada de gas

de arrastre. Mientras que cuando se encuentra en posición de análisis, el gas de arrastre empuja al gas presente en el lazo para su análisis en el equipo correspondiente. Los análisis se realizan siempre de manera que la muestra de gas presente en el lazo de cada válvula se analice en el mismo momento por los dos equipos.

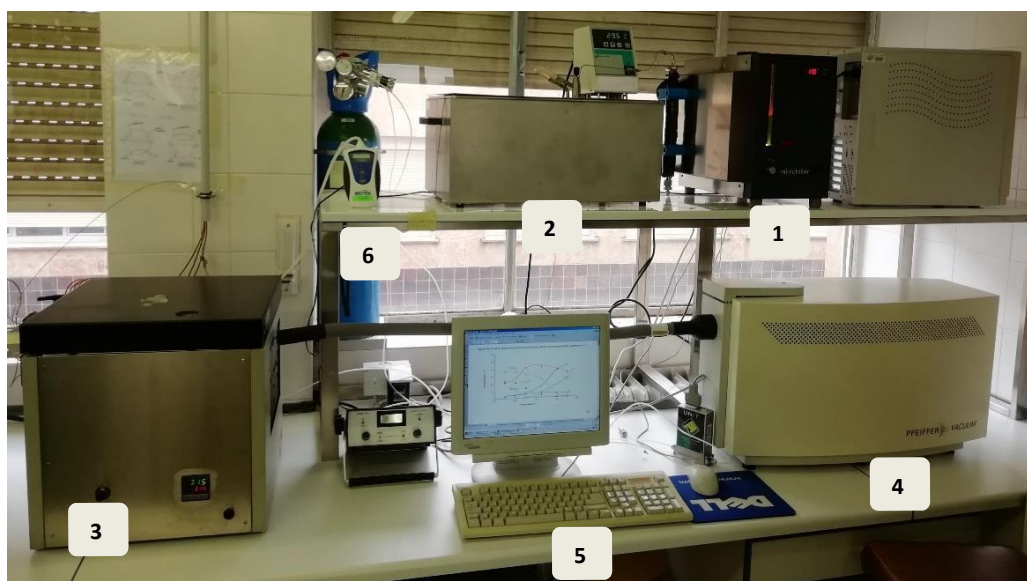
Para caracterizar los gases producidos se utilizaron dos equipos de análisis, espectrómetro de masas Omnistar GSD 300 (CG-MS) y cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus gas chromatograph con un detector ionización de llama de hidrógeno (CG-FID).

El espectrómetro de masas se empleó para medir las concentraciones de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ . Para evitar la interferencia de hidrocarburos mayores que el  $CH_4$  en las medidas del  $CO$  ( $m/z=28$ ),  $CO_2$  ( $m/z=44$ ) y  $CH_4$  ( $m/z=16$ ), se colocó una columna cromatográfica Teknokroma Permanent gases & light hydrocarbons TR-GC1102010 (longitud=1 m; diámetro externo=1/8"; grosor=2.1 mm) dentro del horno, entre la válvula de 6 vías y el espectrómetro. De esta manera, es posible separar esos hidrocarburos de las especies más ligeras. El programa de temperatura que se utiliza para los análisis es el siguiente: una temperatura inicial de 175 °C durante 10 min, seguida de un calentamiento de 25 °C  $min^{-1}$  hasta 325 °C, temperatura que se mantiene durante 10 min.

En la figura 3.8 se muestra una imagen del espectrómetro de masas junto al horno y un equipo de registro (recogida de las señales o picos producidos). También se aprecia en la parte superior de la imagen, la trampa fría y el baño termostático utilizados para acondicionar los gases antes del análisis.

El registro cuantitativo de los iones producidos en la cámara de ionización y separados en el analizador, se recoge en forma de espectro de masas o conjunto de picos. Es necesario realizar un tratamiento numérico en el que el área de cada pico se calcula por integración y la proporción entre áreas indica la concentración de las diferentes especies que forman la mezcla de gases.

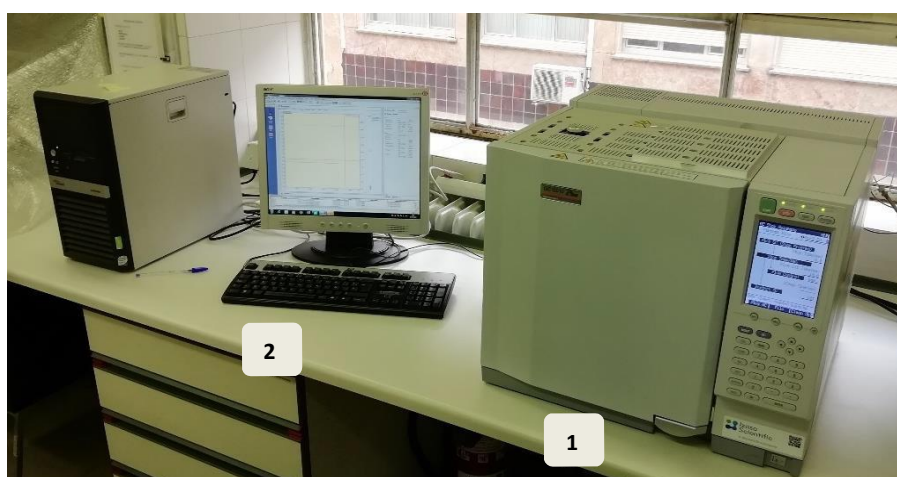




**Figura 3. 8** Trampa fría (1); baño termostático (2); horno (columna cromatográfica) (3); espectrómetro de masas (4); equipo de registro (5); caudalímetro (6).

El equipo de cromatografía de gases se empleó para medir las concentraciones de metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno y butano. La columna cromatográfica utilizada Agilent HP-Plot/Q se encuentra dentro de un horno y tiene una longitud de 30 m, diámetro interno de 0.32 mm y 20 micras de grosor. El programa de temperaturas que se utiliza en cada análisis es el siguiente: una temperatura inicial de 60 °C que se mantiene durante 3 min, seguido de un calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> hasta 210 °C, temperatura que se mantiene durante 9.5 min.

En la figura 3.9 se muestra una imagen del equipo de cromatografía de gases utilizado en los análisis.



**Figura 3. 9** Cromatógrafo de gases (1); equipo de registro (2).

La medida de la concentración de CH<sub>4</sub> en el espectrómetro de masas y el cromatógrafo, permite utilizar esta especie como patrón o referencia para calcular la concentración relativa de cada una de las especies en la mezcla global.

La suma de las concentraciones de etano, eteno y acetileno se muestra como C<sub>2</sub> mientras que la suma de las concentraciones de propano y propeno se muestra como C<sub>3</sub>.

Una vez alcanzado el estado estacionario, todos los ensayos de concentración de gases se repiten entre 2-4 veces para comprobar la reproducibilidad de los datos y calcular las desviaciones en los mismos. Se comprobó que, una vez alcanzado el estado estacionario, la concentración de los gases no variaba.

El caudal del flujo de gases se analiza de manera continua gracias a un caudalímetro Resteck Pro-Flow 6000 electronic flowmeter.

### 3.3.3 Análisis del efluente líquido producido

En cada ensayo de gasificación se recoge una muestra líquida tomada directamente a la salida de la válvula de regulación de presión para el posterior análisis de su composición. Las muestras líquidas se analizan mediante un cromatógrafo Agilent 7890a equipado con un detector espectrómetro de masas con trampa iónica Agilent MS220. El procedimiento que se lleva a cabo para sus análisis es el siguiente:

Se extrae 1 µL de muestra con 1 ml de acetato de etilo. Después, se inyecta 1 µL del extracto en el cromatógrafo con un Split ratio de 20:1. La columna de cromatografía utilizada en los análisis es Agilent VF-5 de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y espesor de 0.25 micras con He como gas portador. El inyector se mantiene a 270 °C y se utiliza un programa de temperatura de 50 °C que se mantiene durante 5 minutos seguido de un calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 270 °C que se mantiene durante 5 minutos. El modo de detección es de ionización de impacto electrónico y el registro de masas va desde 50 a 500 uma.

## 3.4 Análisis de datos experimentales

### 3.4.1 Variables experimentales

Las variables experimentales cuya influencia en el proceso de gasificación han sido estudiadas en este trabajo son la temperatura, la presión, la proporción de materia prima a gasificar (wt%) y el tiempo de residencia (t).

#### Proporción de materia a gasificar (wt%)

La proporción en peso de la materia prima a gasificar con respecto al total, se define de la siguiente manera:

$$w\% = \frac{\text{Masa de materia prima a gasificar}}{\text{Masa de materia prima a gasificar} + \text{Masa de gasificante}} \times 100$$

(

### Tiempo de residencia (t)

El tiempo de reacción en el proceso de gasificación en régimen estacionario o tiempo de residencia, se calcula aproximando la densidad de la mezcla a la densidad del agua pura en las condiciones de presión y temperatura de trabajo. Es necesario tener en cuenta el volumen interno del reactor ( $V_r$ ), la densidad del agua en las condiciones de reacción ( $\rho_{p,T}$ ) y el flujo másico de la alimentación total o mezcla (materia prima a gasificar + agua en  $\text{g min}^{-1}$ ).

$$t = \frac{V_r \cdot \rho_{p,T}}{\dot{m}_{\text{mezcla}}}$$

### 3.4.2 Parámetros de evaluación del proceso de gasificación

La caracterización del efluente gaseoso descrita en el apartado 3.3.2 permite el cálculo de parámetros necesarios para la evaluación de la gasificación.

#### Eficiencia de gasificación de carbono (Carbon Gasification Efficiency, CGE)

La eficiencia de gasificación de carbono, es un parámetro indicativo de la conversión del carbono contenido en la materia prima a gasificar y que se ha transformado en gases.

$$\frac{\text{Carbono en gases}}{\text{Carbono en materia prima}}$$

$$CGE (\%) = \left( \frac{\text{Carbono en gases}}{\text{Carbono en materia prima}} \right) \times 100$$

#### Rendimiento en gases (Gas Yield)

El rendimiento en gases permite evaluar la producción de gases totales, tanto especies carbonosas como no carbonosas ( $\text{H}_2$ ) en función de la cantidad de materia prima bombeada con la que se alimenta el proceso.

$$Y_{\text{gases}} = \frac{\dot{m}_{\text{gases}}}{\dot{m}_{\text{materia prima}}}$$

Donde  $\dot{m}_{\text{gases}}$  es el flujo másico de los gases obtenidos en el proceso y  $\dot{m}_{\text{materia prima}}$  es el flujo másico de la materia prima con la que se alimenta el sistema; ambos en unidades de  $\text{g min}^{-1}$ .

Desde un punto de vista energético, es posible evaluar el proceso de gasificación teniendo en cuenta parámetros como la Energía Recuperada y la Eficiencia Energética, definidos a continuación.

#### Energía Recuperada (ER)

La Energía Recuperada se define como la relación entre la energía obtenida en el sistema en forma de gas y la energía contenida en la materia a gasificar, cuyas unidades son  $\text{kJ kJ}^{-1}$ .

$$R = 2022 2022é2022_{2022i}$$

2022i

El flujo energético del gas obtenido en la gasificación se mide en  $\text{kJ min}^{-1}$  y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\dot{Q}_{\text{energético}} = \dot{m}_{\text{gases}} \times \sum C_i \times \text{PCI}_i$$

Siendo  $\dot{m}_{\text{gases}}$  el flujo másico de los gases producidos en el proceso ( $\text{kg}_{\text{total}} \text{min}^{-1}$ ),  $C_i$  la concentración de cada especie gaseosa ( $\text{kg}_i \text{kg}_{\text{total}}^{-1}$ ) y  $\text{PCI}_i$  el poder calorífico superior de cada gas en  $\text{kJ kg}^{-1}$ .

El flujo energético de la materia a gasificar, se calcula como el producto del flujo másico con el que se alimenta el sistema en  $\text{kg min}^{-1}$  y el  $\text{PCI}_{\text{materia}}$ , en  $\text{kJ kg}^{-1}$ .

$$\dot{Q}_{\text{energético}} = \dot{m}_{\text{materia}} \times \text{PCI}_{\text{materia}}$$

### Eficiencia Energética (EE)

La Eficiencia Energética medida en  $\text{kJ kJ}^{-1}$  se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$EE = \frac{\dot{Q}_{\text{energético}}}{\dot{Q}_{\text{energético}} + \dot{Q}_{\text{calentamiento}}}$$

Donde el  $\dot{Q}_{\text{calentamiento}}$  (*Energy input*) en  $\text{kJ min}^{-1}$  es la energía requerida para calentar el agua y la materia a gasificar hasta la temperatura de gasificación.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{calentamiento}} &= \dot{m}_{\text{agua}} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{atm}}] + \dot{m}_{\text{materia}} \\ &\times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{atm}}] \end{aligned}$$

Siendo  $h_{T,P}$  la entalpía de cada fluido a la temperatura T y presión P.

Cuando la gasificación se lleva a cabo con muestras reales, como la del aceite de motor, se toman valores tabulados de un referente como el hidrocarburo lineal dodecano.

Para realizar este cálculo se tiene en cuenta la siguiente expresión:

$$h_{T,P} = h^{i} + h^R$$

Siendo  $h^{i}$  la entalpía del hidrocarburo representativo de la muestra real, bajo condiciones de gas ideal y  $h^R$  la entalpía residual del hidrocarburo en condiciones T, P.  $h^R$  mediante la correlación de Pitzer y las tablas de Lee- Kesler.

## 4 RESULTADOS

---







## Trabajo 1

### Efecto de la presión en la gasificación con vapor y agua supercrítica de dodecano y consecuencias en la producción de hidrógeno

Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences for H<sub>2</sub> production

Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez,  
M. Jesus Sanchez-Montero, Carmen Izquierdo y Francisco Salvador.

J. Mater. Chem. A. Energy Sustain. 6 (2018) 1671-1681

## Introducción

La demanda global de energía en la sociedad actual es cada vez más prominente. Teniendo en cuenta que la mayoría proviene de combustibles fósiles cuyo suministro es limitado y su impacto en el medio ambiente es muy negativo, la búsqueda de combustibles alternativos es apremiante.

Aunque si bien es cierto que el empleo de hidrógeno como combustible conlleva algunos retos como el de su almacenamiento y transporte, su carácter medioambientalmente respetable y su potencial energético lo convierten en una alternativa ideal a los combustibles fósiles. La producción in-situ de H<sub>2</sub> podría solventar los problemas técnicos que suponen su almacenamiento y transporte. Las pilas de combustible (*fuel cell*) son capaces de transformar la energía química que contiene el H<sub>2</sub> en electricidad y son idóneas para usar este combustible de manera directa. El H<sub>2</sub> empleado en *fuel cell* proviene habitualmente de hidrocarburos con altas densidades de hidrógeno como el diésel, la gasolina o el combustible de avión. Estos combustibles son mezclas complejas con alto contenido en hidrocarburos lineales, siendo el dodecano uno de los más representativos.

El reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado autotérmico son algunos de los procesos más comunes para obtener hidrógeno a partir de hidrocarburos. El reformado con vapor a presión atmosférica con catalizadores es de los más usados. Una de las principales ventajas es la obtención de altas concentraciones de hidrógeno, hasta el 70%, además de conseguir una total gasificación del hidrocarburo. Sin embargo, el empleo de metales nobles como catalizadores no ha logrado solucionar el problema de la desactivación de los mismos, además de resultar costosos. También hay que tener en cuenta que son necesarias temperaturas elevadas, superiores a 800 °C, para lograr altas eficacias y que se generan grandes cantidades de CO. Este gas puede envenenar las celdas de las pilas de combustible de membrana por intercambio de protones (PEMFCs), una de las *fuel cell* más utilizadas.

La gasificación de hidrocarburos con ASC, puede ser una alternativa atractiva a la gasificación catalítica con vapor. Debido a las propiedades únicas del ASC, como su capacidad de disolver compuestos orgánicos y gaseosos, las reacciones involucradas en la gasificación son más rápidas que en el caso del vapor. No es necesario el uso de catalizadores y las temperaturas de reacción no son tan elevadas como en la gasificación con vapor. A pesar del potencial de la técnica, las investigaciones sobre gasificación con ASC de hidrocarburos lineales son escasas. Además, los estudios existentes sobre el tema no abarcan intervalos amplios de presión ni superan los 250 bar en sus ensayos, pese a la importancia de esta variable en la gasificación. Tampoco se ha profundizado en los mecanismos que rigen la gasificación supercrítica, por lo que el presente trabajo aporta información relevante en el campo de la gasificación hidrotermal.

## Objetivos

La finalidad de este trabajo fue:

Investigar la gasificación con vapor y ASC de dodecano en un intervalo amplio de presiones (1-500 bar), nunca antes investigado.

Analizar el efecto de la T, wt% dodecano-agua y el t en la eficiencia de gasificación de carbono (CGE) y en la concentración de los gases producidos.

Profundizar en el estudio del mecanismo de gasificación de dodecano.

Comparar la viabilidad de la gasificación supercrítica de dodecano como método de producción de H<sub>2</sub> frente al método tradicional con vapor.

## Metodología

Detalles de la metodología utilizada en este estudio se han descrito en el apartado 3.3.

## Resultados

Se estudió la influencia de diferentes variables en el proceso de gasificación: temperatura (550-800 °C), tiempo de reacción (0.1-2 min), presión (1-500 bar) y concentración de la materia prima a gasificar (0.1-3 wt%).

El efecto de la temperatura en CGE, las concentraciones de los gases resultantes y los compuestos en el efluente líquido se analizaron en condiciones de 50 bar, 0.75 wt% y un tiempo de residencia de 5 s. La mayor eficiencia de gasificación, 90%, se logra a 800 °C lo que corresponde con la naturaleza endotérmica de las reacciones de craqueo térmico y reformado con agua.

A 550 °C el dodecano comienza a transformarse en hidrocarburos gaseosos de cadena corta (metano, etano, eteno, propano, propeno y butano) reflejando que en esas condiciones sólo tiene lugar el craqueo térmico. Estos hidrocarburos, son compuestos intermedios que intervienen en múltiples reacciones consecutivas y comienzan a participar en las reacciones de reformado con agua en torno a 600-650 °C, tal y como demuestra la aparición de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> a partir de esas temperaturas. Las cantidades producidas de esos gases son mayores cuanto más elevada es la temperatura.

El análisis del efluente líquido y gaseoso reveló la formación creciente de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y fenol a medida que aumenta la temperatura; sin embargo, por encima de 700 °C la concentración de esos compuestos en el efluente empieza a disminuir y lo hace de forma progresiva hasta alcanzar los 800 °C coincidiendo con los CGE más altos.

El efecto del tiempo de reacción y la presión se estudió a 0.5 wt% y dos temperaturas (725 y 750 °C). Para ambas temperaturas, CGE aumenta rápidamente a presiones intermedias 50-

150 bar. Sin embargo, los largos tiempos de reacción que se consiguen a presiones elevadas (250-500 bar) no conllevan un aumento en CGE. Teniendo en cuenta las propiedades del ASC y vapor, el efecto de la presión en la gasificación no fue el esperado. Se observó que CGE disminuye con la presión en todo el intervalo estudiado (1-500 bar); mientras que en otros trabajos, se había demostrado que el CGE de un compuesto como el fenol aumenta con la presión. Por tanto, el efecto de la presión en la gasificación puede estar directamente relacionado con las características del compuesto a gasificar.

La formación de fenol, tanto en el gas como en el líquido producido, aumenta de forma significativa cuando se emplea ASC como fluido de gasificación al igual que lo hacen los PAHs generados en el líquido. Esto se atribuye a posibles reacciones de ciclación y condensación de los hidrocarburos de cadena corta generados en el craqueo térmico del dodecano, reacciones que ocurrirían antes de que esos compuestos fuesen reformados a  $H_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . Se ha demostrado en otros trabajos que tanto los PAHs como el fenol son compuestos precursores de la formación de residuo sólido carbonizado. La formación de estos compuestos, preferentemente a altas presiones, explica por qué la gasificación se ralentiza con la presión en la región supercrítica.

La concentración del compuesto de más interés, el  $H_2$ , aumenta de forma prácticamente lineal con el tiempo de reacción, mientras que disminuye a medida que el agua se comprime progresivamente.

Por otro lado y a pesar de este efecto de la presión en la gasificación, experimentos realizados con un caudal de agua de  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y de dodecano  $0.007 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , demostraron que el mayor rendimiento de  $H_2$  ( $\text{mol}_{H_2} \text{ mol}_{\text{dodecano}}^{-1}$ ) se obtiene en condiciones supercríticas,  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $250 \text{ bar}$ . En condiciones de igual flujo másico para diferentes presiones, la elevada densidad del FSC permite conseguir tiempos de residencia mayores ( $0.17 \text{ min}$  a  $50 \text{ bar}$  frente a  $0.91 \text{ min}$  a  $250 \text{ bar}$ ), contrarrestando la ralentización de la velocidad de gasificación con la presión. Como consecuencia, se reforman grandes cantidades de  $CH_4$  y  $CO$  lo que conlleva a una mayor producción de  $H_2$ .

El efecto de la concentración de dodecano ( $\text{wt}\%$ ) en la gasificación, se estudió a  $725 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ bar}$  durante  $0.18 \text{ min}$  y a  $725 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ bar}$  durante  $1.05 \text{ min}$ . En las gasificaciones a  $50 \text{ bar}$ , CGE apenas varía con  $\text{wt}\%$  al igual que ocurre con las concentraciones de los gases generados. En los experimentos a  $500 \text{ bar}$ , tanto CGE como la concentración de  $H_2$  y  $CO_2$  disminuyen cuanto mayor es el  $\%$  de dodecano bombeado.

## Conclusiones

Los resultados de la investigación indican que es posible gasificar dodecano por completo y optimizar la cantidad de hidrógeno generada en función de las condiciones de gasificación.

El análisis del efecto de la presión en la gasificación de hidrocarburos lineales de cadena larga, como el dodecano, revela importantes hallazgos. Sus cinéticas de gasificación en condiciones supercríticas son más lentas que con vapor, un efecto opuesto al esperado. La explicación reside en el análisis del efluente líquido, cuyos datos desvelan cantidades más altas de PAHs y fenol cuanto mayor es la presión y el wt%. Estos compuestos se forman a partir de los hidrocarburos de cadena corta y son los responsables de las bajas eficiencias de gasificación debido a su difícil degradación.

Por otra parte, los estudios del tiempo de reacción demostraron que las cantidades de H<sub>2</sub> más elevadas se producen a 250 bar (condiciones supercríticas), donde se consiguen tiempos largos de reacción gracias a la elevada densidad del fluido.



Cite this: DOI: 10.1039/c7ta09659c

# Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences for H<sub>2</sub> production†

Ana M. Sanchez-Hernandez,<sup>1</sup> Nicolas Martin-Sanchez,<sup>2</sup> M. Jesus Sanchez-Montero,<sup>3</sup> Carmen Izquierdo<sup>4</sup> and Francisco Salvador<sup>5\*</sup>

Supercritical water (SCW) is widely known to be a powerful gasifying agent, but the supercritical gasification of linear paraffins is a method whose ability to produce H<sub>2</sub> has not been studied significantly. Herein, an analysis of the gasification of dodecane, a representative diesel compound, with steam and SCW and the ability of the method to produce H<sub>2</sub> under different pressures is reported. In this study, the broadest pressure (1–500 bar) and temperature (550–800 °C) ranges ever studied in this field are covered. We found that a fraction of the short-chain hydrocarbons generated in the thermal cracking of dodecane are turned into polycyclic aromatic compounds and phenol, compounds that hinder gasification. These reactions become more significant as steam at atmospheric pressure is progressively compressed up to SCW at 500 bar; consequently, steam gasification is faster than supercritical gasification. A gasification mechanism that gathers all of the possible pathways is proposed. Despite the slow gasification kinetics in SCW, a pressure slightly above the critical point (250 bar) is the most efficient to produce H<sub>2</sub>. At this pressure, the long reaction times related to the high SCW density allow a significant amount of CH<sub>4</sub> and CO to be reformed into H<sub>2</sub>; however, further compression is not recommended because gasification is significantly slowed down and H<sub>2</sub> production decreases.

Received 2nd November 2017  
Accepted 2nd January 2018

DOI: 10.1039/c7ta09659c

rsc.li/materials-a

## 1. Introduction

H<sub>2</sub> is one of the main alternatives to fossil fuels thanks to its energetic potential and its environmentally friendly nature. However, the storage and transport of H<sub>2</sub> has resulted in technical problems. The *in situ* generation of H<sub>2</sub> arises as a solution to this problem. Besides the use of H<sub>2</sub> as a fuel for internal combustion engines, using H<sub>2</sub> in fuel cells is the main application of *in situ* production. These cells are electrochemical devices able to turn the chemical energy stored in a fuel into electricity directly.<sup>1</sup> This is an attractive way to produce energy because fuel cells fueled by H<sub>2</sub> have high energy efficiencies and only generate water as a waste product. Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs) and solid-oxide fuel cells are the most common fuel cells that use H<sub>2</sub>. An efficient H<sub>2</sub> production method is required for these applications, and, for this reason, hydrocarbons with high hydrogen densities are used as fuels. Some liquid hydrocarbons, such as gasoline and jet fuel, fulfill this requirement, but diesel stands out among

them because of its high hydrogen density. Diesel fuel is a complex mixture of hydrocarbons that contains sulfur compounds and a noticeable amount of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which account for about 18 wt% of the mixture.<sup>2</sup> However, linear paraffins are the main fraction, and dodecane is the most representative.

Dodecane (or any another hydrocarbon) can be transformed into H<sub>2</sub> through several reforming processes such as steam reforming, partial oxidation, and autothermal reforming.<sup>2</sup> Steam reforming at atmospheric pressure uses metal-based catalysts, usually Ni. The employed catalysts result in H<sub>2</sub> concentrations of up to 70% and the complete gasification of dodecane;<sup>3–9</sup> however, temperatures above 800 °C are required. The most important drawback related to catalytic steam reforming is the deactivation of the catalyst because of carbon deposition, as well as sulfur poisoning, when real diesel is gasified.<sup>1,2,10</sup> The use of noble metals such as Pt, Rh, or Ru and other catalytic species such as K, Ce, Co, or Sr is a common solution to avoid these problems. Consequently, the catalysts consist of a support (*e.g.*, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) that contains two<sup>8–10</sup> or even three catalytic species.<sup>3–6</sup> Despite the use of these expensive materials, ultimately, the catalysts are deactivated and lose efficiency. Furthermore, CO is the main product of steam reforming, and CO poisons the electrodes employed in PEMFC cells. Hence, CO must be removed from the gas mixture produced before the H<sub>2</sub> can be used as a fuel for these cells.

Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n 37008 Salamanca, Spain. E-mail: anamsh@usal.es; nicolas\_martin@usal.es; chusan@usal.es; misiego@usal.es; salvador@usal.es; Tel: +34 677549970

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7ta09659c

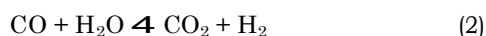
The gasification of dodecane with supercritical water (SCW) is an attractive alternative to catalytic steam reforming. The organic compound dodecane turns into gases so SCW will be able to dissolve all the involved species; the mass transfer limitations will be lessened because of the presence of a unique homogeneous phase. In addition, SCW has been shown to be a more powerful reacting agent than steam in the gasification of other organic compounds.<sup>11</sup> Thanks to the unique properties of supercritical fluids, the reaction rate of gasification in SCW may be faster than those in steam; the reaction temperature would be reduced, catalysts will not be necessary and the idea of *in situ* H<sub>2</sub> production in small and compact facilities would be reinforced.

Despite the potential of this technique, only a few studies have been published about the supercritical gasification of intermediate-molecular-weight linear<sup>12–15</sup> or branched<sup>16–19</sup> hydrocarbons or real mixtures (diesel, gasoline or jet-fuel<sup>14,20,21</sup>); and, to the best of our knowledge, there exists just one work that has investigated the supercritical gasification of dodecane.<sup>19</sup> These works have focused on the study of the effects of the temperature, the hydrocarbon-water ratio, and the reaction time on gasification. Scant attention has been paid to the effect of pressure on the supercritical gasification of linear hydrocarbons. In fact, pressure ranges wider than 70 bar have not been investigated,<sup>12,13</sup> pressures above 250 bar have not been explored and, as far as we know, no work has compared atmospheric pressure steam and supercritical gasification.

The mechanism that controls the gasification has not been analyzed in depth either. It is generally accepted that supercritical gasification follows the same pathways as steam gasification; that is, hydrocarbons are mainly converted into gas through two endothermic reactions when steam is the gasifying agent. The first reaction is a thermal cracking caused by the high temperatures employed. The thermal cracking is explained by the model proposed by Rice and Herzfeld,<sup>22</sup> which was later updated by Benson and De More.<sup>23</sup> The model describes a radical chain process involving the rupture of the original hydrocarbons and the generation of low-molecular-weight compounds. The second reaction involved is the direct reforming of dodecane by water, eqn (1), whose standard reaction enthalpy,  $DH_{25^\circ\text{C}}^0$ , and standard Gibbs free energy of reaction,  $DG_{25^\circ\text{C}}^0$ , are +1866.5 and +1047.5 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively.



The formed CO can be reformed by steam in the water-gas shift reaction, eqn (2), whose  $DH_{25^\circ\text{C}}^0$  and  $DG_{25^\circ\text{C}}^0$  are -41.1 and -28.6 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively.



This work reports the gasification of dodecane, a hydrocarbon representative of diesel, with steam and SCW in the widest pressure range ever assayed in this field, from 1 to 500 bar. The use of such a wide range allows us to highlight the differences between the gasification with water in different states of matter. The effects of other parameters on the

gasification (temperature, dodecane-water ratio, and reaction time) are also analyzed. An in-depth analysis of the gasification mechanism and a comparison of the viability of H<sub>2</sub> production by supercritical gasification in comparison with the classical steam gasification are also reported.

## 2. Experimental section

### 2.1. Gasification

Fig. 1 shows the schematic of the installation used for the gasification experiments.

A 17 cm<sup>3</sup> internal volume tubular Hastelloy reactor was introduced into an electric furnace, where it was heated to the reaction temperature. A stream of water pumped by an HPLC ChromTech UHP 1500 pump passed through a preheater before reaching the gasification reactor. Once the desired temperature was attained, the dodecane began to be pumped by an HPLC LabAlliance Series 1500 pump and it was mixed with the stream of water preheated to the gasification temperature at the entrance of the reactor. Dodecane (purity of >99.8%) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. The stream leaving the reactor went through a heat exchanger, where it was cooled to ambient temperature, and a filter. Next, the stream was discharged through an Equilibar H10P Series Precision Back Pressure Regulator, which was used to control the gasification pressure. Once the stationary regime was attained, the process was maintained for 60 min to assess the stability of the reaction. After that period of time, the dodecane flow was stopped and the water flow was maintained for 30 min to remove any pollutant deposited on the reactor. The reaction time of each assay was calculated by approaching the density of the mixture to that of pure water at the same pressure and temperature. All the assays were carried out under laminar regime conditions (70 < Re < 880). The analyzed pressure and temperature ranges spread from 1 to 500 bar and 550 to 800 °C, respectively.

wt% is defined as follows, eqn (3):

$$\text{wt}\% = \frac{\text{dodecane mass flow feeding}}{\text{dodecane mass flow feeding} + \text{water mass flow feeding}} \times 100 \quad (3)$$

The analyzed wt% range spread from 0.3 to 3.0%.

### 2.2. Analysis of the produced gaseous stream

The flow, composition and concentration of the produced gases were analyzed. The gases were separated using a liquid-gas separator and passed through a cool trap at -20 °C, to retain the remaining humidity, and a thermostat at 30 °C, until they reached two six-way valves connected in series. The first valve was used to analyze the H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations in an Omnistar GSD 300 mass spectrometer. A Teknokroma permanent gases & light hydrocarbons TR-GC1102010 (length ¼ 1 m; OD ¼ 1/8<sup>00</sup>; tube wall thickness ¼ 2.1 mm)

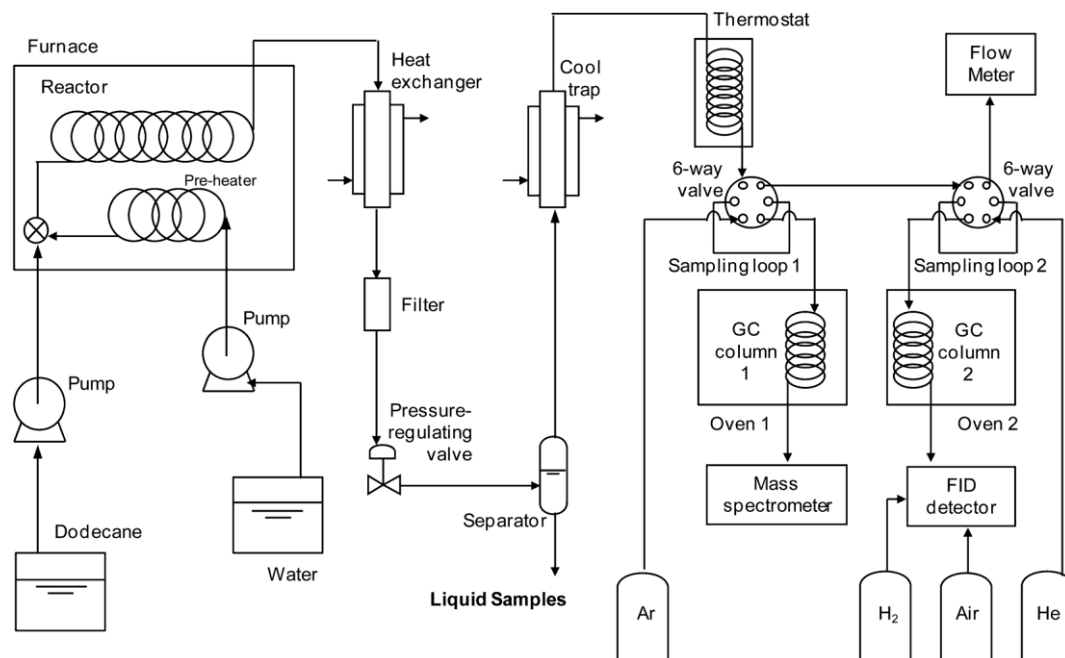


Fig. 1 Schematic of the installation used for the gasification experiments.

chromatographic column was placed between the six-way valve and the mass spectrometer. The column separated the light species from hydrocarbons, thus avoiding that hydrocarbons bigger than  $\text{CH}_4$  interfered in the analysis of  $\text{CO}$  ( $m/z$  28),  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) and  $\text{CH}_4$  ( $m/z$  16). The column was introduced in an oven and the following temperature program was used: an initial temperature of  $175\text{ }^\circ\text{C}$  maintained for 10 min, followed by a heating at  $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  to  $325\text{ }^\circ\text{C}$ , which was finally maintained for 10 min. Ar was used as carrier gas. The second valve was used to analyze  $\text{CH}_4$ , ethane, ethylene, acetylene, propane, propylene, and butane concentrations in a Shimadzu GC-2010 Plus gas chromatograph with a  $\text{H}_2$  flame ionization detector. An Agilent HP-Plot/Q (length 30 m; ID 0.32 mm; thick layer of 20 micron) chromatographic column was used, with He as carrier gas. The column was introduced in an oven and the following temperature program was used: an initial temperature of  $60\text{ }^\circ\text{C}$  maintained for 3 min, followed by a heating at  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  to  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , which was finally maintained for 9.5 min.

The sum of ethane, ethylene, and acetylene concentrations is shown as  $\text{C}_2$ . The sum of propane and propylene concentrations is shown as  $\text{C}_3$ . The simultaneous analysis of  $\text{CH}_4$  concentrations in the mass spectrometer and the chromatograph allow using  $\text{CH}_4$  as a pattern to calculate the relative concentration of all of the species in the global mixture. The gas concentrations were measured twice in each assay. In all of the assays, the concentration did not change once the stationary regime had been attained.

The exit of the second valve was connected to a Resteck Pro-Flow 6000 electronic flowmeter to measure the gas flow generated continuously.

The carbon gasification efficiency (CGE), eqn (4), is calculated from the characterization of the gaseous effluent:

$$\text{CGE } \delta\% \approx \frac{\text{carbon moles in the gas effluent}}{\text{carbon moles in the reactor feeding}} \times 100 \quad (4)$$

where the carbon moles in the gas effluent are calculated using the molar flows of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  and butane. The carbon moles in the reactor feeding are calculated based on the molar flow of dodecane fed to the reactor.

The efficiency of  $\text{H}_2$  production is evaluated through  $\text{H}_2$  gas yield, which is defined as follows, eqn (5):

$$\text{H}_2 \text{ gas yield } \% \approx \frac{\text{H}_2 \text{ moles in the gas effluent}}{\text{dodecane moles in the reactor feeding}} \quad (5)$$

The same definition is used for the rest of species contained in the gas effluent.

### 2.3. Analysis of the produced liquid stream

In each assay, a liquid sample was taken from the separator to subsequently analyze its composition. These samples were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). More details related to this procedure are described in the ESI.†

## 3. Results

Three different types of products were generated in the experiments: gaseous products, products contained in the aqueous reactor effluent, and other products that formed a carbonized solid residue or char. The presence of char was observed during the periodic cleaning of the reactor as small carbonized particles retained in the filter. The installation used herein hindered the measurement of the amounts of char formed under



different reaction conditions although a greater formation of char was observed as wt% and pressure were increased.

Two types of compounds were detected in the GC-MS analysis of the aqueous effluent: phenol and PAHs (naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, and indene). The areas of the peaks associated with PAHs have been integrated in a unique area to make the interpretation of the results easier. The GC-MS analysis did not detect the presence of dodecane. The  $m/z$  spectra and the chromatographic analysis revealed that, besides  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , and low molecular-weight hydrocarbons, phenol was also contained in the gaseous effluent. This result meant that phenol was distributed between the gaseous and liquid effluents. The amount of phenol contained in the gaseous effluent was analyzed from its peak area in the chromatographic analysis. The amount of phenol contained in the gas was not significant compared to that in the liquid. Thus, phenol was not included in the calculation of the relative concentrations of the species contained in the gas either in the calculation of CGE.

### 3.1. Effect of temperature on gasification

Fig. 2 shows the effect of temperature on CGE in the gasification of a 0.75 wt% dodecane–water mixture at 50 bar for 5 s.

CGE rose noticeably as the mixture was heated from 500 (about 9%) to 600–650 °C (about 55%). CGE continued to rise above 650 °C, but the acceleration of the gasification was milder than at low temperatures. It was necessary to increase the gasification temperature to 800 °C to convert 90% of the dodecane into gas in this brief reaction time. This trend is explained by the effect of the Gibbs free energy,  $DG^0$ , on the equilibrium constant of reactions,  $K$ , eqn (6):

$$K \exp \left( \frac{DG^0}{RT} \right) \quad (6)$$

According to eqn (6),  $K$  of endothermic reactions ( $DH^0 > 0$ ) increases when the reaction temperature is increased. Further information about this dependence can be found in the ESI†. The achieved CGEs increased as the gasifying fluid was heated

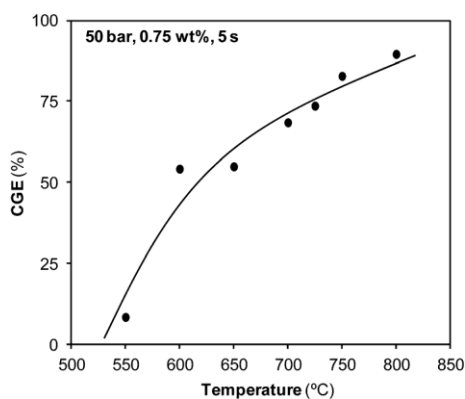


Fig. 2 Effect of temperature on CGE in the gasification of a 0.75 wt% dodecane–water mixture at 50 bar for 5 s.

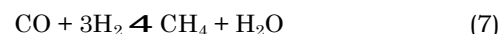
because both the thermal cracking reaction and the reforming reaction are endothermic.

Fig. 3 shows how the concentration of the species contained in the gaseous effluent evolved as dodecane was gasified at different temperatures.

At the lowest temperature investigated (550 °C), dodecane was already being gasified, but the gaseous effluent was exclusively formed of hydrocarbons.  $C_2$  and  $C_3$  hydrocarbons were found to be the most abundant. Fig. 3 points that the water reforming reaction did not occur at 550 °C (*i.e.*,  $CO$ ,  $CO_2$ , and  $H_2$  were not produced) because of its strong endothermic nature. Despite not being the aim of this investigation, Fig. 2 and 3 show that other alternatives exist for the upgrading of dodecane. The long-chain liquid hydrocarbons can be turned into low molecular-weight gaseous hydrocarbons with a greater calorific power than dodecane. Despite the energy savings that low-temperature gasification provides, this alternative has two drawbacks. First, those hydrocarbons are mainly obtained at 550–600 °C, and CGE is not very high at these temperatures; consequently, the production of hydrocarbons will be low. Secondly, olefins, especially ethylene, have been proven to be promoters of char formation.<sup>24–27</sup> The formation of char not only implies a reduction in the amount of hydrocarbons generated but also hinders the technical viability of the process.

$C_2$ ,  $C_3$ , and butane concentrations diminished as the system was heated, until they finally disappeared. The heavier hydrocarbons disappeared at lower temperatures.  $CH_4$  concentration increased with gasification temperature when heating from 550 to 650 °C, then remained almost constant, describing a plateau between 650 and 750 °C, and finally decreased above 750 °C. This trend confirms that the hydrocarbons generated in the thermal cracking are intermediate compounds of a reaction mechanism with several consecutive steps. Dodecane was progressively cracked into further light hydrocarbons as the temperature increased. Once a high enough temperature had been attained, the produced hydrocarbons began to be reformed. Fig. 3 shows that this temperature was about 600–650 °C for these specific reaction conditions. The concentrations of the reforming products ( $CO$ ,  $CO_2$ , and  $H_2$ ) increased as the gasifying fluid was heated above that temperature.

If the evolution of gas yields is analyzed instead of concentrations (see ESI†),  $CH_4$  gas yield is observed to increase with temperature over the whole temperature range, as reported by other authors who have explored narrower ranges than us.<sup>16,19</sup> This trend may be attributed to the production of  $CH_4$  in the methanation equilibrium, eqn (7), whose  $DH_{25^\circ C}^0$  and  $DG_{25^\circ C}^0$  are  $-206.2$  and  $-141.2$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectively.



However, it does not seem probable that  $CO$  is hydrogenated to produce  $CH_4$  and water at high temperatures. According to eqn (6),  $K$  of exothermic reactions decreases with temperature. Furthermore, there is a large excess of water (which acts as a product in eqn (7)) in the system.

This result must be caused by the acceleration of the gasification process with temperature. That is, as the temperature

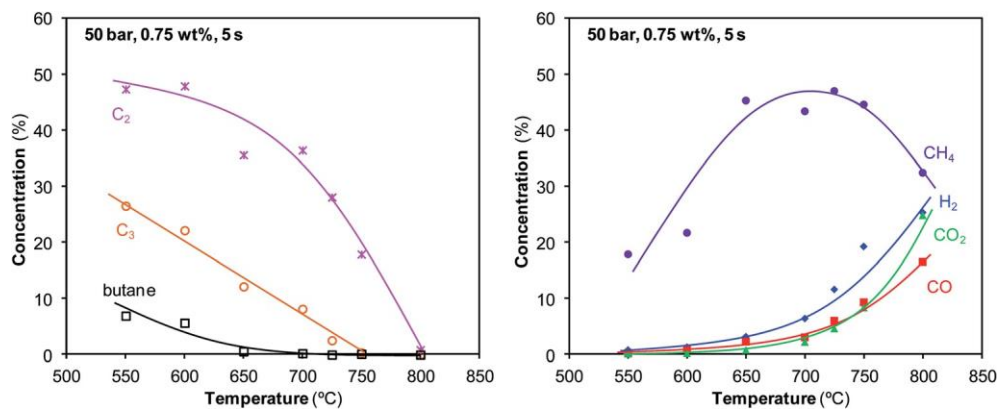


Fig. 3 Evolution of the concentrations of the species contained in the gaseous effluent with the reaction temperature.

was increased, the production of gas increased, and the  $\text{CH}_4$  gas yield also increased. The gas yield of a species will only decrease with temperature when its concentration in the gas phase diminishes noticeably, as happened in our study with butane,  $\text{C}_3$ , and  $\text{C}_2$  (see ESI†).

Fig. 4 shows the influence of temperature on the amounts of phenol contained in the liquid and gaseous effluents and the PAHs contained in the liquid effluent.

The amounts of phenol contained in the liquid and gaseous effluents were closely related. Both increased with temperature, reaching a maximum at 700–725 °C and then they decreased. The PAHs show the same trend. Phenol and PAHs seem to be progressively formed as both the temperature and CGE increased, but a temperature was reached above which the formed products began to be consumed, until they almost disappeared at 800 °C. More information about this topic is collected in the following section.

### 3.2. Effect of reaction time and pressure on gasification

Fig. 5a shows the effect of reaction time and pressure on CGE in the gasification of a 0.5 wt% dodecane–water mixture at 750 °C.

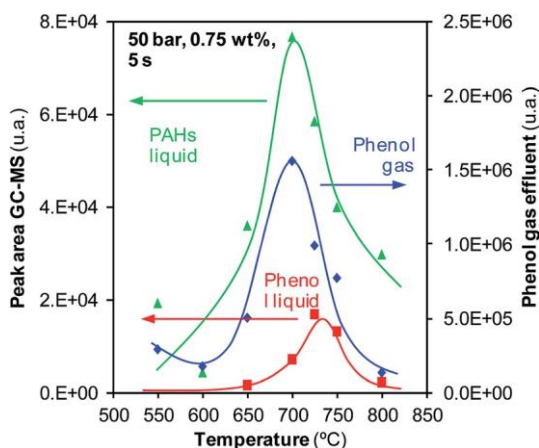


Fig. 4 Effect of temperature on the amounts of phenol and PAHs contained in the gaseous and liquid effluents.

At intermediate pressures of 50 and 150 bar, CGE increased rapidly and followed an almost linear trend as the reaction progressed. At 500 bar, the reaction behaved in the same way for the first reaction times investigated. However, as the reaction progressed, the slope decreased and the curve finally described a plateau with a CGE value lower than 100%. At 250 bar, the slope of the curve also decreased for the final reaction times investigated and it also described a plateau, although the reached CGE was slightly higher than at 500 bar.

CGE decreased with pressure over the whole range assayed, 1–500 bar. Almost complete gasification was observed at 50 and 150 bar after 0.33 and 0.56 min, respectively; however, CGE did not reach 95% at 500 bar even after 2 min reaction. CGEs greater than 87% could not be attained at atmospheric pressure, although this pressure led to the fastest kinetics; from a practical point of view, the low density of the steam at 1 bar makes the lengthening of the reaction time extremely difficult.

SCW is more reactive than steam because of the changes that water undergoes as it is compressed. The highly ordered structure of liquid water is the result of an infinite network of hydrogen bonds; at the critical point, just a small fraction of the network is preserved, but the number of bonds increases with pressure. The changes in the number of hydrogen bonds lead to variations in the dielectric constant of water. This phenomenon implies that the interactions that exist among the water molecules and the diluted species suffer considerable changes with pressure. These interactions affect the rate constant by modifying the free energy of activation and the transmission coefficient.<sup>28</sup> The interactions that SCW establishes with certain reactants like phenol<sup>11</sup> modify the free energy of activation and the mass transmission coefficient in such a way that the reactions at supercritical conditions are faster than at steam conditions. However, Fig. 5 shows the opposite trend. To verify this behavior, the whole study was repeated at a lower temperature of 725 °C (Fig. 5b). At 725 °C and 0.1 min, the CGEs achieved at 50, 150, and 250 bar were almost the same. However, as gasification progressed, it was observed that the CGEs were lower as the gasification fluid was progressively compressed. Gasification at 500 bar was slower than gasification at lower pressures throughout the whole range of reaction

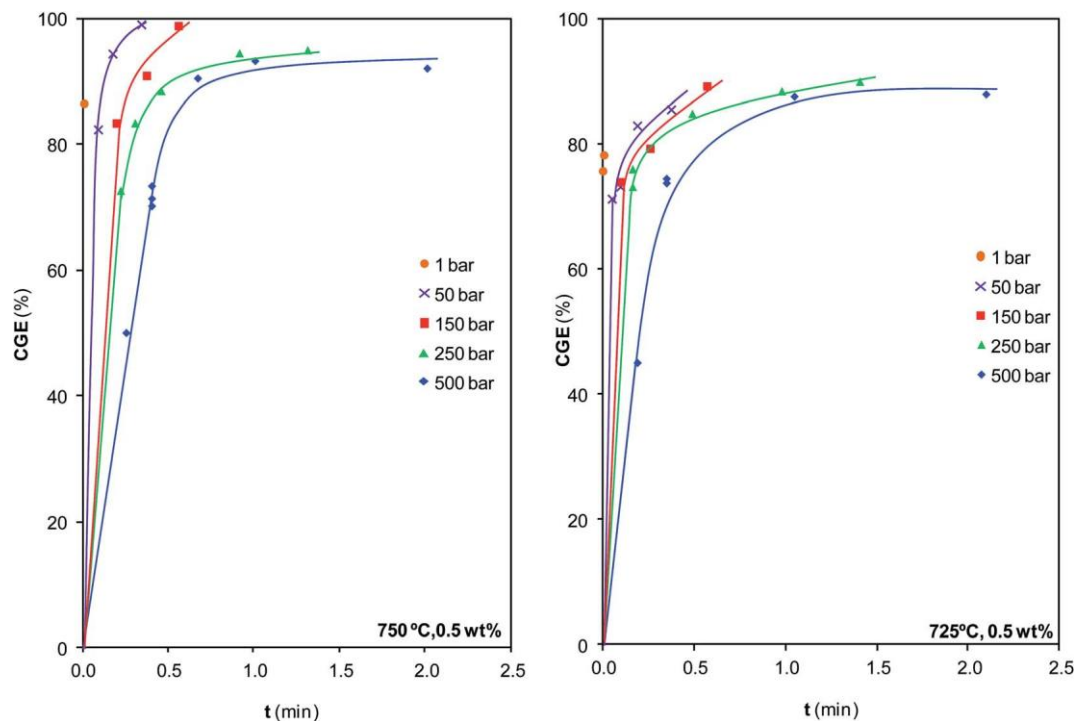


Fig. 5 Effect of reaction time and pressure on CGE at 750 °C and 725 °C.

time investigated. Consequently, we came to the same conclusion for the two temperatures investigated. The negative influence of pressure has already been suggested by the only work that has studied this topic in the gasification of a linear long-chain hydrocarbon, although the studied hydrocarbon was hexadecane and the pressure range (150–220 bar) was seven times narrower than the range studied herein.<sup>13</sup> However, the authors did not give a clear explanation for this unusual result.

The effect of pressure is the opposite of that observed when other organic compounds, such as phenol, are gasified.<sup>11</sup> The different effect of pressure on gasification may depend on the characteristics of the gasified compound, a phenomenon that has not been considered so far. This concept may explain the lack of agreement observed in several works when the effect of pressure on the gasification of organic compounds must be determined. The disagreement is especially notable when complex mixtures, such as different kinds of biomass or heavy oils, are gasified.

The analysis of the phenol and the PAHs contained in the effluents generated in gasification at 750 °C provides more information about this point, as shown in Fig. 6.

The amounts of phenol contained in the gaseous and liquid effluents were related again; both varied in the same way as the pressure changed or the reaction time increased. No phenol was generated during gasification at atmospheric pressure. At other pressures, the profile of phenol was typical of an intermediate product. This trend was quite evident at 250 and 500 bar. The concentration of phenol first increased with reaction time, suggesting that it was a reaction product. Subsequently, the phenol concentration reached a maximum and then decreased, indicating that it was consumed as a reagent in other reactions.

At 50–150 bar, the amount of generated phenol was not significant, and almost all of the formed phenol was consumed in the longest reaction times investigated. The formation of phenol increased noticeably when SCW was used as the gasifying fluid and, once inside the supercritical region, greater amounts of phenol were formed as the SCW was compressed. Phenol was not completely consumed at 250 and 500 bar because large amounts of it were formed and because of its resistance to degradation.

The PAHs contained in the liquid effluent behaved in a similar way. PAHs were formed during atmospheric pressure gasification, although the amounts were smaller than at other pressures. Their evolution with reaction time is also characteristic of intermediate compounds, and they were also further formed as the pressure increased; nevertheless, the PAHs were completely consumed at all pressures investigated. For the gasification carried out at 725 °C, similar effects of pressure and reaction time to those observed in Fig. 6 were observed (see ESI†).

When an organic molecule is contained in the bulk of SCW, the supercritical fluid can behave as a solvent or reaction medium, reagent, or, even, catalyst. Some of the reactions that organic molecules undergo when they are solved in SCW are condensation, coupling, or cyclization reactions.<sup>29,30</sup> These reactions are favored by the hydrophobic effect. The water molecules tend to bind to each other instead of binding to a hydrocarbon surface. As a consequence, nonpolar species tend to aggregate in water solution so as to decrease the hydrocarbon-water interfacial area.<sup>31</sup> This phenomenon reflects the large cohesive energy of water. Studies concerning the supercritical and subcritical gasification of different kinds of

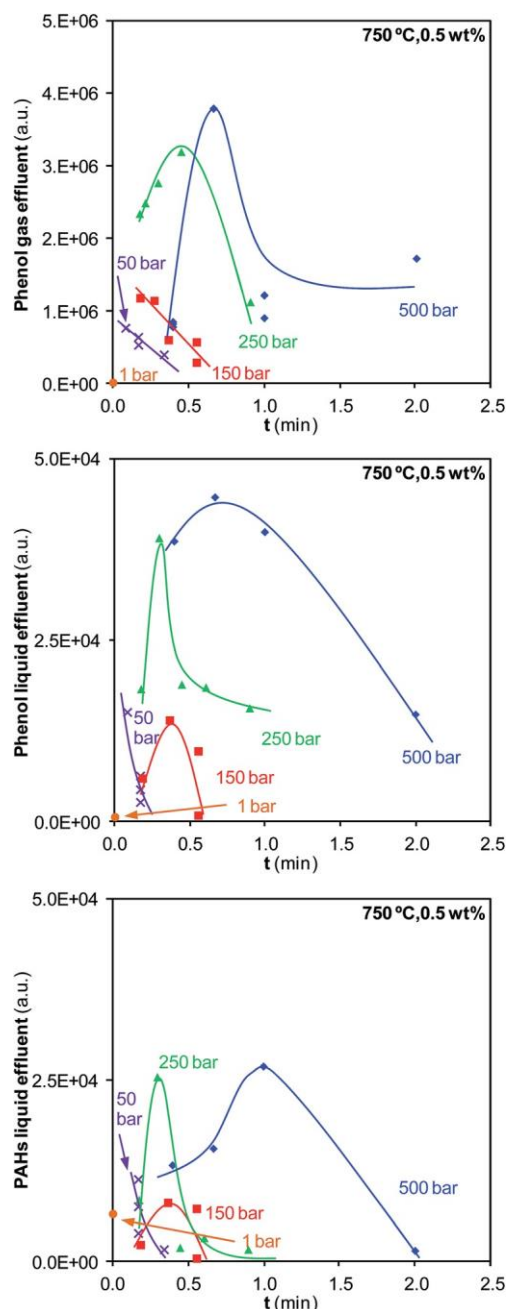


Fig. 6 Effect of pressure and reaction time on phenol and PAHs contained in the effluents generated at 750 °C.

biomass have concluded that phenols and different PAHs are formed in these reaction media as a consequence of these reactions.<sup>32-34</sup> These compounds are the main hurdle for gasifying biomass. Phenol is rather inert, and it hinders complete gasification because its degradation is difficult.<sup>35</sup> The degradation of PAHs is not as difficult as the degradation of phenol but, similar to ethylene, they are precursors for the formation of char.<sup>36,37</sup>

To date, a few works have studied in depth the compounds contained in the liquid effluents from the gasification of intermediate-molecular-weight paraffins. Depeyre *et al.*

detected the formation of monoaromatic (benzene, toluene, and styrene) and polyaromatic (naphthalene, phenanthrene, anthracene, and fluorene) compounds in the thermal steam cracking of *n*-hexadecane at atmospheric pressure and 700 °C.<sup>38</sup> They stated that these compounds could be formed (i) from the condensation of short olefins, (ii) from the addition of a diene and an olefin, or (iii) from the addition of a diene and a benzenic ring by Diels-Alder reaction followed by dehydrogenation. In fact, the Diels-Alder reaction is a very important synthetic method for the production of polycyclic ring systems.<sup>30</sup> Susanti *et al.* found phenol and different PAHs (fluoranthene and phenanthrene) in the gasification of isooctane at 763 °C and 250 bar,<sup>18</sup> but they did not explain the formation of these compounds. Alshammari and Hellgardt only detected linear paraffins and olefins in the gasification of *n*-hexadecane at 150–220 bar and 565–605 °C, with no mention of possible cyclization reactions.<sup>13</sup>

Our data suggest that the thermal cracking of dodecane yielded short-chain hydrocarbons (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, and butane) in the reaction medium, and these could act as reagents in cyclization or condensation reactions before being reformed to CO, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>. In fact, the polymerization of liquid intermediates to cross-linked large molecules is a process that mostly occurs under high-temperature conditions, like those of SCW gasification.<sup>39</sup> Fig. 6 proves that these reactions were more relevant at high pressures. Greater amounts of difficult-to-degrade cyclic compounds were formed at supercritical pressures than at low pressures. As previously described, the number of hydrogen bonds established among the water molecules and, consequently, the cohesive energy of water, increased with pressure. The hydrophobic effect was more intense and greater fractions of short-chain hydrocarbons underwent cyclization and condensation reactions in highly pressurized SCW. These compounds slowed down the gasification, and the achieved CGEs at high pressures were low, thus explaining the results of Fig. 5. The formation of char from the olefins and PAHs, and the inability of SCW to degrade all of the formed phenol explain the incomplete gasification of dodecane under supercritical conditions. The formation of phenol and PAHs must be included when explaining the pathways involved in the gasification of dodecane. The main pathways involved in the gasification of dodecane are collected in Fig. 7.

Dodecane undergoes subsequent thermal cracking stages that progressively convert it into smaller hydrocarbons. The formed compounds become lighter as the temperature and reaction time increase. The hydrocarbons can react with water to generate the so-called reforming products, CO, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>. The hydrocarbons can also participate in cyclization and condensation reactions that convert them into phenol and PAHs (which are precursors for char formation). Char can also be formed from the olefins contained in the reaction medium. The formed cyclic compounds can be later reformed by water. Once CO is formed, it can react with a water molecule (the water-gas shift reaction) to produce further CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. The rate and the conversion of all of these pathways depend on the gasification temperature and pressure.

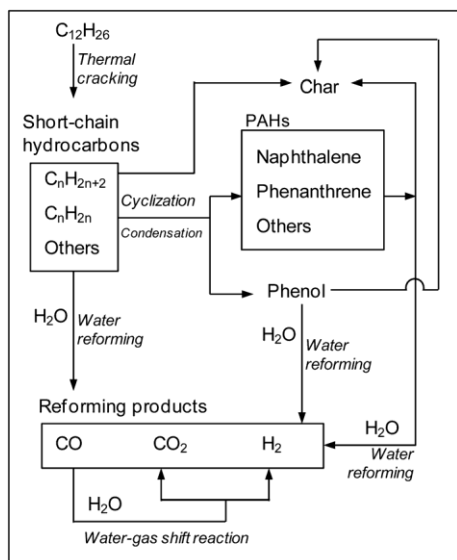


Fig. 7 Reaction pathways involved in the gasification of dodecane with steam and SCW.

The last stages of the thermal cracking produce small volatile hydrocarbons. The mixture of these hydrocarbons and the reforming products forms the gaseous effluent. Fig. 8 shows how the pressure and reaction time influence the concentration of the species contained in the gaseous effluents produced in gasification at 750 °C.

Neither butane nor  $C_3$  were detected in the gas because CGEs at 750 °C were already higher than 70%. As expected,  $C_2$  concentration decreased with time and, finally, disappeared.  $C_2$  concentration was observed to be slightly higher as the gasifying fluid was compressed, but the differences among the tested pressures were not large.  $CH_4$  is the last and the smallest hydrocarbon generated in the thermal cracking. As opposed to  $C_2$ , the pressure strongly influenced the  $CH_4$  concentration. It was high for the highest pressure (500 bar) and diminished with pressure throughout the whole range investigated. As commented in the previous section,  $CH_4$  is also an intermediate product; it is first formed in cracking reactions and later consumed in reforming reactions. Fig. 8 suggests that  $CH_4$  reforming is also faster at low pressures. Nevertheless, as far as we know, no work has been published that deals with the supercritical reforming of  $CH_4$  or the analysis of the effect of pressure on this reaction. Hence, this trend cannot be confirmed. Studies that have investigated the reforming of  $CH_4$  have focused on the synthesis of catalysts to carry out this reaction at atmospheric pressure.<sup>40,41</sup>

The effect of pressure on CO and  $CO_2$  concentrations was neither remarkable: the  $CO_2$  concentration decreased with pressure, but only slightly. CO concentration decreased with time, whereas  $CO_2$  concentration increased. This trend shows that CO, a reforming product, took part in other reactions as a reagent. It is possible that CO was consumed in reactions such as the Boudouard reaction or methanation equilibrium, but the evolution of  $CO_2$  concentration inside a system in which CO is

in contact with a strong excess of water clearly points to the water-gas shift reaction. Direct  $CO_2$  formation from the reforming of hydrocarbons, phenol, and PAHs is also a possibility, especially at high pressures. Studies concerning the gasification of carbonaceous solids with SCW demonstrate the ability of the supercritical fluid to completely oxidize carbon to  $CO_2$ .<sup>42,43</sup> This complete oxidation may also occur in this system; hence, a fraction of the  $CO_2$  may be directly generated from the reforming of short-chain hydrocarbons.

$H_2$  concentration increased almost linearly with reaction time, as expected from one of the final products of the reforming reactions.  $H_2$  concentration decreased with pressure, and its increase with time at 500 bar was slower than at lower pressures. It is noteworthy that  $CH_4$  and  $H_2$  concentrations seem to be closely related.

Fig. 5 and 8 confirm the existing relationship between CGE and the concentrations of the species contained in the gaseous effluent. As CGE increased, the concentrations of hydrocarbons decreased, and  $H_2$  and  $CO_2$  concentrations in the gas increased. The trends of the concentrations of the gases generated at 725 °C agree with those in Fig. 8 (see ESI†).

The measurement of  $H_2$  concentration allows the calculation of the  $H_2$  yield for the different conditions investigated, as listed in Table 1. This parameter clearly shows the real efficiency of the method to produce  $H_2$ . All of the experiments collected in Table 1 were carried out by pumping the same flow of water and hydrocarbon: 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of water and 0.007 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of dodecane.

The highest  $H_2$  yield was attained at 250 bar, although this pressure did not show the fastest gasification kinetics. Dodecane was not completely gasified at that pressure, but the long reaction times achieved thanks to the high density of the supercritical fluid allowed the reforming of greater amounts of  $CH_4$  and CO, and the consequent production of more  $H_2$ , than at 50–150 bar. Furthermore, the greater conversions achieved by the water-gas shift reactions under supercritical conditions (its mechanism changes from an ionic to a radical nature when compressing from steam to SCW)<sup>44–46</sup> must also be considered. The over-compression to 500 bar noticeably slowed down the gasification and reduced the  $H_2$  yield. Notably, the greatest  $H_2$  production achieved in the current investigation was just 25% of the theoretical maximum if eqn (1) and (2) are considered, that is, 37 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/mol<sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub></sub>. Longer reaction times and/or higher temperatures than those employed herein would be needed to get closer to that optimal production. SCW gasification also provides other advantages in relation to steam gasification. Fig. 8 shows that almost all of the CO can be reformed at 250 bar (final CO concentration 1.5%), whereas CO concentrations of 20% and 9% were measured at 1 and 50 bar, respectively. The use of catalysts in atmospheric pressure gasification neither reduces the CO contained in the gas; CO concentrations of about 15–20% have been reported.<sup>5,7,9</sup> The small amounts of CO generated by supercritical gasification are especially interesting because its removal and reforming will be easier, thus meeting one of the requirements for the use of the generated  $H_2$  as a fuel for PEMFCs.

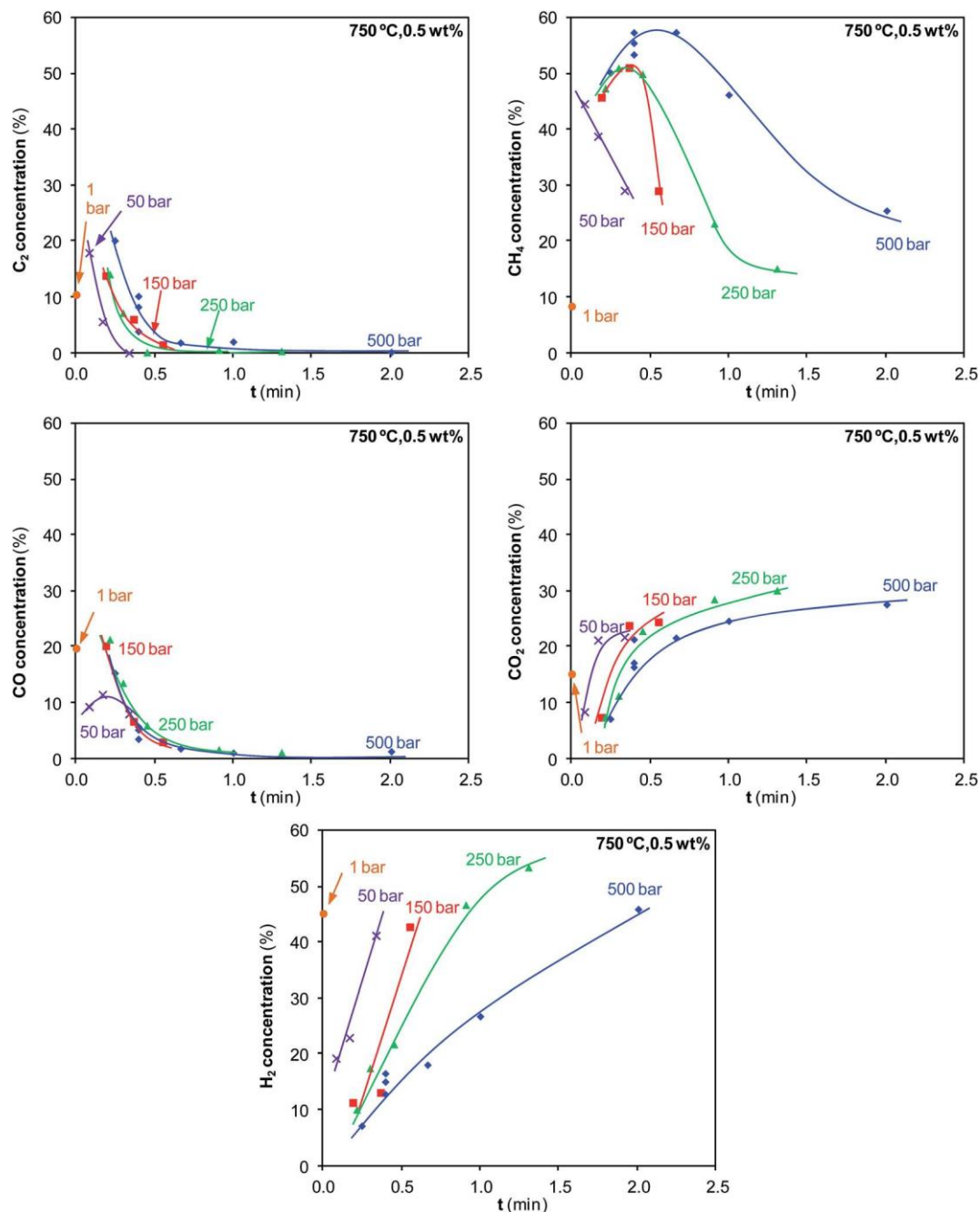


Fig. 8 Evolution of the concentrations of species contained in the gaseous effluent with pressure and reaction time.

On the other hand, it must be noted that the real mixture, diesel, contains an aromatic fraction.<sup>2</sup> The current work indicates that steam gasifies linear hydrocarbons faster than SCW,

Table 1 H<sub>2</sub> gas yields for the gasification of dodecane at 750 °C

Pressure (bar)	Reaction time (min)	H <sub>2</sub> gas yield (mol <sub>H</sub> / mol <sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub></sub> )
1	0.007	5.75
50	0.17	3.15
150	0.56	8.61
250	0.91	9.72
500	2.01	9.38

but the effect of pressure on the gasification of aromatics has been shown to be the opposite.<sup>11,36</sup> Consequently, the effect that pressure has on the gasification of real mixtures cannot be accurately predicted. This topic will be analyzed in future investigations.

The data in Table 1 can be compared to the only data concerning the gasification of dodecane. Susanti *et al.*<sup>19</sup> reported a 12.2 mol<sub>H</sub> / mol<sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub></sub> H<sub>2</sub> gas yield for the gasification of a 10 wt% dodecane–water mixture at 250 bar and 740 °C for 60 s. This data agrees reasonably well with our conclusions.

### 3.3. Effect of concentration under different gasification conditions

The mechanism in Fig. 7 shows the importance of phenol and PAHs on gasification. The previous results prove that the reactions that generate these products are promoted by high pressures. The formation of cyclic compounds may also be promoted by increasing the concentration of dodecane in the mixture, *i.e.*, wt%. Fig. 9 shows the influence of wt% on gasification at 725 °C and different pressure and reaction time conditions.

A high pressure (500 bar) and a low pressure (50 bar) were chosen to carry out this study. Fig. 9a shows that CGE of gasification at 50 bar for 0.18 min varied little with changing wt%. However, CGE clearly decreased with wt% in gasification at 500 bar for 1.05 min. The concentrations of the species contained in the gas evolved as expected when analyzing the evolution of CGE (see ESI†).

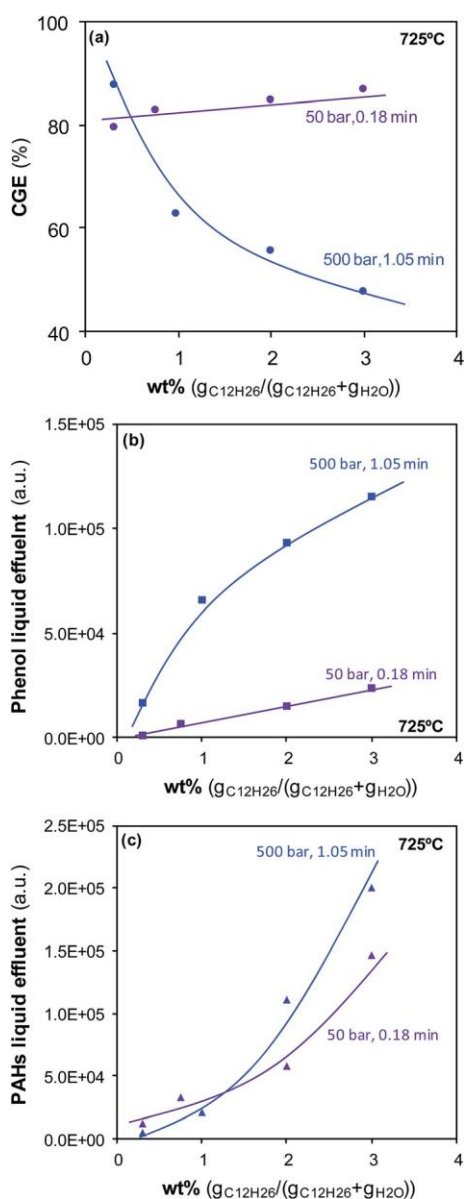


Fig. 9 Effect of wt% on gasification at 725 °C.

Fig. 9b and c show that the amounts of phenol and PAHs contained in the liquid effluent increased noticeably with increasing wt% at 500 bar. These results confirm that high pressures promoted the cyclization and condensation of linear hydrocarbons. PAHs also increased at 50 bar but this fact does not seem to affect the proportion of gasified dodecane. On the other hand, the amount of phenol in the liquid effluent after gasification at 50 bar increased slightly when the mixture contained a high concentration of dodecane. Similar conclusions were obtained when the phenol in the gas effluent was analyzed (see ESI†). That is to say, the most remarkable differences between both pressures are observed for phenol. Consequently, the formation and later consumption of phenol seem to be the factors having the strongest influence on CGE. As previously commented, the degradation of phenol is difficult and its formation as by-product in the gasification of other carbon-based materials such as lignite or glucose has been demonstrated to hinder gasification.<sup>33,34</sup> Herein, the formation of great amounts of phenol at high pressures also hinders the gasification of dodecane. The amounts of phenol formed at low pressures are small and, thus, the gasification kinetics at 50–150 bar are faster than at 250–500 bar.

## 4. Conclusions

This work shows the ability of non-catalyzed gasification with steam, subcritical water, and SCW to upgrade long-chain linear hydrocarbons. Depending on the reaction conditions some undesirable compounds such as PAHs, phenol, and char are formed. However, the selection of the gasification conditions allows (i) the complete gasification of the hydrocarbon and (ii) the maximization of  $H_2$  production.

The effect of pressure on the gasification of intermediate-weight linear paraffins is reported for the first time. The lowest CGEs are attained for the highest pressures investigated. This trend is the opposite of what may be predicted according to the properties of steam and SCW. The analysis of the liquid effluent reveals that the short-chain hydrocarbons generated in the process undergo condensation and cyclization reactions, thus generating phenol and PAHs. Phenol is difficult to degrade and is the main hurdle to the complete gasification of dodecane. The formation of large amounts of phenol at high pressures makes the supercritical gasification kinetics slower than the steam gasification kinetics.

Although steam gasifies dodecane faster than SCW, low pressures do not lead to the production of the greatest amounts of  $H_2$ . The long reaction times achieved in the supercritical gasification thanks to the high density of SCW allow the reforming of a high percentage of  $CH_4$  and  $CO$  into  $H_2$  and  $CO_2$ . The over-compression of SCW to 500 bar noticeably slows down the gasification process and reduces  $H_2$  production. In summary, for the conditions used in this work, a pressure slightly above the critical pressure (250 bar) leads to optimal  $H_2$  production.

The effect of pressure shown herein is the opposite of that observed for the gasification of other organic compounds with different structures. This conclusion encourages continuing the

investigation in this field, focusing on different types of compounds (linear, cyclic, branched, saturated, and unsaturated) to obtain in-depth knowledge of the true effect of pressure on the gasification and upgrading of biomass.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (Project CTQ2015-64339-R) and Anticipos Fondos Feder is acknowledged.

## References

- 1 C. Song, *Catal. Today*, 2002, 77(1-2), 17-49.
- 2 J. Bae, S. Lee, S. Kim, J. Oh, S. Choi, M. Bae, I. Kang and S. P. Katikaneni, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41(44), 19990-20022.
- 3 V. S. Guggilla, J. Akyurtlu, A. Akyurtlu and I. Blankson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49(17), 8164-8173.
- 4 T. Kim, K. H. Song, H. Yoon and J. S. Chung, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41(40), 17922-17932.
- 5 Z. Xiao, L. Li, C. Wu, G. Li and G. Liu, *Catal. Lett.*, 2016, 146(9), 1780-1791.
- 6 Z. Xiao, C. Wu, L. Li, G. Li, G. Liu and L. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, 42(8), 5606-5618.
- 7 C. Fabiano, C. Italiano, A. Vita, L. Pino, M. Laganà and V. Recupero, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41(42), 19475-19483.
- 8 H. Iida, N. Onuki, T. Numa and A. Igarashi, *Fuel Process. Technol.*, 2016, 142, 397-402.
- 9 A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, L. Pino, M. Laganà and V. Recupero, *Appl. Catal., B*, 2016, 199, 350-360.
- 10 Q. Zheng, C. Janke and R. Farrauto, *Appl. Catal., B*, 2014, 160-161, 525-533.
- 11 N. Martin-Sanchez, M. J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo and F. Salvador, *React. Chem. Eng.*, 2017, 2(5), 799-810.
- 12 Y. M. Alshammari and K. Hellgardt, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(7), 5656-5664.
- 13 Y. M. Alshammari and K. Hellgardt, *J. Supercrit. Fluids*, 2016, 107, 723-732.
- 14 K. Pinkwart, T. Bayha, W. Lutter and M. Krausa, *J. Power Sources*, 2004, 136(2), 211-214.
- 15 M. Watanabe, H. Hirakoso, S. Sawamoto, T. Adschiri and K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, 1998, (1-3), 247-252.
- 16 B. Veriansyah, J. Kim, J. D. Kim and Y. W. Lee, *Int. J. Green Energy*, 2008, 5, 322-333.
- 17 R. F. Susanti, B. Veriansyah, J. D. Kim, J. Kim and Y. W. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(5), 1957-1970.
- 18 R. F. Susanti, A. Nugroho, J. Lee, Y. Kim and J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(6), 3895-3906.
- 19 R. F. Susanti, L. W. Dianningrum, T. Yum, Y. Kim, Y. W. Lee and J. Kim, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, 92(10), 1834-1844.
- 20 J. W. Picou, J. E. Wenzel, H. B. Lanterman and S. Lee, *Energy Fuels*, 2009, 23(12), 6089-6094.
- 21 S. Lee, H. B. Lanterman, J. E. Wenzel and J. W. Picou, *Energy Sources, Part A*, 2009, 31, 1750-1758.
- 22 F. O. Rice and K. F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56(2), 284-289.
- 23 S. W. Benson and W. B. De More, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1965, 16, 397-450.
- 24 S. Yoon, I. Kang and J. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33(18), 4780-4788.
- 25 S. Yoon, I. Kang and J. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, 34(4), 1844-1851.
- 26 D. K. Liguas, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, *Appl. Catal., B*, 2003, 43(4), 345-354.
- 27 J. Comas, F. Mariño, M. Laborde and N. Amadeo, *Chem. Eng. J.*, 2004, 98(1-2), 61-68.
- 28 N. Akiya and P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 2002, 102(8), 2725-2750.
- 29 G. Brunner, *Supercritical Fluid Science and Technology*, 2014, vol. 5, pp. 265-322.
- 30 N. Simsek-Kus, *Tetrahedron*, 2012, 68(4), 949-958.
- 31 R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, 1991, 24(6), 159-164.
- 32 A. Kruse, T. Henningsen, A. Sinag and J. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(16), 3711-3717.
- 33 P. T. Williams and J. A. Onwudili, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(23), 8739-8749.
- 34 H. Jin, C. Fan, L. Guo, S. Liu, C. Cao and R. Wang, *Energy Convers. Manage.*, 2017, 145, 214-219.
- 35 A. Kruse, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2008, 2, 415-437.
- 36 C. M. Huelsman and P. E. Savage, *J. Supercrit. Fluids*, 2013, 81, 200-209.
- 37 T. L. K. Yong and Y. Matsumura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52(26), 9048-9059.
- 38 D. Depeyre, C. Flicoteaux and C. Chardaire, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, 24(4), 1251-1258.
- 39 D. Castello, A. Kruse and L. Fiori, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, 92(10), 1864-1875.
- 40 S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia and A. A. Lemonidou, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 39(5), 1979-1997.
- 41 P. V. Laxma Reddy, K. H. Kim and H. Song, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2013, 24, 578-585.
- 42 N. Martin-Sanchez, F. Salvador, M. J. Sanchez-Montero and C. Izquierdo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(15), 2613-2618.
- 43 N. Martin-Sanchez, M. J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo and F. Salvador, *Carbon*, 2016, 99, 502-513.
- 44 C. F. Melius and N. E. Bergan, *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1990, pp. 217-223.
- 45 S. F. Rice, R. R. Steeper and J. D. Aiken, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102(16), 2673-2678.
- 46 J. D. Taylor, C. M. Herdman, B. C. Wu, K. Wally and S. F. Rice, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28(11), 1171-1178.



## **Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences on H<sub>2</sub> production**

Ana M. Sanchez-Hernandez,<sup>a</sup> Nicolas Martin-Sanchez,<sup>a</sup> M. Jesus Sanchez-Montero,<sup>a</sup>

Carmen Izquierdo,<sup>a</sup> Francisco Salvador<sup>a,\*</sup>

*<sup>a</sup>Dpto. Química Física. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Salamanca. Plaza  
de la Merced s/n 37008 Salamanca. Spain.*

### **E-mail addresses:**

Ana M. Sanchez-Hernandez: [anamsh@usal.es](mailto:anamsh@usal.es)

Nicolas Martin-Sanchez: [nicolas\\_martin@usal.es](mailto:nicolas_martin@usal.es)

M. Jesus Sanchez-Montero: [chusan@usal.es](mailto:chusan@usal.es)

Carmen Izquierdo: [misiego@usal.es](mailto:misiego@usal.es)

Francisco Salvador: [salvador@usal.es](mailto:salvador@usal.es)

### **\* Corresponding Author:**

Prof. Francisco Salvador Palacios. Phone: +34 677549970. E-mail: [salvador@usal.es](mailto:salvador@usal.es)

### S1) GC–MS analysis of liquid samples

The liquid samples were analyzed by gas chromatography with mass spectrometry (GC–MS) on an Agilent 7890a chromatograph equipped with an MS detector with an ionic trap Agilent MS220. A homogeneous 1  $\mu\text{L}$  sample was extracted with 1 mL of ethyl acetate. Then, 1  $\mu\text{L}$  of the extract was injected in the chromatograph with a split ratio 20:1. An Agilent VF-5 chromatographic column was used, with a length of 30 m; an internal diameter of 0.25 mm; and a thick layer of 25 micron, with 25 mL/min of He as the carrier gas. The injector was maintained at 270  $^{\circ}\text{C}$ , and the following temperature program was used in the oven: an initial temperature of 50  $^{\circ}\text{C}$  maintained for 5 min, followed by heating at 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  to 270  $^{\circ}\text{C}$ , which was finally maintained for 5 min. The detection mode was selected as electronic impact ionization. Masses from 50 to 500 uma were recorded.

### S2) Effect of the Gibbs free energy, $\Delta G^0$ , on the equilibrium constant

The equilibrium constant,  $K$ , at a reaction temperature  $T$  can be expressed as follows, eqn.

(S1):

$$K(T) = \exp\left[-\frac{\Delta G^0(T)}{RT}\right] \quad (\text{S1})$$

$\Delta G^0$  is defined by eqn. (S2):

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T \cdot \Delta S^0(T) \quad (\text{S2})$$

Where  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  are the standard reaction enthalpy and entropy, respectively. On the other hand,  $K(T)$  could be expressed as follows, eqn (S3):

$$K(T) = K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \quad (\text{S3})$$

$K_0$ , eqn (S4), represents the equilibrium constant at the reference temperature,  $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , hence it does not depend on temperature.

$$K_0 = \exp\left[-\frac{\Delta G^0(T_0)}{RT_0}\right] \quad (\text{S4})$$

$K_1$ , eqn (S5), provides the main effect of temperature. Namely, the product ( $K_0 \cdot K_1$ ) is considered as the equilibrium constant at T when the reaction heat is considered as non-depending on temperature.

$$K_1 = \exp\left\{ + \frac{\Delta H^0(T)}{RT_0} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{S5})$$

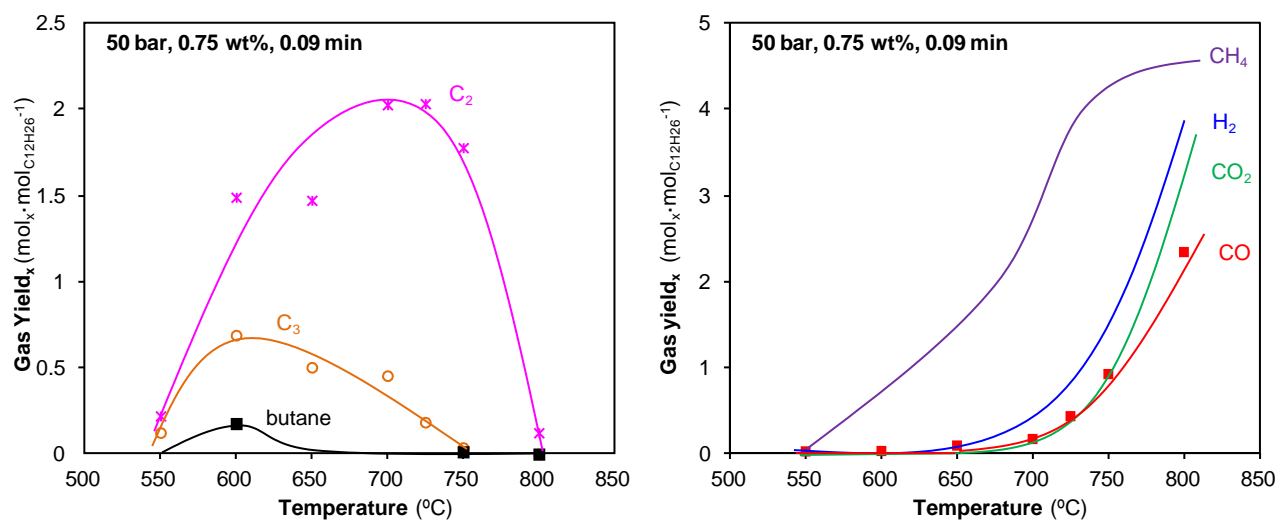
$K_2$ , eqn (S6), provides the little effect of temperature on K as a consequence of the changes in  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  with temperature.

$$K_2 = \exp\left\{ - \left[ \int_{T_0}^T \left( \frac{\Delta C_p}{R} \right) \cdot \frac{dT}{T} \right] \right\} \quad (\text{S6})$$

Consequently, the increase of reaction temperature in endothermic reactions ( $\Delta H^0 > 0$ ) makes  $K_1$  and K increase, thus leading to greater conversions.

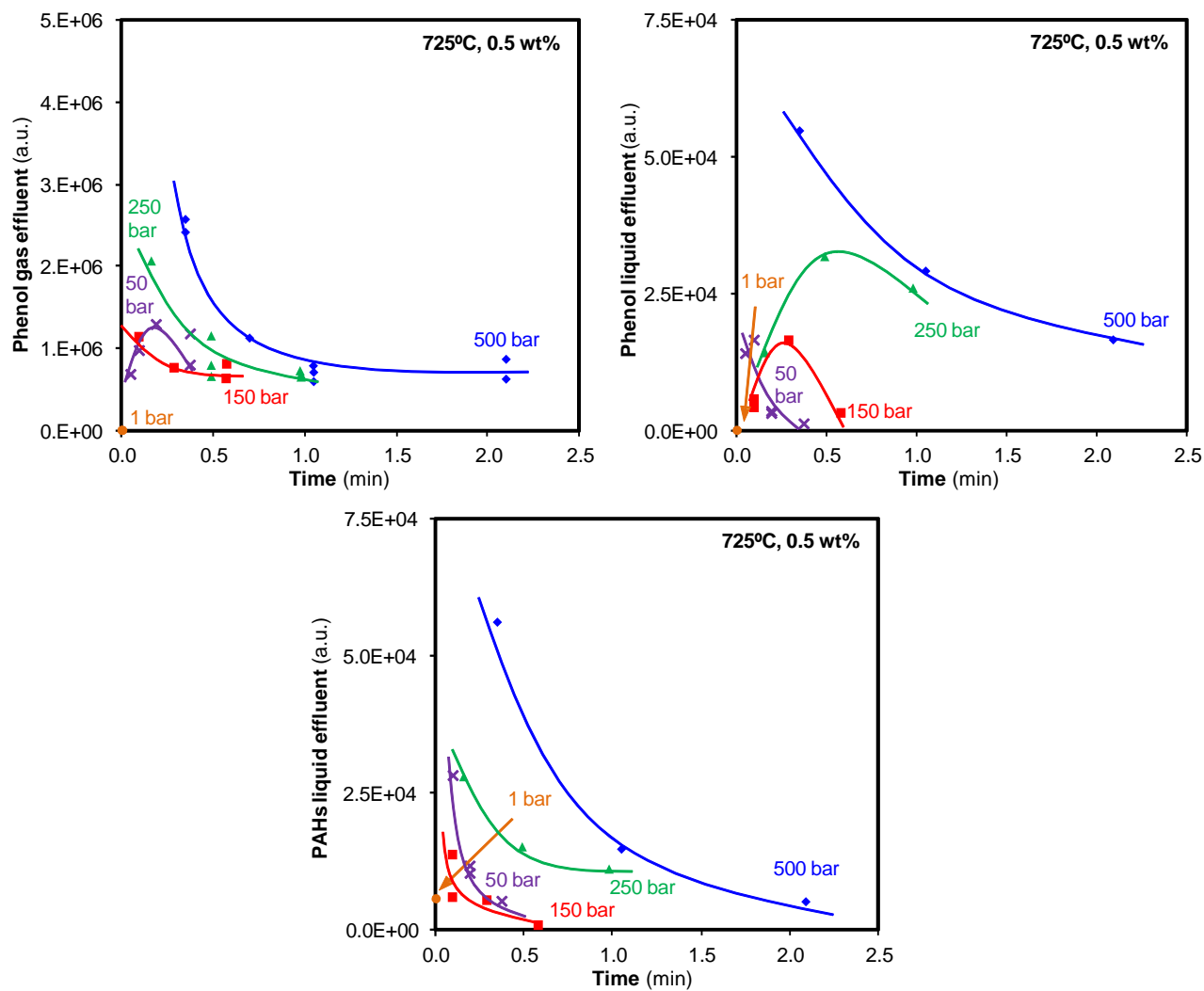
### S3) Effect of temperature on the gas yields of the species contained in the gaseous

effluent



**Fig S1** Effect of temperature on the gas yields of the species contained in the gaseous effluent.

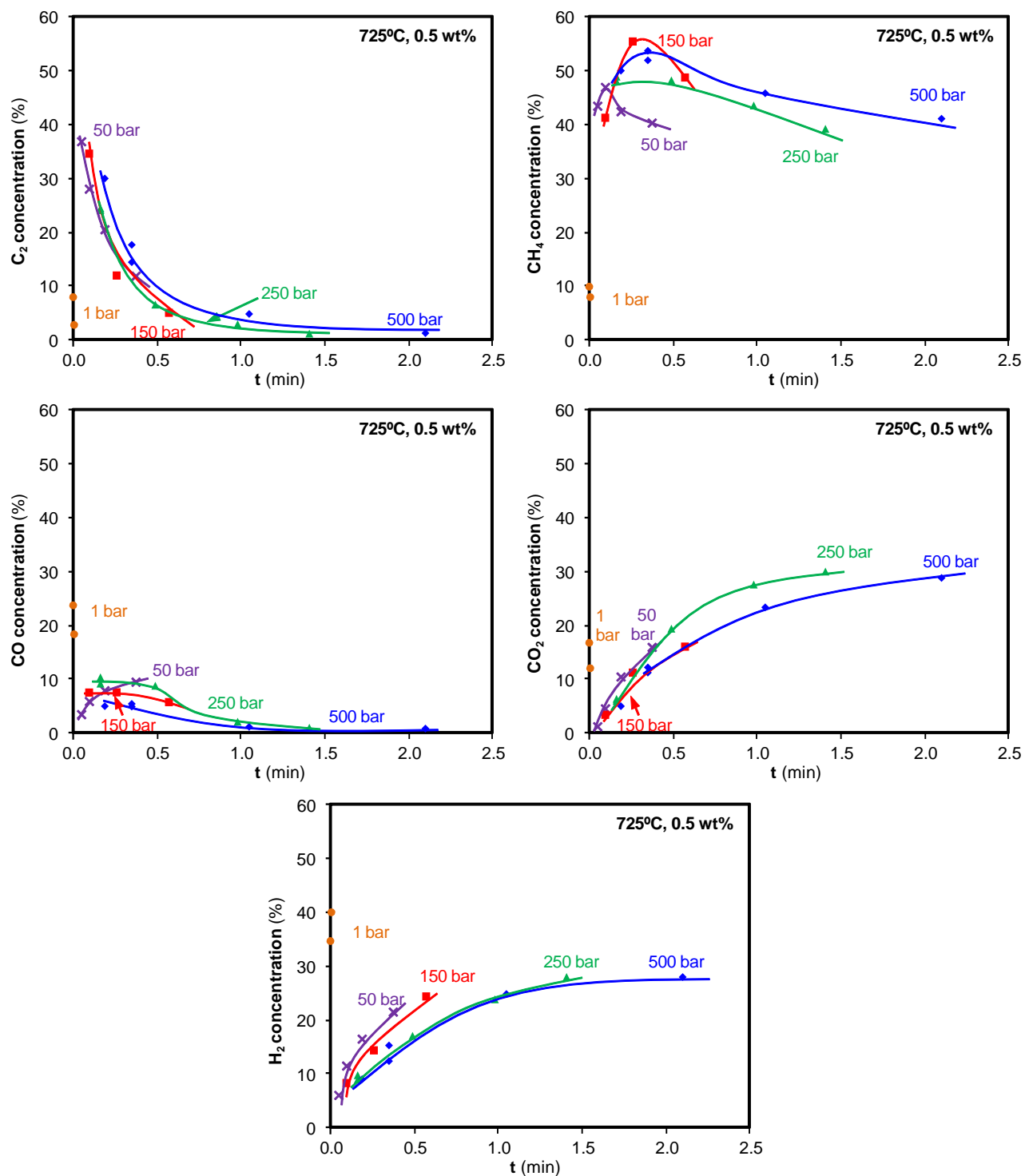
**S4) Effect of pressure and reaction time on the amounts of phenol and PAHs contained in the liquid and gaseous effluents (725°C)**



**Fig S2** Effect of pressure and reaction time on the amounts of phenol and PAHs contained in the liquid and gaseous effluents (725°C).

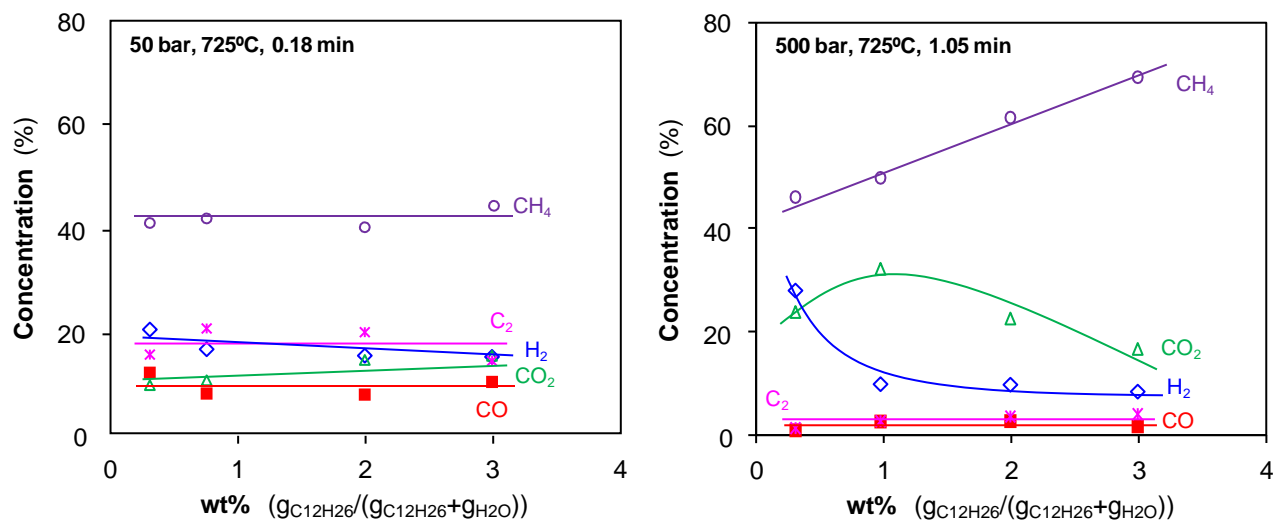
### S5) Effect of pressure and reaction time on the concentrations of the species contained

in the gaseous effluent (725°C)



**Fig S3** Effect of pressure and reaction time on the concentrations of the species contained in the gaseous effluent (725°C).

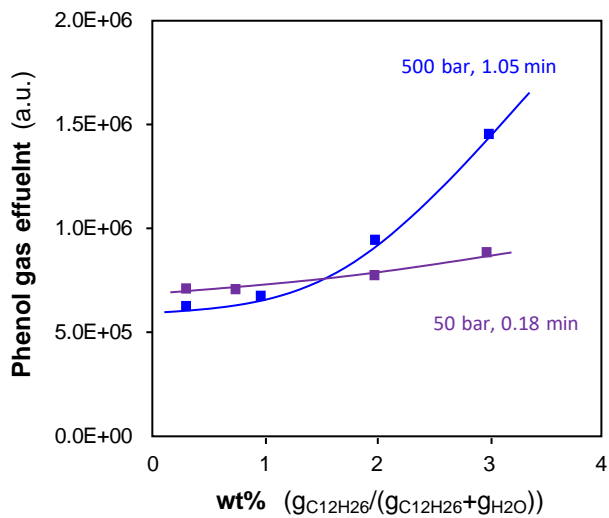
**S6) Effect of wt% on the concentration of the species contained in the gaseous effluents generated at 725°C under different pressure and reaction time conditions**



**Fig S4** Effect of wt% on the concentration of the species contained in the gaseous effluents generated at 725°C under different pressure and reaction time conditions.

CGE of gasification at 50 bar for 0.18 min hardly varies with wt%. Consequently, the concentrations of the gases hardly change with wt%; H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub> concentrations keep about 17.0, 10.0, 13.0, 42.5, and 17.5%, respectively. CGE clearly decreases with wt% in gasification at 500 bar for 1.05 min. For these experiments, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> concentrations decrease with wt% whereas CH<sub>4</sub> concentration increases; CO and C<sub>2</sub> concentrations are essentially equal to zero in the whole range assayed.

**S7) Effect of wt% on the amount of phenol contained in the gaseous effluents generated at 725°C under different pressure and reaction time conditions**



**Fig S5** Effect of wt% on the amount of phenol contained in the gaseous effluents generated at 725°C under different pressure and reaction time conditions.



## Trabajo 2

### Diferentes opciones para valorizar aceites de motor mediante gasificación con vapor y agua supercrítica

Different options to upgrade engine oils by gasification with steam and supercritical water

Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez,  
M. Jesus Sanchez-Montero, Carmen Izquierdo y Francisco Salvador.

J. of Supercritical Fluids 164 (2020) 104912

## Introducción

Los aceites lubricantes son mezclas complejas de hidrocarburos procedentes del proceso de refinado del petróleo. Una vez que han superado su vida útil se consideran aceites lubricantes de desecho, residuos altamente contaminantes debido a su contenido en PAHs y metales pesados.

La regeneración es una de las alternativas que se utilizan en la actualidad para gestionar estos residuos. Se basa en recuperar y reutilizar una fracción de la mezcla de hidrocarburos. Aunque es una estrategia con un bajo daño medioambiental, hay que tener en cuenta que sólo el 60-65% de los residuos de aceites lubricantes se pueden recuperar y que son necesarios tratamientos de purificación posteriores.

Existen también procesos basados en la actividad biológica de microorganismos que degradan los aceites. Consiguen destruir los contaminantes, sin embargo no se aprovecha el potencial energético de la mezcla. Es por ello que se emplean e investigan cada vez más, procesos de valorización en los que se saque partido al poder energético de la mezcla. Una técnica muy extendida en la valorización de los residuos de aceites lubricantes es el fraccionamiento de los hidrocarburos. Permite, en función de las condiciones, obtener hidrocarburos volátiles o líquidos tipo diésel. La mayoría de los trabajos sobre fraccionamiento de hidrocarburos, están centrados en generar combustibles líquidos.

El método de gasificación con vapor y ASC es el más apropiado cuando el interés reside en la obtención de productos gaseosos. Los estudios sobre esta tecnología se han centrado principalmente en la gasificación de biomasa como materia prima, mientras que los residuos de aceites lubricantes no han captado el interés de los investigadores a pesar de ser el contaminante líquido más importante de Europa.

Si bien es cierto que el principal interés de esta investigación son los residuos de aceites lubricantes de motor, se ha considerado conveniente realizar los experimentos con aceite fresco de motor. El aceite lubricante usado es una mezcla que contiene compuestos altamente nocivos y cuyo análisis en profundidad puede resultar peligroso. Es por ello que se ha realizado en primer lugar la gasificación de un aceite lubricante fresco de motor, cuya composición es similar al usado pero con menos contenido en PAHs y metales. Debido a la falta de investigación en la gasificación de aceites, se ha estudiado un amplio rango de las variables importantes de gasificación: presión, temperatura y tiempo de reacción a diferentes wt%. Lo cual, ha permitido plantear diferentes estrategias de valorización en función de los productos generados en la gasificación.

## Objetivos

La finalidad de este trabajo fue:

Analizar las variables más significativas del método de gasificación (temperatura, tiempo de reacción y presión) con vapor y ASC en función de los productos obtenidos.

Determinar las condiciones óptimas de gasificación de aceite lubricante fresco que logren altas eficiencias de gasificación y un elevado contenido en productos gaseosos valiosos.

## Metodología

Detalles de la metodología utilizada en este estudio se han descrito en el apartado 3.3.

## Resultados

El efecto de la temperatura en el rendimiento de gases y su concentración reveló dos posibles estrategias de valorización, un proceso a baja temperatura orientado a la producción de hidrocarburos ligeros, y otro a alta temperatura orientado a la producción de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>.

En la **gasificación de aceite a baja temperatura** (550 °C), las conversiones de las reacciones de reformado de los hidrocarburos son bajas, obteniéndose una mezcla rica en hidrocarburos gaseosos (butano, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) que pueden emplearse como combustibles. El estudio del efecto de la presión de gasificación a esta temperatura, mostró una disminución de CGE dentro de la región supercrítica vinculada a la formación de PAHs y fenol. Por otro lado, la presión no afectaba significativamente a la concentración de los gases obtenidos.

En el proceso de gasificación de aceite a 250 bar, 550 °C, 1.9 min y 2 wt% se obtuvieron  $0.08 \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{aceite}}^{-1}$ ,  $0.18 \text{ g}_{\text{C}_3} \text{ g}_{\text{aceite}}^{-1}$ ,  $0.23 \text{ g}_{\text{C}_2} \text{ g}_{\text{aceite}}^{-1}$  y  $0.11 \text{ g}_{\text{butano}} \text{ g}_{\text{aceite}}^{-1}$ ; es decir, 0.60 g de gases valiosos por gramo de aceite tratado, recuperando el 68% de la energía contenida en el aceite. La producción de gases valiosos mediante este proceso es mayor que para otros métodos de valorización.

La **gasificación de aceite a alta temperatura** (750 °C) se estudió en un rango de presiones de 50-500 bar para 0.42 wt% y 0.31 min, siendo las cantidades de aceite gasificado mayores que en la gasificación a baja temperatura y sus productos mayoritarios H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. El estudio de la influencia de la presión desveló que presiones bajas (50-150 bar) no provocaban cambios en CGE mientras que por encima de 150 bar la eficiencia en la gasificación disminuía ligeramente pero no de forma tan significativa como en el caso de un hidrocarburo lineal modelo (ver Trabajo 1). Para una mayor comprensión de este hecho, se realizaron ensayos de gasificación a hidrocarburos con estructura química dispar, como el dodecano y el ciclohexano, en condiciones similares. Se confirmó que el aumento de la presión para hidrocarburos lineales como el dodecano provoca una disminución de la eficiencia de gasificación. En el caso de un compuesto cíclico como el ciclohexano la presión no afecta de manera significativa al proceso de gasificación mientras que, en trabajos anteriores del grupo,

se había observado que el aumento de la presión mejora la gasificación de un compuesto aromático como el fenol. Por tanto, se puede afirmar que la presión influye de formas diferentes en la gasificación en función de la estructura química del compuesto a gasificar. El efecto de la presión en la gasificación de una mezcla de hidrocarburos lineales, cíclicos y aromáticos como los aceites lubricantes, es el resultado de la influencia desigual que ésta ejerce en los diferentes compuestos que forman esa mezcla. En concreto, la presencia de parafinas cíclicas y PAHs suavizan el efecto global de la presión en la gasificación, de tal forma que la ralentización de la misma con la compresión del agua no es tan significativa como en el caso de las parafinas lineales.

En cuanto a la producción de los gases objetivo, las concentraciones más altas de CH<sub>4</sub> se relacionan con las conversiones más bajas de las reacciones de reformado. Así, para 500 bar, donde se obtiene el 50% de este gas, la concentración de H<sub>2</sub> es del 25%. La mayor concentración de H<sub>2</sub> en este estudio, 40%, se logra a 150 bar mientras que la concentración de CH<sub>4</sub> disminuye hasta un 34%.

Otro parámetro analizado fue el tiempo de reacción. En condiciones supercríticas es posible aumentar los tiempos de reacción, lo que favorece las reacciones de reformado. PAHs y fenol se generan en los primeros momentos de la reacción pero, una vez formados, su concentración disminuye a medida que aumenta el tiempo. Así, para el tiempo más largo ensayado 1.9 min a 750 °C, 250 bar y 0.83 wt% se genera una mezcla gaseosa con altas concentraciones de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, además de CO<sub>2</sub> que suponen  $0.06 \text{ g}_{\text{CH}_2} \text{ g}_{\text{aceite}}^{-1}$  y  $0.39 \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{aceite}}^{-1}$ , recuperando el 91 % de la energía contenida en el aceite.

## Conclusiones

El estudio del efecto de la temperatura en la gasificación de aceites lubricantes frescos reveló que podían aplicarse distintas estrategias de valorización en función de la temperatura que conducen a diferentes productos de reacción.

La gasificación a baja temperatura (550 °C) genera principalmente productos gaseosos con contenido en carbono, como el propano, etano o metano. En condiciones de gasificación de 250 bar, 1.9 min de tiempo de reacción y 2 wt% se logran altos rendimientos de dichos gases y se gasifica el 60% del aceite.

El estudio de la presión de gasificación reveló un importante descubrimiento en el campo de la gasificación de materia orgánica con agua: la presión influye en la gasificación de manera diferente según la estructura del compuesto a gasificar.

La gasificación a alta temperatura (750 °C) genera H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> como principales productos. Las condiciones óptimas de gasificación dentro de los intervalos ensayados son 250 bar, 1.9 min y 0.83 wt%. En esas condiciones se logra transformar el 85% del aceite en una mezcla de gases con alto contenido en H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.



## Different options to upgrade engine oils by gasification with steam and supercritical water



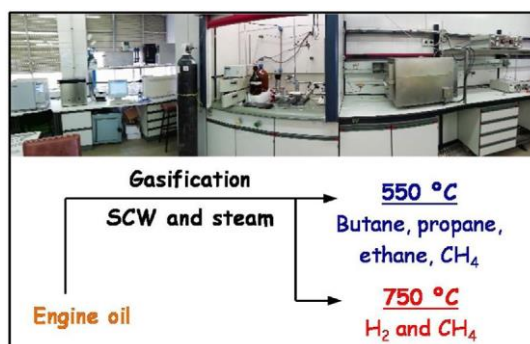
Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez, M. Jesus Sanchez-Montero, Carmen Izquierdo, Francisco Salvador\*

Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n 37008 Salamanca, Spain

### h i g h l i g h t s

- Upgrading engine oils by gasification with steam and supercritical water up to 500 bar.
- Two different ways of upgrading are proposed depending on the temperature.
- This method achieves turn more than 85% of oil into valuable gases.
- The effect of pressure on gasification depends on the structure of feedstock.

### g r a p h i c a l a b s t r a c t



### a r t i c l e i n f o

#### Article history:

Received 14 January 2020

Received in revised form 21 May 2020

Accepted 23 May 2020

Available online 26 May 2020

#### Keywords:

Liquid pollutants  
Supercritical water  
Gaseous green fuels  
Hydrogen

### a b s t r a c t

This work reports for the first time a treatment to manage engine oils in an environmentally friendly manner which, besides, upgrades them into valuable gases: gasification with steam and supercritical water (SCW). Pressure, temperature and wt% ranges from 50 to 500 bar, 500–800 °C and 0.42–2.0%, respectively, were investigated. The process can be faced in two different ways regarding the temperature. A low-temperature gasification at 550 °C to transform up to 60% of oil into carbon-containing gases such as CH<sub>4</sub> and ethane in less than 2 min; and a high-temperature gasification at 750 °C that produces H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> as main gaseous products. Namely, SCW gasification at 250 bar, 750 °C and 0.83 wt% for 1.9 min transformed more than 85% of the oil into a gaseous mixture containing 37% H<sub>2</sub> and 29% CH<sub>4</sub>, two valuable green fuels. The treatment is herein used to upgrade fresh engine oils but it is potentially applicable to the upgrading of such an abundant and polluting residue as waste engine oils.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lube oils are complex blends of hydrocarbons generated in the refining process of crude oil. These oils must be periodically changed because the original hydrocarbons are progressively degraded, and water and charred residues are added to the blend during their lifetime; thus oils are unable to accomplish their original role. Currently, waste lube oils (WLOs) are the most abundant liquid pollutant in Europe [1]. Furthermore, WLOs are highly pollu-

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [anamsh@usal.es](mailto:anamsh@usal.es) (A.M. Sanchez-Hernandez), [nicolas.martin@usal.es](mailto:nicolas.martin@usal.es) (N. Martin-Sanchez), [chusan@usal.es](mailto:chusan@usal.es) (M.J. Sanchez-Montero), [misiego@usal.es](mailto:misiego@usal.es) (C. Izquierdo), [salvador@usal.es](mailto:salvador@usal.es) (F. Salvador).

tant residues since they contain polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and high levels of heavy metals [2].

WLOs can be managed in different ways. The regeneration of WLOs is achieved through a series of treatments (removal of water and fuel added during its lifetime; removal of solid particles, such as heavy metals and soot; fractionating stage; and removal of chlorinated, oxygenated, and sulphurated species) that allows recovering and reusing a fraction of the original blend [3,4]. Regeneration leads to the greatest reduction of the environmental damage [5], but not all of the WLOs can be regenerated. It is estimated that only 60–65% of WLOs can be regenerated since they must fit specific polluting levels and viscosity indexes [3]. Furthermore, a highly polluting fraction is discarded during the regenerating process that demands further purification treatments.

Bioremediation is an alternative to regeneration, in which WLOs are degraded by the biological activity of certain microorganisms, usually bacteria [6,7]. The pollutants are destroyed, but the energetic potential contained in the blend is wasted. WLOs can also be reused without any treatment sometimes, e.g., as a lube in other applications [8] or as a binder in the manufacturing of asphalt and cements [9,10].

Different techniques exist that allow making the most of the energetic power contained in WLOs. Their use as fuels in cement kilns was the most employed valorization method until recent decades [2], but this method damages the environment because it releases significant amounts of polluting gases. Fractionating the hydrocarbons contained in the WLOs to transform them into valuable species is a trending alternative to direct burning [5]. Thermal cracking is the most classical method to crack hydrocarbons, and when followed by a distillation stage, allows obtaining short-chain hydrocarbons from WLOs [11]. Most of efforts concerning this technology are focused on the production of liquid diesel-like hydrocarbons [12,13]; however, depending on the process conditions, volatile hydrocarbons can be obtained [14,15]. Classical heating with hot inert gases is the starting point to other technologies, such as catalytic thermal cracking [16,17], pyrolytic distillation [18,19], electric-arc pyrolysis [20], or pyrolysis with microwave heating [21]. High-temperature oxidation is another alternative to upgrade WLOs. Guo et al. [22] made a partial oxidation of a mixture bio-oil/WLO with air at 1050–1100 °C to produce syngas; however, their ultimate goal was not gasifying the mixture but producing syngas as a reagent to synthesize lower alcohols (C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> mixed alcohols).

On the other hand, gasification with steam is one of the most common methods to upgrade different types of biomass with an organic base. Gasification is likely to be an ideal and practical method for waste to energy application if the extremely high process temperature (up to 1600 °C), which is the main limitation of this technology, can be reduced to a lower process temperature [11]. When steam is compressed above the critical pressure of water ( $P_c = 221$  bar), the resulting fluid shows different properties to steam. Supercritical water (SCW) dissolves organic compounds and gases, what reduces mass transfer limitations, and it also behaves as a reagent and a catalyst [23].

Steam and SCW have been used to gasify and upgrade different types of biomass and organic pollutants [24–28]. SCW gasifies the biomass more efficiently than steam given its above-commented properties; thus, supercritical gasification can be performed at lower temperatures than steam gasification. Although this method is widely spread to upgrade biomass, the gasification with steam and SCW of WLOs, a different type of organic residue, has not been explored to the best of our knowledge. For the first time, this study reports the gasification of engine lube oils with water under different states of the matter, steam and SCW, and their conversion into different valuable gases.

WLOs contain noticeable amounts of heavy metals and PAHs [29–31], highly harmful compounds for human health. The health risks that the performance of many gasification assays using WLOs may imply led us to perform the study using fresh synthetic lube oil, a blend with a similar composition but with low aromatic contents and without heavy metals. Linear and branched paraffins with high molecular weights are the main compounds contained in these blends, but they have also a meaningful cyclic paraffin content [32,33].

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Fresh synthetic engine oil Repsol 5W40TDI was used in the gasification assays. The density of the oil was 0.84 g cm<sup>-3</sup>. The compounds contained in these kinds of oil are usually characterized with complex analytical techniques based on the simultaneous running of several chromatographic columns [32,33], but this technology was not available for us. The available GC–MS technology (described later) was not able to separate the contained compounds enough to precisely identify them, (see ESI section S1). The hydrocarbons contained in the oil were estimated to have more than 20 carbon atoms, but its exact composition could not be determined. However, its elemental composition could be determined by combustion at 1000 °C in a LECO CHNS-932 equipment: 84.77 wt% carbon, 13.48 wt% hydrogen, 0.26 wt% nitrogen and 0.22 wt% sulphur. Cyclohexane (purity of >99.8%) was purchased from Carlo Erba Reagents and used as received. Dodecane (purity of >99.8%) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Water was purified with a Milli-Q device before its use.

### 2.2. Experimental procedure

#### 2.2.1. Gasification

The experimental procedure was thoroughly described elsewhere [34]. In summary, a water stream pumped by a HPLC ChromTech pump went through a preheater before reaching the Hastelloy reactor. The tubular reactor consisted of a 17 cm<sup>3</sup> internal volume spring-manufactured tube (4.1 m length x 1/4<sup>11</sup> OD x 0.080<sup>11</sup> wall). The reactor was situated inside of an electrical furnace and was heated to the reaction temperature. Once the reaction temperature had been attained, the oil was pumped by a HPLC LabAlliance Series 1500 pump and was mixed with the water preheated to the reaction temperature at the entrance of the reactor. The stream leaving the reactor was cooled to ambient temperature, went through a filter and was discharged through a pressure-regulating valve. A schematic of the installation can be found in the ESI, section S2.

Once the steady state had been attained, the process was maintained for 60 min to assess the stability of the reaction. After that period of time, the oil flow was stopped and the water flow was maintained for 30 min to remove any pollutant deposited on the reactor. The reaction time of each assay was calculated by approaching the density of the mixture to that of pure water at the same reaction pressure and temperature.

The pressure and temperature ranges analyzed spread from 50 to 500 bar, and from 500–800 °C, respectively. Pressures lower than 50 bar were not assayed because the corresponding reaction times were not long enough to be suitably compared to the reaction times achieved at higher pressures. wt% was defined as follows, Eq. (1):

$$wt (\%) = \frac{\text{oil mass flow feeding}}{\text{oil mass flow feeding} + \text{water mass flow feeding}} \times 100 \quad (1)$$

The wt% range investigated was from 0.42 to 2%. These wt% values correspond to oil:water ratios from 1:240 to 1:50. Lower ratios could not be experimented because the amounts of gas generated by greater oil flows could not be managed in the available installation.

### 2.2.2. Analysis of the produced gaseous stream

The flow, composition, and concentration of the produced gases were analyzed. The gaseous stream went through a few stages before its analysis: separation from the liquid stream in a gas-liquid separator, cooling to  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  to retain the remaining humidity, and heating to  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The concentrations of gases (vol%) were calculated combining the data obtained in (i) a Shimadzu GC-2010 Plus gas chromatograph with a  $\text{H}_2$  flame ionization detector, and (ii) a GC-MS system consisting of a Teknokroma TR-GC1102010 chromatographic column and an Omnistar GSD 300 mass spectrometer. Further explanation about the analytical experimental procedure is detailed in ESI section S2. The analyzed gases were  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ethane, ethylene, acetylene (the sum of ethane, ethylene, and acetylene is shown as  $\text{C}_2$ ), propane, propylene (the sum of propane and propylene is shown as  $\text{C}_3$ ) and butane. The generated flow of gases was continuously measured in a Resteck Pro-Flow 6000 electronic flowmeter.

The gasification efficiency was evaluated from carbon gasification efficiency (CGE), Eq. (2), which could be calculated by characterizing the gaseous effluent:

$$\text{CGE} = \frac{\text{carbon mol flow in the produced gas}}{\text{carbon mol flow in the oil feeding}} \quad (2)$$

Gas Yield was defined as follows, Eq. (3):

$$\text{Gas Yield} = \frac{m_{\text{produced gas}}}{m_{\text{feeding oil}}} \quad (3)$$

Where  $m_{\text{produced gas}}$  ( $\text{g min}^{-1}$ ) is the mass flow of the produced gas and  $m_{\text{feeding oil}}$  ( $\text{g min}^{-1}$ ) the mass flow of oil feeding the reactor.

CGE and Gas Yield are not strictly comparable because of their different units but the comparison of their trends allows reaching conclusions about the extent of cracking and reforming reactions implied in gasification. A table with the results of CGE and Gas Yield for all the experiments can be found in the ESI, section S3.

Regarding the energy aspects of gasification, Energy Recovery was defined as follows, Eq. (4):

$$\text{Energy Recovery} = \frac{\text{Energy flow}_{\text{gas}}}{\text{Energy flow}_{\text{feeding oil}}} \quad (4)$$

Where  $\text{Energy flow}_{\text{gas}}$  ( $\text{kJ min}^{-1}$ ) and  $\text{Energy flow}_{\text{feeding oil}}$  ( $\text{kJ min}^{-1}$ ) are the energy flows of the gas stream produced and the feeding oil, respectively. Energy flow is calculated as the product of the Higher Heating Value ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) and the mass flow ( $\text{kg min}^{-1}$ ) of the corresponding stream.

Energy Efficiency was defined as follows, Eq. (5):

$$\text{Energy Efficiency}(\%) = \frac{\text{Energy flow}_{\text{gas}}}{\text{Energy Input}} \times 100 \quad (5)$$

Where Energy Input is an estimation of the amount of energy spent in the process ( $\text{kJ min}^{-1}$ ).

Further information about the calculation of Energy Recovery and Energy Efficiency are described in ESI Section S4.

### 2.2.3. Analysis of the produced liquid stream

In each assay, a liquid sample was taken from the separator to subsequently analyze its composition. These samples were analyzed by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) on an Agilent 7890a chromatograph equipped with an MS detector with an ionic trap Agilent MS220. A homogeneous  $1\text{ }\mu\text{L}$  sample was

extracted with  $1\text{ mL}$  of ethyl acetate. Then,  $1\text{ }\mu\text{L}$  of the extract was injected in the chromatograph with a split ratio 20:1. An Agilent VF-5 chromatographic column was used, with a length of  $30\text{ m}$ ; an internal diameter of  $0.25\text{ mm}$ ; and a thick layer of  $25\text{ }\mu\text{m}$ , with  $25\text{ mL/min}$  of He as the carrier gas. The injector was maintained at  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the following temperature program was used in the oven: an initial temperature of  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  maintained for  $5\text{ min}$ , followed by heating at  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  to  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , which was finally maintained for  $5\text{ min}$ . The detection mode was selected as electronic impact ionization. Masses from  $50$  to  $500\text{ uma}$  were recorded. The relative standard error of this technique was  $10\%$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Obtained products

In addition to gases and compounds contained in the liquid effluent, the formation of a third type of product, a carbonized solid residue or char, was observed. Small char particles were retained in the filter placed before the pressure-regulating valve, but the installation used herein hindered quantifying the amounts of char formed under different reaction conditions.

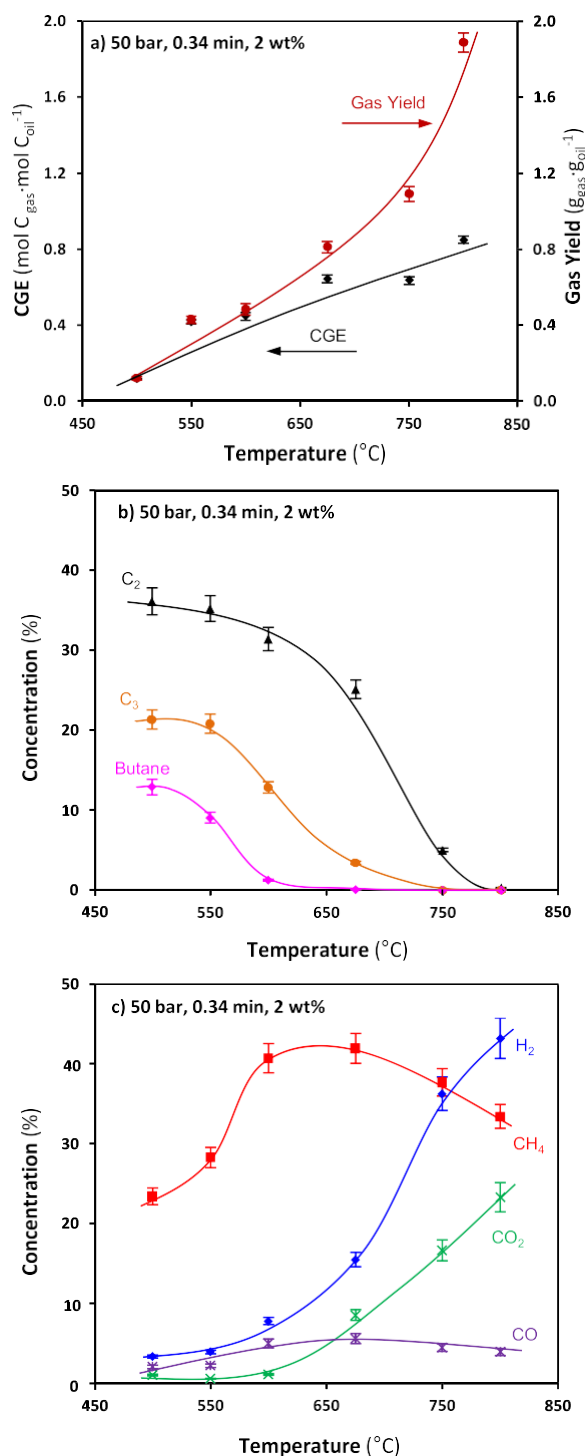
GC-MS analysis determined that the main products contained in the liquid effluent were phenol and PAHs (naphthalene, phenanthrene, and pyrene). The areas of the peaks associated with PAHs were integrated in a unique area to make the interpretation of the results easier. The analysis of the produced gases also revealed the presence of phenol, indicating that phenol was distributed between the liquid and gaseous effluents. The amount of phenol contained in the gaseous effluent was analysed from the area of the peak that this species generated in the chromatographic analysis. The areas of the peak associated with phenol contained in the gas were small compared with the remaining species detected in the chromatograph (see ESI section S5). Due to its low concentrations in the gas, phenol was not included in the calculation of the concentrations of the species contained in the gaseous effluent or in the calculation of CGE. Other compounds detected in the GC-MS analysis of the liquid samples were xylenes, dymethylbenzene and trimethylbenzene, but their concentrations were negligible compared to those of PAHs and phenol (see ESI section S6). The presence of tetrachloroethylene was also detected in all of the samples (retention time in column:  $5.1\text{ min}$ ). This compound also appeared in the chromatogram of the original oil (see ESI section S1). It was concluded to be an additive of the oil that the method did not degrade under the assayed conditions.

### 3.2. Effect of temperature

Regarding the lack of research about lube oil gasification with steam and SCW, it was first tested whether the method was able to transform the oil into gaseous carbon-containing products and  $\text{H}_2$ .

Temperature seemed to be one the parameters that most significantly governed the process [35], so that the research was began with the study of the effect of this parameter on gasification at  $50\text{ bar}$ . Fig. 1 shows how CGE and Gas Yield varied in this study. The oil began to be gasified at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; the production of gas was negligible at lower temperatures. CGE increased as the gasification temperature rose. Gasification generated a mixture of gaseous products at concentrations that varied with the reaction temperature. Fig. 1b and 1c show the influence of temperature on the concentrations of the species contained in the gas.

Butane,  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_2$  concentrations behaved similarly; they slightly decreased when heating from  $500$  to  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  and then rapidly decreased to zero over that temperature. The heavier hydrocarbons were less concentrated in the mixture and disappeared at



**Fig. 1.** Effect of temperature at 50 bar, 0.34 min and 2 wt% on (a) CGE and Gas Yield; the concentrations of the species contained in the gaseous effluent (b) butane, C<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>, and (c) CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

lower temperatures. CH<sub>4</sub> already appeared at 500 °C, and its concentration increased up to 575 °C, plateaued, and began to slightly decrease at temperatures greater than 675 °C. CO concentration remained low (2–6%) and minimally changed throughout the range of temperatures. The CO<sub>2</sub> registered below 600 °C was negligible; above this temperature, its concentration constantly increased as the temperature increased. The trend for H<sub>2</sub> was similar to that of CO<sub>2</sub>; however, in this case, a concentration of 3% was already registered at 500 °C. The increase in concentration with temperature

was also greater, thus reaching a 43% concentration at 800 °C compared with 23% for CO<sub>2</sub>. This study confirmed that the method was able to gasify the engine oil and transform it into valuable gaseous products.

At temperatures lower than 600 °C, the gaseous product was essentially formed by butane, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The cracking of the compounds contained in the feed oil to generate short-chain hydrocarbons was the predominant reaction in the system [34]. On the other hand, at the highest temperatures investigated, 750 and 800 °C, two valuable carbon-containing gas remained in the mixture CH<sub>4</sub> and CO, although CH<sub>4</sub> concentration, about 34%, was higher than CO concentration, 4%. Furthermore, high concentrations of another valuable gas, H<sub>2</sub>, were registered. The decrease in C<sub>3</sub> and C<sub>2</sub> concentrations suggested that, under these conditions, these hydrocarbons were probably being reformed by water to produce H<sub>2</sub> and other by-products, what agrees with the increase in H<sub>2</sub> concentration. Gas Yield is another parameter whose behaviour reveals the relevance of reforming reactions. At temperatures below 600 °C CGE and Gas Yield essentially coincided, probably because the reforming reactions reached low conversions. However, above 600 °C water seemed to play a relevant role not only as reaction medium but also as a reagent. As a consequence of the great amounts of H<sub>2</sub> produced in these high-temperature reforming reactions, Gas Yield already reached higher values than CGE at 675 °C (0.81 and 0.64, respectively), and this difference was boosted as reaction temperature rose. At 800 °C, Gas Yield value was near to 2 and was the double of CGE value, what showed that an important fraction of the products mass came from water.

Consequently, Fig. 1b and 1c showed that the gasification method provided two upgrading options: low-temperature gasification to produce carbon-containing gases and high-temperature gasification to produce CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>.

### 3.3. Low-temperature gasification: production of valuable carbon-containing gases

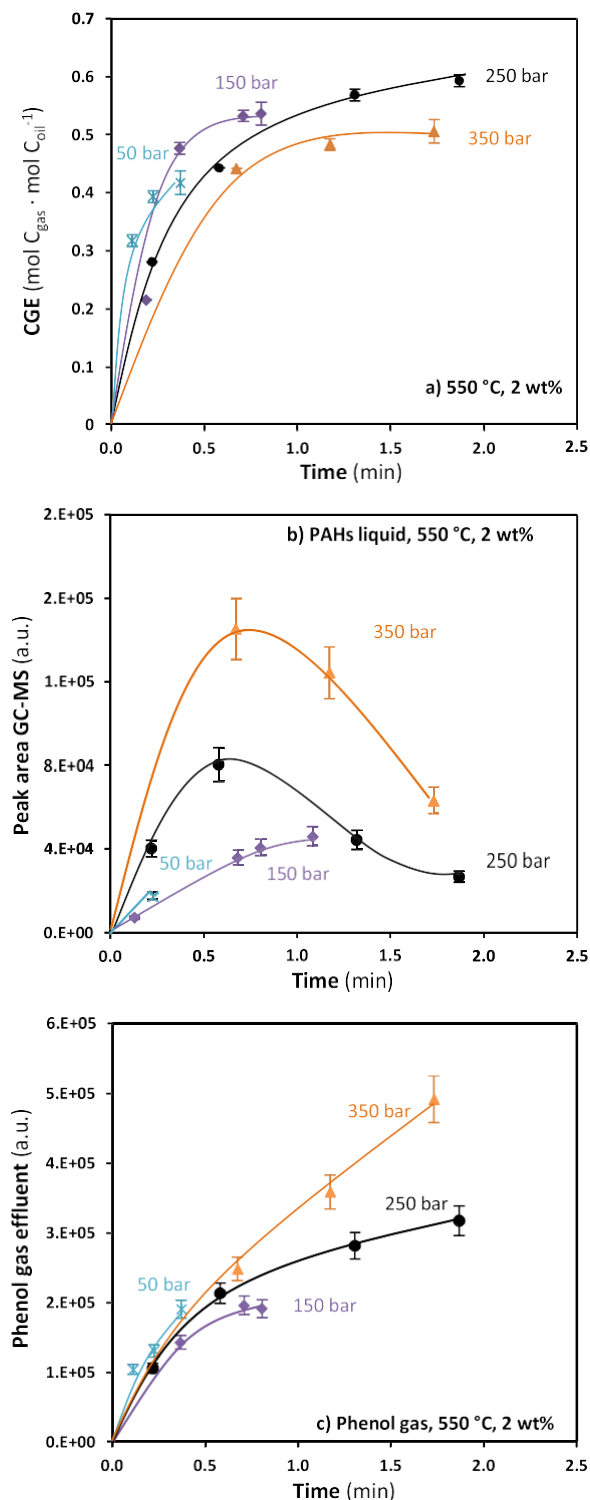
Fig. 2a shows the effect of reaction time and pressure on oil gasification at 550 °C.

CGE rapidly increased at the beginning of the process for the lowest pressures investigated, 50 and 150 bar, but already trend to steadiness for short reaction times. The available installation did not allow exploring longer reaction times for these low pressures. 250 bar gasification slope was smaller but CGE only trended to steadiness at longer reaction times compared with steam gasification. At 350 bar the slope was even less marked, and the curve also seemed to describe a plateau when increasing the reaction time. CGE was observed to decrease with pressure within the supercritical region. As a result of the effect of both parameters in gasification, the highest CGE reached in this study was 0.59 for gasification at 550 °C and 250 bar during 1.89 min. That is to say, about 60% of the oil was transformed into gas.

The amount of PAHs contained in the liquid effluent and the phenol contained in the liquid and gaseous effluents were analysed. Fig. 2b shows how PAHs in the liquid effluent evolved for 550 °C gasification. At the earliest seconds of gasification, the amount of generated PAHs essentially increased in a linear trend, and this increase was more pronounced for the highest pressures assayed. Beyond 0.6 min, an evident decrease in PAHs content was observed for supercritical gasification.

Fig. 2c shows the evolution of phenol contained in the gaseous effluent. Herein, a clear effect of pressure was not observed for the shortest reaction times. However, as gasification was lengthened, the greater production of phenol related to high pressures became evident. Phenol in the liquid effluent showed similar trends than those observed in Fig. 2c.

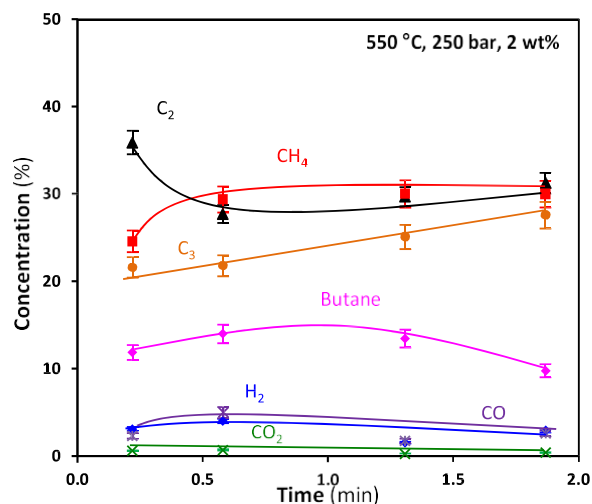




**Fig. 2.** Effect of reaction time and pressure on (a) CGE, (b) the production of PAHs and (c) the production of phenol, for gasification at 550 °C and 2 wt%.

In other works, the formation of significant amounts of phenol was probed to limit the gasification of linear hydrocarbons [34]. Then, both the increase in PAHs and phenol generation with pressure may be related to the previously commented decrease in CGE with pressure (Fig. 2a). A more detailed analysis of the effect of pressure on gasification is reported in the following section.

The analysis of the concentrations of the species contained in the gaseous mixture revealed further information, Table 1. First, it was



**Fig. 3.** Effect of reaction time on the concentrations of the species produced for gasification at 550 °C, 250 bar and 2 wt%.

confirmed that low-temperature gasification essentially produced the valuable carbon-containing gases butane, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> concentrations were less than 5% for all the investigated pressures. Due to the low H<sub>2</sub> concentrations registered, CGE and Gas Yield essentially agreed. Because of this similarity only CGE was represented in Fig. 2a, but Gas Yield values for these reaction conditions can be found in ESI.

Pressure did not significantly affect these concentrations. Table 1, which reports the gases concentrations for gasification assays performed at different pressures but comparable reaction times, confirms this statement.

The effect of time on gas concentration for low-temperature gasification at 250 bar is shown in Fig. 3. When the reaction time was lengthened from 0.20 to 1.9 min, the concentrations of butane and C<sub>2</sub> decreased from 14.0 ± 0.8 and 35.9 ± 1.3%, to 9.9 ± 0.7 and 31.2 ± 1.1%, respectively; whereas the concentrations of C<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> increased from 21.4 ± 1.2 and 24.4 ± 1.2% to 27.6 ± 1.4 and 30.0 ± 1.4%, respectively. Thus, the gasification of this engine oil at 250 bar and 550 °C during 1.9 min produced 0.08 g<sub>CH<sub>4</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, 0.18 g<sub>C<sub>3</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, 0.23 g<sub>C<sub>2</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> and 0.11 g<sub>butane</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>. That is to say, 0.60 g of these valuable carbon-containing gases were produced per gram of treated oil.

In other works, some hydrocarbons, namely, n-hexadecane and polyethylene, were exposed to both classical pyrolysis and hydrothermal cracking [36], and different results were obtained depending on the treated compound. When n-hexadecane was exposed to both treatments, no difference was observed between them; it was concluded that the chemistry of the process was largely thermal, and the role of SCW was not essential in the chemical conversions [37]. However, differences between the two treatments were observed for polyethylene. These differences were attributed to the different reactive phases [36]: Pyrolysis mainly occurred in a molten phase, whereas SCW could dissolve some hydrocarbons produced. Similar conclusions could be obtained for our study. It could be thought that the chemistry of the process was essentially thermal, but the data suggested that greater amounts of gaseous products were generated in the presence of water. This finding highlights that water plays a key role in the process, hydrolysing the contained compounds and improving their cracking in relation to classical pyrolysis.

This new upgrading procedure for lube oils has a few advantages regarding existing methods. Removing the humidity contained in the WLO is not necessary as in classical thermal cracking. Furthermore, and despite using a lower temperature, the production of

**Table 1**  
Gas concentrations for 550 °C gasification at 2 wt% and different pressures.

Pressure (bar)	Reaction time (min)	Gas concentration (%)							Butane
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>		
150	0.68	4.0 ± 0.3	2.7 ± 0.3	0.9 ± 0.1	28.7 ± 1.4	31.5 ± 1.2	21.0 ± 1.2	11.2 ± 0.8	
250	0.58	4.0 ± 0.3	5.0 ± 0.5	0.6 ± 0.1	29.0 ± 1.5	27.9 ± 1.0	19.5 ± 1.1	14.0 ± 1.0	
350	0.67	3.9 ± 0.2	3.2 ± 0.4	0.7 ± 0.1	28.0 ± 1.3	30.1 ± 1.1	22.2 ± 1.2	11.9 ± 0.9	

valuable gases is greater than for other methods. On the other hand, the technique has low selectivity; the reaction time and temperature must be chosen in detail, and the characteristics of the raw material must be well weighed to achieve the aim products and not others [38]. Furthermore, under the conditions assayed herein, 50–60% oil was gasified. This finding implied that a meaningful fraction of the residue was not upgraded and transformed into the desired products.

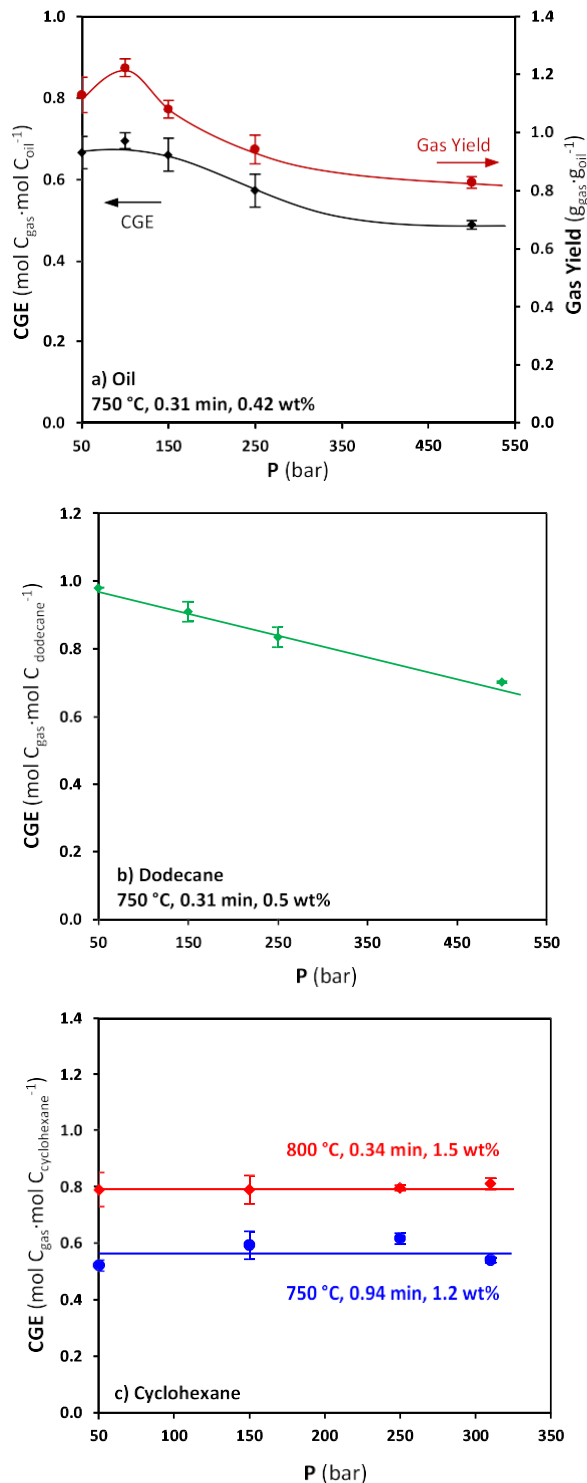
#### 3.4. High-temperature gasification: production of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>

Fig. 1 shows that high-temperature gasification is an interesting option in spite of its energy requirements since great amounts of oil are gasified and two valuable gases, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>, are obtained as main products together with CO<sub>2</sub>. High-temperature gasification study first analysed the influence of pressure to assess the optimal upgrading conditions. Fig. 4a shows the effect of pressure on CGE and Gas Yield for oil gasification at 750 °C during 0.31 min.

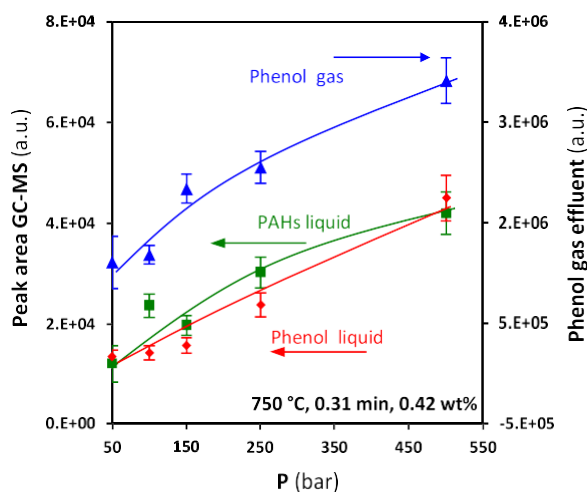
The amounts of gasified oil were greater than those at low-temperature gasification. For example, CGE for low-temperature gasification at 150 bar for 0.37 min was 0.48, whereas at high-temperature gasification at 150 bar for 0.30 min CGE increased up to 0.66.

Regarding the effect of pressure, CGE remained unchanged from 50 to 150 bar and beyond this pressure, it slightly decreased while compressing the fluid within the supercritical region. Lube oil was a complex blend of hydrocarbons in which linear paraffins predominated. In a previous work, the gasification of the linear paraffin dodecane was probed to slow down as pressure increased in the whole pressure range investigated, from 1 to 500 bar [34]. This phenomenon was confirmed for the pressure range investigated herein, 50 to 500 bar, by making a new study about dodecane gasification under the same conditions used for the oil (Fig. 4b). However, the slowing down for oil gasification was only observed above 150 bar and was not as marked as noted for dodecane. At this point it can be stated that the studies treating model compounds provide a suitable understanding of the chemical process, but they cannot predict how the presence of compounds with different structures in a heterogeneous organic feedstock may affect the process [39]. Namely, this type of oil contains a meaningful percentage of cyclic paraffins and a small PAHs content. In another work, it was found that the gasification of phenol accelerated when the pressure increased over the whole pressure range investigated (1–1000 bar) [40]. To date and as far as we know, no work has explored the effect of pressure on the gasification of cyclic paraffins. Consequently, CGE for the gasification of a model cyclic paraffin, cyclohexane, was also investigated (Fig. 4c).

Two different reaction conditions were investigated, and the same conclusion was reached for both of conditions. The amounts of gasified cyclohexane did not depend on the gasification pressure. The explanation for this phenomenon was not within the objectives of this research, but this series of results allowed reaching a new conclusion applicable to the overall field of gasification with steam and SCW. Namely, the effect of pressure on gasification depends on the structure of the compound to gasify. As a result, it is probable that the effect of pressure on the gasification of a blend is a synergy of the effects of pressure on the gasification of its individ-



**Fig. 4.** (a) Effect of pressure on CGE and Gas Yield for gasification of the oil at 750 °C, 1.31 min and 0.42 wt%; effect of pressure on CGE for gasification of (b) dodecane at 750 °C, 0.31 min and 0.5 wt% and (c) cyclohexane at 750 °C, 0.94 min and 1.2 wt% and 800 °C, 0.34 min and 1.5 wt%.

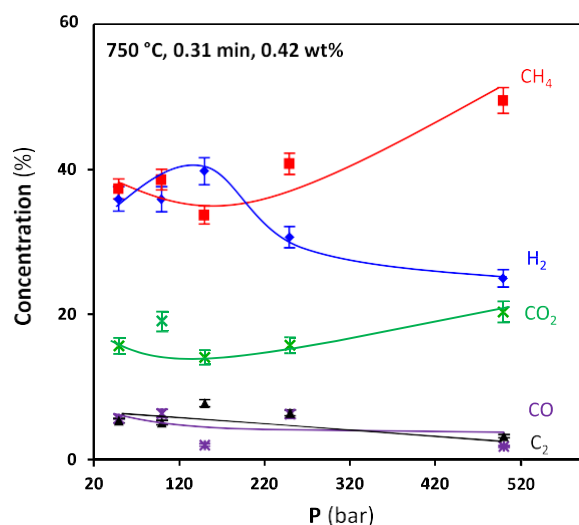


**Fig. 5.** Effect of pressure on the production of PAHs and phenol for gasification at 750 °C, 0.31 min and 0.42 wt%.

ual compounds. In our study, pressure affected the gasification of the individual compounds that formed the blend in different ways; it slowed down the gasification of linear paraffins, accelerated the gasification of PAHs, and had no influence on the gasification of cyclic paraffins. The presence of cyclic paraffins and PAHs in the blend softened the characteristic trend of linear paraffins. As a consequence, the slowing down of gasification was only observed for pressures above 150 bar and was not as marked as for dodecane. Thus, the optimal gasification pressure for blends with high linear paraffin contents, such as diesel, will be low (steam region), whereas the optimal gasification pressure for blends with high aromatic contents, such as bitumen, will be high (supercritical region).

Fig. 5, which shows the amounts of PAHs and phenol generated in high-temperature gasification of the oil, clarifies why the gasification slowed down at high pressure. Small amounts of PAHs and phenol were produced at 50 bar gasification, but greater amounts of these compounds were formed as the gasifying fluid was compressed. The highest phenol and PAHs concentrations were registered at the highest pressure assayed. When an organic molecule is contained in the bulk of SCW, the supercritical fluid can behave as a solvent or a reaction medium, reagent or even catalyst. Some of the reactions that organic molecules undergo when they are dissolved in SCW are condensation, coupling or cyclization reactions [37,41]. During oil gasification, linear paraffins with high molecular weights were cracked, and other short-chain paraffins were produced that could behave as reagents for cyclization or condensation reactions before being reformed to CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> [28,34]. In the gasification of the engine oil, these reactions produced PAHs and phenol, compounds that have been identified as the main hurdle for gasifying other organic feedstocks. Phenol is rather inert, and it hinders complete gasification because its degradation is difficult [25]. PAHs are not as difficult to degrade as phenol, but they are precursors for the formation of char [42,43]. Fig. 5 reveals that these reactions were more relevant at high pressures, explaining the lower CGEs achieved for these conditions.

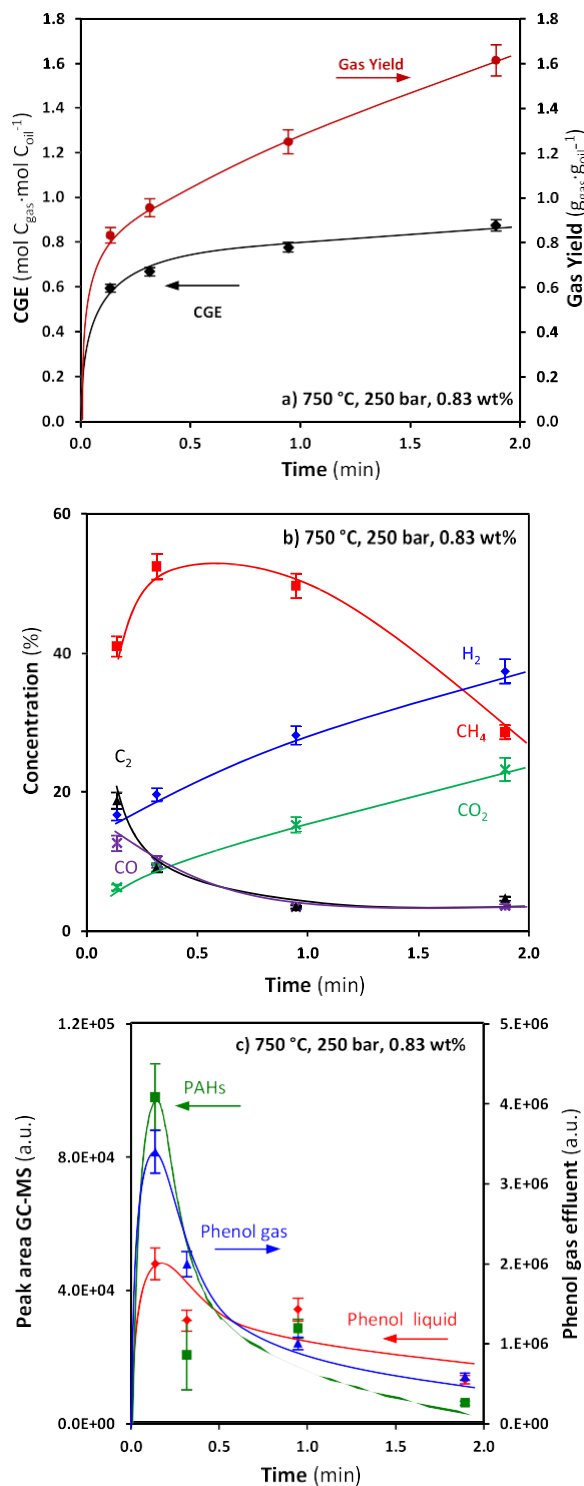
The comparison of Figs. 2b and 5 reveals that the amounts of PAHs and phenol produced for gasification at 750 °C were greater than at 550 °C. In fact, the polymerization of liquid intermediates to cross-linked large molecules is a process that mostly occurs under high-temperature conditions [44]. This phenomenon was undesirable and problematic from a technical point of view since the presence of these compounds implied char formation. The formation of char and the waste of energy related to the use of high temperature and pressure were the main disadvantages of this upgrading method.



**Fig. 6.** Effect of pressure on the concentrations of the gaseous species produced for gasification at 750 °C, 0.31 min and 0.42 wt%.

As expected, the produced gaseous mixture contained CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> as the main species (Fig. 6). H<sub>2</sub> was one of the final products from the global reaction and was generated on the reforming reaction of hydrocarbons and the water-gas shift reaction [34]. Thus, it exhibited a similar trend to CGE (Fig. 4a). A maximal 40% concentration was reached for one of the pressures at which the highest percentage of oil was gasified, 150 bar. As a result of the high yields that reforming reactions seemed to reach under this high-temperature conditions, Gas Yield was greater than CGE throughout the whole pressure range investigated, Fig. 4a. CH<sub>4</sub> concentration slightly decreased when compressing steam from 50 to 150 bar. Afterwards, it increased with pressure throughout the supercritical region; 50% concentration was reached at 500 bar. The interpretation of this trend is not easy. CH<sub>4</sub> was an intermediate compound in a mechanism with several consecutive individual reactions [34], and the global reaction was in a different stage for each pressure investigated. However, it was clear that the lowest conversions reached by reforming reactions was related with the highest CH<sub>4</sub> concentrations (minimum Gas Yield and H<sub>2</sub> concentrations while maximum CH<sub>4</sub> concentrations at 500 bar), and vice versa. CO<sub>2</sub> was the third most abundant species with concentrations of 15–20%; CO and C<sub>2</sub> concentrations were between 2–7%.

SCW gasified lower proportions of oil than steam for a specific reaction time, but this did not mean that steam was able to produce more H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> than the supercritical fluid. The reaction times that supercritical gasification could attain inside a reactor were longer than those attained by steam given the high density of the supercritical fluid. For example, the reaction time was almost doubled when compressing from 150 bar ( $p_{150 \text{ bar}, 750^\circ\text{C}} = 0.033 \text{ g cm}^{-3}$ ) to 250 bar ( $p_{250 \text{ bar}, 750^\circ\text{C}} = 0.056 \text{ g cm}^{-3}$ ). The slow supercritical gasification kinetics were compensated by their long reaction times in such a way that the produced amounts of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> could be greater than in steam gasification. Thus, a pressure of 250 bar was chosen to assess the real ability of high-temperature gasification to upgrade the oil. Fig. 7a shows the effect of time on CGE and Gas Yield for oil gasification at 250 bar and 750 °C. Gasification was fast at the earliest moments; greater than a half of the oil was already gasified in slightly less than 8 s. At this reaction time, the gasification was in an intermediate stage. Butane and C<sub>3</sub> had already disappeared (Fig. 7b), but another intermediate product, CH<sub>4</sub>, predominated in a gaseous mixture that also contained meaningful concentrations of C<sub>2</sub>. CO and CO<sub>2</sub> concentrations were low and the differences between CGE and Gas Yield were not great, thus indicat-



**Fig. 7.** Effect of time on (a) CGE and Gas Yield, (b) the concentrations of the gaseous species produced and (c) the production of PAHs and phenol, for gasification at 750 °C, 250 bar and 0.83 wt%.

ing that the reforming reactions had not reached great conversions yet. Gasification progressively slowed down as the reaction time was lengthened as shown by the decreasing of the slope of CGE. After 0.95 min of reaction, approximately 75% oil had been already gasified. C<sub>2</sub> had essentially disappeared, and the concentrations of the products from reforming reactions began to increase significantly. For the longest reaction time assayed (1.9 min), greater than 85% oil was gasified, and a gaseous mixture essentially formed by H<sub>2</sub>

(37%), CH<sub>4</sub> (29%), and CO<sub>2</sub> (23%) was produced. On the other hand, and despite the observed slowing down in the gasification of the oil, Gas Yield steadily kept rising even for the longest reaction times investigated. That behaviour agrees with the increasing H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations and the decreasing CH<sub>4</sub> concentration in Fig. 7b, and revealed that the reforming reactions were not complete.

Gas Yield value after 1.89 min was 1.61 g<sub>gas</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, again reflecting the importance of reforming reactions in the production of gaseous products for this high-temperature gasification.

Regarding the products from the condensation and cyclization reactions, the high pressure and temperature conditions chosen for this study caused the formation of considerable amounts of PAHs and phenol at the earliest moments (Fig. 7c). Namely, PAHs generation was approximately 25% greater and the amount of phenol was 10 times greater compared with low-temperature gasification. However, SCW at 750 °C degraded these compounds after being formed. Their concentrations in the liquid and gaseous effluents rapidly decreased as the reaction time increased. They disappeared almost completely after 1.9 min; thus, at the end of this high-temperature reaction, less cyclization and condensation products remained in the liquid than in the low-temperature reaction. The disappearance of carbon-containing compounds from the liquid effluent agreed with the closeness to complete gasification observed for this reaction time in Fig. 7a. Consequently, if long enough reaction times were used, the above-commented problem caused by the formation of char could be solved.

In summary, this method allowed the transformation of almost all of the engine oil into gases without generating other by-products. The gaseous mixture contained CO<sub>2</sub> and two valuable gases considered as green fuels, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Specifically, 0.06 g<sub>H2</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> and 0.39 g<sub>CH4</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> were generated in the gasification of the oil at 250 bar and 750 °C during 1.9 min.

Some considerations can be made about energy aspects of the process. Table 2 shows that the gasification of the oil at 750 °C, 250 bar and 0.83 wt% during 1.89 min recovered 91% of the energy contained in the oil as a valuable mixture of gases. Gasification at 550 °C and 2.0 wt% recovered 68% of that energy under comparable conditions of pressure and reaction time.

This improvement is the result of the gasification of greater amounts of oil and the greater conversions reached by the reforming reactions, as shown by the trends of CGE and Gas Yield in Fig. 7a. However, this better performance is achieved at the expense of spending greater amounts of energy to heat the reacting blend up to higher temperatures. An estimated calculation of the amounts of energy required to carry out the upgrading at 550 and 750 °C allows comparing the Energy Efficiencies of the two gasification alternatives reported herein. The Energy Efficiency of low-temperature gasification was about two fold greater than at high temperature, but it must be noted that the oil mass flow treated in that assay was three fold greater than at 750 °C. In case the oil mass flow treated at 750 °C would have been the same that at 550 °C (this assay could not be carried out in the available installation because of the great gas flows produced), the Energy flow<sub>gas</sub> would have been about three fold greater, and so would have been its Energy Efficiency, whereas the Energy input would barely vary. That suggests that under strictly comparable time, pressure and wt% conditions, high-temperature gasification would probably get greater Energy Efficiencies regarding low-temperature gasification. Thermodynamic and physical properties of SCW play an important role in this issue. Heating one water mol from 1 bar and 25 °C, to 250 bar and 550 °C takes 60.16 kJ mol<sup>-1</sup> (see ESI section S4), whereas heating it up from 550 °C to 750 °C only takes 10.30 kJ mol<sup>-1</sup> more. Furthermore, greater amounts of blend must be heated up at 550 °C than at 750 °C to achieve the same reaction times because of the higher density at 550 °C. These changes in water properties are the main factors explaining the better energy

**Table 2**

Energy evaluation of low- and high-temperature gasification under comparable conditions of pressure and reaction time.

$T$ (°C)	$P$ (bar)	$t$ (min)	Experimental conditions			Energy indicators	
			Water mass flow (g min <sup>-1</sup> )	Oil mass flow (g min <sup>-1</sup> )	Water density (mg cm <sup>-3</sup> )	Energy Recovery (kJ kJ <sup>-1</sup> )	Energy Efficiency (%)
550	250	1.87	0.70	0.014	78.52	0.68	20.06
750	250	1.89	0.50	0.004	56.17	0.91	11.04

performance of high-temperature gasification under these specific reaction conditions.

Several future prospects arise from the conclusions obtained in this work. The method must be confirmed to be able to efficiently upgrade WLOs; great difficulties are not expected given the similar composition to fresh lube oils studied herein. Reaching reaction conditions (higher temperatures, bigger reactors) that allow completely gasifying a WLO and exclusively transforming it into H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (complete reforming) and reaching higher Energy Recoveries and Efficiencies will be the ultimate challenge. In that case, the problems related to the formation of char and the presence of polluting by-products in the liquid effluent would disappear, the selectivity of the method would be improved, and the separation of the produced gaseous effluent downstream would be easier. In summary, the process would allow the transformation the polluting and abundant residue WLOs into a valuable green-fuel, H<sub>2</sub>. All these questions will be addressed in future works.

#### 4. Conclusions

This work reports the upgrading of fresh engine lube oils by gasification with steam and SCW in a pressure range from 50 to 500 bar. The study of the effect of temperature on gasification revealed that upgrading could be faced in two different ways depending on reaction temperature. The so-called “low-temperature gasification” was performed at 550 °C and generated valuable carbon-containing gases, such as propane, ethane or CH<sub>4</sub>, as products. In the gasification at 550 °C under optimal conditions (250 bar, reaction time 1.9 min and 2 wt%), approximately 60% of the oil was gasified, and 0.08 g<sub>CH<sub>4</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, 0.18 g<sub>C<sub>3</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, 0.23 g<sub>C<sub>2</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> and 0.11 g<sub>C<sub>4</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> were produced. The so-called “high-temperature gasification” was performed at 750 °C and generated H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as main products. The study of the effect of pressure revealed an important novelty for the field of gasification of organic feedstocks with water. Namely, the effect of pressure on gasification depends on the structure of the compound to be gasified. Thus, it is probable that the effect of this parameter on the gasification of a blend is a synergy of the effects of pressure on the gasification of the individual compounds that form it. From a practical point of view, gasification at 750 °C under optimal conditions (250 bar, reaction time 1.9 min and 0.83 wt%) gasified greater than 85% of the oil and produced 0.06 g<sub>H<sub>2</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> and 0.39 g<sub>CH<sub>4</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>. Gasification with SCW seemed to be the most effective upgrading method of engine oils among the few reported to date.

#### Declaration of Competing Interest

There are no conflicts to declare.

#### Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (Project CTQ2015-64339-R) and Anticipos Fondos Feder is acknowledged.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104912>.

#### References

- [1] C.T. Pinheiro, V.R. Ascensao, C.M. Cardoso, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, An overview of waste lubricant oil management system: physicochemical characterization contribution for its improvement, *J. Clean. Prod.* 150 (2017) 301–308, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.024>.
- [2] R. Vazquez-Duhalt, Environmental impact of used motor oil, *Sci. Total Environ.* 79 (1989) 1–23, [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90049-1](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(89)90049-1).
- [3] Y.L. Hsu, C.C. Liu, Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology, *Environ. Monit. Assess.* 176 (2011) 197–212, <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-010-1576-3>.
- [4] M. Shakirullah, I. Ahmad, M. Saeed, M. Arsala-Khan, H. Rehman, M. Ishaq, A. Ali, Environmentally friendly recovery and characterization of oil from used engine lubricants, *J. Chin. Chem. Soc.* 53 (2006) 335–342, <http://dx.doi.org/10.1002/jccs.200600042>.
- [5] IFEU (Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg), *Updating the study, Ecological and Energetic Assessment of Re-refining Waste Oils to Base Oils, Substitution of Primarily Produced Base Oils Including Semi-Synthetic and Synthetic Compounds*, 2017.
- [6] B. Ramesh, S. Sasi, K. Karavanan, N. Vadivel, Treatment of engine oil effluent by electrooxidation and aerobic biological degradation, *Sustain. Environ. Res.* 21 (2011) 109–116.
- [7] L.B. Salam, Metabolism of waste engine oil by *Pseudomonas* species, *3 Biotech* 6 (2016) 98–108, <http://dx.doi.org/10.1007/s13205-016-0419-5>.
- [8] A. Ishibashi, Y. Sunagawa, K. Sonoda, S. Ezo, Performance of used engine oil as gear-cutting oil, *Tribol. Trans.* 47 (2004) 272–279, <http://dx.doi.org/10.1080/05698190490439292>.
- [9] X. Jia, B. Huang, J.A. Moore, S. Zhao, Influence of waste engine oil on asphalt mixtures containing reclaimed asphalt pavement, *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (2015), 04015042-1-04015042-9.
- [10] H.M. Nadeem, N.Z. Habib, N.C. Aun, S.E. Zoorob, Z. Mustaffa, R. Mesney, S. Suubita, Used engine oil as alternative binder for buildings—a comparative study, *Waste Resour. Manag.* 170 (2017) 57–65, <http://dx.doi.org/10.1680/jwarm.17.00005>.
- [11] S.S. Lam, R.K. Liew, A. Jusoh, C.T. Chong, F.N. Ani, H.A. Chase, Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 53 (2016) 741–753, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.005>.
- [12] A. Sinag, S. Gülbay, B. Uskan, S. Ucar, S.B. Özgürler, Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 420–426, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.100>.
- [13] A. Jonusas, L. Miknius, Influence of the process conditions on yield, composition, and properties of the products derived from the thermolysis of scrap tire and used engine oils blends, *Energy Fuels* 29 (2015) 6978–6987, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01540>.
- [14] R. Moliner, M.J. Lázaro, I. Suelves, Valorization of lube oil waste by pyrolysis, *Energy Fuels* 11 (1997) 1165–1170, <http://dx.doi.org/10.1021/ef970025s>.
- [15] C. Nerin, C. Domeño, R. Moliner, M.J. Lázaro, I. Suelves, J. Valderrama, Behaviour of different industrial waste oils in a pyrolysis process: metals distribution and valuable products, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 55 (2000) 171–183, [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00097-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00097-2).
- [16] D.C. Vargas, M.B. Álvarez, A. Hidrobo, K.M. VanGeem, D. Almeida, Kinetic study of the thermal and catalytic cracking of waste motor oil to diesel-like fuels, *Energy Fuels* 30 (2016) 9712–9720, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01868>.
- [17] D. Lesmana, H.S. Wu, Pyrolysis of waste oil in the presence of a spent catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2522–2527, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.019>.
- [18] R. Maceiras, V. Alfonsín, F.J. Morales, Recycling of waste engine oil for diesel production, *Waste Manage.* 60 (2017) 351–356, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.009>.
- [19] O. Arpa, R. Yumrutas, A. Demirbas, Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation, *Appl. Energy* 87 (2010) 122–127, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.05.042>.

- [20] G.J. Song, Y.C. Seo, D. Pudasainee, I.T. Kim, Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil, *Waste Manage.* 30 (2010) 1230–1237, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.004>.
- [21] S.S. Lam, A.D. Russell, H.A. Chase, aPyrolysis using microwave heating: a sustainable process for recycling used car engine oil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10845–10851, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.033>.
- [22] H. Guo, F. Peng, H. Zhang, L. Xiong, S. Li, C. Wang, B. Wang, X. Chen, Y. Chen, Production of hydrogen rich bio-oil derived syngas from co-gasification of bio-oil and waste engine oil as feedstock for lower alcohols synthesis in two-stage bed reactor, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 9200–9211, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.008>.
- [23] N. Akiya, P.E. Savage, Roles of water for chemical reactions in high-temperature water, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2725–2750, <http://dx.doi.org/10.1021/cr000668w>.
- [24] A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions, *J. Supercrit. Fluids* 41 (2007) 361–379, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.006>.
- [25] A. Kruse, Review: supercritical water gasification, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2 (2008) 415–437, <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.93>.
- [26] A. Kruse, Hydrothermal biomass gasification, *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 391–399, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.009>.
- [27] P. Casademont, L. Cardozo-Filho, E. Meurer, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor, *J. Supercrit. Fluids* 142 (2018) 10–21, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.001>.
- [28] J. Xu, J. Kou, L. Guo, H. Jin, Z. Peng, C. Ren, Experimental study on oil-containing wastewater gasification in supercritical water in a continuous system, *J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 15871–15881, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.069>.
- [29] A. Kupareva, P. Mäki-Arvela, H. Grénman, K. Eränen, R. Sjöholm, M. Reunanen, D.Y. Murzin, Chemical characterization of lube oils, *Energy Fuels* 27 (2012) 27–34, <http://dx.doi.org/10.1021/ef3016816>.
- [30] E. Förster, J. Becker, F. Dalitz, B. Görling, B. Luy, H. Nirschl, G. Guthausen, NMR investigations on the aging of motor oils, *Energy Fuels* 29 (2015) 7204–7212, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02164>.
- [31] E. Dominguez-Rosado, J. Pichtel, Chemical characterization of fresh, used and weathered motor oil vis GC/MS, NMR and FTIR techniques, *Proc. Indiana Acad. Sci.* 112 (2003) 109–116.
- [32] D. Mao, H. Van de Weghe, R. Lookman, G. Vanermen, N. De Brucker, L. Diels, Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Fuel* 88 (2009) 312–318, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.021>.
- [33] F.C.Y. Wang, L. Zhang, Chemical composition of group II lubricant oil studied by high-resolution gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Energy Fuels* 21 (2007) 3477–3483, <http://dx.doi.org/10.1021/ef700407c>.
- [34] A. Sanchez-Hernandez, N. Martin-Sanchez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, F. Salvador, Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences on H<sub>2</sub> production, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 6 (2018) 1671–1681, <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA09659C>.
- [35] A.B.A. Ibrahim, H. Akilli, Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 10328–10349, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.184>.
- [36] M. Watanabe, H. Hirakoso, S. Sawamoto, T. Adschiri, K. Arai, Polyethylene conversion in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1998) 247–252, [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00058-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00058-8).
- [37] G. Brunner, Reactions in hydrothermal and supercritical water, *Supercrit. Fluid Sci. Technol.* 5 (2014) 265–322, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00005-4>.
- [38] M.J. Cocero, Supercritical water processes: future prospects, *J. Supercrit. Fluids* 134 (2018) 124–132, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.018>.
- [39] A. Kruse, N. Dhamen, Water—a magic solvent for biomass conversion, *J. Supercrit. Fluids* 96 (2015) 36–45, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.038>.
- [40] N. Martin-Sanchez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, F. Salvador, Conversion of a resistant pollutant, phenol, into green fuels by gasification using supercritical water compressed up to 1000 bar, *React. Chem. Eng.* 2 (2017) 799–810, <http://dx.doi.org/10.1039/C7RE00081B>.
- [41] N. Simsek-Kus, Organics reactions in subcritical and supercritical water, *Tetrahedron* 68 (2012) 949–958, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.070>.
- [42] C.M. Huelsman, P.E. Savage, Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 81 (2013) 200–209, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.05.012>.
- [43] T.L.K. Yong, Y. Matsumura, Kinetic analysis of guaiacol conversion in sub- and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9048–9059, <http://dx.doi.org/10.1021/ie4009748>.
- [44] D. Castello, A. Kruse, L. Fiori, Supercritical water gasification of hydrochar, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1864–1875, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.05.024>.

# ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION (ESI)

## Different options to upgrade engine oils by gasification with steam and supercritical water

Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez, M. Jesus Sanchez-Montero, Carmen Izquierdo and Francisco Salvador \*

Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n 37008 Salamanca, Spain.

### S1) GC-MS chromatogram for the liquid sample "Original Oil"

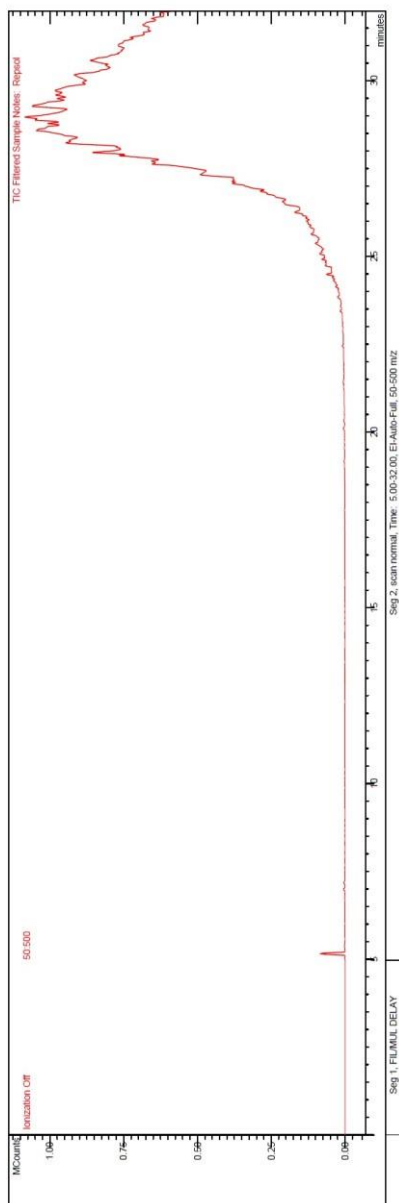
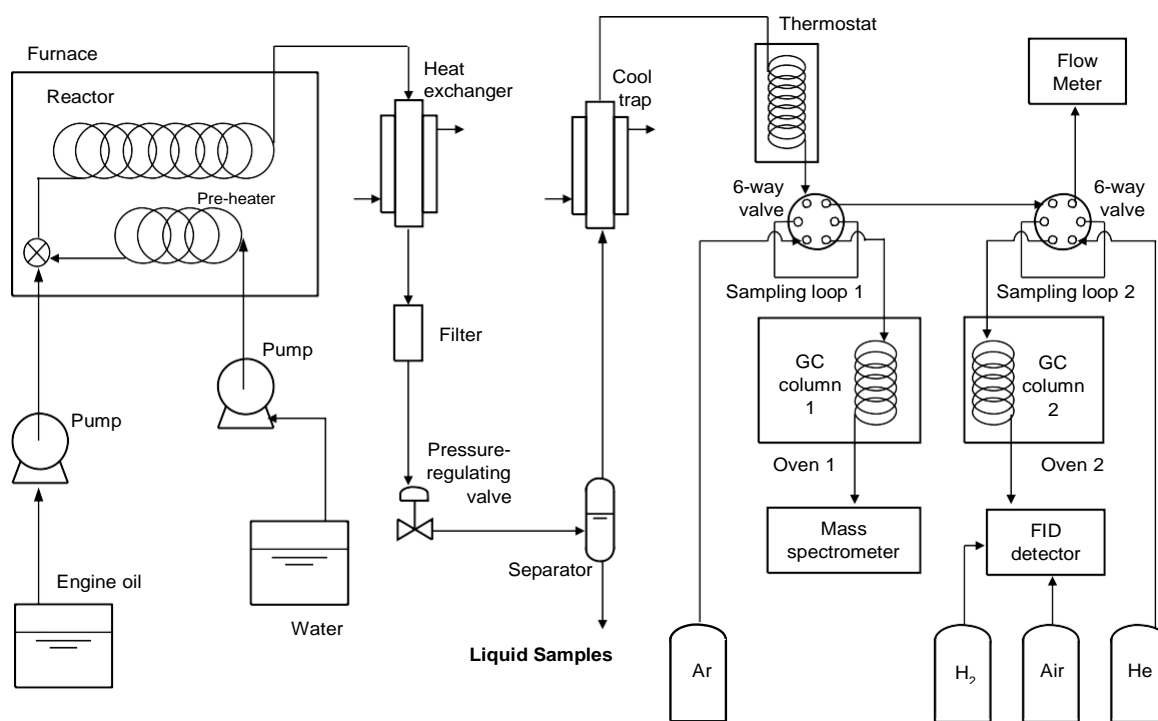


Fig S1 GC-MS chromatogram for the liquid sample "Original Oil"

## S2) Analysis of the produced gas stream



**Fig S2** Schematic of the installation used for the gasification experiments

The flow, composition and concentration of the produced gases were analyzed. The gases were separated using a liquid-gas separator able to manage a flow gas up to  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , and passed through a cool trap at  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , to retain the remaining humidity, and a thermostat at  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , until they reached two six-way valves connected in series. The first valve was used to analyze the  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  concentrations in an Omnistar GSD 300 mass spectrometer. A Teknokroma Permanent gases & light hydrocarbons TR-GC1102010 (length = 1 m; OD = 1/8" ; tube wall thickness = 2.1 mm) chromatographic column was placed between the six-way valve and the mass spectrometer. The column separated the light species from hydrocarbons, thus avoiding that hydrocarbons bigger than  $\text{CH}_4$  interfered in the analysis of  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) and  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ). The column was introduced in an oven and the following temperature program was used: an initial temperature of  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  maintained for 10 min, followed by a heating at  $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  to  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ , which was finally maintained for 10 min. Ar was used as carrier gas. The second valve was used to analyze  $\text{CH}_4$ , ethane, ethylene, acetylene, propane, propylene, and butane concentrations in a Shimadzu GC-2010 Plus gas chromatograph with a  $\text{H}_2$  flame ionization detector. An Agilent HP-Plot/Q (length = 30 m; ID = 0.32 mm; thick layer of  $20 \text{ }\mu\text{m}$ ) chromatographic column was used, with He as carrier gas. The column was



introduced in an oven and the following temperature program was used: an initial temperature of 60 °C maintained for 3 min, followed by a heating at 20 °C min<sup>-1</sup> to 210 °C, which was finally maintained for 9.5 min.

The sum of ethane, ethylene, and acetylene concentrations is shown as C<sub>2</sub>. The sum of propane and propylene concentrations is shown as C<sub>3</sub>. The simultaneous analysis of CH<sub>4</sub> concentrations in the mass spectrometer and the chromatograph allow using CH<sub>4</sub> as a pattern to calculate the relative concentration of all of the species in the global mixture. The gas concentrations were measured twice in each assay. In all of the assays, the concentration did not change once the stationary regime had been attained.

The exit of the second valve was connected to a Resteck Pro-Flow 6000 electronic flowmeter to measure the gas flow generated continuously.

### S3) Results of experiments

Table S1 CGE and Gas Yield for all experiments at different conditions

Reaction Conditions	Variable	CGE (mol C <sub>gas</sub> mol C <sub>feedstoc</sub> <sup>-1</sup> )	Gas yield (g <sub>gas</sub> g <sub>feedstoc</sub> <sup>-1</sup> )
<b>OIL</b>			
<b>P = 50 bar, 2 wt%</b>	<b>T (°C)</b>		
<b>t = 0.34 min</b>	500	0.12 ± 0.00	0.12 ± 0.01
	550	0.42 ± 0.01	0.43 ± 0.02
	600	0.45 ± 0.02	0.48 ± 0.03
	675	0.64 ± 0.02	0.81 ± 0.03
	750	0.64 ± 0.02	1.09 ± 0.04
	800	0.85 ± 0.02	1.89 ± 0.05
<b>T = 550 °C, 2 wt%</b>	<b>t (min)</b>		
<b>P = 50 bar</b>	0.11	0.32 ± 0.01	0.33 ± 0.02
	0.23	0.39 ± 0.01	0.41 ± 0.01
	0.37	0.42 ± 0.02	0.43 ± 0.01
<b>P = 150 bar</b>	0.19	0.22 ± 0.00	0.23 ± 0.01
	0.37	0.48 ± 0.01	0.49 ± 0.01
	0.68	0.53 ± 0.01	0.52 ± 0.01
	0.81	0.54 ± 0.02	0.56 ± 0.05
<b>P = 250 bar</b>	0.22	0.28 ± 0.00	0.29 ± 0.00
	0.58	0.44 ± 0.00	0.46 ± 0.01
	1.31	0.57 ± 0.01	0.58 ± 0.03
	1.87	0.59 ± 0.01	0.61 ± 0.04
<b>P = 350 bar</b>	0.67	0.44 ± 0.00	0.46 ± 0.01
	1.17	0.48 ± 0.01	0.52 ± 0.01
	1.73	0.51 ± 0.02	0.53 ± 0.02
<b>T = 750 °C, 0.83 wt%</b>	0.14	0.59 ± 0.03	0.83 ± 0.01
<b>P = 250 bar</b>	0.32	0.67 ± 0.02	0.95 ± 0.04
	0.95	0.78 ± 0.01	1.25 ± 0.03
	1.89	0.87 ± 0.03	1.61 ± 0.07
<b>T = 750 °C, 0.42 wt%</b>	<b>P (bar)</b>		
<b>t = 0.3 min</b>	50	0.67 ± 0.04	1.13 ± 0.07
	100	0.69 ± 0.02	1.22 ± 0.04
	150	0.66 ± 0.04	1.08 ± 0.07
	250	0.57 ± 0.04	0.94 ± 0.02
	500	0.49 ± 0.01	0.83 ± 0.02
<b>DODECANE</b>			
<b>T = 750 °C, 0.5 wt%</b>	<b>P (bar)</b>		
<b>t = 0.3 min</b>	50	0.98 ± 0.00	1.92 ± 0.03
	150	0.91 ± 0.03	1.54 ± 0.05
	250	0.83 ± 0.03	1.34 ± 0.05
	500	0.70 ± 0.02	1.24 ± 0.05
<b>CICLOHEXANE</b>			
<b>T = 750 °C, 0.94 min</b>	<b>P (bar)</b>		
<b>1.2 wt%</b>	50	0.52 ± 0.05	1.60 ± 0.08
	150	0.59 ± 0.03	0.95 ± 0.08
	250	0.62 ± 0.02	0.98 ± 0.03
	310	0.54 ± 0.01	0.86 ± 0.02
<b>T = 800 °C, 0.94 min</b>	50	0.79 ± 0.01	1.54 ± 0.02
<b>1.5 wt%</b>	150	0.79 ± 0.06	1.66 ± 0.13
	250	0.80 ± 0.05	1.90 ± 0.12
	310	0.81 ± 0.02	1.80 ± 0.06

## S4) Calculation of energy indicators

The parameters needed to calculate Energy Recovery and Energy Efficiency are:

- Energy flow of the produced gas ( $\text{kJ min}^{-1}$ )

$$E_{\text{Energy flow of produced gas}} = \dot{V} \times \sum C_i \times \text{HHV}_i$$

Where  $\dot{V}$  is the total molar flow of produced gases ( $\text{mol}_{\text{total}} \text{min}^{-1}$ ),  $C_i$  the concentration of each gaseous species ( $\text{mol}_i \text{mol}_{\text{total}}^{-1}$ ) and  $\text{HHV}_i$  the Higher Heating Value ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) of each gaseous species, Table S3.

**Table S2** HHV of gaseous species

Species	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
HHV ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	285.8	283.0	888.2	1485.3 <sup>1</sup>	2139.0 <sup>2</sup>	2875.0

<sup>1</sup>Calculated as average of HHVs of ethane, ethylene and acetylene. <sup>2</sup>Calculated as average of propane and propylene

- Energy flow of feeding oil ( $\text{kJ min}^{-1}$ )

$$E_{\text{Energy flow of feeding oil}} = \dot{m}_{\text{oil}} \times \text{HHV}_{\text{oil}}$$

$\text{HHV}_{\text{oil}}$  ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) was estimated as the average of four HHV values reported by different authors, Table S3

**Table S3**  $\text{HHV}_{\text{oil}}$  values reported in bibliography

Reference	$\text{HHV}_{\text{oil}}$ ( $\text{kJ kg}^{-1}$ )
Nukman et al. 2018 [1]	45090
Sinag et al. 2010 [2]	44496
Lin et al. 2008 [3]	53629
Moliner et al. 1997[4]	44467
	46921

- Energy input

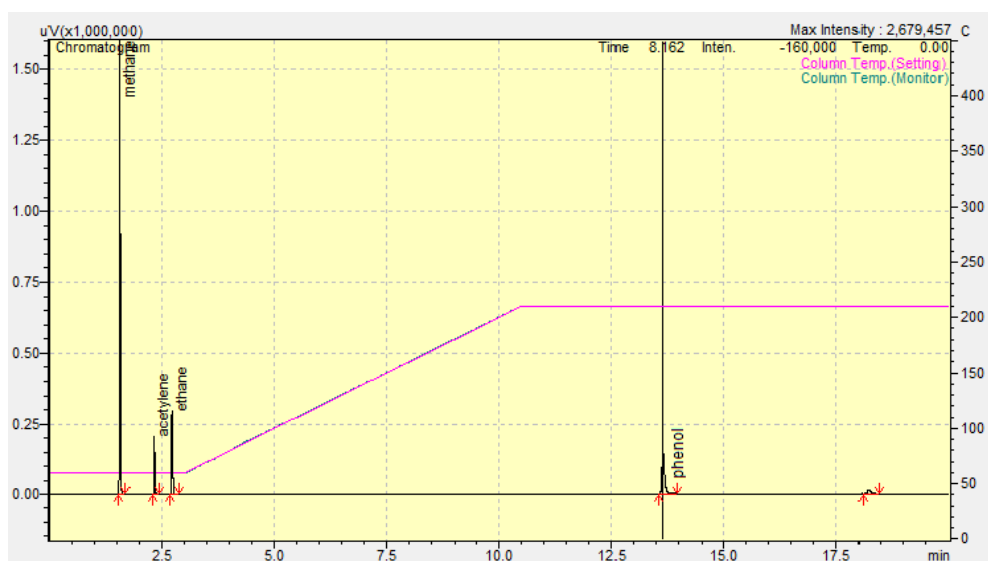
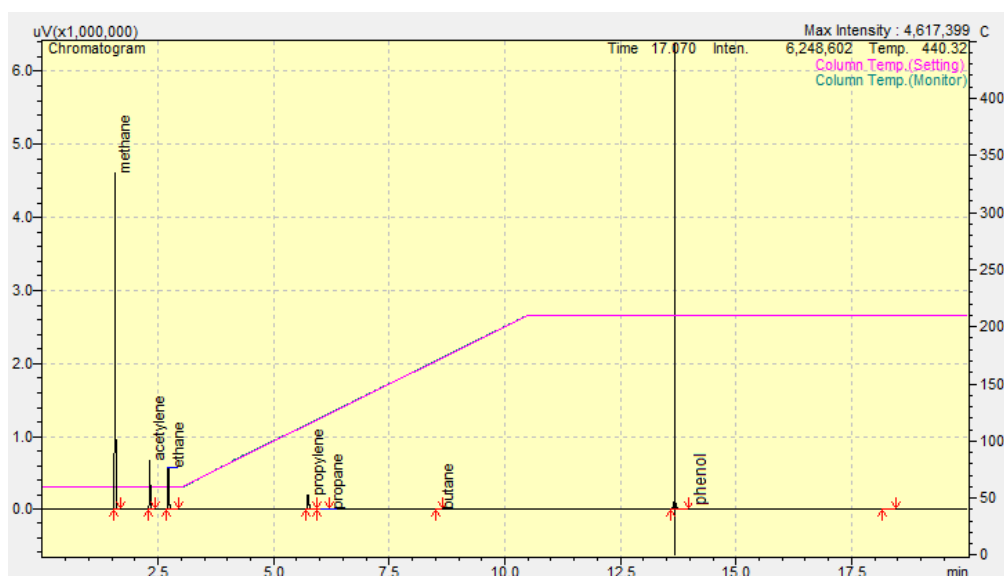
The Energy Input ( $\text{kJ min}^{-1}$ ) required to heat the water up to the gasification temperature is:

$$E_{\text{Energy input}} = w_{\text{water}} \times \dot{m}_{\text{water}} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{bar}}]$$

Where  $h_{T,P}$  is the enthalpy of water at temperature T and pressure P. The enthalpy of water at 250 bar and 550 °C is 3342  $\text{kJ kg}^{-1}$  (60.16  $\text{kJ mol}^{-1}$ ); the enthalpy of water at 250 bar and 750 °C is 3914  $\text{kJ kg}^{-1}$  (70.46  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).  $h_{20^\circ\text{C},1\text{bar}}$  is 84  $\text{kJ kg}^{-1}$  (1.51  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) [5].

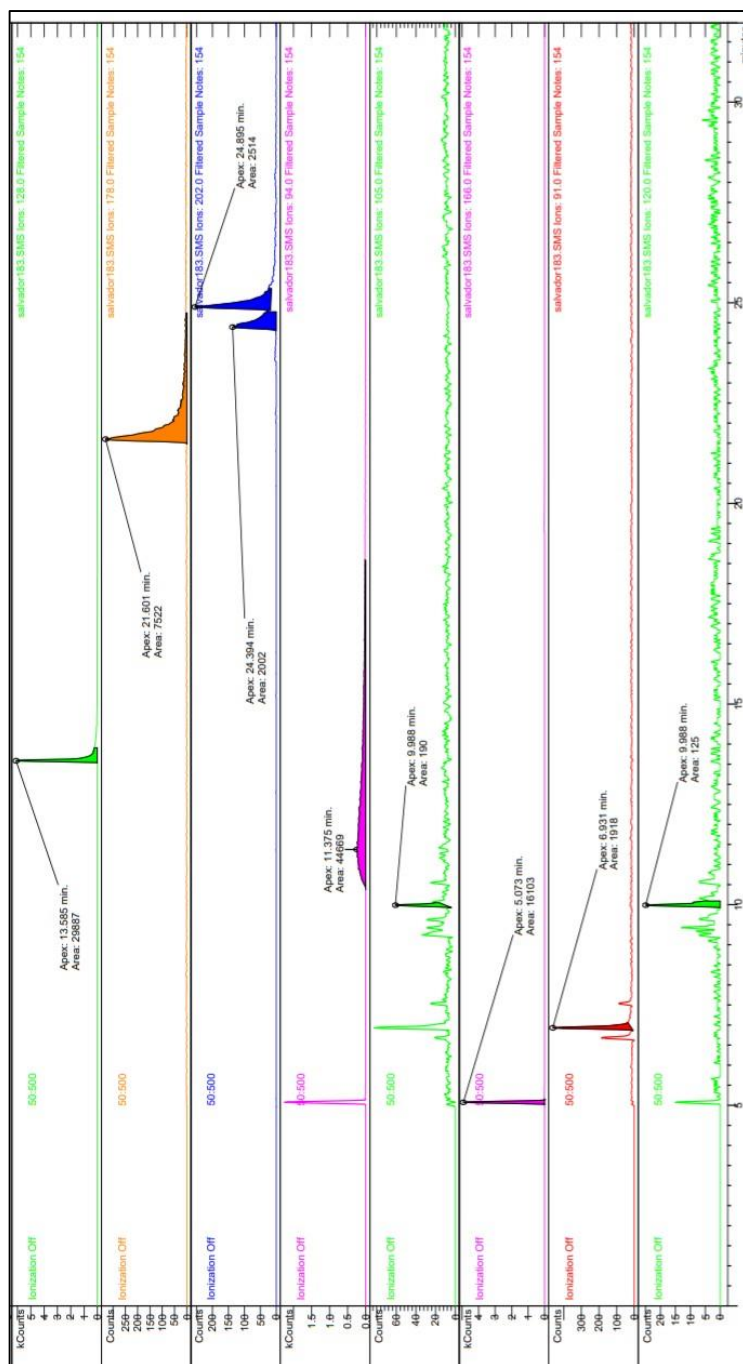
The heating of water is considered to play the most important role for the global Energy Input; the amounts of energy (i) required to heat the oil up to the gasification temperature and (ii) implied in the reaction, were considered as negligible because of the low oil:water ratios employed in the investigation.

### S5) Phenol peaks in the gas chromatographic analyses



**Fig S3** Hydrocarbons and phenol peaks registered in the gas chromatograph for experiments carried out at (a) 550 °C, 250 bar, 2.64 min and 042 wt% and (b) 750 °C, 250 bar, 0.32 min and 0.42 wt%.

## S6) GC-MS chromatogram for a liquid sample produced in gasification



**Fig S4** GC-MS chromatogram for the liquid sample obtained from gasification at 550 °C, 350 bar, 1.17 min, 2 wt%. The compounds are shown in the following order: naphthalene, phenanthrene, pyrene, phenol, dimethylbenzene, tetrachloroethylene, xylene and trimethylbenzene.

**Table S4** Peak areas of the compounds detected in the GC–MS chromatogram for the liquid sample “550 °C, 350 bar, 1.17 min and 2 wt%”.

Compound	Area (a.u.)
Naphthalene	29887
Phenanthrene	7522
Pyrene	4516
Phenol	44669
Dymethylbenzene	190
Tetrachloroethylene	16103
Xylene	1918
Trimethylbenzene	125

## References

- [1] N. Nukman, R. Sipahutar, Taufikurrahman, Asmadi, I. Surya, Used lubricating oil as a fuel for smelting waste aluminum, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 13 (2018) 3412-3417.
- [2] A. Sinag, S. Gülbay, B. Uskan, S. Ucar, S.B. Özgürler, Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 420-426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.100>
- [3] K. Lin, S. Chowdhury, C. Shen, C. Yeh, Hydrogen generation by catalytic gasification of motor oils in an integrated fuel processor, *Catal. Today* 136 (2008) 281-290. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.02.017>
- [4] R. Moliner, M.J. Lázaro, I. Suelves, Valorization of lube oil waste by pyrolysis, *Energy Fuels* 11 (1997) 1165-1170. <https://doi.org/10.1021/ef970025s>
- [5] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Chemistry Webbook SRD 69, <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, 2020 (accessed 14 March 2020).

### Trabajo 3

#### **Análisis de la energía y eficiencia de la producción de combustibles gaseosos medioambientalmente aceptables mediante la gasificación de residuos de aceites lubricantes con vapor comprimido y agua supercrítica**

Efficiency and energetic analysis of the production of gaseous green fuels from the compressed steam and supercritical water gasification of waste lube oils

Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez,  
M. Jesus Sanchez-Montero, Carmen Izquierdo y Francisco Salvador.

J. of Supercritical Fluids 174 (2021) 105267

## Introducción

La gasificación con agua en estado de vapor y supercrítico es una tecnología limpia y respetuosa con el medio ambiente, que permite no solo la destrucción de contaminantes peligrosos sino su valorización en combustibles medioambientalmente aceptables.

Inicialmente se estudió el empleo de esta metodología en un aceite fresco de motor y demostró ser un método eficaz para su valorización. Los resultados de este estudio sentaron las bases para la investigación en gasificación de aceites usados de motor.

A día de hoy, no existen estudios sobre el comportamiento de una muestra real de aceite usado, un contaminante tan nocivo como abundante, cuando se somete a gasificación no catalizada en condiciones de vapor y ASC. Por ello, en el presente trabajo se estudian variables de gasificación para optimizar el proceso y obtener combustibles limpios como el hidrógeno y el metano, además de hidrocarburos volátiles.

La investigación de variables de gasificación como temperatura, presión y tiempo de reacción en la producción y concentración de gases de interés, permitirá desarrollar un análisis energético del proceso que ayude a la búsqueda de las mejores condiciones para la obtención de hidrógeno y metano a partir de aceite usado de motor.

En el estudio se han utilizado distintas marcas de aceite lubricante de motor con diferentes tiempos de uso. Los resultados aportan información sobre la influencia del tipo de aceite en eficiencias de gasificación, energéticas o de producción de gases.

## Objetivos

La finalidad de este trabajo fue:

Investigar la gasificación de un residuo líquido real como el aceite lubricante de motor usado, con agua en estado de vapor y supercrítica a diferentes presiones (50-500 bar), temperaturas (500-750 °C) y tiempos de reacción (0.21-1.87 min).

Estudiar la influencia de las variables investigadas en la eficiencia de la gasificación y la obtención de los gases deseados ( $H_2$  y  $CH_4$ ), tanto en su concentración (%) como en su rendimiento de producción ( $g_{gas} g_{oil}^{-1}$ ).

Realizar un análisis energético del proceso de gasificación a partir de vapor y ASC que evidencie las condiciones óptimas de producción de  $H_2$  y  $CH_4$ .

Comprobar la reproducibilidad del método en aceites lubricantes usados de diferentes marcas y tiempos de uso.

## Metodología

Detalles de la metodología utilizada en este estudio se han descrito en el apartado 3.3.



## Resultados

Los ensayos de gasificación del aceite lubricante usado (Repsol 5W40) mediante agua en estado de vapor y supercrítico, se basaron en un primer estudio sobre la eficiencia en la gasificación, la concentración y producción de los gases obtenidos, que sirvieron de base para un análisis energético completo.

La eficiencia de gasificación de carbono (CGE) aumenta con la temperatura hasta 600-650 °C, temperatura a partir de la cual el ascenso de CGE es menos pronunciado. Sin embargo, el rendimiento en gases (especies carbonosas y no-carbonosas) aumenta linealmente hasta 750 °C, gracias a la reacción de intercambio gas-agua ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) que se ve favorecida a altas temperaturas y aumenta la producción de  $\text{H}_2$ .

La influencia de la presión en CGE se estudió a 700 °C, 0.85 wt% durante 0.3 min, revelando que los valores de gasificación más elevados se consiguen a 150 bar. Las presiones dentro de la región supercrítica suponen un descenso de la gasificación debido a la ciclación de los hidrocarburos lineales, compuestos que ralentizan la gasificación.

Los resultados obtenidos al investigar el tiempo de reacción, revelaron que a 750 °C, 250 bar y 0.85 wt% la máxima gasificación se consigue en tan sólo 12 segundos y que un aumento en el tiempo no supone cambios en CGE, mientras que el rendimiento en gases aumenta con el tiempo de reacción. Este fenómeno sugiere que las reacciones de reformado alcanzan conversiones mayores con el tiempo. Los valores obtenidos tanto de CGE como del rendimiento en gases para el aceite lubricante usado, son menores que para el aceite lubricante fresco, ensayado en un trabajo anterior. Para explicar este hecho, se realizaron diversos análisis a ambos aceites y a los sub-productos sólidos y líquidos obtenidos durante la gasificación del aceite usado. Dicha caracterización demostró que el aceite usado contiene una cantidad mayor de PAHs y metales. Estos compuestos promueven la formación de carbonizado y, consecuentemente, dificultan la gasificación. Además, se comprobó que el carbonizado tiene una proporción de H/C baja (propia de estructuras aromáticas como los PAHs) y contiene metales y especies inorgánicas, confirmando que esas especies favorecían la formación de carbonizado en detrimento de la gasificación.

También se realizó la gasificación en condiciones supercríticas (750 °C, 250 bar, 0.85 wt% y 0.3 min) para aceites lubricantes de otras marcas: Elf 5W30, AD 10W40, Petronas 15W40 y una mezcla de aceites usados procedente de un taller mecánico. Los valores similares de CGE y rendimiento en gas para todas las muestras estudiadas, indican que el tipo de aceite lubricante utilizado como materia prima a gasificar no desempeña un papel relevante en los parámetros de eficacia de gasificación.

En cuanto a la producción de gases deseados, principalmente  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ , los valores más altos se lograron a la temperatura más alta ensayada, 750 °C, para una presión de 250 bar, 0.85 wt% y 0.3 min. En estas condiciones se consigue gasificar el 60% del aceite usado

y una producción de gases significativa:  $2.94 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ ,  $3.48 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ ,  $2.30 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$  and  $1.53 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{C}_2\text{-C}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ .

El estudio de la presión a 700 °C, 0.85wt% y 0.3 min desveló una presión óptima para la producción de H<sub>2</sub> dentro de la región de vapor comprimido (100 bar), en la que se consiguen  $4.22 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ . Además, se obtiene gran cantidad de otros gases valiosos;  $2.67 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ ,  $2.43 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{C}_2\text{-C}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ ,  $3.97 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$  o lo que es lo mismo 0.59 g de gases valiosos por cada gramo de aceite usado tratado. En la región supercrítica, la producción de estos gases disminuye hasta un 28.8%.

El tiempo de reacción es una variable muy influyente en la concentración y rendimiento de los gases obtenidos. Cuando se alarga el tiempo de reacción desde 0.21 min a 1.87 min, se produce un aumento de la producción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> del 46% y 29%, respectivamente. Cuando el proceso de gasificación se realiza a 1.87 min, 750 °C, 0.85 wt% y 250 bar se logran 0.56 g de gases valiosos por gramo de aceite tratado con una alta selectividad en H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Además, los largos tiempos de reacción provocan una disminución de sub-productos contaminantes en el proceso de gasificación.

También se llevó a cabo el estudio de gasificación de aceite usado bajo condiciones de vapor y ASC a diferentes tiempos, manteniendo una temperatura de 750 °C y los mismos caudales de agua ( $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) y aceite ( $0.012 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Los valores más altos de producción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se obtuvieron a 500 bar y 2 min. Los resultados de estos ensayos revelaron que los largos tiempos de residencia alcanzados en condiciones supercríticas y las propiedades únicas del agua en este estado, enriquecen el flujo gaseoso con H<sub>2</sub>.

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de la viabilidad energética del proceso de especial importancia para su implementación en una escala mayor. De este modo, se analizó la eficiencia energética (EE) y la recuperación energética (ER). Ambos indicadores aumentan con la temperatura de gasificación en el intervalo ensayado debido a la producción de gases con poder energético progresivamente mayor. A la temperatura más alta ensayada (750 °C) se obtienen valores de ER de  $0.68 \text{ kJ kJ}^{-1}$  y EE de  $0.072 \text{ kJ kJ}^{-1}$ .

El tiempo de reacción no produce un incremento significativo en ER ni en CGE. Sin embargo, largos tiempos de reacción logran un aumento sustancial de EE. Esta tendencia se debe a que las reacciones de reformado a partir de hidrocarburos volátiles son más lentas que los procesos de craqueo y requieren de tiempos de reacción más largos. Si el tiempo de residencia es suficientemente largo, las conversiones que alcanzan estas reacciones son mayores y se generan mayores cantidades de H<sub>2</sub>, un compuesto con un alto poder energético. Así, es posible pasar de  $0.05 \text{ kJ kJ}^{-1}$  para 0.2 min a  $0.19 \text{ kJ kJ}^{-1}$  cuando se aumenta el tiempo de residencia a 1.87 min.

El análisis de los parámetros energéticos en función de la presión de gasificación, indica una disminución de EE en todo el rango de presiones estudiadas y de ER a partir de 150 bar. Las cinéticas más lentas de gasificación a altas presiones, podrían afectar negativamente a parámetros energéticos debido a la menor producción de flujo gaseoso. Además, en la región supercrítica es necesario un flujo de agua más alto que en la región de vapor para conseguir un tiempo de reacción concreto; debido a la mayor densidad del agua en condiciones supercríticas. Por lo tanto, se consume una cantidad de agua mayor en la región supercrítica que en la zona de vapor lo que se traduce en un aumento del gasto energético.

El estudio realizado a caudales constantes de agua y aceite variando la presión (y consecuentemente el tiempo de reacción), sugiere que la presión no produce cambios relevantes en los indicadores energéticos. Esto es debido al efecto opuesto que la presión ejerce en la gasificación: cuanto mayor es la presión, más lentas son las cinéticas de gasificación y menor es la producción de gases con altos HHV; por otro lado, los tiempos largos de reacción que se consiguen con altas presiones favorecen las reacciones de reformado.

## Conclusiones

A 750 °C, 250 bar, 0.85 wt% y 1.87 min se logró gasificar el 62.5% del aceite lubricante usado, con un rendimiento en la producción de los gases deseados de  $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ goil}^{-1}$  y  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{CH}_4} \text{ goil}^{-1}$ . Los parámetros energéticos registraron los valores más altos en estas condiciones, siendo EE  $0.19 \text{ kJ kJ}^{-1}$  y ER  $0.74 \text{ kJ kJ}^{-1}$ . Se estima que EE será más elevada a medida que aumente wt%.

Son necesarias altas temperaturas de gasificación para lograr una producción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> elevada, aunque el aumento de 600-700 °C no implica una mejora desde el punto de vista energético.

El tiempo de reacción no es una variable influyente en la eficacia de gasificación del aceite lubricante usado, sin embargo largos tiempos de reacción lograron mejorar el rendimiento de los gases y EE.

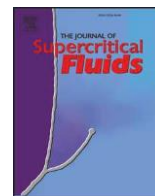
Presiones intermedias, 150-250 bar, parecen ser las óptimas para obtener H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> mediante la gasificación del aceite lubricante usado teniendo en cuenta la concentración de los gases, el rendimiento en su producción y los indicadores energéticos.

El tipo de aceite lubricante usado en el tratamiento de gasificación no influye de manera significativa en la producción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.



Contents lists available at ScienceDirect

## The Journal of Supercritical Fluids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/supfl](http://www.elsevier.com/locate/supfl)

# Efficiency and energetic analysis of the production of gaseous green fuels from the compressed steam and supercritical water gasification of waste lube oils



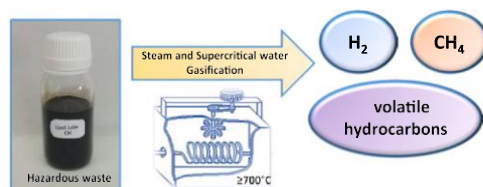
Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez, M. Jesus Sanchez-Montero\*, Carmen Izquierdo, Francisco Salvador

Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n 37008 Salamanca, Spain

## HIGHLIGHTS

- H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are obtained from steam reforming and supercritical water gasification of waste lube oils.
- More than 70% of the energy contained in the waste lube oil can be recovered as H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.
- The valorization is energetically more efficient when H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are the main products obtained.
- H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production are promoted at high temperatures and long reaction times.
- Diverse influence of pressure on kinetics, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production, and energy efficiency are analyzed.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Hydrogen

Methane

Volatile hydrocarbons

Automotive engine oil

## ABSTRACT

The gasification of a waste lube oil (WLO), using water under vapor and supercritical states leads to its valorization into green fuels with high energetic power like H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. This work investigates how the most important variables of a flow continuous gasification process, temperature, pressure and reaction time, influence the efficiency of gasification and the amounts and characteristics of the gases produced. The study of the influence of these variables on the energetic efficiency of the process was also completed. The highest production yields,  $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$  and  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ , were registered at supercritical water conditions (750 °C, 250 bar and 1.87 min). The energetic study revealed that the energetic efficiency increased as the reaction time was lengthened. Gasification kinetics were slower as pressure increased but the reaction times inside the flow reactor were longer. A pressure range from 150 bar, steam region, to 250 bar, supercritical region, was identified as optimal since allowed the most suitable balance between kinetics and the reaction times achieved.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [anamsh@usal.es](mailto:anamsh@usal.es) (AM. Sanchez-Hernandez), [nicolas\\_martin@usal.es](mailto:nicolas_martin@usal.es) (N Martin-Sanchez), [chusan@usal.es](mailto:chusan@usal.es) (MJ. Sanchez-Montero), [misiego@usal.es](mailto:misiego@usal.es) (C Izquierdo), [salvador@usal.es](mailto:salvador@usal.es) (F Salvador).

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105267>

Received 17 December 2020; Received in revised form 6 April 2021; Accepted 16 April 2021

Available online 26 April 2021

0896-8446/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



## 1. Introduction

Automotive engine oils are consumed for the internal protection of engines. Usually, 90% of their composition is made of petroleum fractions while the remaining 10% are additives like antioxidants and anti-wear agents [1]. They must be regularly replaced since the severe temperature and friction they are subjected to degrade and pollute the oil with heavy metals, soot and aromatic hydrocarbons [2]. The inappropriate use and removal of the generated waste lube oils (WLOs) can cause huge damages to the environment and human health. The decision 2014/955/EU of the European Commission indicates clearly that WLOs should be classified as hazardous waste since the substances that they contain are classified within categories HP5 (specific organ toxicity), HP 7 (carcinogenic) and HP4 (ecotoxic) [3].

For several years, the energy contained in WLOs has been recovered by combustion and incineration. These techniques remove the residue but are not considered as the best option for the environment due to the emission of different toxic and greenhouse gases [2,4]. The investigations are currently exploring other alternatives like regeneration and valorization. Oladimeji et al. discuss about some of the current regeneration methods of WLOs that allow the reuse of the lubricant, like vacuum distillation, hydrofinishing process or solvent extraction [5]. The valorization alternative makes the most of the energetic power of the WLOs generating valuable fuels. In this field, the technology of pyrolysis and its variants are the most investigated [6–10]. These processes are usually focused on turning the WLOs into secondary fuels similar to diesel. Their use as second-generation fuels reduce the consumption of primary fuels [2], although the products obtained by pyrolysis also contribute to global warming and greenhouse effect because of the types of gases generated in their combustion. Obtaining clean fuels like  $\text{CH}_4$  and above all,  $\text{H}_2$ , is then becoming necessary to face this problem since the atmospheric emissions produced in their combustion are less harmful than those produced by other fuels.

Hydrogen can be produced through different methods like water electrolysis, solar light photoelectrolysis, natural gas steam reforming, coal or biomass gasification [11–15]. Steam catalytic reforming of natural gas/methane is one of the most wide-spread methods [13,16,17]. Large reactors must be employed due to the slow kinetics of the process and when catalysts are used to accelerate it, they are easily deactivated [18]. Methane is the main component of natural gas, one of the most globally demanded fuels. It provides a relative clean combustion thanks to its low ratio C/H [19–21]. Methane is also obtained through different technologies like power to gas (electrolysis of water plus methanation) [22], a combination of coal or biomass gasification and methanation [23,24] anaerobic digestion of biomass [25] or microbial methanogenesis of coal [26].

In spite of the existence of several methods that produce  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$ , the search for new environmentally friendly alternatives that support a sustainable energetic development keeps being necessary. Regarding this situation, the current work studies an attractive approach, the valorization of WLOs into green fuels through their gasification with compressed water steam and supercritical water (SCW). These processes can offer important advantages regarding the production of  $\text{H}_2$ . This species is produced in greater amounts when reforming reactions take place so the use of water, either in steam or supercritical state, seems an interesting option. Specifically, it has been stated that when some typical reforming reactions such as the water-gas shift reaction are carried out under supercritical conditions [27], their kinetics are faster and the achieved conversions are greater thanks to the especial nature and properties of SCW. Namely, the changes that the properties of water experience beyond the critical point ( $P_c = 221$  bar and  $T_c = 374$  °C) turn SCW into a favorable medium for the valorization of organic waste. Complex organic compounds, hydrocarbons and gases are dissolved in SCW, what results in homogeneous reaction and low mass-transfer resistance [28]. The gas-like viscosity of water at supercritical conditions increases its diffusion coefficient and reaction

rates. Furthermore, supercritical pressures enhance particle collision and the possibility of chemical reaction to occur within the reactants [29]. Then, despite the difficultness and the high investment of the scale-up of this technology, it may result in high  $\text{H}_2$  production yields in comparison with other gasification alternatives. This technology is also considered as environmentally friendly since it does not use organic solvents, catalysts, or any other reagents apart from water. This friendly character is even more marked in this case since the green fuels are produced from the abundant and toxic residue WLO as raw material.

This valorization method has received scarce attention in spite of its potential. As far as we know, only Ramasamy et al. reformed a WLO using SCW at 450 °C and 221 bar, and atmospheric-pressure steam from 715 to 880 °C [30]. They mainly studied how the use of different catalysts influenced the gasification, no other temperatures or pressures were explored within the supercritical and compressed steam regions. The present work shows new insights about the potential of this technology to turn WLOs into valuable gases such as  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$ . It first explores how this residue is gasified under steam and supercritical conditions (50–500 bar) at different temperatures (500–750 °C) and reaction times (0.21–1.87 min). This initial approach is then used as basis to face the two main objectives and novel contributions of the work. Firstly, the calculation of the produced amounts of the objective gases  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  (and others) and their concentrations in the gaseous streams produced, and the influence of the investigated variables on both parameters. Secondly, the compiled information is used for developing an energetic analysis of the process that supports the search for the optimal conditions of  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  production from WLO steam and supercritical water gasification. As far as we know, this is the first time that an energetic analysis of this WLO valorization method is reported.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Most of assays in this work used the synthetic automotive engine WLO Repsol 5W40 as feeding oil. The oil was used in a diesel car engine with a runtime of 15,000 km. Its density was  $0.85 \text{ g cm}^{-3}$  and its elemental composition was 84.32 wt% carbon, 13.28 wt% hydrogen, 0.33 wt% nitrogen and 0.19 wt% sulfur (determined by combustion at 1000 °C in a LECO CHNS-932 equipment). Inorganic components in the WLO were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. The used ICP-OES equipment was a Ultima II Jobin Yvon. The samples were exposed to acid decomposition inside closed vessels, using a Milestone Ethos-Plus microwave oven to control the temperature. The operating parameters were: RF generator (1100 W), argon was used as plasma, auxiliary and nebulizer gas, plasma gas flow, auxiliary gas flow and nebulizer gas flow were 12.0, 0.2 and  $1.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , respectively, nebulization pressure was 2.95 bar.

Other WLOs were also used in complementary assays: synthetic Elf 5W30 (30,000 km), synthetic AD 10W40 (20,000 km), semi-synthetic Petronas 15W40 (15,000 km) and the so-called “Mixture” sample, which was collected in a mechanic garage from a tank containing mixtures of several different WLOs. Further information about the characteristics of the WLOs can be found in the ESI Section S1.

Before the gasification experiments the WLOs were filtered through a stainless steel membrane filter  $0.5 \mu\text{m}$  pore size to remove the solid particles that they may contain.

### 2.2. Experimental process

#### 2.2.1. Gasification

The flow gasification assays were carried out in the installation shown in Fig. 1.

A water stream pumped by a Ultra High Pressure Analytical HPLC Dual Piston Pump ChromTech pump went through a preheater before

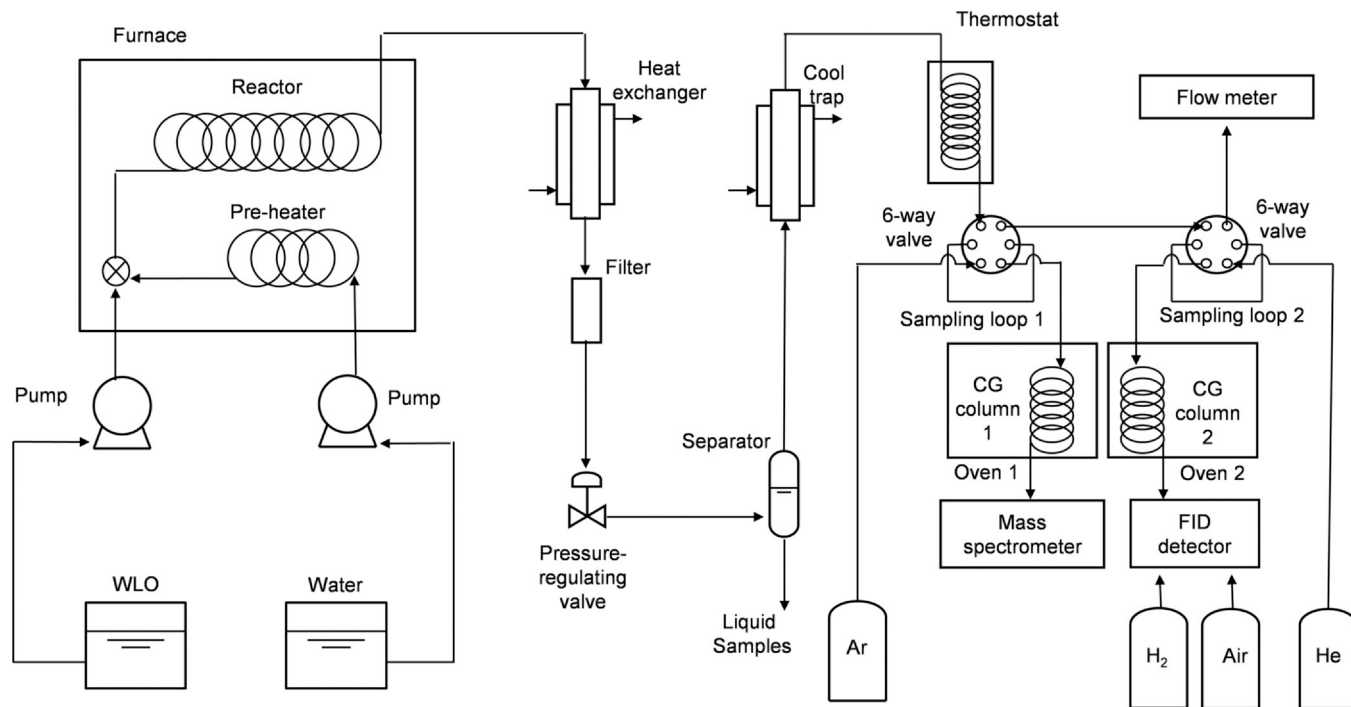


Fig. 1. Schematic of the installation used for the gasification experiments.

reaching a Hastelloy tubular reactor. The reactor consisted of a 16.8 cm<sup>3</sup> internal volume spring-manufactured tube (4.1 m length x 1/4" OD x 0.080" wall). The reactor was situated inside of an electrical furnace and was heated to the reaction temperature. Once the reaction temperature had been attained, the used oil was pumped by a HPLC LabAlliance Series 1500 pump and was mixed with the water preheated to the reaction temperature at the entrance of the reactor. The stream leaving the reactor was cooled to ambient temperature by a cool water flow in a heat exchanger. It then went through a downstream filter and was discharged through a pressure-regulating valve. The installation allowed gasifying the WLO in a flow continuous process that, once stabilized, may be maintained during the desired time. In the present investigation, once the desired pressure and temperature were reached, the process was maintained for 60 min. At the end of each experiment the installation had to be cleaned in order to avoid obstructions due to the formation of char. The reaction time of each assay was calculated by approaching the density of the mixture to that of pure water at the same reaction pressure and temperature.

The reaction time ( $t$ ) was calculated by the following equation, Eq. (1):

$$t = \frac{V_r \cdot \rho_{r,T}}{m_{feeding}} \quad (1)$$

Where  $V_r$  is the internal volume of the reactor,  $\rho_{r,T}$  is the water density at reaction conditions and  $m_{feeding}$  is the mass flow feeding the reactor (g<sub>water+oil</sub> min<sup>-1</sup>).

The pressure and temperature ranges analyzed spread from 50 bar to 500 bar, and from 500 °C to 750 °C, respectively. Assays at pressures below 50 bar could not be carried out because the corresponding reaction times were not long enough to be suitably compared to the reaction times achieved at higher pressures.

wt% was calculated as follows, Eq. (2):

$$wt(\%) = \left( \frac{\text{oil mass flow feeding}}{\text{oil mass flow feeding} + \text{water mass flow feeding}} \right) \times 100 \quad (2)$$

The wt% range investigated was from 0.85% to 1%. These wt% values correspond to oil:water ratios from 1:100 to 1:83. Lower ratios could not be experimented because the amounts of gas generated by greater oil flows could not be managed in the available installation.

### 2.2.2. Analysis of the produced gaseous stream

The gas flow generated, the composition of the gas mixture and the concentration of each individual gas were determined in each assay. The gas flow went through a few conditioning stages before being analyzed. The effluent liquid and gas streams were first separated in a gas-liquid separator. The gas stream was then cooled to -20 °C to retain the remaining humidity and it was finally heated at 30 °C. The concentrations of gases (vol%) were calculated combining the data obtained in (i) a Shimadzu GC-2010 Plus gas chromatograph with a H<sub>2</sub> flame ionization detector, and (ii) a GC-MS system consisting of a Teknokroma TR-GC1102010 chromatographic column and an Omnistar GSD 300 mass spectrometer. Further explanation about the analytical experimental procedure is detailed in [32]. The analyzed gases were H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ethane, ethylene, acetylene (the sum of ethane, ethylene, and acetylene is shown as C<sub>2</sub>), propane, propylene (the sum of propane and propylene is shown as C<sub>3</sub>) and butane. The generated flow of gases was continuously measured in a Resteck Pro-Flow 6000 electronic flowmeter.

The gasification efficiency was evaluated from carbon gasification efficiency (CGE), Eq. (3), which could be calculated by characterizing the gaseous effluent:

$$CGE = \left( \frac{\text{carbon mol flow in the produced gas}}{\text{carbon mol flow in the oil feeding}} \right) \quad (3)$$

Gas Yield was defined as follows, Eq. (4):

$$\text{Gas Yield} = \left( \frac{m_{produced\ gas}}{m_{feeding\ oil}} \right) \quad (4)$$

Where  $m_{produced\ gas}$  (g<sub>gas</sub> min<sup>-1</sup>) is the mass flow of the produced gas and  $m_{feeding\ oil}$  (g<sub>oil</sub> min<sup>-1</sup>) the mass flow of oil feeding the reactor.

CGE and Gas Yield are not strictly comparable because of their different units but the comparison of their trends allows reaching conclusions about the extent of cracking and reforming reactions implied in gasification.

Regarding the energy aspects of gasification, Energy Recovery (ER), kJ kJ<sup>-1</sup>, was defined as follows, Eq. (5):

$$\text{Energy Recovery (ER)} = \frac{\text{Energy flow}_{\text{gas}}}{\text{Energy flow}_{\text{feeding oil}}} \quad (5)$$

Where Energy flow<sub>gas</sub> (kJ min<sup>-1</sup>) and Energy flow<sub>feeding oil</sub> (kJ min<sup>-1</sup>) are the energy flows of the gas stream produced and the feeding oil, respectively. Energy flow is calculated as the product of the Higher Heating Value (HHV, kJ kg<sup>-1</sup>) and the mass flow (kg min<sup>-1</sup>) of the corresponding stream.

Energy Efficiency, EE, kJ kJ<sup>-1</sup> was defined as follows, Eq. (6):

$$\text{Energy Efficiency (EE)} = \left( \frac{\text{Energy flow}_{\text{gas}}}{\text{Energy Input}} \right) \quad (6)$$

Where Energy Input is an estimation of the amount of energy spent in the process (kJ min<sup>-1</sup>), Eq. (7):

$$\text{Energy Input}_{p,T} = \text{watermassflowfeeding} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{bar}}]_{\text{water}} + \text{WLOmassflowfeeding} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{bar}}]_{\text{WLO}} \quad (7)$$

ER and EE can be also calculated using the Lower Heating Value of the produced gases. Further information about the calculation of ER and EE and the differences arising from using HHV or LHV are described in ESI Section S2.

Error bars shown in the graphics refer (i) standard error (SD) for each specific gasification conditions to characterize the gases and (ii) the relative standard error of the analytical techniques used to characterize the liquid samples. Further information about their calculation is contained in the ESI Section S3.

### 2.2.3. Analysis of the produced liquid stream

The produced liquid stream and WLOs were characterized by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) on an Agilent 7890a chromatograph equipped with an MS detector with an ionic trap Agilent MS220. 1 μL sample was extracted with 1 mL of ethyl acetate and then, 1 μL of the extract was injected in the chromatograph with a split ratio 20:1. An Agilent VF-5 chromatographic column was used, with a length of 30 m; an internal diameter of 0.25 mm; and a thick layer of 25 μm, with 25 mL min<sup>-1</sup> of He as the carrier gas. The injector was maintained at 270 °C, and the following temperature program was used in the oven: an initial temperature of 50 °C maintained for 5 min, followed by heating at 10 °C min<sup>-1</sup> to 270 °C, which was finally maintained for 5 min. The detection mode was selected as electronic impact ionization. Masses from 50 to 500 uma were recorded.

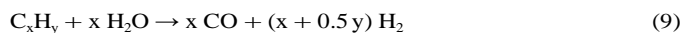
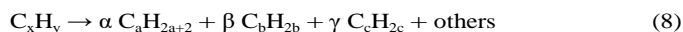
## 3. Results and discussion

### 3.1. Carbon gasification efficiency

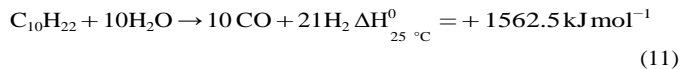
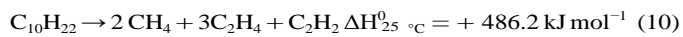
CGE is a parameter associated with the conversion of the carbon contained in the oil to carbon-containing gases, so that it allows evaluating the efficiency of the gasification. Gas Yield allows evaluating the total production of gases, including the non carbon-containing too.

The effect of temperature on CGE and Gas Yield for treatments at supercritical conditions 250 bar, 0.3 min and 0.85 wt% is shown in Fig. 2a. The increase in temperature caused an increase in the conversion of carbon from the raw material to gaseous products. This increase was essentially linear from 500 °C to 600–650 °C, a temperature above which the increases in CGE were progressively smaller. Above 650 °C, Gas Yield behaved in a different way that CGE, since it kept increasing in a linear trend within the whole range assayed.

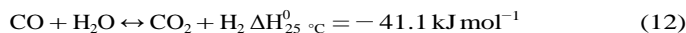
The mechanisms through which SCW gasifies linear hydrocarbons, which constitute the main fraction of the WLO, were thoroughly analyzed in previous studies [31]. The two main reactions involved in the conversion of hydrocarbons to gases are thermal cracking, Eq. (8), and hydrothermal reforming, Eq. (9).



Both them have an endothermic nature, as revealed when a possible cracking route and the hydrothermal route are defined for a specific linear hydrocarbon like decane, Eqs. (10) and (11).



The endothermic nature of these two main reactions, CGE and Gas Yield increased with temperature. In a subsequent step, CO can be reformed by water (in excess) to produce CO<sub>2</sub> and further H<sub>2</sub> through the water-gas shift reaction. This reaction is exothermic under standard conditions, Eq. (12).



However, when the reforming takes place under supercritical conditions its thermodynamic nature changes from exothermic to endothermic: radical mechanisms prevail over ionic mechanisms due to the low ionic product of water under these conditions. Consequently, reaction kinetics of water-gas shift reaction are faster than under steam conditions without requiring catalyst, and they increase with temperature [27]. That dependence of water-gas shift reaction on temperature implied that, although the amounts of CO produced in the system at 650 and 750 °C were similar according to the behavior of CGE, the conversion of CO to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> was more efficient at 750 °C. As non-carbon containing H<sub>2</sub> production was greater at 750 °C, Gas Yield was greater than at 650 °C although CGE did not change significantly between both temperatures.

According to that, CGE and Gas Yield were respectively 0.48 mol C<sub>gas</sub> mol C<sub>oi</sub><sup>-1</sup> and 0.49 g<sub>gas</sub> g<sub>i</sub><sup>-1</sup> at 600 °C, whereas at the highest temperature investigated they differed, being 0.60 mol C<sub>gas</sub> mol C<sub>oi</sub><sup>-1</sup> and 0.94 g<sub>gas</sub> g<sub>i</sub><sup>-1</sup> respectively. The study of the concentrations of the gaseous species (see Section 3.2) verified the increase of H<sub>2</sub> concentration with temperature.

Fig. 2b shows the effect of pressure on gasification at 700 °C and 0.85 wt% for 0.3 min. The pressure range investigated included three pressures in the steam region, 50, 100 and 150 bar, and two pressures in the supercritical region, 250 and 500 bar. CGE slightly increased in the steam region from 50 to 150 bar. The enhanced diffusion coefficient and particle collision rate promoted by the pressure increase led to gasify greater amounts of WLO. Both phenomena should be more evident when higher pressures were used, but above 150 bar the gasification progressively slowed down until the highest pressure investigated in the supercritical region, 500 bar. In order to search for an explanation to this trend, the liquid effluents of each experiment were collected and analyzed (see ESI Section S4). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phenol were detected; the concentrations of naphthalene, phenanthrene and pyrene were the greatest among the PAHs, although some others polycyclic compounds such as indene, fluorene or anthracene were also detected in negligible concentrations. The PAHs and the phenol contained in the liquid increased with pressure (Fig. S7). Previous investigations reported the formation of PAHs as a hurdle for gasification [31–34], since once these compounds are formed they are difficultly gasified and promote the formation of char. That is to say, highly pressurized water enhanced gasification through the improvement of mass transfer phenomena, but simultaneously hindered it by strongly promoting the, cyclization and aromatization of aliphatic hydrocarbons of the WLO, Eq. (13). These opposite effects resulted in a maximum CGE at 150 bar. It must be emphasized that this counter-productive cyclization eff is noted for linear hydrocarbons, but should not infl the gasifi of other species with non-linear nature.



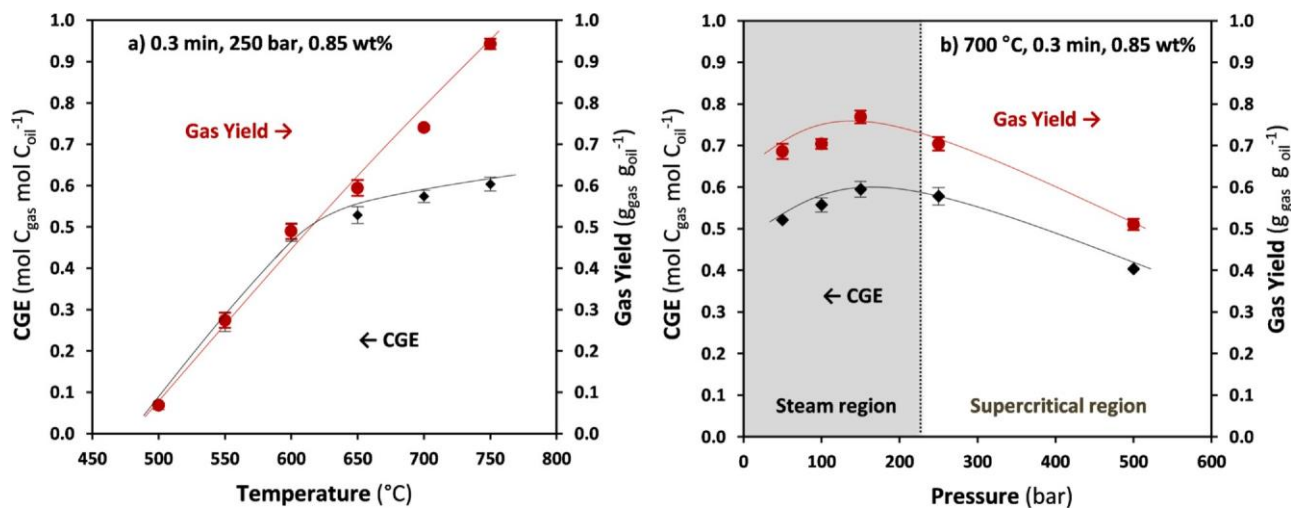
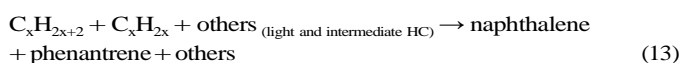


Fig. 2. (a) Effect of temperature on CGE and Gas Yield at 0.3 min, 250 bar and 0.85 wt%. (b) Effect of pressure on CGE and Gas Yield at 700 °C, 0.3 min and 0.85 wt%.



The trend of Gas Yield coincided with CGE, tracing a maximum at about 150 bar. Gas Yield was higher than CGE for all the pressures assayed, what reflected a remarkable reforming of the hydrocarbons contained in the WLO.

Fig. 3 reports the effect of time on CGE and Gas Yield for the supercritical gasification of WLO at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt%. Remarkable changes in CGE and Gas Yield for different reaction times were not observed under the conditions assayed, thus suggesting that for that high temperature the maximum gasification was achieved after approximately 12 s. Just a slight increase in Gas Yield was observed for the longest reactions, pointing that reforming pathways kept happening slowly as reaction time was lengthened. It must be noted that CGE as well as Gas Yield reached lower values than those reached by the corresponding fresh oil [32]. Those differences may arise as a result of some minor fractions contained in the WLO.

Firstly, PAHs concentration in the WLO was greater than in the fresh oil (see ESI Section S1). Furthermore, although the WLO was filtered with a 0.5 µm pore size filter before gasification, inorganic species like Ca and P, and heavy metals like Zn were identified in the feeding oil, Table 1.

Although the available installation did not allow quantifying the total amount of char produced in each assay, the solid residue

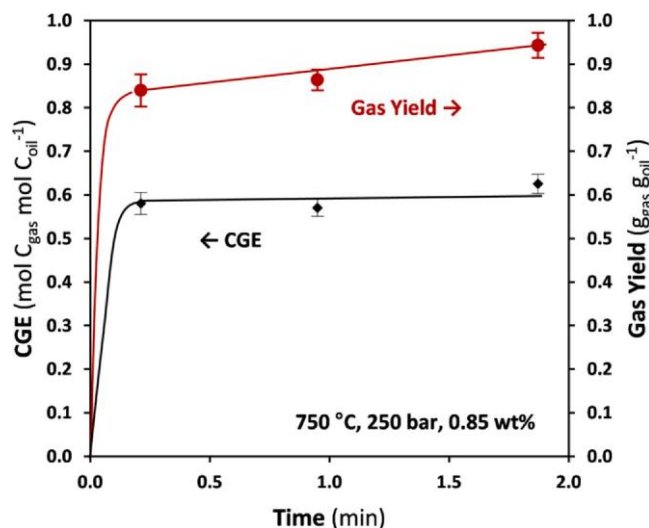


Fig. 3. Effect of reaction time on CGE and Gas Yield at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt%.

Table 1

Elemental analysis ICP-OES of 5W40 WLO and the charred residue produced in its gasification.

Metal (ppm)	WLO	Charred residue
Al	8.3	*
Ca	1771	16,594
Fe	49.9	268
Mg	4.7	*
Cr	1.3	*
Ni	0.771	340
Pb	1.4	*
Zn	1022	7618
P	756.6	6315
S	1921	6393

The asterisk means that these metals have not been detected in the sample.

accumulated on the filter after several assays was collected and analyzed to determine its elemental composition and inorganic content, following the same procedures used to characterize WLO. The H/C ratio of the char (79.75 wt% carbon, 3.44 wt% hydrogen, 0.32 wt% nitrogen and 0.80 wt% sulfur) was low, a typical characteristic of aromatic structures, what reinforced the idea of PHAs as promoters of char formation. The inorganic content was clearly higher than in the WLO: Ca/P and Zn concentrations were 9-folded and 7.5-folded increased respectively. The liquid effluents were also analyzed but the concentrations of these species were negligible. That implied that these inorganic species accumulated as a solid residue and also became a part of the char.

In summary, the presence of aromatic compounds and inorganic species and metals in the feeding may explain the lower CGEs achievable for the WLO, and these lower CGEs were rapidly achieved when high temperatures were employed.

In order to assess if the results with WLO 5W40 were applicable to other similar residues, supercritical gasification assays were carried out at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt% for 0.3 min with other three different WLOs and one mixture. Table 2 shows the obtained results.

CGE and Gas Yield were highly reproducible for the five residues investigated. Both parameters were slightly higher for AD 10W40 and Petronas 15W40, but the differences were below 5–10%. As the results did not seem to be strongly influenced by the feeding oil, it can be stated that the gasification of other types of automotive WLO should behave similar to what is shown herein. However, it must be highlighted that the compositions of lube oils vary depending on their specific scope as automotive engine oils, industrial oils, aviation oils or metal working fluids [35]. Consequently, although our results seem to

**Table 2**

CGE and Gas Yield of the supercritical gasification of different WLOs at 750 °C, 250 bar, 0.3 min, 0.85 wt%.

WLOs	CGE (mol C <sub>gas</sub> mol C <sub>oil</sub> <sup>-1</sup> )	Gas Yield (g <sub>gas</sub> g <sub>oil</sub> <sup>-1</sup> )
Repsol 5W40	0.57 ± 0.01	0.91 ± 0.03
Elf 5W30	0.59 ± 0.02	0.90 ± 0.05
AD 10W40	0.63 ± 0.03	1.06 ± 0.04
Petronas 15W40	0.63 ± 0.02	1.07 ± 0.03
Mixture	0.60 ± 0.01	0.95 ± 0.02

be applicable to other automotive WLOs, the gasification of other types of WLOs may result different.

### 3.2. Production yields of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and other volatile hydrocarbons

The production yield of the different species produced in gasification depends on CGE, whose behavior is commented in the previous section, and the concentration of each species in the gaseous mixture. The influence of temperature over the concentration and the production yield of the gases obtained in the supercritical gasification of WLO Repsol 5W40 at 250 bar is shown in Fig. 4.

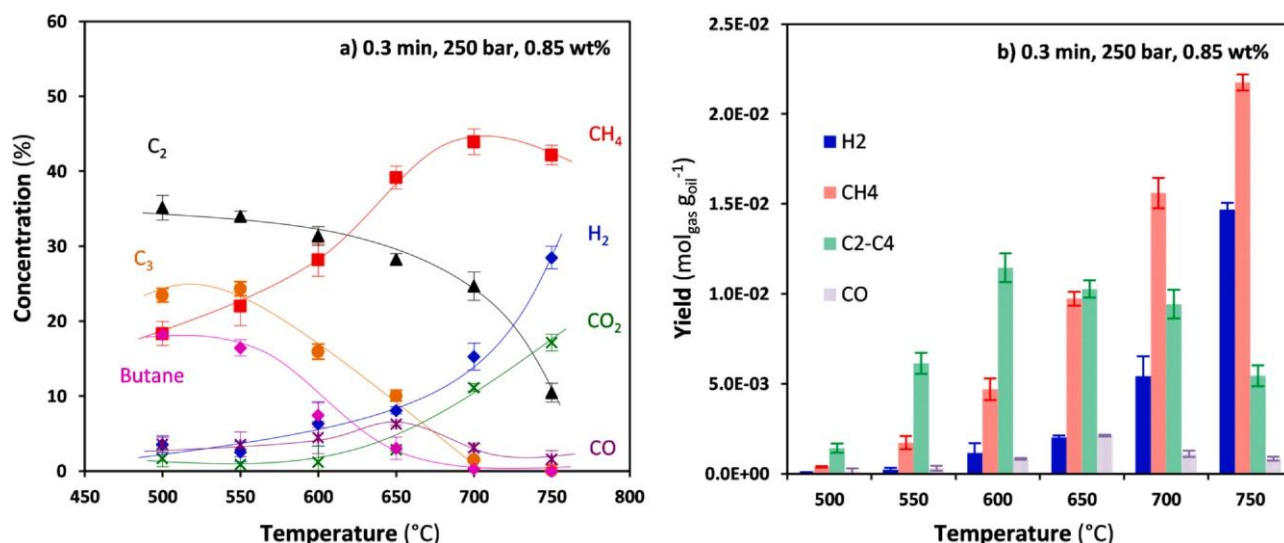
At temperatures below 600 °C, the gaseous mixture was mainly composed by volatile hydrocarbons such as CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and butane (Fig. 4a), thus revealing that under such conditions the thermal cracking of the hydrocarbons contained in the WLO was the most important reaction in the system. The production of those gases was also valuable since they can be used as fuels, although the main scope of this investigation was the production of gases with a great HHV and a more environmentally sustainable nature like H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

As temperature increased the concentrations of butane, C<sub>3</sub> and C<sub>2</sub> decreased, what may be interpreted as an evidence of their conversion into other products, Fig. 4a. Simultaneously to the decrease in the concentrations of volatile hydrocarbons, other gases like H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> began to be detected in the mixture. These gases were formed in the reforming reactions with water, which were favored at high temperatures because of their endothermic nature. In these reactions the involved reagents (besides water) were light hydrocarbons as well as intermediate compounds coming from cyclization and condensation reactions. Furthermore and as previously described, water-gas shift reaction reached higher conversions at high temperatures. As a result of the concomitant effect of all

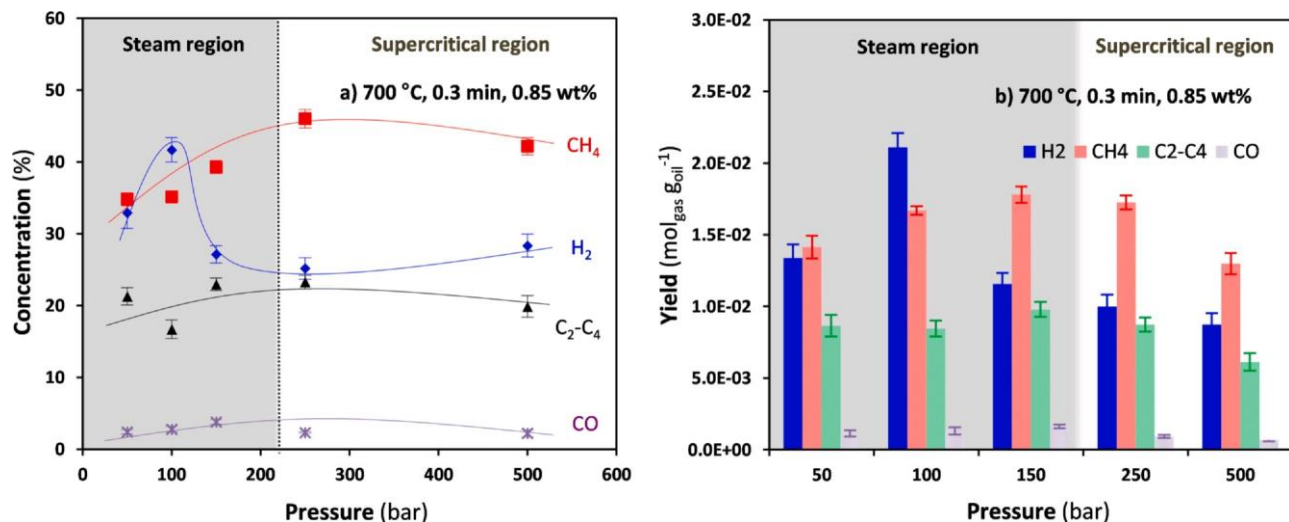
these pathways, the gaseous mixture obtained as temperature increased contained small amounts of CO, whereas the concentrations of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> were progressively higher. CH<sub>4</sub> was an intermediate product that took part in several simultaneous reactions and because of that, the explanation to its concentration trend was not so clear. It increased with temperature up to 700 °C since it was being produced in the thermal cracking of heavy hydrocarbons; when gasification was carried out at 750 °C it decreased softly probably as CH<sub>4</sub> began to be reformed, although this concentration hardly varied within this temperature range. In summary, the results showed that high temperatures, above 700 °C, were necessary to achieve a gaseous mixture in which H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> predominated.

Fig. 4b shows how the production yield, units mol<sub>gas</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, of the different gases varied with temperature. In this figure the yields of the species C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and butane were gathered as C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> to make the interpretation of the results easier. The production of H<sub>2</sub> increased with temperature because of the increase in its concentration (Fig. 4a) and in Gas Yield (Fig. 2a). This trend was especially remarkable from 650 to 750 °C, since at the highest temperature of this range the H<sub>2</sub> production yield was 7.5 times greater than at the lowest. The CH<sub>4</sub> production yield also increased within the whole temperature range assayed, in spite of the decrease in its concentration from 700 to 750 °C. CGE did increase within this range, so that the net yield increased thanks to the greater gasification of the WLO. The concentration and CGE also affect the production of volatile hydrocarbons C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> in opposite ways. That is to say, an increase in the production of these gases was observed at the lowest temperatures, reaching a 1.15 · 10<sup>-2</sup> mol<sub>gas</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> maximum at 600 °C. The greater gasification of the WLO allowed the production yield to keep increasing until that temperature although their concentrations began to decrease above 550 °C. Above 600 °C and despite the increase in CGE, the volatile hydrocarbons production yield began to decrease, this turning point coinciding with a huge decrease in their concentrations. By this way, the greatest production of gases was associated to the highest temperature investigated, 750 °C. Namely, in the gasification of a WLO:water mixture 0.85 wt% at 750 °C and 250 bar for 0.3 min, 60% of the WLO was gasified (0.60 mol C<sub>gas</sub> mol C<sub>oil</sub><sup>-1</sup>) and the following yields of valuable gases were achieved: 2.94 · 10<sup>-2</sup> g<sub>H2</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, 3.48 · 10<sup>-1</sup> g<sub>CH4</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, 2.30 · 10<sup>-2</sup> g<sub>CO</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> and 1.53 · 10<sup>-1</sup> g<sub>C2-C4</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>.

Taking into account the results of Fig. 4, the investigations in which the influence of pressure and time were analyzed were carried out only at high temperatures in order to search for maximum H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> productions. Fig. 5a shows the influence of pressure on the concentration of the gases obtained in the gasification of the WLO at 700 °C, 0.3 min and 0.85 wt%.



**Fig. 4.** Effect of temperature at 0.3 min, 250 bar and 0.85 wt% on (a) the concentrations of the species produced for gasification, (b) the production yields of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and other volatile hydrocarbons.



**Fig. 5.** Effect of pressure at 700 °C, 0.3 min and 0.85 wt% on (a) the concentrations of the species produced for gasification, (b) the production yields of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and other volatile hydrocarbons.

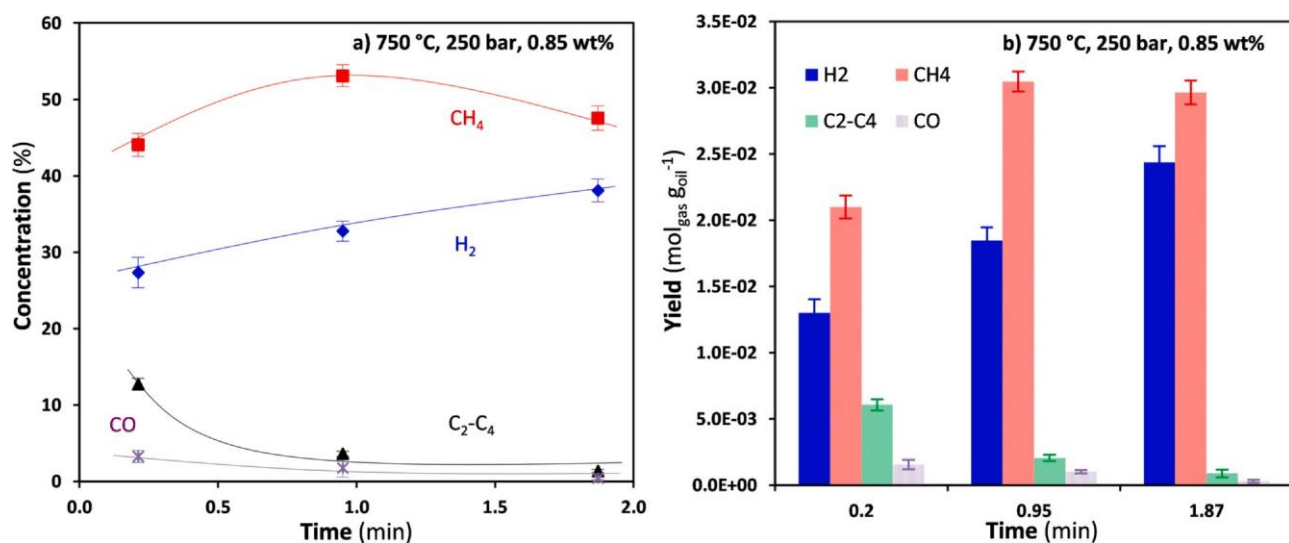
The concentrations of CO, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and butane were low. The sum of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> did not change significantly as pressure increased from compressed steam at 50 bar to pressures inside the supercritical region until 500 bar. The yields of these gases showed similar trends from steam gasification at 50 bar until supercritical gasification at 250 bar, Fig. 5b. For higher pressures a slight decrease was observed related to the remarkable deceleration of CGE observed for the highest pressures assayed. The concentration of H<sub>2</sub> increased in the steam region from 50 to 100 bar, pressure at which its highest concentration was achieved, 41.7%. This high H<sub>2</sub> concentration together with the high CGE observed at this pressure in Fig. 2b suggested that the reforming of the hydrocarbons (Eq. (9)) was especially remarkable under these conditions. Above this pressure its concentration began to decrease until 250 bar, and then remained almost unchanged in the supercritical region. A similar trend was observed for H<sub>2</sub> production yield in Fig. 5b. Although Gas Yield slightly increased from 50 to 150 bar (Fig. 2b), the remarkable decrease in the concentration of H<sub>2</sub> within this range made this species yield decrease. The concentration of CH<sub>4</sub> traces an increase when the mixture was compressed to 250 bar and above that pressure described a plateau. CH<sub>4</sub> production yield increased from 50 to 150 bar although its concentration even increased until 250 bar; at higher

pressures, it remained almost unchanged and slightly decreased for the highest pressure, 500 bar. This was again caused because the decrease in CGE, Fig. 2b.

In this study at 700 °C, the highest H<sub>2</sub> production,  $4.22 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ , was achieved in the compressed steam region at 100 bar. Other valuable gases were additionally produced such as CH<sub>4</sub>,  $2.67 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ , volatile hydrocarbons,  $2.43 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{C}_2\text{-C}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$  and CO,  $3.97 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ . That is to say, 0.590 g of valuable gases per each gram of treated WLO were produced, and 55% of the WLO was gasified,  $0.557 \text{ mol}_{\text{C}_{\text{gas}}} \text{ mol}_{\text{C}_{\text{oil}}}^{-1}$ . As the mixture was compressed until supercritical conditions, 250 bar, and once inside the supercritical region, 500 bar, a noticeable decrease in the production of valuable gases was recorded. Namely, at 500 bar 0.420 g of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> were produced per each gram of treated WLO; that is to say, a 28.8% smaller production than at 100 bar.

Fig. 6a shows the effect of reaction time on the concentration of the gases for supercritical gasification at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt%.

The concentration of H<sub>2</sub> increased as the reaction time was lengthened until reaching a 38.1% value for the longest time assayed, 1.87 min. CH<sub>4</sub> increased from 44.1% to 53.1% when the reaction was lengthened from 0.21 to 0.95 min. Its concentration traced a maximum



**Fig. 6.** Effect of reaction time at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt% on (a) the concentrations of the species produced for gasification, (b) the production yields of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and other volatile hydrocarbons.

at this reaction time and then decreased softly. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> underwent a clear decrease until 0.95 min and the later trend was a plateau with concentrations below 4%. As previously commented, under these conditions the gasification of WLO was extremely fast since at reaction times longer than 0.2 min changes in CGE were not observed (Fig. 3). This meant that for longer reaction times, the reforming of the hydrocarbons formed in the thermal cracking were the only reaction pathways occurring. As a result of the reforming, it was observed that for the longest reaction time the concentration of the hydrocarbons and H<sub>2</sub> were, respectively the lowest and the highest. These results were especially interesting regarding the separation and purification of the gaseous mixture produced. High conversion degrees of the reforming reactions reduce the number of species contained in the mixture, thus facilitating their separation. This mixture composition can be compared with the complex mixtures obtained under other conditions such as, for example, 600 °C (Fig. 4a), a temperature at which six species had concentrations above 5%.

The data referring the production yields of valuable gases is shown in Fig. 6b. Since CGE hardly changed throughout the range of reaction times assayed, these results exclusively depended on the concentration of the gases. The enrichment of the mixture in H<sub>2</sub> became into greater amounts of H<sub>2</sub> produced per each gram of treated WLO; CH<sub>4</sub> yield increased at the earliest moments of the gasification and then decreased slightly; and the amounts of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> obtained for 0.95 and 1.87 min treatments were negligible. It was proved that an increase in the reaction time from 0.21 min to 1.87 min allowed achieving 46% more H<sub>2</sub> ( $4.87 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ ) and 29% more CH<sub>4</sub> ( $4.74 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ ) using the same amount of WLO.  $2.48 \cdot 10^{-2} \text{ g}_{\text{C}_2\text{-C}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$  and  $8.21 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$  were also obtained, so that 0.556 g of valuable gases were obtained per each gram of treated WLO in a process with a high selectivity to H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

It is important to highlight that, although complete gasification of the WLO was not achieved, the concentration of PAHs and phenol in the liquid residue experienced a decrease as longer reaction times were assayed (see ESI Fig. S8). That is to say, the amounts of pollutant by-products leaving the reactor were smaller. The analytical results were supported by the appearance of the samples, Fig. 7. The feeding WLO's black color has been associated to the presence of aromatic compounds [36,37]. The color of the liquid effluent clearly changed as reaction time was lengthened, turning from a brown liquid after 0.21 min of treatment to yellowish tonalities after 1.87 min.

The concentration of the produced gases, Table 3, and the H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production yields, Table 4, were also investigated for other WLOs under the following supercritical gasification conditions: 750 °C;

250 bar, 0.3 min and 0.85 wt%. As the data collected in both tables show, small differences in these parameters were observed for the different WLOs investigated. The gasification of Petronas 15W40 and AD 10W40 resulted in H<sub>2</sub> production yields slightly higher than in the other three WLOs, although it can be stated that the specific type of automotive WLO does not change the concentrations nor the production yields significantly.

Besides this experimentation, an alternative series of assays at 750 °C was carried out to evaluate the efficiency of the production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from another perspective. In this case, the same flows of water and WLO were used in all cases,  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  of water and  $0.012 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  of WLO, but the pressure was varied from 50 to 500 bar. Table 5 collects the reaction times achieved at each pressure (directly depending from the changes in the density of water) and the production of gases.

Thanks to the higher densities associated to the supercritical fluid, longer reaction times were achieved in the treatments at high pressures. By this way, a 2 min reaction could be achieved when gasifying at supercritical pressure of 500 bar whereas for the same flows of water and WLO at, for example, steam pressure of 50 bar, the reaction time was 0.18 min Fig. 2b proves that gasification kinetics at steam conditions, 50–150 bar, were faster than under supercritical conditions, 250–500 bar. On the other hand, Fig. 3 shows that the highest Gas Yields were recorded at the longest reaction times. Furthermore, the unique properties of supercritical fluids contribute to highest conversion degrees in the reforming reactions of hydrocarbons, since the clusters of water molecules in supercritical state produce free H and OH radical that improve the production of H<sub>2</sub> [38]. Taking into account these opposite effects of pressure on the reaction time, the gasification kinetics and the production of gases, Table 5 shows that the longer reaction times achieved under supercritical conditions compensated their slower kinetics. Namely, the gasification at 500 bar and 2 min reaction time produced  $2.49 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ , the highest value recorded for H<sub>2</sub> in this study, and  $2.99 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ , one among the highest CH<sub>4</sub> production yields. It is interesting to note that in the 500 bar experiment, the effluent gas stream contained a mass of atomic hydrogen equal to  $0.169 \text{ g}_{\text{H}} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ , distributed between H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, and this hydrogen content was 27% greater than the content of the feeding oil,  $0.133 \text{ g}_{\text{H}} \text{ g}_{\text{oil}}^{-1}$ . This excess of hydrogen could only come from water, which seemed to play a key role in the improvement of the production of H<sub>2</sub>. In fact, volatile hydrocarbons and phenol in the gas effluent, and PAHs and phenol in the liquid effluent were not included in this calculation, so the hydrogen enrichment caused by water may be even greater.

The technical drawbacks of supercritical technologies, such as the necessity for reactors with large-thickness made of expensive materials, among others, are well known. On the other hand, the described enrichment phenomenon was especially evident in SCW gasification thanks to the long reaction times achieved, and the faster kinetics of reforming reactions like water-gas shift reaction under these conditions. These conclusions meant that the long reaction times associated to SCW gasification allowed reducing the internal volume of the reactors in comparison to those required in steam gasification or from another perspective, they allowed reaching higher process yields for the same internal volume of reactor.

### 3.3. Energy yields

Fig. 8 shows the changes in the energy indicators, ER and EE, as temperature was varied in supercritical gasification assays at 250 bar and 0.85 wt% for 0.3 min. A great influence of the temperature in both energetic indicators was observed; in general terms, both of them increased with temperature. For temperatures from 500 to 600 °C, the increases were more marked than at higher temperatures although they kept increasing until 700 °C. In the range from 700 to 750 °C EE hardly varied; ER was higher at 750 °C but the increase from 700 °C was not as noticeable as at low temperatures.

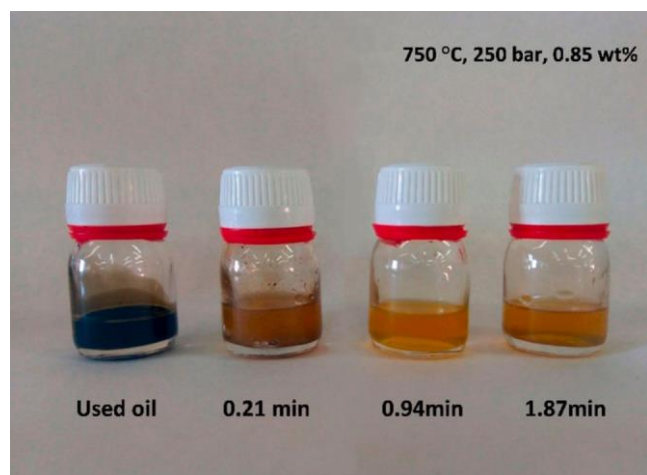


Fig. 7. Comparison of the color of liquid samples from WLO at different reaction time gasification. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 3**

Concentrations of species produced in the supercritical gasification of different WLOs at 750 °C, 250 bar, 0.3 min and 0.85 wt%.

WLOs	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> (%)
Repsol 5W40	27.8 ± 1.8	40.8 ± 2.9	4.6 ± 0.4	18.6 ± 2.4	8.1 ± 0.9
Elf 5W30	27.3 ± 2.2	44.0 ± 3.0	5.8 ± 0.5	13.3 ± 2.3	8.9 ± 1.1
AD 10W40	28.5 ± 1.6	39.3 ± 3.0	6.3 ± 0.4	17.9 ± 3.6	6.8 ± 0.3
Petronas 15W40	29.2 ± 2.4	41.0 ± 2.0	5.2 ± 0.3	18.2 ± 3.4	5.7 ± 0.8
Mixture	26.1 ± 2.5	41.1 ± 3.6	4.3 ± 0.3	18.3 ± 3.2	9.8 ± 0.8

**Table 4**H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production yields for the supercritical gasification of different WLOs at 750 °C, 250 bar, 0.3 min and 0.85 wt%.

WLOs	H <sub>2</sub> yield 10 <sup>2</sup> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> g <sub>oil</sub> <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> yield 10 <sup>2</sup> (mol <sub>CH<sub>4</sub></sub> g <sub>oil</sub> <sup>-1</sup> )
Repsol 5W40	1.46 ± 0.01	2.08 ± 0.08
Elf 5W30	1.39 ± 0.03	2.29 ± 0.09
AD 10W40	1.64 ± 0.01	2.26 ± 0.08
Petronas 15W40	1.69 ± 0.02	2.38 ± 0.10
Mixture	1.32 ± 0.04	2.07 ± 0.07

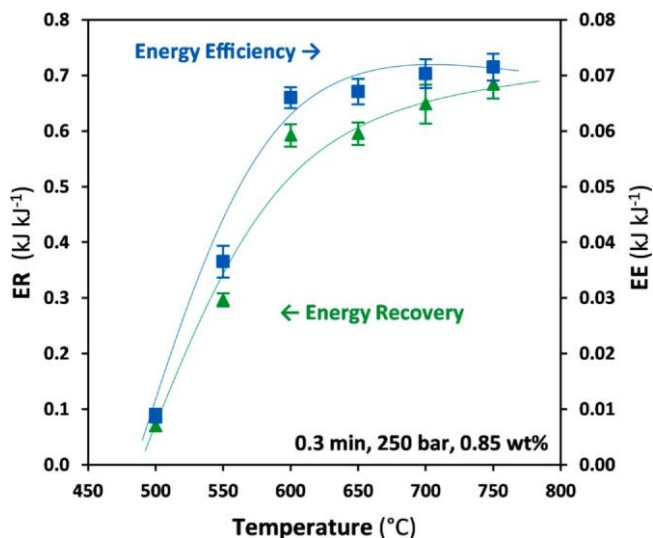
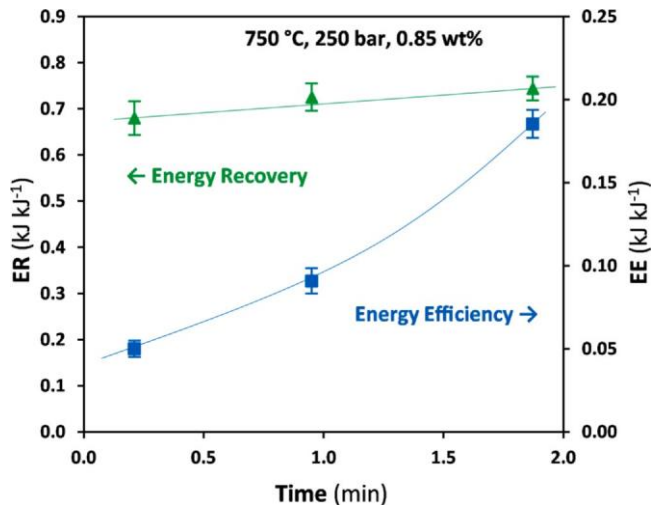
It is evident that gasifying the WLO at high temperatures required the consumption of greater amounts of energy than at low temperatures; furthermore, the use of more resistant materials for manufacturing the reactors and a more rigorous maintenance of the installations became mandatory. However, the data show that the tough requirements of high temperatures were compensated by higher energetic efficiencies. For the conditions showed in Fig. 8, ER and EE doubled when heating from 550 to 700 °C. At 750 °C the values of ER and EE were 0.68 kJ kJ<sup>-1</sup> and 0.072 kJ kJ<sup>-1</sup>, respectively (0.61 kJ kJ<sup>-1</sup> and 0.064 kJ kJ<sup>-1</sup> if LHV is used in their calculations instead of HHV, see ESI Section S2). The high temperature processes were more efficient because under those conditions the reforming reactions that conducted to gases with large HHV such as H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were favored. The production of CH<sub>4</sub> and, above all, H<sub>2</sub> was boosted by the hydrogen contained in water. Consequently, the appliance of water as reaction medium and reactant revealed as critical in the search for the economical and energetic viability of this valorization method.

It must be remarked that the low EE values achieved are caused by the low wt% used in this investigation, which were limited by the available installation. This was not considered a major drawback since our goal was to analyze the effect of temperature, pressure and reaction time on those parameters rather than obtaining high EE values. However, it can be stated that the use of greater WLO flow would probably lead to higher EEs.

The effect of reaction time on the energy performance of the gasification under supercritical conditions was also analyzed, Fig. 9. After scarcely 0.2 min of gasification at 750 °C and 250 bar, 70% of the energy contained in the WLO was recovered as gas (60% if LHV is used in the calculation of ER instead of HHV, see ESI Section S2). Once this value was reached, ER remained unchanged as longer reaction times were explored. Nevertheless, the graphic shows a strong influence of reaction time on EE, since it seemed to increase tracing an almost linear trend throughout the whole range investigated. Consequently, although neither CGE nor ER increased after a certain reaction time, long

**Table 5**H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production yields for the steam and supercritical gasification of 0.012 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of WLO and 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of water at 750 °C and different pressures (1 wt%).

Pressure (bar)	Water state	Time (min)	H <sub>2</sub> yield 10 <sup>2</sup> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> g <sub>oil</sub> <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> yield 10 <sup>2</sup> (mol <sub>CH<sub>4</sub></sub> g <sub>oil</sub> <sup>-1</sup> )
50	Steam	0.18	1.89 ± 0.04	1.95 ± 0.03
150	Steam	0.55	1.95 ± 0.07	2.93 ± 0.10
250	Supercritical	0.94	1.93 ± 0.08	2.96 ± 0.09
500	Supercritical	2.00	2.49 ± 0.07	2.99 ± 0.06

**Fig. 8.** Effect of temperature on EE and ER at 0.3 min, 250 bar and 0.85 wt%.**Fig. 9.** Effect of reaction time on EE and ER at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt%.

reactions led to the most favorable EEs. The increase in Gas Yield with time (Fig. 3) is here revealed as the cause of the trend of EE, which increases from 0.05 kJ kJ<sup>-1</sup> after 0.2 min of reaction, to 0.19 kJ kJ<sup>-1</sup> after 1.87 min, four times greater. Although reforming reactions were

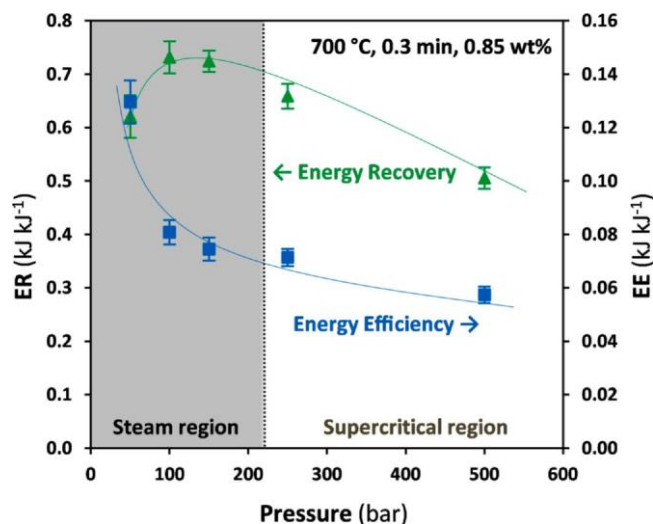


Fig. 10. Effect of pressure on EE and ER at 700 °C, 0.3 min and 0.85 wt%.

slow, long enough reaction times were appropriate so that the volatile hydrocarbons could be reformed and turned into gases with large HHV as H<sub>2</sub>. This strategy seemed to be the most suitable to develop an energetically efficient process.

Fig. 10 shows the changes in the energy parameters of gasification with pressure. ER showed a rising trend when the steam was compressed from 50 to 100 bar but then decreased progressively from steam gasification at 150 bar to supercritical gasification at 500 bar. EE decreased throughout the whole range studied, this decrease being sharper at the lowest pressures and softer but continuous inside the supercritical region. This trend was caused by several factors. Gasification kinetics slowed down with pressure (Fig. 2b) what could negatively affect EE due to a smaller gas flow. In addition, high water flows had to be used in the supercritical region than in the steam region to achieve the same reaction time because of the higher density of the fluid under those conditions; that is to say, the energy consumption associated to the heating of water was larger. As a result of a deficient production of gases with high HHV and large energy requirements, a noticeable diminution of EE with pressure was observed.

The previous comments refer a study in which the different assays employed different water and WLO flows to achieve the same reaction time at different pressures in the steam and supercritical regions. The relevance of the pressure on the energetic parameters could be also analyzed for assays employing the same water and WLO flows at different pressures and, consequently, different reaction times. Fig. 11 shows the effect of pressure on ER and EE for the gasification of 0.012 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of WLO using 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of water at 750 °C and different pressures.

The results obtained in this study were rather different since ER was essentially the same for all the pressures explored and EE slightly increased, in comparison with the clear decrease with pressure shown in Fig. 10. As previously commented, the longer reaction times achieved in the supercritical state compensated for its slower kinetics. The different amount of energy required to heat highly pressurized water also contributed to the improvement of the process regarding the use of steam (water enthalpy at 750 °C and 500 bar is 3777.2 kJ kg<sup>-1</sup> whereas at 750 °C and 50 bar is 4021.7 kJ kg<sup>-1</sup>), although this phenomenon was less important.

In summary, the results showed that the opposite of pressure on the gasification kinetics (high pressures, slow kinetics) and the reaction times reached (high pressures, long reaction times), finally made pressure to not influence the energy indicators significantly when the same flows of water and WLO were employed.

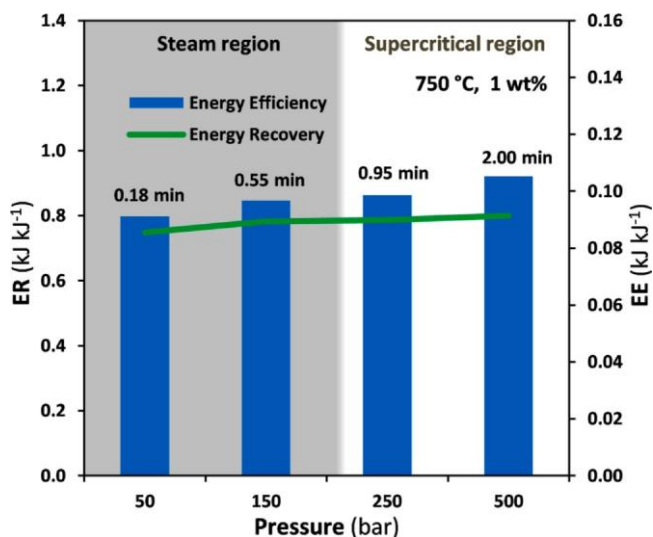


Fig. 11. Effect of pressure on EE and ER for the gasification of 0.012 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of WLO and 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of water at 750 °C (1 wt%).

#### 4. Conclusions

This work explored the gasification of WLO with water under steam and supercritical states. The influence of important variables like temperature, pressure and reaction time on the gasification efficiency, the production yields of valuable gases and the energetic performance of the process were investigated. Gasification assays with a few samples of automotive engine WLOs were carried out to analyze the reproducibility of the obtained results.

2.4 10<sup>-2</sup> mol<sub>H<sub>2</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> and 3.0 10<sup>-2</sup> mol<sub>CH<sub>4</sub></sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup> were produced in the gasification of a WLO at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt% for 1.87 min. Under these conditions, 62.5% of the feeding oil was gasified, the Gas Yield was 0.94 g<sub>gas</sub> g<sub>oil</sub><sup>-1</sup>, and the best energetic performance was recorded: EE was 0.19 kJ kJ<sup>-1</sup> and ER was 0.74 kJ kJ<sup>-1</sup>. wt% values were adapted to the maximum capacity of the experimental installation to manage gas flows, although higher wt% than those explored herein were expected to significantly improve EE.

It was concluded that high gasification temperatures were required to significantly obtain the two gases mainly pursued in this investigation, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The greatest productions were achieved at the highest temperature explored, 750 °C, although the analysis of EE revealed that the increase in temperature above 650–700 °C did not involve a great improvement from the energetic point of view. The reaction time did not exert a significant influence on CGE under the high temperature conditions assayed, although it was a critical variable for the energetic performance. Long reaction times were interesting to improve the process energy indicators, namely EE, as much as possible. Regarding the effect of pressure, the assays carried out at the lowest pressures showed the fastest kinetics. However, the reaction times reached by compressed steam in the tubular reactor were short in comparison with SCW; low H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production yields, large formation of products other than H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, and low EEs were the consequences. High pressures inside the supercritical region, 500 bar, allowed reaching long reaction times that partially compensated their low kinetics, although these severe conditions involved other drawbacks, above all from a technical point of view. Consequently, intermediate pressures between 150 and 250 bar, seemed to be the most suitable (high concentrations of the targeted species, gas yield productions and energetic efficiency) to obtain H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from the gasification of a WLO.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

Financial support from the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (Project CTQ2015-64339-R) and Anticipos Fondos Feder is acknowledged.

## Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.supflu.2021.105267](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105267).

## References

- [1] K. Ramadass, M. Megharaj, K. Venkateswarlu, R. Naidu, Ecological implications of motor oil pollution: Earthworm survival and soil health, *Soil Biol. Biochem.* 85 (2015) 72–81, <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.02.026>
- [2] D.C. Vargas, M.B. Álvarez, A. Hidrobo, K.M. Van Geem, D. Almeida, Kinetic study of the thermal and catalytic cracking of waste motor oil to diesel-like fuels, *Energy Fuels* 30 (2016) 9712–9720.
- [3] C.T. Pinheiro, R.F. Pais, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, Regeneration of waste lubricant oil with distinct properties by extraction-flocculation using green solvents, *J. Clean. Prod.* 200 (2018) 578–587, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.282>
- [4] N.M. Nasim, S.M. Pervez, B.R. Yarasu, V. Lotia, Recycling waste automotive engine oil as alternative fuel for diesel engine: a review, *IOSR-JMCE* (2014) 46–50.
- [5] T.E. Oladimeji, J.A. Sonibare, J.A. Omoleye, M.E. Emetere, F.B. Elehinafe, A review on treatment methods of used lubricating oil, *Int. J. Civ. Eng. Technol.* 9 (2018) 506–514.
- [6] A. Demirbas, M.A. Balubaid, M. Reda, W. Ahmad, Diesel fuel from waste lubricating oil by pyrolytic distillation, *Petrol. Sci. Technol.* 33 (2015) 129–138, <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.955921>
- [7] X. Li, J. Zhai, H. Li, X. Gao, An integration recycling process for cascade utilization of waste engine oil by distillation and microwave-assisted pyrolysis, *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106245, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106245>
- [8] S. Kim, J. Kim, J. Jeon, Y. Park, C. Park, Non-isothermal pyrolysis of the mixtures of waste automobile lubricating oil and polystyrene in a stirred batch reactor, *Renew. Energy* 54 (2013) 241–247, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.001>
- [9] G.J. Song, Y.C. Seo, D. Pudasainee, I.T. Kim, Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil, *Waste Manag.* 30 (2010) 1230–1237, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.004>
- [10] I. Ahmad, R. Khan, M. Ishaq, H. Khan, M. Ismail, K. Gul, W. Ahmad, Valorization of spent lubricant engine oil via catalytic pyrolysis: influence of barium-strontium ferrite on product distribution and composition, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 122 (2016) 131–141, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.008>
- [11] C. Acar, I. Dincer, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.060>
- [12] H. Jin, C. Fan, W. Wei, D. Zhang, J. Sun, C. Cao, Evolution of pore structure and produced gases of Zhundong coal particle during gasification in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 136 (2018) 102–109, <https://doi.org/10.1016/j.supfl.2018.01.011>
- [13] Y. Zhang, L. Li, P. Xu, B. Liu, Y. Shuai, B. Li, Hydrogen production through biomass gasification in supercritical water: a review from exergy aspect, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 15727–15736, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.151>
- [14] R. Zhang, W. Jiang, L. Cheng, B. Sun, D. Sun, J. Bi, Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow-type reactor, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 11810–11815, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.029>
- [15] Y. Zhang, Y. Cui, P. Chen, S. Liu, N. Zhou, K. Ding, et al., Chapter 14 - Gasification technologies and their energy potentials, in: M.J. Taherzadeh, K. Bolton, J. Wong, A. Pandey (Eds.), *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches*, Elsevier, 2019, pp. 193–206.
- [16] G.A. Martínez, L.E.E. Silva, P.J.C. Escobar, O.A. Almazán del Olmo, Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydro-treatment processes, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 7808–7822, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>
- [17] B. Zhang, L.R. Wang, Chapter 10 - Bioconversion and chemical conversion of biogas for fuel production, in: M. Hosseini (Ed.), *Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts*, Woodhead Publishing, 2019, pp. 187–205.
- [18] R.F. Susanti, L.W. Dianningrum, T. Yum, Y. Kim, Y.W. Lee, J. Kim, High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1834–1844, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.01.003>
- [19] B. Yu, I. Chien, Design and economic evaluation of coal to synthetic natural gas (SNG) process, *Comput. Aided Chem. Eng.* 37 (2015) 1109–1114, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63577-8.50030-9>
- [20] G. Li, Z. Liu, F. Liu, Y. Weng, S. Ma, Y. Zhang, Thermodynamic analysis and techno-economic assessment of synthetic natural gas production via ash agglomerating fluidized bed gasification using coal as fuel, *Int. J. Hydrog. Energy* 45 (2020) 27359–27368, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.025>
- [21] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez, P. Balcombe, P. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 463–491, <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>
- [22] M. Momeni, M. Soltani, M. Hosseinpour, J. Nathwani, A comprehensive analysis of a power-to-gas energy storage unit utilizing captured carbon dioxide as a raw material in a large-scale power plant, *Energy Convers. Manag.* 227 (2021) 113613, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113613>
- [23] M.M. Jaffar, M.A. Nahil, P.T. Williams, Synthetic natural gas production from the three stage (i) pyrolysis (ii) catalytic steam reforming (iii) catalytic hydrogenation of waste biomass, *Fuel Process. Technol.* 208 (2020) 106515, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106515>
- [24] D. Wang, S. Li, S. He, L. Gao, Coal to substitute natural gas based on combined coal-steam gasification and one-step methanation, *Appl. Energy* 240 (2019) 851–859, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.084>
- [25] D.P. Chynoweth, J.M. Owens, R. Legrand, Renewable methane from anaerobic digestion of biomass, *Renew. Energy* 22 (2001) 1–8, [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00019-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00019-7)
- [26] N. Lupton, L.D. Connell, D. Heryanto, R. Sander, M. Camilleri, D.I. Down, Z. Pan, Enhancing biogenic methane generation in coalbed methane reservoirs – core flooding experiments on coals at in-situ conditions, *Int. J. Coal Geol.* 219 (2020) 103377, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103377>
- [27] F. Rice, R. Steeper, J. Aiken, Water density effects on homogeneous water-gas shift reaction kinetics, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 2673–2678, <https://doi.org/10.1021/jp972368x>
- [28] B. Veriansyah, J. Kim, J.D. Kim, Y.W. Lee, Hydrogen production by gasification of isooctane using supercritical water, *Int. J. Green Energy* 5 (2008) 322–333.
- [29] R. Rana, S. Nanda, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, Investigating the applicability of Athabasca bitumen as a feedstock for hydrogen production through catalytic supercritical water gasification, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 182–189, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.036>
- [30] K.K. Ramasamy, A. T-Raissi, Hydrogen production from used lubricating oils, *Catal. Today* 129 (2007) 365–371, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.037>
- [31] A.M. Sanchez, N. Martin, M.J. Sanchez, C. Izquierdo, F. Salvador, Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences for H<sub>2</sub> production, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 6 (2018) 1671–1681, <https://doi.org/10.1039/C7TA09659C>
- [32] A.M. Sanchez, N. Martin, M.J. Sanchez, C. Izquierdo, F. Salvador, Different options to upgrade engine oils by gasification with steam and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 164 (2020) 104912, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104912>
- [33] J. Bae, S. Lee, S. Kim, J. Oh, S. Choi, M. Bae, I. Kang, S.P. Katikaneni, Liquid fuel processing for hydrogen production: a review, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 19990–20022, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.135>
- [34] M. Gong, Y. Wang, Y. Fan, W. Zhu, H. Zhang, Y. Su, Polycyclic aromatic hydrocarbon formation during the gasification of sewage sludge in sub- and supercritical water: effect of reaction parameters and reaction pathways, *Waste Manag.* 72 (2018) 287–295, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.024>
- [35] S.P. Srivastava, Classification of lubricants, in: S.P. Srivastava (Ed.), *Developments in Lubricant Technology*, Wiley Online Library, 2014, pp. 7–21.
- [36] Y.M. Alshammari, K. Hellgardt, Sub and supercritical water reforming of n-hexadecane in a tubular flow reactor, *J. Supercrit. Fluids* 107 (2016) 723–732, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.037>
- [37] T. Moriya, H. Enomoto, Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking, *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 373–386, [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00026-9)
- [38] H. Jin, Y. Wu, C. Zhu, L. Guo, J. Huang, Molecular dynamic investigation on hydrogen production by furfural gasification in supercritical water, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 16064–16069, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.214>





# ELECTRONIC SUPPLEMENTARY INFORMATION (ESI)

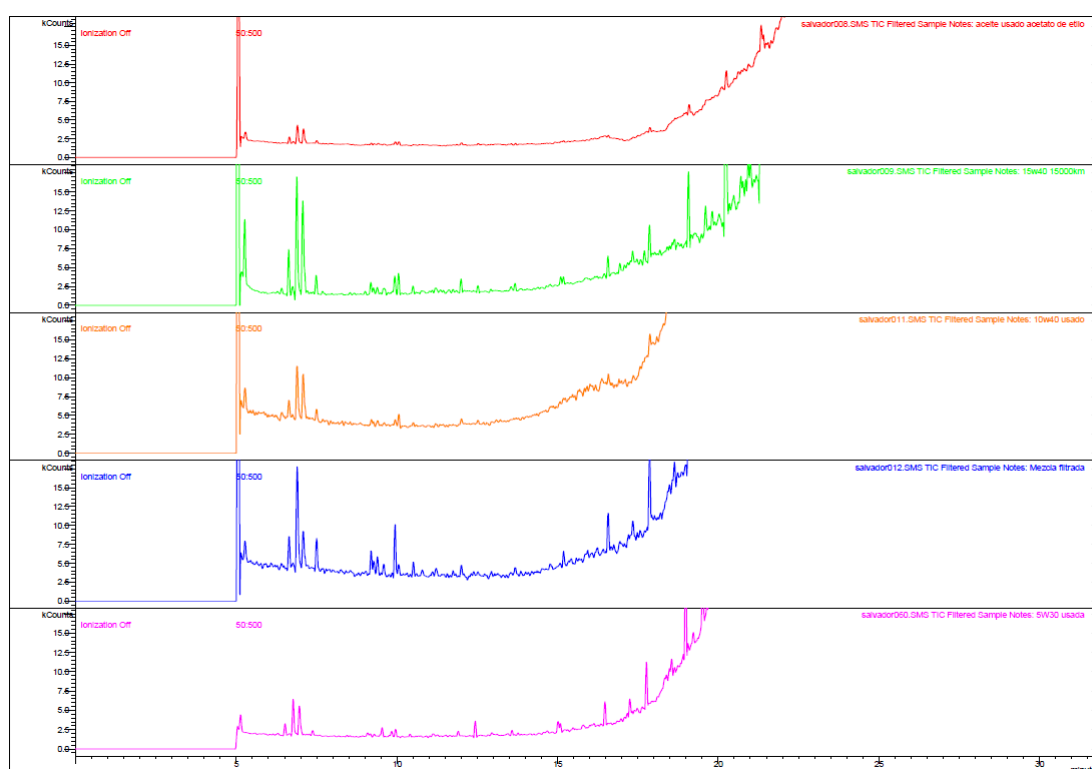
## Efficiency and energetic analysis of the production of gaseous green fuels from the compressed steam and supercritical water gasification of waste lube oils

Ana M. Sanchez-Hernandez, Nicolas Martin-Sanchez, M. Jesus Sanchez-Montero\*, Carmen Izquierdo and Francisco Salvador

Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n 37008 Salamanca, Spain. E-mail:

[anamsh@usal.es](mailto:anamsh@usal.es); [nicolas\\_martin@usal.es](mailto:nicolas_martin@usal.es); [chusan@usal.es](mailto:chusan@usal.es); [misiego@usal.es](mailto:misiego@usal.es); [salvador@usal.es](mailto:salvador@usal.es)

### S1) Characterization of the waste lube oils (WLOs)



**Fig. S1** CG-MS chromatogram for the different WLOs assayed: Repsol 5W40, Petronas 15W40, AD 10W40, Mixture and Elf 5W30.

Fig. S1 shows the recorded chromatograms. The chromatographic peaks appeared at the same retention times. The analysis of the peaks revealed that in all cases were associated to similar compounds, so that the composition of all the WLOs was similar. According to the observed retention times, the hydrocarbons contained in the oil were estimated to have more than 20 carbon atoms.

Repsol 5W40 fresh oil and WLO were also analyzed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fig. S2. The samples were prepared in 0,5 mL of Deuterated Chloroform in 5 mm using 7" length NMR tubes.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at room temperature using a 400 MHz Bruker Avance NEO spectrometer equipped with a Prodigy CPPBBO BB-H&F z-gradient cryo-probe s. Chemical shifts ( $\delta$ ) are given in

ppm with the residual solvent signal as internal standard unless otherwise stated (CHCl<sub>3</sub> 7.26 ppm for <sup>1</sup>H NMR). The aromatic regions of the spectra spread from 8.8 to 7.3 ppm (aromatics, heterocyclic aromatic, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)) and from 7.2 to 6.4 ppm (substituted aromatics, heterocyclic aromatics, PAHs) [1]. In the WLO, several peaks appeared in the range 7.5-8.5 ppm that were not observed in the fresh oil, what revealed that the total amount of aromatic in the WLO was greater.

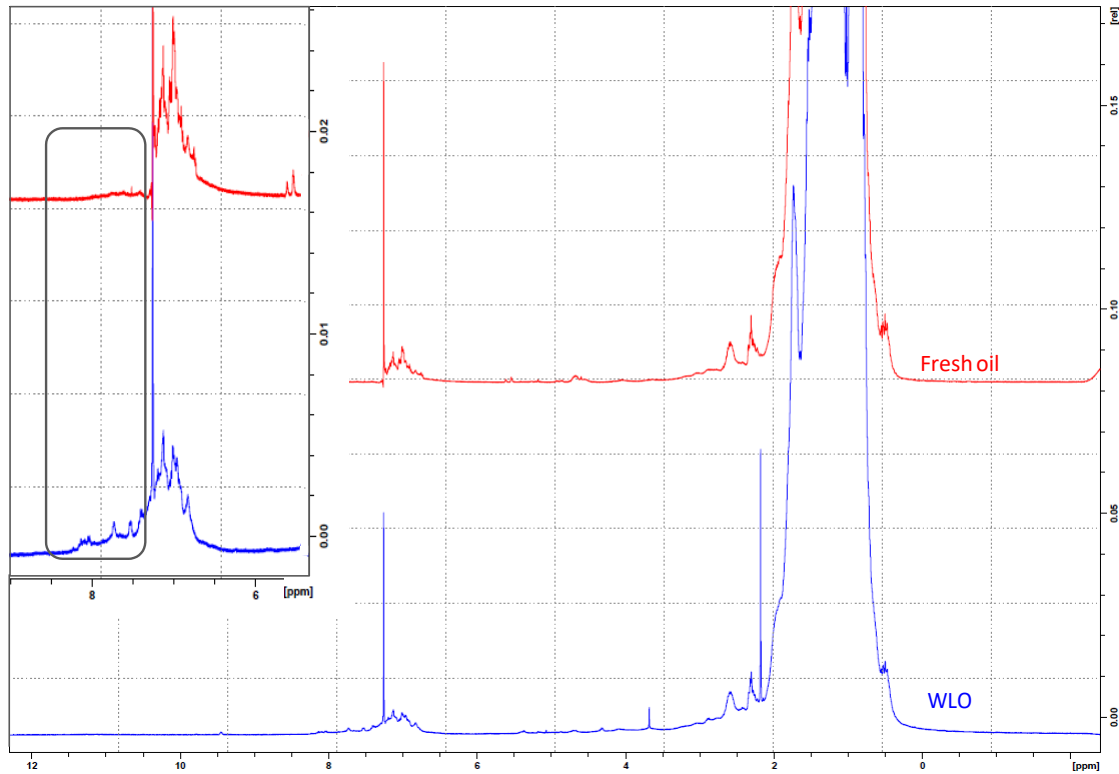


Fig. S2 <sup>1</sup>H NMR spectra for 5W40 fresh oil and 5W40 WLO.

## S2) Energy Indicators

The energetic analysis of this work was based on the energetic parameters “Energy Recovery” and “Energy Efficiency”. The calculation of both parameters needs for other previous calculations such as “Energy flow of the produced gas”, “Energy flow of feeding oil” and “Energy input”, that are detailed below:

- Energy flow of the produced gas (kJ min<sup>-1</sup>)

$$E_{\text{produced gas}} = \dot{m} \times \sum C_i \times \text{HHV}_i$$

Where  $\dot{m}$  is the total mass flow of produced gases (kg<sub>total</sub> min<sup>-1</sup>),  $C_i$  the concentration of each gaseous species (kg<sub>i</sub> mol<sub>total</sub><sup>-1</sup>) and HHV<sub>i</sub> the Higher Heating Value (kJ kg<sup>-1</sup>) of each gaseous species, Table S1.

**Table S1** HHV and LHV of gaseous species.

Gaseous Species	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
HHV 10 <sup>-3</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	142.9	10.1	55.5	53.0 <sup>1</sup>	50.9 <sup>2</sup>	49.6
LHV 10 <sup>-3</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	120.0	-	50.1	47.6 <sup>1</sup>	46.0 <sup>2</sup>	45.7

<sup>1</sup>Calculated as average of HHVs of ethane, ethylene and acetylene. <sup>2</sup>Calculated as average of propane and propylene

- Energy flow of feeding oil (kJ min<sup>-1</sup>)

$$E_{\text{flow}} = w_{\text{oil}} \times \text{HHV}_{\text{oil}}$$

HHV<sub>oil</sub> (kJ kg<sup>-1</sup>) was estimated as the average of HHV values reported by different authors [2,3], HHVoil = 49359.5 kJ kg<sup>-1</sup>.

- Energy input

The Energy Input (kJ min<sup>-1</sup>) required to heat the water and the WLO up to the gasification temperature is:

$$E_{\text{input}} = w_{\text{water}} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{atm}}] + w_{\text{WLO}} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{atm}}]_{\text{WLO}}$$

$$E_{\text{input}} = w_{\text{water}} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{atm}}]_{\text{water}} + w_{\text{WLO}} \times [h_{T,P} - h_{20^\circ\text{C},1\text{atm}}]_{\text{WLO}}$$

Where h<sub>T,P</sub> is the enthalpy of each fluid at temperature T and pressure P. The enthalpy of water is tabulated and is shown in Table S2 [4].

As the enthalpies of WLO are not tabulated and the necessary data to calculate them were not available for us, the enthalpies of the linear hydrocarbon dodecane were used as representative for WLO. The enthalpies of dodecane for the reaction conditions, h<sub>T,P</sub>, were calculated through residual enthalpies:

$$h_{T,P} = h^i + h^R$$

Where h<sup>R</sup> is the residual enthalpy of dodecane at the reaction conditions and h<sup>ig</sup> is the enthalpy under ideal gas conditions [5]. h<sup>R</sup> was calculated through the Pitzer correlation and the Lee-Kesler tables [6]. According to them:

$$h^R = R T_c \times [\omega^0 + \omega \omega^1]$$

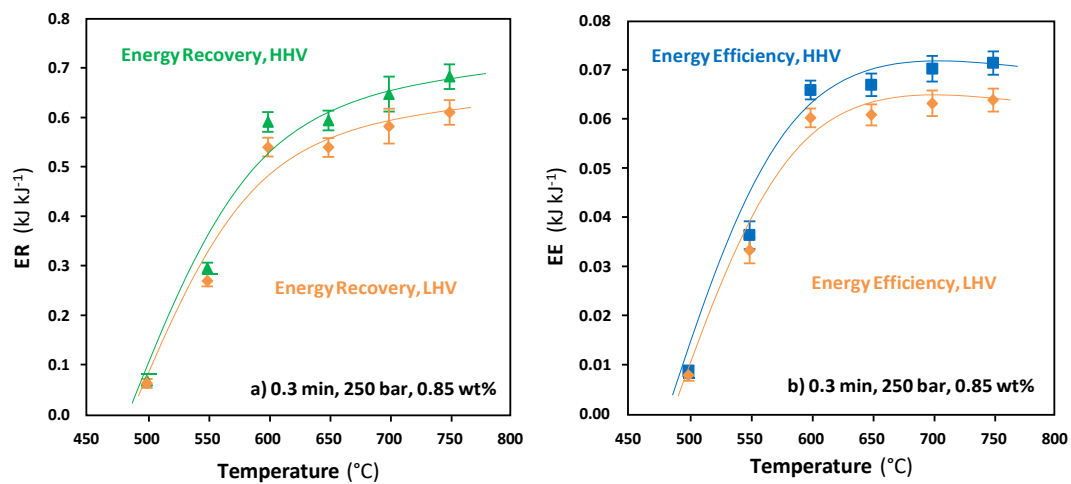
Where H<sup>0</sup> and H<sup>1</sup> are tabulated as a function of reduced pressures and temperatures (P<sub>R</sub> and T<sub>R</sub>) in the Lee-Kesler tables [6].

$$\omega^0 = [(h^R)^0 / RT_c] \quad \omega^1 = [(h^R)^1 / RT_c]$$

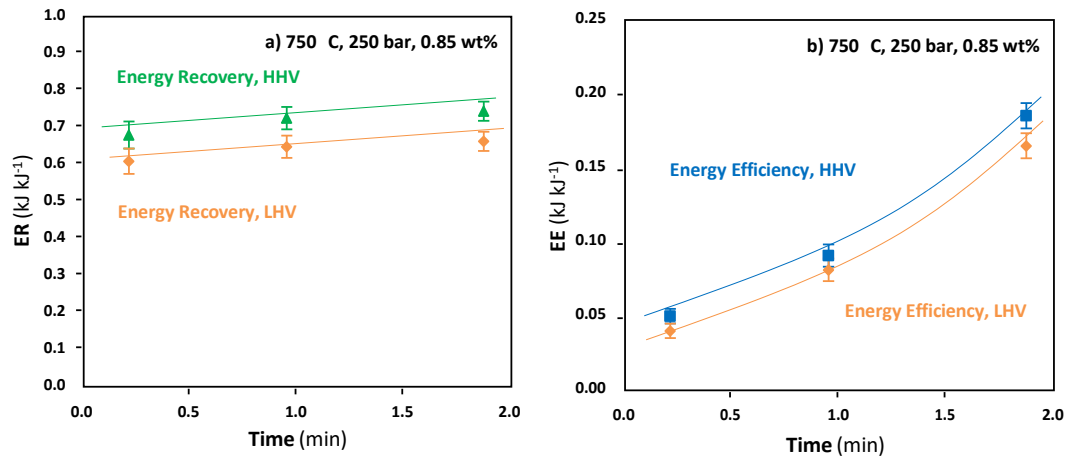
**Table S2**  $h_{T,P}$  ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) of water at different conditions of temperature and pressure.

Conditions		$h_{T,P}$ ( $\text{kJ kg}^{-1}$ )
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	P (bar)	
500	250	3168.3
550	250	3342.2
600	250	3496.7
650	250	3640.5
700	250	3778.9
750	250	3914.4
700	50	3903.3
700	100	3873.3
700	150	3842.2
700	500	3617.8
750	50	4021.7
750	150	3968.3
750	500	3777.2
20	1	83.9

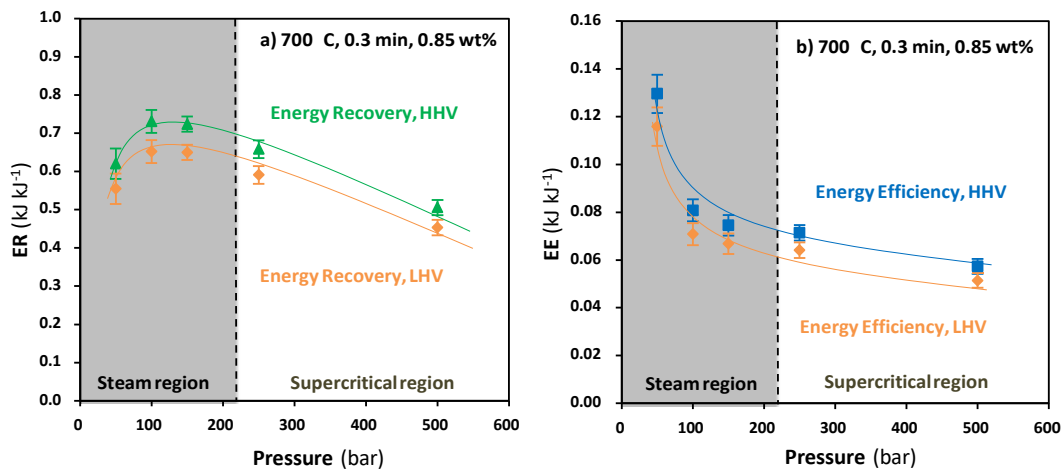
EE and ER parameters can be also calculated using the LHV of the produced gases instead of HHV. Figures S3 to S5 show the differences between EE and ER parameters when they are calculated using LHV and HHV of the produced gases.



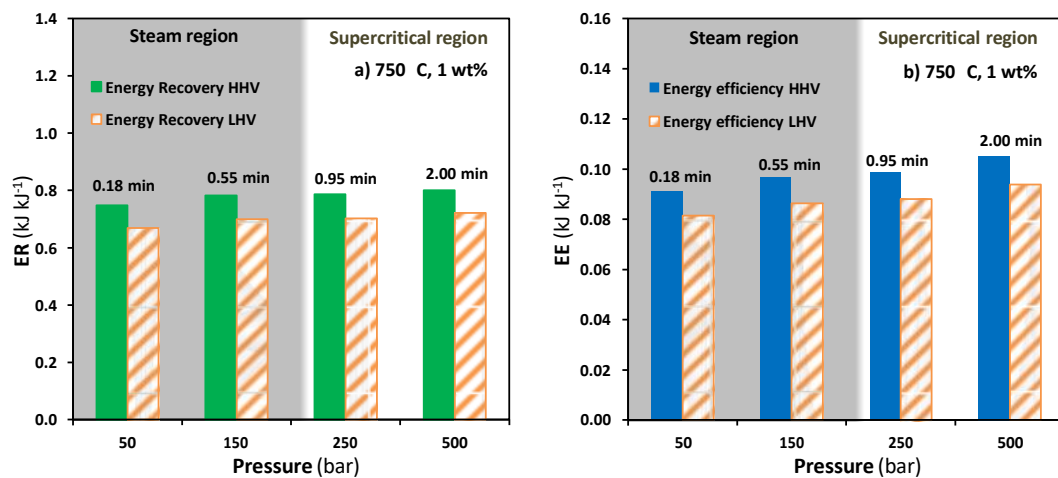
**Fig. S3** Effect of temperature on (a) ER and (b) EE when they are calculated using LHV and HHV of the produced gases.



**Fig. S4** Effect of time on (a) ER and (b) EE when they are calculated using LHV and HHV of the produced gases.



**Fig. S5** Effect of pressure on (a) ER and (b) EE when they are calculated using LHV and HHV of the produced gases.



**Fig. S6** Effect of pressure on (a) ER and (b) EE when they are calculated using LHV and HHV of the produced gases for the gasification of 0.012 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of WLO and 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of water at 750 °C (1 wt%).

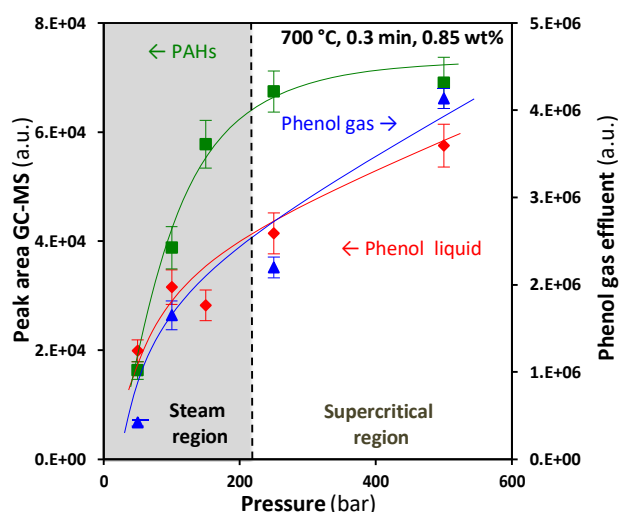
### S3) Error bars

All the experiments were carried out, at least, twice, although some of them were carried out three or even four times. The deviations among the data collected in the repetition/s of the same experiment allowed calculating the standard error (SD) for each specific gasification conditions. SD of the concentrations of all the gaseous species produced, CGE, Gas Yield, Energy Recovery and Energy Efficiency was calculated and introduced in the graphics through error bars.

The relative standard error (RSD) of the technique used to measure the concentrations of the products contained in the liquid was 10%.

### S4) Analysis of the produced liquid stream

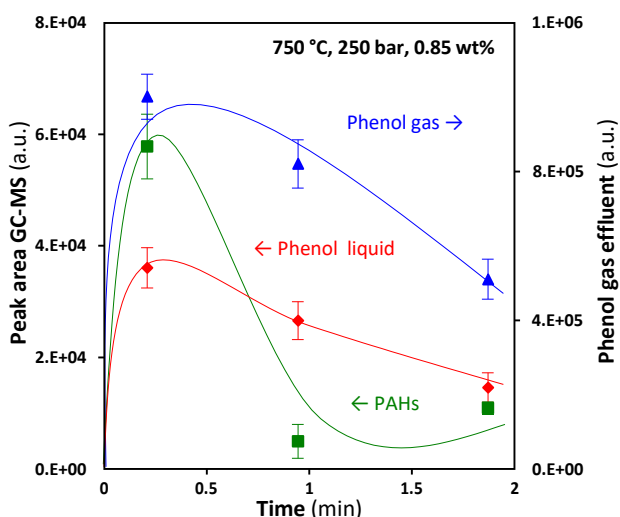
The liquid stream leaving the reactor during the gasification was also analyzed by GC-MS, following the same analytical protocol described in section 2.2.3.



**Fig. S7** Effect of pressure on the production of PAHs and phenol for gasification at 700 °C, 0.3 min and 0.85 wt%.

Fig. S7 shows the analysis of the liquid samples, namely the peak areas related to PAHs and phenol in the liquid, collected in assays carried out at 700 °C, 0.85 wt% for 0.3 min and different pressures. All the PAHs peaks (naphthalene, phenanthrene, and pyrene) were integrated in a unique term to make the interpretation of the data easier. The analysis of the produced gases also revealed the presence of phenol, indicating that phenol was distributed between the liquid and gaseous effluents. The amount of phenol contained in the gaseous effluent was analyzed from the area of the peak that this species generated in the chromatographic analysis and is also represented in Fig. S7.

The PAHs and phenol concentration in the liquid samples increased with pressure. A similar trend was observed for the phenol contained in the gaseous streams, what supported the behavior of this kind of compounds with pressure.



**Fig. S8** Effect of time on the production of PAHs and phenol for gasification at 750 °C, 250 bar and 0.85 wt%.

The analysis of the PAHs and phenol contained in the liquid samples and the phenol contained in the gaseous streams from experiments with different reaction times (750 °C; 250 bar, 0.85 wt%) are shown in Fig. S8. A clear rising trend in the formation of PAHs and phenol is observed for the shortest reaction times investigated. From 0.2 min, the concentrations of these compounds in the liquid samples decrease. The phenol contained in the gas show a similar behavior, decreasing for reaction times longer than 0.2 min.

[1] E. Förster, J. Becker, F. Dalitz, B. Görling, B. Luy, H. Nirschl, G. Guthausen, NMR investigations on the aging of motor oils, *Energy Fuels* 29 (2015) 7204-12. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02164>.

[2] N. Nukman, R. Sipahutar, Taufikurrahman, Asmadi, I. Surya, Used lubricating oil as a fuel for smelting waste aluminum, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 13 (2018) 3412-7.

[3] K. Lin, S. Chowdhury, C. Shen, C. Yeh, Hydrogen generation by catalytic gasification of motor oils in an integrated fuel processor, *Catalysis Today* 136 (2008) 281-90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.02.017>.

[4] Lemmon EW, McLinden MO, Friend DG. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry Webbook SRD 69 2020; <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.

[5] Perry RH, Green DW, Maloney JO. Perry's Chemical engineers' handbook. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

[6] B. Lee, M.G. Kesler, A Generalized Thermodynamic Correlation based on Three-Parameter Corresponding States, *HChE J.* 21 (1975) 510-27. 10.1002/AIC.690210313.





## 5 CONCLUSIONES

---



La mayor parte de las conclusiones derivadas del análisis y discusión de los resultados han quedado reflejadas en el apartado correspondiente a cada uno de los trabajos publicados.

Teniendo en cuenta los objetivos marcados para el presente trabajo, se comenzó con la investigación de dodecano, un compuesto modelo representativo del aceite lubricante de motor. Se determinaron los mecanismos principales de su gasificación con vapor y ASC. En estas reacciones se generan compuestos cíclicos, como PAHs y fenol, que resultan determinantes en la eficiencia de gasificación. La formación de estos compuestos es mayor cuando la presión aumenta, ralentizando la gasificación de dodecano. Por ello, se puede afirmar que las cinéticas de gasificación de compuestos lineales con ASC son más lentas que con vapor. Por otro lado, cuando se analiza la producción de hidrógeno, los mejores resultados se consiguen gasificando con ASC a 250 bar y 750°C. Debido a la alta densidad del agua en estado supercrítico, los tiempos de reacción asociados son mayores que en estado vapor, compensándose sus cinéticas más lentas.

La investigación continuó utilizando aceite lubricante de motor fresco. De estos resultados, se determinó que la gasificación a baja temperatura (550 °C) es la adecuada para producir mayoritariamente hidrocarburos volátiles, llegando a gasificar el 60% del aceite cuando la presión es de 250 bar durante 1.9 min. Por otra parte, el uso de temperaturas elevadas (750 °C) permite obtener H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, consiguiendo gasificar el 85% del aceite para la misma presión y tiempo. Varios ensayos realizados durante esta segunda parte de la investigación, confirmaron que la presión influye de distinta forma en la gasificación en función de las características del compuesto a tratar. Así, presiones bajas de gasificación serán óptimas para mezclas con alto contenido en parafinas lineales, mientras que para mezclas con alto contenido en aromáticos, resulta más conveniente la región supercrítica.

Por último, se investigó la gasificación de muestras reales de aceite usado con el fin de determinar las mejores condiciones para su valorización. Para la obtención de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> es necesario emplear temperaturas elevadas (750°C), presiones intermedias (150-250 bar) y tiempos largos de reacción (1.87 min). Con estas condiciones, es posible lograr rendimientos de producción de gases elevados y altas eficiencias energéticas.



## 6 ANEXO

---



## 6.1 Caracterización de aceites

La composición de aceite fresco de motor es conocida por las manufactureras del aceite, pero no está disponible para las refinerías que procesan el aceite usado. Es posible obtener información sobre medidas de oxidación y nitración, viscosidad, número de ácidos totales, y propiedades generales del aceite de motor. Sin embargo, hay muy poca de la composición química del aceite fresco y de la transformación de los hidrocarburos durante su uso <sup>1</sup>.

### Análisis elemental

Se llevó a cabo el análisis elemental para muestras de aceite fresco y usado de motor Repsol 5W40TDI. Además, se realizaron análisis a muestras de carbonizado retenido en el filtro de la instalación y proveniente de diferentes ensayos de gasificación, realizados a P, T y wt% distintas. La tabla A.1 recoge los resultados del contenido en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para dichas muestras, determinado mediante combustión a 1000 °C en un equipo LECO CHNS-932.

A pesar del uso del aceite de motor, no parece haber grandes diferencias en cuanto a su composición se refiere, prácticamente se sigue manteniendo la relación entre carbono e hidrógeno.

En cuanto a los carbonizados obtenidos durante diversos experimentos, se puede apreciar menor contenido de carbono en el carbonizado del aceite usado.

**Tabla A. 1** Análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para muestras de aceite fresco y usado Repsol 5W40 y los carbonizados producidos en la gasificación de los respectivos aceites.

	%C	%H	%N	%S
<b>Aceite fresco</b>	84.77	13.48	0.26	0.22
<b>Aceite usado</b>	84.32	13.28	0.33	0.19
<b>Carbonizado de aceite fresco</b>	87.25	5.11	0.16	0.51
<b>Carbonizado de aceite usado</b>	79.75	3.44	0.32	0.80

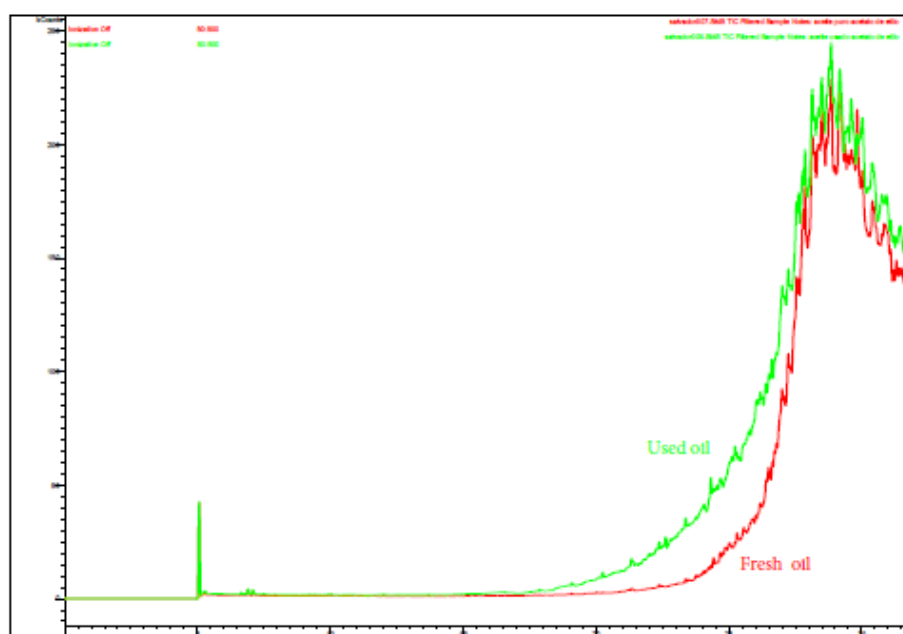
### Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (CG-MS)

Muestras de aceite fresco y usado de Repsol 5W40 se analizaron mediante CG-MS. En la figura A.1 se muestra el cromatograma de ambos aceites, haciendo evidente la similitud entre ellos. La única diferencia aparente, es que en el aceite usado la “montaña” comienza antes, indicando que son hidrocarburos fraccionados. Algunos autores, Domínguez Rosado et al.<sup>2</sup> y Lam et al.<sup>3</sup> hacen referencia a la amplia curva acampanada para aceite fresco y usado

entre 24-40 minutos, donde aparecen hidrocarburos de la mezcla con un ruido que dificulta la identificación de muchos picos abundantes.

También se puede estimar, según los tiempos de retención de los hidrocarburos lineales, que la mezcla de aceites contiene más de 20 átomos de carbono.

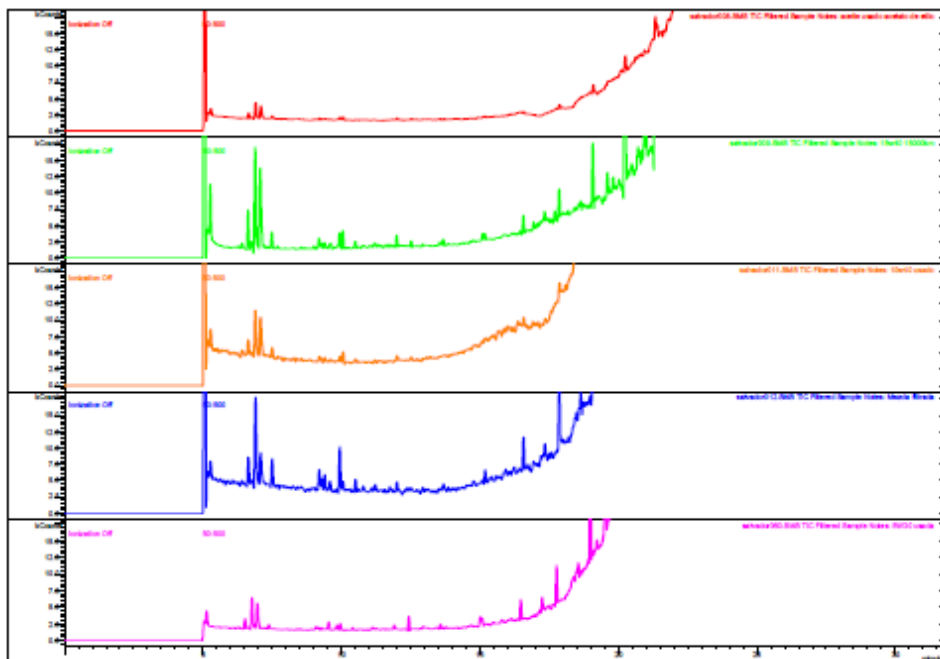
No se puede confirmar la presencia de dodecano o tetradecano, puesto que los tiempos de retención y masas no coinciden exactamente, pero si podemos decir que hay presencia de isómeros de ambos compuestos. Tampoco fue posible determinar la presencia de ciclohexano con esta técnica, puesto que es un compuesto tan volátil que sale incluso antes que el disolvente usado.



**Figura A. 1** Cromatograma GC-MS para muestras de aceite 5W40 fresco (rojo) y usado (verde).

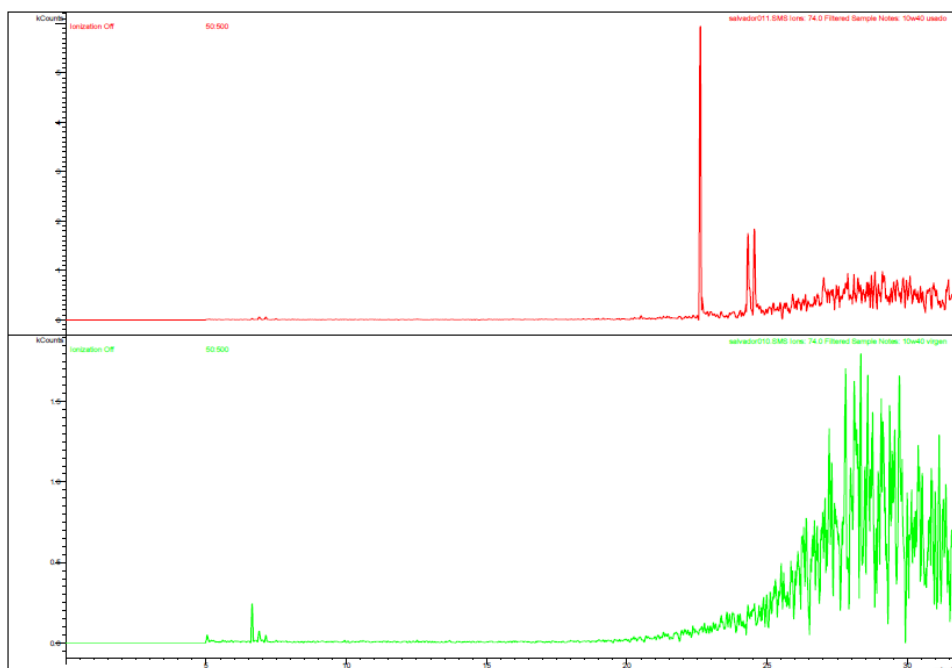
Se analizaron aceites de motor usados de diferentes marcas, Repsol 5W40, Petronas 15W40 semi sintético, AD 10W40 sintético, mezcla de aceites recogidos en un taller mecánico y Elf 5W30 sintético, cuyos cromatogramas se recogen en la figura A.2. Los picos cromatográficos aparecen a los mismos tiempos de retención y se ha comprobado que corresponden a los mismos compuestos. Todas las muestras de aceites de motor, muestran la banda ancha a partir de 20 minutos, característica de hidrocarburos complejos, con muchas ramificaciones y la posibilidad de compuestos isoméricos estructurales.





**Figura A. 2** Cromatograma CG-MS para muestras líquidas de aceites usados de motor por orden de aparición: 5W40, 15W40, 10W40, Mezcla y 5W30.

Algunos de ellos (15W40 y 10W40) mostraban una pequeña contaminación con el combustible, el cual puede tener hasta un 5% de biodiesel. Es por ello que el cromatograma correspondiente a la muestra de aceite lubricante usado 10W40 de la figura A.3 muestra picos entre 20-25 minutos representativos de esteres metílicos de ácidos grasos presentes en biodiesel. Aparecen ácidos en el aceite usado de motor como el palmítico, oleico o esteárico, compuestos no naturales en un aceite sintético de motor y que en el aceite fresco no aparecen.



**Figura A. 3** Cromatograma CG-MS de aceite de motor 10W40 usado (rojo) y fresco (verde).

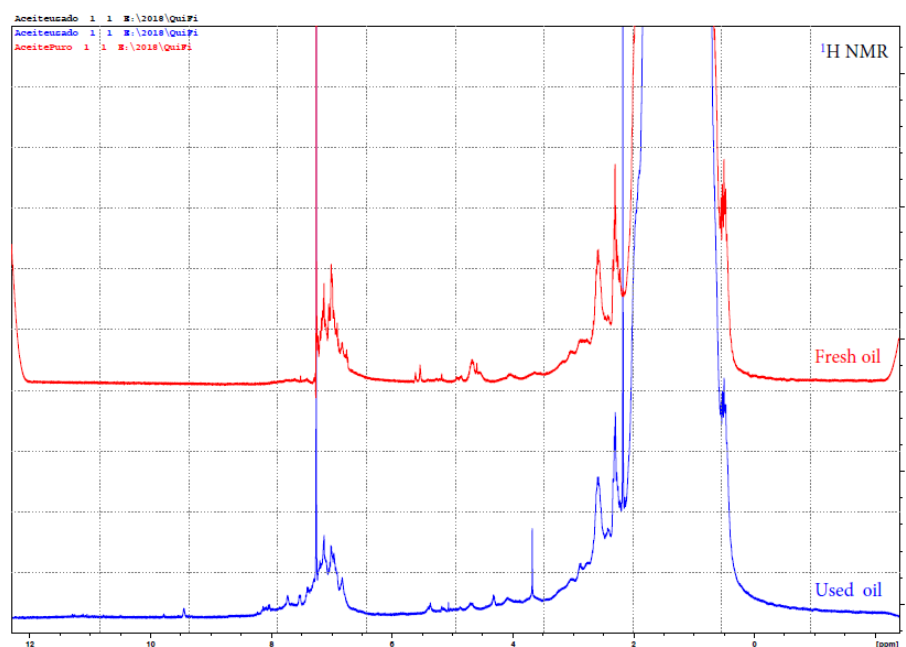
Puesto que se desconoce la composición del aceite original, su peso molecular o algún tipo de referente en este sentido, no es posible determinar de manera cuantitativa los compuestos presentes en el mismo, incluso de manera global en aromáticos, olefínicos o alifáticos.

## Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se analizaron muestras de aceite fresco y usado de motor de Repsol 5W40.

En la zona alifática del espectro de  $^1\text{H}$  NMR del aceite usado, figura A.4, se observan picos correspondientes a H geminales a O, por ejemplo metoxilo (aproximadamente 3.6 ppm) y metil cetona (aproximadamente 2.2 ppm), probablemente provenientes de la oxidación de compuestos alifáticos. También se observa un pico entre 10-9 ppm en el aceite usado que indica la presencia de un aldehído. Dichos picos no aparecen en el aceite fresco.

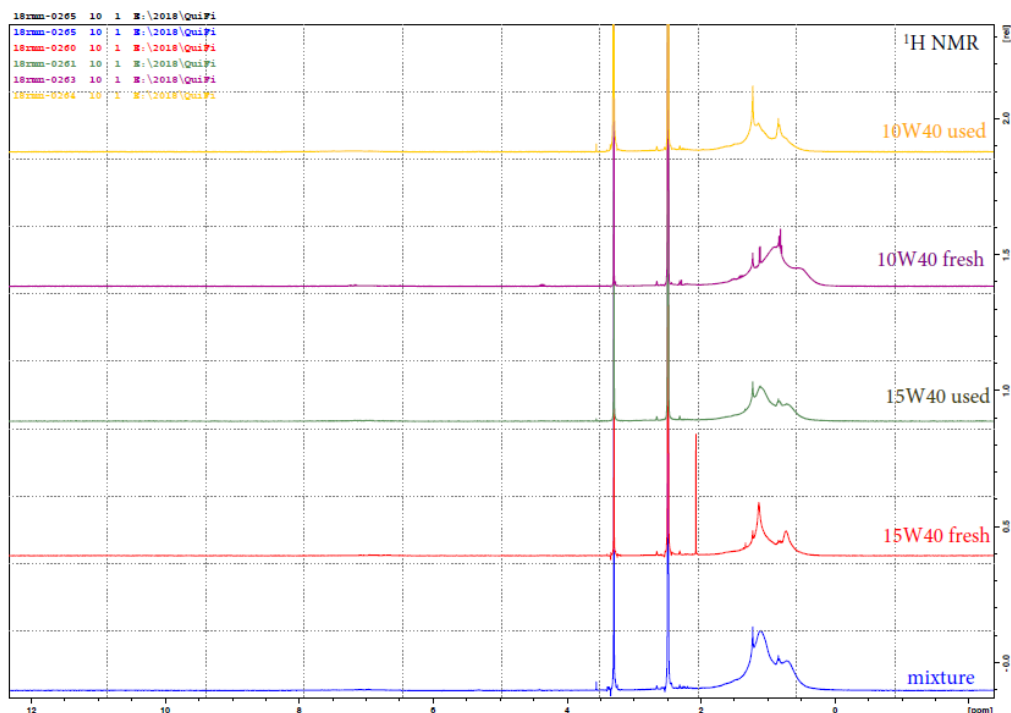
Las regiones aromáticas de los espectros se extienden de 8,8 a 6,4 ppm. En el aceite lubricante usado, aparecieron varios picos en el rango de 7,5-8,5 ppm que no se observaron en el aceite fresco, lo que reveló que la cantidad total de aromáticos en el aceite usado es mayor. Förster et al.<sup>4</sup> llegaron a la misma conclusión al analizar mediante  $^1\text{H}$  RMN muestras de aceite fresco y usado de motor; el aumento en la integral de la región espectral aromática indica un aumento en la cantidad total de aromáticos en el aceite usado de motor.



**Figura A. 4** Espectro  $^1\text{H}$  RMN de aceite de motor 5W40 fresco (rojo) y usado (azul).

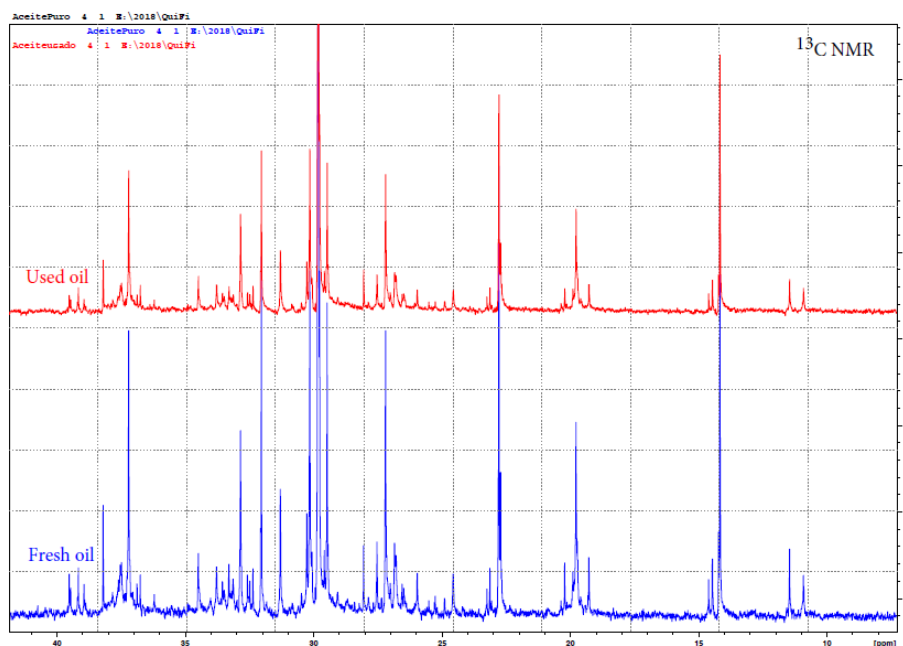
El espectro de  $^1\text{H}$  RMN realizado a diferentes aceites usados y frescos de marcas distintas (15W40, 10W40 y mezcla de aceites), se recoge en la figura A.5. Los perfiles del

espectro  $^1\text{H}$  NMR para los diferentes aceites lubricantes analizados son muy parecidos, exceptuando el pico de 2 ppm que aparece en 15W40 fresco, indicativo de acetato que podría provenir de restos de disolvente.



**Figura A. 5** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de aceites frescos y usados de diferentes marcas. Por orden de aparición: 10W40 usado, 10W40 fresco, 15W40 usado, 15W40 fresco y Mezcla.

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR realizados para muestras de aceite lubricante 5W40 fresco y usado, figura A.6, son muy similares, no se observan ácidos carboxílicos en ninguno de los dos aceites.



**Figura A. 6** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR para aceite 5W40 fresco (azul) y usado (rojo).

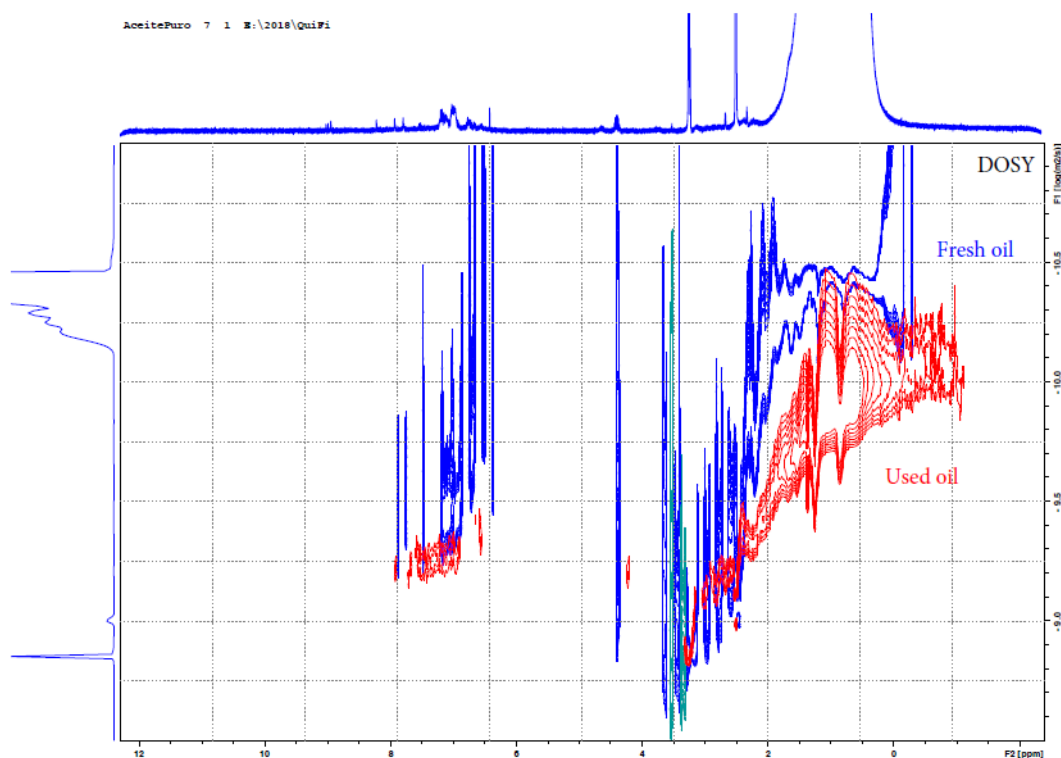
### Espectroscopia de Difusión Ordenada (DOSY)

La técnica de análisis DOSY se utilizó para analizar muestras de aceite fresco y usado Repsol 5W40, utilizando dimetilsulfóxido como disolvente.

Se pueden ver algunas diferencias en los espectros de ambos aceites (figura A.7) al tratarse de una técnica más sensible que las anteriores. Los resultados muestran que hay compuestos de diferente tamaño y geometría, aunque no es posible determinar los compuestos sin algún referente de la muestra original.

Se observa una diferencia significativa entre ambos aceites en cuanto a la movilidad de las moléculas. Se confirma que en el aceite usado la difusión de los hidrocarburos en el disolvente es más rápida ( $D$  mayor) que en el fresco y por tanto se trata de hidrocarburos de cadena más corta. Por el contrario, las moléculas en el aceite fresco son más y tardan más en moverse, por ende se tratan de hidrocarburos de cadena más larga.

Confirma la presencia de compuestos aromáticos, minoritaria frente a los alifáticos.



**Figura A. 7** Espectro DOSY de aceite de motor 5W40 fresco (azul) y usado (rojo).

## Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES)

Los resultados del análisis de ICP-OES para muestras de carbonizados obtenidos en los ensayos de gasificación de aceite lubricante de motor fresco y usado, así como aceite fresco y usado Repsol 5W40 se muestran en la tabla A.2. Los resultados revelan que hay un 26% más de metales, en total, en el carbonizado del aceite usado que en el fresco, con una presencia mayoritaria de Ca, Zn, P y S. En el caso de los metales Fe y Ni se encuentran en mayor proporción en el carbonizado del aceite fresco.

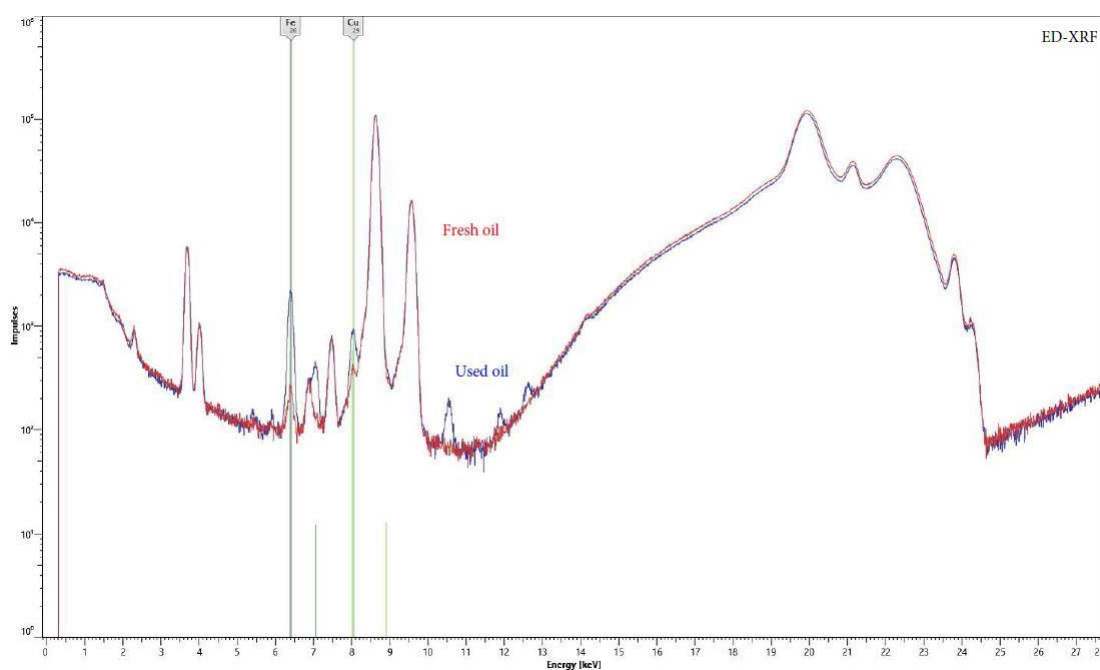
En el aceite usado se detectaron metales de desgaste como Fe, Mg, Cr, Ni, Pb. Durante el uso de los aceites lubricantes se incorporan algunos metales que pueden proceder de los componentes del motor y del calentamiento y oxidación del aceite lubricante<sup>5,6</sup>.

En cuanto a la presencia en ambos aceites de Ca, hay que tener en cuenta que los aceites lubricantes tienen una fracción de aditivos y detergentes basados en Ca y Mg<sup>7</sup>. Los metales Zn, P y S se añaden como protección anti-desgaste<sup>8</sup>.

Por otra parte en el aceite fresco no hay Ni ni Fe y en el usado hay muy poca cantidad, por lo que es posible que su incorporación en los carbonizados se deba a la corrosión de las paredes internas del reactor<sup>9</sup>.

**Tabla A. 2** Análisis elemental de metales para muestras de aceites 5W40, fresco y usado y sus carbonizados. Los metales no detectados se han identificado mediante \*.

Metales (ppm)	Carbonizado ac. fresco	Carbonizado ac. usado	Aceite fresco	Aceite usado
Al	*	*	3.0	8.3
Ca	9895	16594	1834	1771
Fe	456	268	*	49.9
Mg	*	*	*	4.7
Cr	504	*	*	1.3
Ni	3570	340	*	0.771
Pb	*	*	*	1.4
Zn	4193	7618	1050	1022
P	4278	6315	779.7	756.6
S	4587	6393	2073	1921
<b>Total</b>	<b>27483</b>	<b>37528</b>	<b>5739</b>	<b>5536</b>



**Figura A. 8** Espectro ICP-OES de aceite Repsol 5W40 fresco (rojo) y usado (azul).

## 6.2 Bibliografía

- (1) Kupareva, A.; Mäki-Arvela, P. et al., Chemical characterization of lube oils. *Energy Fuels* **2012**, 27 (1), 27-34. <https://doi.org/10.1021/ef3016816>.
- (2) Dominguez-Rosado, E.; Pichtel, J.; Chemical characterization of fresh, used and weathered motor oil vis GC/MS, NMR and FTIR techniques. *Proceedings of the Indiana Academy of Science* **2003**, 112 (2), 109-116.
- (3) Lam, S.S.; Russell, A.D. et al., Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy* **2010**, 35 (7), 2985-2991. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.033>.
- (4) Förster, E.; Becker, J.; et al., NMR investigations on the aging of motor oils, *Energy Fuels* **2015**, 29 (11), 7204-7212. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02164>.
- (5) Song, G.J.; Seo, Y.C.; et al., Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil. *Waste Manage.* **2010**, 30 (7), 1230-1237.
- (6) Vazquez-Duhalt, R.; Environmental impact of used motor oil. *Sci.Total Environ.* **1989**, 79, 1-23.
- (7) Haas, F.M.; Won, S.H.; et al., Lube oil chemistry influences on autoignition as measured in an ignition quality tester. *Proceedings of the Combustion Institute* **2019**, 37 (4), 4645-4654. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.165>.
- (8) Frong Silva, W.; Quiñonez Bolaños, E.; et al., Physical-Chemical characterization of spent engine oils for its recycling. *Prospect.* **2017**, 15 (2), 135-144. [10.15665/rp.v15i2.782](https://doi.org/10.15665/rp.v15i2.782).
- (9) Li, Y., Guo, L., et al., Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 3036-3045. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.023>.