

Trabajo Fin de Grado

Metanación de dióxido de carbono con hidrógeno. Análisis de catalizador de Ni-Fe/Al₂O₃

Carbon dioxide methanation by hydrogen. Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst analysis.

Autora

Nurul Hana Binti Mohammad Salleh

Directora

Eva María Francés Pérez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2020

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mis agradecimientos a Eva Francés y Paul Durán por vuestra dirección y así como por vuestro tiempo, paciencia, consejos, ideas y atención durante estos meses y por la confianza depositada en mí.

A José Ángel Peña y Javier Herguido, por su comprensión, dedicación y conocimientos aportados durante todo este periodo.

Al resto del personal del CREG y de laboratorio, por el asesoramiento brindado, ya que han contribuido a la realización de este trabajo.

Por último, me gustaría dar las gracias a mi familia y amigos, por todo al apoyo y energía recibida a lo largo de curso.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe entregarse en la Secretaría de la EIA, dentro del plazo de depósito del TFG/TFM para su evaluación).

D./D^a. Nurul Hana binti Mohammad Salleh ,en
aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de
septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el
Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,
Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química (Título del Trabajo)
Metanación de dióxido de carbono con hidrógeno. Análisis de catalizador de
Ni-Fe/Al₂O₃

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser
citada debidamente.

Zaragoza, 16 Noviembre 2020

Fdo: Nurul Hana Binti Mohammad Salleh

RESUMEN

En el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se ha estudiado la obtención de gas natural sintético (SNG) a partir de dióxido de carbono e hidrógeno, a través del concepto "Power to Gas", es decir una tecnología que usa la energía eléctrica renovable para producir un combustible gaseoso. El CO₂ se produce por fuentes de fósiles mediante de captura de carbón o como subproducto de procesos industriales o de depuración de aguas residuales, mientras que el H₂ se obtiene por electrólisis del agua, usando energía eólica o solar.

En este TFG se ha utilizado un catalizador bimetálico de níquel y hierro (7,5 % Ni, 2,5% Fe) soportado en alúmina para la reacción de metanación de dióxido de carbono con hidrógeno. La preparación de este catalizador se lleva a cabo mediante el método impregnación en humedad incipiente.

En todos los ensayos se ha realizado la activación del catalizador y reacción en un reactor de lecho fijo, renovando el lecho de sólido en cada ensayo. Previo a la activación-reacción. Se ha realizado una caracterización de los sólidos mediante BET, XRD, fluorescencia y TPR.

Se ha estudiado la influencia de dos variables de operación en el proceso: la relación molar de los reactivos H₂:CO₂ desde 2:1 a 6:1 y la temperatura de reacción que se ha variado entre 250 a 400°C.

Por otro lado, se ha estudiado la valorización del biogás mediante este proceso, de forma que se ha sustituido el dióxido de carbono por biogás (70% de metano, 30% de dióxido de carbono), produciéndose la reacción de esta mezcla con hidrógeno, con el objeto de aumentar el contenido de metano y como consecuencia valorizar el biogás alimentado.

El seguimiento de la reacción se ha realizado, tanto mediante la caracterización de los gases de salida de reactor por cromatografía, como midiendo los perfiles de temperatura a lo largo del lecho.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	iii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD.....	iv
RESUMEN	vi
ÍNDICE GENERAL.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xi
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Situación actual de producción energía renovables.....	1
1.2 Obtención de hidrógeno.....	2
1.3 Obtención de dióxido de carbono	3
1.4 Producción de metano mediante la reacción de Sabatier	4
1.5 Biometanización.....	5
1.6 Catalizadores utilizados para la reacción de Sabatier	6
1.7 Objetivos y alcance del Trabajo Fin de Grado (TFG).....	8
2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	9
2.1 Descripción de la planta experimental	9
2.1.1 Zona de alimentación	9
2.1.2 Zona de reacción	10
2.1.3 Zona de adquisición de datos.....	11
2.2 Descripción de los sólidos utilizados.....	11
3 ESTUDIOS PREVIOS.....	13
3.1 Caracterización de los sólidos empleados.....	13
3.1.1 Determinación de superficie específica (BET)	13
3.1.2 Difractometría de rayos X (XRD).....	13
3.1.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)	14
3.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	15
3.2 Análisis termodinámico	16
4 RESULTADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂	19
4.1 Influencia de la temperatura y ratio H ₂ /CO ₂ en la conversión.....	19
4.2 Influencia de la temperatura y ratio H ₂ /CO ₂ en los rendimientos	23
4.3 Estudio del perfil de temperatura en el lecho.....	26
5 RESULTADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DE BIOGÁS.....	29
5.1 Influencia de la temperatura y la ratio de reactivo en la conversión.....	29

5.2	Influencia de la temperatura y la ratio de reactivos en los rendimientos.....	31
5.3	Estudio del perfil de temperatura en el lecho.....	34
6	CONCLUSIONES.....	35
7	TRABAJO FUTURO	36
8	BIBLIOGRAFÍA	37
9	ANEXOS	40
A.	Calibración medidores de flujo másico.....	40
B.	Programación del horno	41
C.	Descripción del método cromatográfico calibración.....	41
D.	Puesta en marcha de la planta experimental	47
D.1	Carga del reactor	47
D.2	Encendido de equipos.....	47
D.3	Ensayo de activación	47
D.4	Ensayo de reacción.....	48
E.	Cálculos para la preparación del catalizador	48
F.	Método de preparación de catalizador	48
G.	Descripción de los métodos de caracterización.....	49
G.1	BET.....	49
G.2	XRD	49
G.3	XRF	49
G.4	TPR.....	50
H.	Balance de materia y errores	50
I.	Perfiles de las temperaturas dentro del lecho.....	52
J.	Cálculo WHSV	54
K.	Flujo de los productos	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Fuentes de generación de energía eléctrica en España. [Barrero, 2020].....	1
Figura 2.	Evolución de la demanda de energía eléctrica nacional [Red Eléctrica España, 2020].	2
Figura 3.	Fuentes naturales de las emisiones de dióxido de carbono. [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007].....	3
Figura 4.	Fuentes humanas de las emisiones de dióxido de carbono. [Le Quéré. C. et al., 2013]4	4
Figura 5.	Esquema general de la tecnología "Power to Gas" [Fenosa,2017].....	4
Figura 6.	Planta piloto de P2G mediante hidrolisis en Werlte, Alemania [Fenosa,2017].....	5
Figura 7.	Esquema de la instalación experimental.	9
Figura 8.	Esquema de los termopares dentro de reactor.....	11
Figura 9.	Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD para el soporte y catalizador de níquel.....	14
Figura 10.	Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD para catalizador de bimetalico.	14
Figura 11.	Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante TPR para catalizador de níquel.	15
Figura 12.	Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante TPR para catalizador de bimetalico.	16
Figura 13.	Energía de Gibbs en función de temperatura (obtenidos mediante el software HSC Chemistry).....	17
Figura 14.	Variación de la conversión de CO ₂ con la presión y la temperatura durante la metanización H ₂ : CO ₂ = 4:1 [Schaaf et al., 2014].....	18
Figura 15.	Evolución de la conversión de H ₂ para el estudio simultaneo de relación de reactivos y temperatura	20
Figura 16.	Evolución de la conversión de CO ₂ para el estudio simultaneo de relación de reactivos y temperatura	21
Figura 17.	Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura con relación molar H ₂ : CO ₂ 4:1	22
Figura 18.	Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura para una relación inferior a la estequiométrica.....	22
Figura 19.	Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura para una relación superior a la estequiométrica.....	23
Figura 20.	Evolución de rendimiento a CH ₄ respecto al CO ₂ en función de la ratio H ₂ : CO ₂ y temperatura.....	24
Figura 21.	Evolución del rendimiento a CH ₄ (experimental y en el equilibrio) en función de la temperatura y de la ratio H ₂ : CO ₂	25
Figura 22.	Evolución de selectividad a CH ₄ y CO en función de temperatura y ratio H ₂ /CO ₂	26
Figura 23.	Evolución de la conversión de H ₂ para el estudio de biogás y temperatura de los ensayos	30
Figura 24.	Evolución de la conversión de CO ₂ para el estudio de biogás y temperatura de los ensayos	30
Figura 25.	Evolución de la conversión de H ₂ y CO ₂ en función de la temperatura para diferentes alimentaciones.....	31
Figura 26.	Evolución de la formación CH ₄ para distintas temperaturas y alimentaciones	32

Figura 27. Evolución de rendimiento de CH ₄ para distintas temperaturas y alimentaciones	32
Figura 28. Evolución formación CO para distintas temperaturas y alimentaciones.....	33
Figura 29. Evolución de selectividad de CH ₄ y CO, para ambas alimentaciones, en función de temperatura.....	33
Figura A1. Calibrado medidor Ar	40
Figura A2. Calibrado medidor N ₂	40
Figura A3. Calibrado medidor CO ₂	40
Figura A4. Calibrado medidor H ₂	40
Figura A5. Calibrado medidor CH ₄	40
Figura A6. Calibrado medidor Ar+CO.....	40
Figura A7. Calibración conjunta del H ₂ a diferentes concentraciones de CH ₄	42
Figura A8. Grafica de CH ₄ para calibración de H ₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases.	42
Figura A9. Grafica de CO ₂ para calibración de CO ₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases	43
Figura A10. Grafica de N ₂ para calibración de CO ₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases	44
Figura A11. Grafica de N ₂ para calibración de N ₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases.....	44
Figura A12. Grafica de CO ₂ para calibración de N ₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases	45
Figura A13. Grafica de CO para calibración de CO en el cromatógrafo mediante mezcla de gases	45
Figura A14. Grafica de N ₂ para calibración de CO en el cromatógrafo mediante mezcla de gases	46
Figura A15. Perfiles de la temperatura para una relación inferior a la estequiométrico.....	53
Figura A16. Perfiles de la temperatura para una relación estequiométrico para alimentación convencional y biogás.....	53
Figura A17. Perfiles de la temperatura para una relación superior a la estequiométrico.....	54
Figura A18. Obtención de WHSV para ratio H ₂ /CO ₂ 4:1.....	55
Figura A19. Evolución formación de CH ₄ en función de la ratio H ₂ : CO ₂ y temperatura.....	55
Figura A20. Evolución formación de CO en función de la ratio H ₂ : CO ₂ y temperatura	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Datos de superficie específica para los sólidos utilizados.....	13
Tabla 2.	Datos de XRF del catalizador de 10% níquel	15
Tabla 3.	Datos de XRF del catalizador de 7,5% níquel- 2,5% hierro	15
Tabla 4.	Condiciones de activación.....	19
Tabla 5.	Condiciones de reacción.....	19
Tabla 6.	Indicador del gradiente de la temperatura.....	26
Tabla 7.	Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H ₂ :CO ₂ 2:1	27
Tabla 8.	Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H ₂ :CO ₂ 3:1	27
Tabla 9.	Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H ₂ :CO ₂ 4:1	27
Tabla 10.	Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H ₂ :CO ₂ 5:1	28
Tabla 11.	Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H ₂ :CO ₂ 6:1	28
Tabla 12.	Condiciones para la reacción alimentación de biogás.....	29
Tabla 13.	Evolución del gradiente de temperatura para una alimentación convencional y ratio H ₂ :CO ₂ 4:1	34
Tabla 14.	Evolución del gradiente de temperatura para una alimentación con biogás.....	34
Tabla A1.	Balances atómicos al carbono, hidrógeno y oxígeno	50
Tabla A2.	Error experimental obtenido a ratio H ₂ : CO ₂ 2:1.....	51
Tabla A3.	Error experimental obtenido a ratio H ₂ : CO ₂ 3:1.....	51
Tabla A4.	Error experimental obtenido a ratio H ₂ : CO ₂ 4:1.....	51
Tabla A5.	Error experimental obtenido a ratio H ₂ : CO ₂ 5:1.....	52
Tabla A6.	Error experimental obtenido a ratio H ₂ : CO ₂ 6:1.....	52
Tabla A7.	Error experimental obtenido a ratio H ₂ : CO ₂ 4:1 biogás	52
Tabla A8.	Valor de WHSV para cada ratio estudiado	55

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Situación actual de producción energía renovables

El calentamiento global es una de las amenazas que se ciernen sobre la vida humana y el resto del planeta. Este problema se debe a la producción de gases invernadero, entre ellos el CO₂, producto de la combustión de combustibles fósiles. Por ello, la mayor parte de la industria prefiere, hoy en día utilizar energía eléctrica producida a partir de fuentes renovables, entre las que se encuentra la utilización de gas de síntesis, ya que produce la mitad de las emisiones de CO₂, cantidades inferiores de NO_x y muy reducidas de SO_x.

A nivel de consumo nacional, las energías limpias y renovables supusieron, en 2019, el 36,8 % de los kilovatios hora (Figura 1), por lo que el país gastó 264.843 GWh en dicho año, comparado con 2018 que supuso un 38,5 %. Mientras que, la utilización de combustible fósil y el gas natural en el sistema de ciclo combinado, prácticamente ha doblado su aportación (11,5 % en 2018; 21,9 % en 2019).



Figura 1. Fuentes de generación de energía eléctrica en España. [Barrero, 2020]

La demanda eléctrica en los siete primeros meses del 2020 descende un 7,6 % menos que en 2019 y el descenso se corresponde el estado de alarma debido a la Covid-19. A partir de julio sigue mostrando una recuperación en cuanto al consumo energético ya que la demanda fue 23.298 GWh, un 3,8 % menor que la registrada en el mismo periodo de 2019 [Red Eléctrica España, 2020].

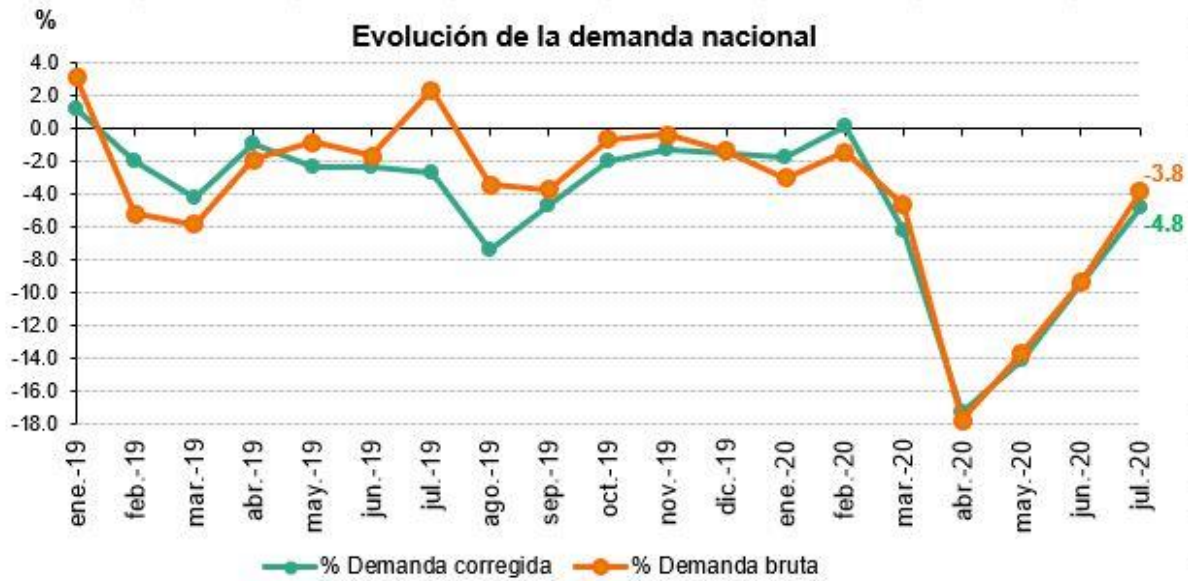


Figura 2. Evolución de la demanda de energía eléctrica nacional [Red Eléctrica España, 2020].

A pesar de estos datos, se espera que cambie la tendencia y aumente el porcentaje de uso de energía procedente de fuentes renovables. Tendencia que podría ir acompañada de avances paralelos en los vehículos eléctricos, un mayor uso de la electricidad con fines de calefacción y refrigeración (en particular mediante bombas de calor), de unos servicios que respondan de manera flexible a la demanda (por ejemplo, mediante contadores eléctricos inteligentes), o de mejoras en el almacenamiento de energía y otras tecnologías.

Las energías renovables pueden llegar a ser rentables sin necesidad de subvenciones externas para lo que el Estado en 2019 estableció varios planes, leyes y estrategias: Ley de Cambio Climático y Transición Energética [Rankia, 2019].

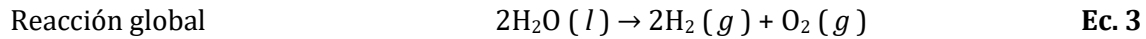
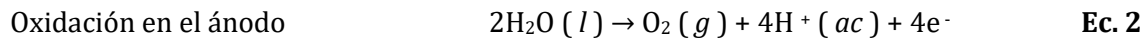
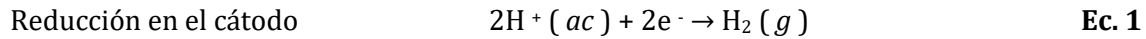
La energía procedente de fuentes renovables puede ofrecer oportunidades para abordar esas múltiples dimensiones medioambientales y de desarrollo social y económico, y en particular la adaptación al cambio climático.

1.2 Obtención de hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero de la tabla periódica y más abundante del Universo (75 %). En estado aislado, se encuentra en forma de molecular, mientras que en la naturaleza se combina con otros elementos. El hidrógeno molecular es un combustible que al combinarse con el oxígeno genera una gran cantidad de energía, sin embargo, no existen yacimientos de hidrógeno, por lo que es necesario producirlo a partir de otros compuestos, empleando energía para ello [Ares et al., 2019]. Por lo tanto, el hidrógeno no puede considerarse una verdadera fuente sino un transportador de energía, por eso se habla de él como un “vector energético”.

Existen diferentes fuentes de obtención de hidrógeno, una de ellas es la electrólisis de agua, siendo una fuente energética de origen renovable. El principio del proceso es la disociación de molécula agua en hidrógeno y oxígeno mediante la utilización de energía eléctrica. El hidrógeno producido no genera residuos ni gases de efecto invernadero y por lo tanto será un hidrógeno

limpio, además no depende de fuentes de energía fósil. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos se indican en las ecuaciones 1 a 3.



1.3 Obtención de dióxido de carbono

En general el dióxido de carbono se puede producir tanto de forma natural como a partir de actividades humanas (Figuras 3 y 4). Los océanos, el suelo, las plantas, los animales y los volcanes de la tierra son fuentes naturales de emisiones de dióxido de carbono que se equilibran por las absorciones naturales. Mientras que, la quema de combustible fósiles, los procesos industriales, como la fabricación de cemento, la deforestación son ejemplos de emisiones de dióxido de carbono por actividades humanas. Las emisiones de CO₂ a la atmosfera por actividades industriales generan un gran problema que afecta al cambio climático. Una solución a este problema es capturar el CO₂ producido y después reciclarlo como fuente energía, por ejemplo, formando metano mediante la reacción de Sabatier. Además, la reacción reduciría los requerimientos energéticos debidos al almacenamiento y transporte de CO₂, al estar la fuente cerca de la planta de producción de electricidad renovable.

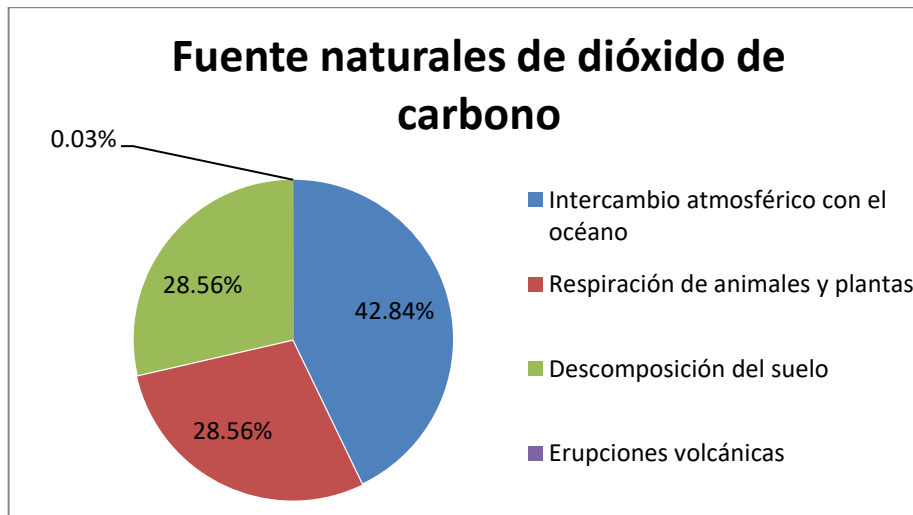


Figura 3. Fuentes naturales de las emisiones de dióxido de carbono. [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007]

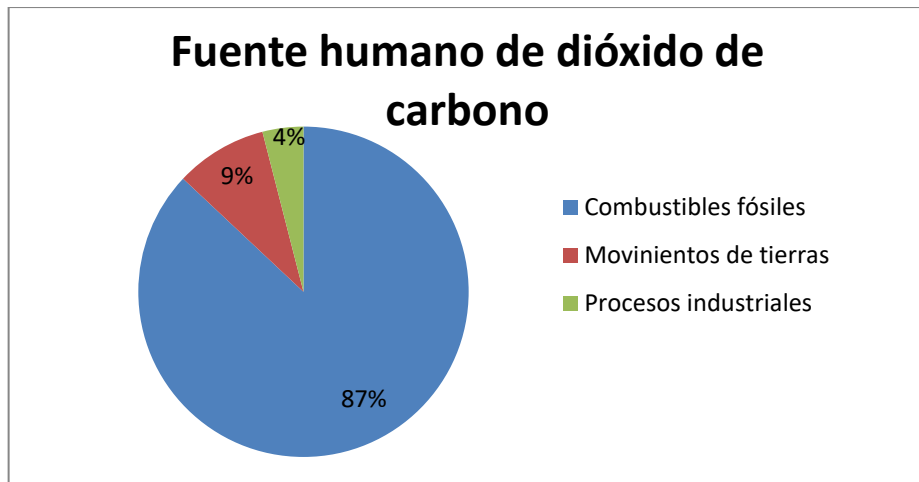


Figura 4. Fuentes humanas de las emisiones de dióxido de carbono. [Le Quéré. C. et al., 2013]

1.4 Producción de metano mediante la reacción de Sabatier

La reacción de formación de metano es un proceso que se realiza posteriormente a la obtención del hidrógeno, de forma que reaccionan el dióxido de carbono y el hidrógeno produciendo metano sintético en una reacción exotérmica. La tecnología relativa a este proceso se denomina *Power to Gas (P2G)* cuyo esquema se muestra en la Figura 5.

La mayoría de los proyectos de tecnologías *P2G* se localizan en Europa y Norte de América. Alemania cuenta con la mayor planta de producción de hidrogeno del mundo y es líder en la implantación de energías renovables para la producción de electricidad.

Por ejemplo, en Werlte, Alemania (Figura 6), se encuentra la mayor planta comercial de metanación denominada planta de E-gas y se puso en funcionamiento en 2013. En esta planta, con una capacidad total de 6 MW, se produce metano a partir del CO₂ del biogás producido y del H₂ generado por tres electrolizadores alcalinos alimentados por energía eólica [Vogt et al., 2019, Fenosa, 2017].

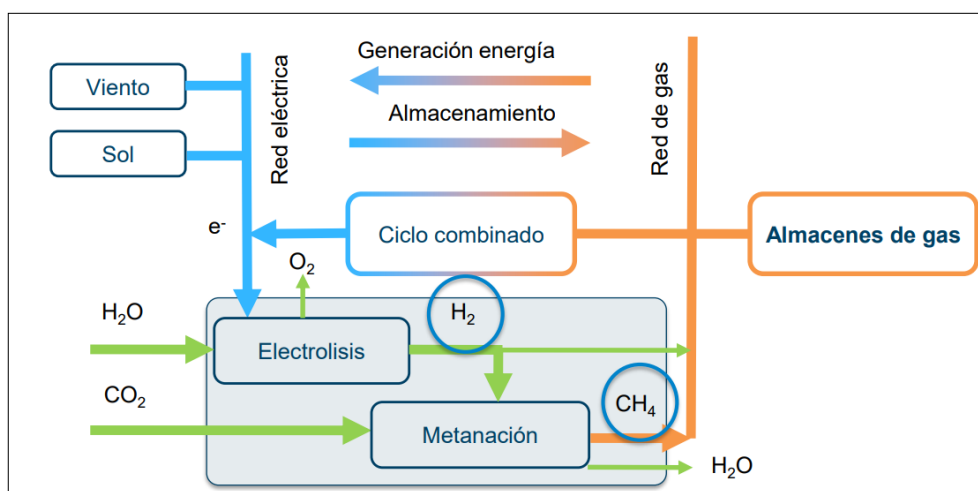
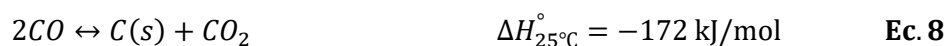


Figura 5. Esquema general de la tecnología "Power to Gas" [Fenosa, 2017].



Figura 6. Planta piloto de P2G mediante hidrolisis en Werlte, Alemania [Fenosa,2017].

La producción de metano sintético serviría como alternativa de mitigación a una futura escasez de gas natural, pudiéndose llegar a obtener purezas de hasta el 99%. Las reacciones que se producen vienen dadas por las ecuaciones 4 a 8.



La reacción mostrada en la ecuación 4 se denomina reacción de Sabatier, encontrándose la temperatura óptima de la reacción entre 200- 550°C, viéndose además favorecida por la presión, según el principio de Le Chatelier. El reto más importante en el diseño de un proceso de Sabatier (Ec. 4) es el control de la temperatura.

1.5 Biometanización

El biogás es una fuente renovable y se puede generar mediante la digestión anaerobia de lodos en las estaciones depuradoras de agua residuales (EDAR) o a partir de residuos orgánicos. La composición del biogás oscila entre el 55-70% de CH₄, 30-45% de CO₂ y trazas (<5%) de otros gases [IDEA et al.,2007].

Una estrategia de “*upgrading*” o enriquecimiento de biogás a biometano que permita su comercialización como vector energético autóctono, se realiza mediante la biometanización, proceso prometedor ya que permite ofrecer concentraciones de metano de hasta 98% v / v de CH₄ con un solo reactor de lecho percolador [Burkhardt et al., 2015]. El objetivo de este proceso es la mejora medioambiental, al aprovechar la biomasa residual como fuente de carbono para la producción de combustibles sintéticos, que puede ser compatible con los usos del gas natural y produce el CH₄ casi puro.

1.6 Catalizadores utilizados para la reacción de Sabatier

Las propiedades catalíticas principales que debe cumplir un catalizador para su uso a escala industrial son una alta actividad y selectividad para asegurar el progreso de la reacción, una alta estabilidad y resistencia al envenenamiento y sinterización mientras esté sujeto a variaciones de caudal, presión y temperatura.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos que, en general suelen estar conformados por tres componentes: la fase activa, el soporte y el promotor [Rodríguez-Gregorich et al., 2011].

La hidrogenación de dióxido de carbono se favorecida cinéticamente por el uso de catalizadores. El estudio de catalizadores activos para la reacción de metanación de CO₂ se remonta más de 100 años cuando *Sabatier* y *Senderens* en 1902 descubrieron que el níquel (Ni) era capaz de catalizar dicha reacción. Pero se ha visto que otros metales también pueden catalizar dicha reacción.

En el caso de la reacción de Sabatier, la clasificación de la fase activa según su actividad es la siguiente: Ru>Fe>Ni>Co>Mo, mientras que para la selectividad la secuencia es: Ni>Co>Fe>Ru respectivamente [Steffgen et al., 2006]. El rutenio es más estable y activo que el níquel, ya que no forma especies carbonilos cuando se trabaja en condiciones de alta presión, pero tiene como desventaja su elevado precio. El níquel presenta menor actividad, pero una alta selectividad y bajo coste, así como una alta conductividad térmica para controlar la reacción exotérmica, por lo que es metal más utilizado como fase activa para la reacción de Sabatier.

Con respecto al soporte, éste juega papel importante en las características catalíticas principalmente en tres aspectos diferentes. Primero, para mejorar la dispersión y el área superficial de los metales activos; segundo, suprimiendo la formación de las fases de espinela inactivas; y por último modificando la reducibilidad de los óxidos metálicos mediante la manipulación de la interacción entre el metal activo y el soporte [Pandey and Deo, 2016; Abate et al., 2016]. Por otro lado, se ha visto que el avance de la reacción se ve favorecido por una mayor adsorción de CO₂ en el soporte catalítico, lo que se ve influenciado por el tipo de soporte. En este caso, la adsorción de CO₂ se ha visto que sigue la siguiente secuencia: Al₂O₃> TiO₂> Nb₂O₅> ZrO₂> SiO₂ [Pandey y Deo, 2016]. Esto hace que el rendimiento a metano sea mayor en catalizadores soportados en Al₂O₃ que en SiO₂, debido a que el primero adsorbe CO₂ en mayor medida.

Todo esto hace que los catalizadores de níquel soportados en alúmina hayan sido los más ampliamente utilizados hasta la actualidad. Uno de los principales problemas de los catalizadores de níquel-alúmina es la fuerte interacción entre el níquel y el soporte que da como resultado la formación de las especies de aluminato de níquel de difícil reducción por lo que se necesita que añadir un promotor para mejorar la estabilidad y rendimiento catalítico.

Con objeto de solventar estos inconvenientes, de forma que se aumente la conversión a bajas temperaturas y se minimice la selectividad a CO, en la literatura se describen varias estrategias, entre ellas la adición de un segundo metal que favorezca la dispersión de Ni, lo que se traduciría en un aumento de la adsorción de H₂ [Mihet y Lazar, 2018; García-García et al., 2016] y como consecuencia en un incremento de la conversión y selectividad a CH₄.

Así, Mihet y Lazar, 2018, indican que la adición de pequeñas cantidades de metales preciosos (0,5 % en peso de Pt, Pd o Rh) a catalizadores con 10% peso de Ni soportado en alúmina, se traduce en mejores sustanciales de la conversión a bajas temperatura, consiguiendo con ello una mayor producción de metano. Similares resultados obtienen García-García et al (2016) con catalizadores de Ni al 13% en peso y un 1% wt de Rh o Ru.

La adición de tierras raras, como el lantano (La), en catalizadores de níquel, permite un incremento importante de la actividad, así como una selectividad a bajas temperatura ($T < 650$ K) cercana al 100%, donde la reacción se encuentra bajo control cinético, usando en este caso catalizadores con un 13,6% en Ni y 14% en La, ambos porcentajes en peso [Garbarino, 2019].

La tendencia actual es el estudio de la adición de metales de transición (más económicos), como puede ser el hierro (Fe) o el manganeso (Mn), a los catalizadores de níquel. Así, Burger et al (2018), indican que el Fe mejora la actividad desorción de CO₂ y la estabilidad térmica hasta temperaturas de 500°C durante 32 horas.

Moghaddam et al., (2018), indican que un 5% de metal (Fe, Co, Zr, La o Cu) en catalizadores con un 30% en peso de níquel, aumentan la conversión a bajas temperaturas, especialmente cuando el metal utilizado es Fe. Similares resultados han obtenido Mebrahtu et al., (2018) con 25% Ni y 2,5% Fe. Por otro lado, Pandey y Deo (2016), demuestran que con cargas inferiores de metal (7,5% de Ni y 2,5% Fe) también se produce un incremento de la conversión y de la selectividad a metano a bajas temperaturas, siendo la alúmina (Al₂O₃) el soporte con el que se obtienen mejores resultados. Un análisis BET de dichos catalizadores, muestra que adición de Fe y La, produce un aumento de la superficie específica respecto a la de un catalizador sin promotor [Moghaddam et al., 2018].

La adición de Mn a catalizadores de níquel produce similares resultados que el Fe, aunque las conversiones a bajas temperaturas son ligeramente inferiores a las obtenidas con Ni/Fe [Zhao et al., 2016].

Esto ocurre porque las especies de Ni están más dispersas y son menos susceptibles de causar aglomeración [Moghaddam et al., 2018]. En otras palabras, la presencia de Fe, disminuye la tasa de desactivación si se compara con catalizadores en los que no se ha añadido Fe [Mebrahtu et al., 2018].

En el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se estudia el comportamiento de la adición de Fe al catalizador de Ni soportado en alúmina con una ratio Ni/Fe 3 a 1, utilizando un reactor de lecho fijo.

1.7 Objetivos y alcance del Trabajo Fin de Grado (TFG)

El objetivo general del presente TFG es el estudio de la reacción de formación de metano a partir de dióxido de carbono con hidrógeno según el concepto de *Power to Gas* mediante de la reacción de *Sabatier*. Se cuantificarán los resultados obtenidos en la reacción y se compararán con los publicados en bibliografía. Para ello, se preparará el catalizador bimetálico de Ni/Fe mediante método de impregnación a humedad incipiente procediéndose a su calcinación y activación antes de su uso. Se realizarán ensayos en un reactor de lecho fijo, bien alimentado CO₂ y H₂, o bien hidrogenando biogás, de forma que se analizarán los perfiles de temperatura a lo largo de lecho, para detectar posibles puntos calientes, y las conversiones y rendimientos obtenidos, variando la presión parcial de los reactivos (ratio H₂/CO₂) y la temperatura de reacción. Se compararán las conversiones y rendimientos que se obtienen alimentando hidrógeno junto con dióxido de carbono o biogás.

2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Los ensayos que se exponen en este TFG se han llevado a cabo en una planta experimental a escala de laboratorio. En este apartado, se describe dicha planta, así como los materiales y catalizadores seleccionados para llevar a cabo dichos ensayos.

2.1 Descripción de la planta experimental

La planta experimental en la que se han realizado los ensayos se muestra en la Figura 7. Dicha planta se encuentra ubicada en el “Laboratorio de Tecnologías del Hidrogeno” del grupo de *Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactor* (CREG), que pertenece al *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón* (I3A) en el edificio I+D el Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

La planta experimental se puede dividir en tres zonas principales. La primera es la zona de alimentación, a continuación, la zona de reacción y por último la zona de adquisición de datos.

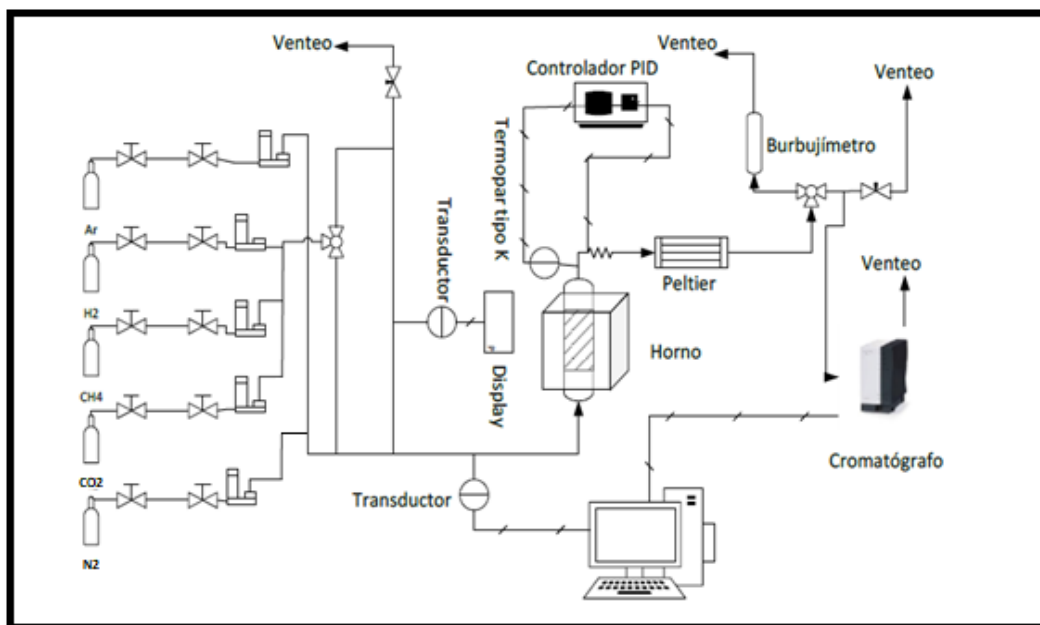


Figura 7. Esquema de la instalación experimental.

2.1.1 Zona de alimentación

En esta zona se encuentran los diferentes gases que se alimentan al proceso: Ar, N₂, H₂, CH₄, CO₂ (todos con una pureza superior al 99,5 %). El nitrógeno (N₂) se utiliza como patrón interno, cuya función, es poder cuantificar la contracción volumétrica sufrida por la corriente de gases reactivos en los periodos de activación y reacción y de esta forma, poder determinar las conversiones, rendimientos y errores producidos en la experimentación. Por otra parte, el argón (Ar) se utiliza como diluyente de hidrógeno (H₂) con el objeto de reducir la posibilidad de explosión de la mezcla. Los caudales de entrada de los gases se miden mediante medidores-controladores de flujo másico *Alicat Scientific*. La calibración de los medidores se muestra en el de Anexo A.

En la Figura 7 se pueden diferenciar dos vías de introducción de gases, una línea de Ar y otra línea con N₂ y los gases de reacción (CO₂, H₂ y CH₄) que se comunican mediante una válvula

de 3 vías que permite la mezcla a la entrada del reactor o venteo. Esta disposición facilita el calentamiento del lecho con gas inerte hasta la temperatura deseada. El paso de los reactivos hacia venteo permite estabilizar el caudal de dicha línea. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se iguala la presión entre la línea de venteo de gases reactivos y la línea de inerte que pasa por el reactor mediante una válvula de aguja. Dichas presiones se miden mediante transductores de presión RS (medición de 0 a 10 bares). Para empezar la reacción, se conmutará la válvula de 3 vías de los reactivos para obtener la mezcla de los gases de reacción. En todo momento se mide y registra la presión que se genera en el lecho de catalizador junto a la placa porosa mediante un transductor de 0 a 1 bar.

2.1.2 Zona de reacción

En este TFG se utiliza un reactor de lecho fijo de cuarzo en posición vertical, siendo sus dimensiones 500 mm de longitud y 13 mm de diámetro interno. La alimentación se introduce al reactor por la parte superior y la salida por la parte inferior del mismo. El reactor dispone en su parte inferior una placa porosa de cuarzo de diámetro de poro superior de 90µm para soportar el sólido (catalizador) y evitar su pérdida. A lo largo del interior del reactor se sitúan 5 termopares tipo K con los que se registran los perfiles de temperatura del lecho, dispuestos a distintas alturas desde la placa porosa tal como se muestra en la Figura 8: 10 (T1), 30 (T2), 60 (T3), 90 (T4) y 120 mm (T5), siendo T3 la temperatura de consigna para la operación del horno eléctrico (Teslla) de 4 kWe. Dicho horno posee un controlador PID (Eurotherm), mediante el cual se realiza la programación y control de la temperatura en los ensayos. La secuencia de la programación del horno se muestra en el Anexo B.

En el reactor se introducen 0,5 g de catalizador de Ni/Fe soportado en alúmina (2,5 % de Ni y 7,5 % de Fe) y 10 g adicionales de alúmina que actúa de inerte y diluye dicho catalizador.

La tubería de salida del reactor se encuentra calefactada a 180°C mediante una resistencia eléctrica y que se controla mediante un termopar tipo K. Las tuberías utilizadas son de vitón, polímero que aguanta temperatura de hasta 220°C y es inerte a los gases de reacción. El objetivo de la calefacción es evitar cualquier posibilidad de condensación de agua antes del módulo Peltier (trampa de condensables), modulo que permite retirar el agua formada de los gases de salida.

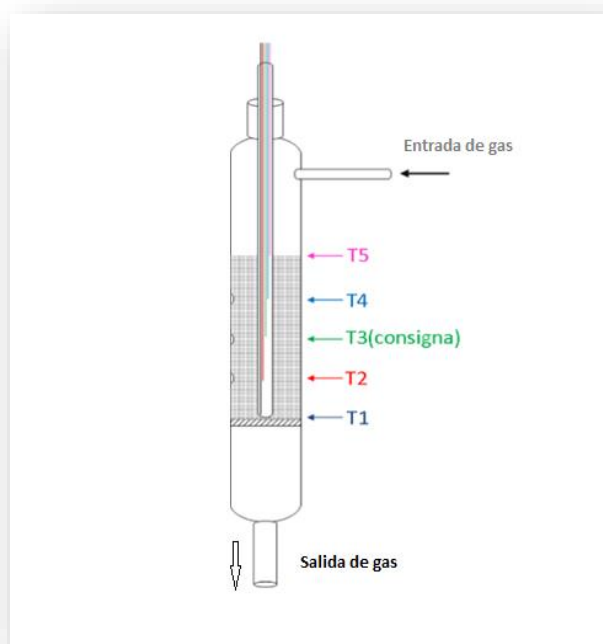


Figura 8. Esquema de los termopares dentro de reactor.

2.1.3 Zona de adquisición de datos

A continuación del módulo *Petlier* se encuentra una válvula de 3 vías, pudiéndose conmutar la salida de gases hacia el cromatógrafo de gases o hacia un burbujímetro (cuya función es la medición y comprobación de caudales). En la línea del cromatógrafo se sitúa una válvula de aguja que restringe el paso del caudal de gases repartiéndose entre venteo y entrada al cromatógrafo (Agilent Technologies 490 Micro GC), de esta manera se controla la cantidad de gas que pasa a éste. En el Anexo A, se describe su funcionamiento, configuración de columnas y detectores, así como las calibraciones de los gases medidos. Por otro lado, en el Anexo C se muestra la calibración de las áreas de gases con el uso de redes neuronales para la corrección de la no linealidad de los datos.

La interconexión entre las zonas diferentes dentro de la planta con los equipos se ha realizado mediante tuberías ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{16}$ de pulgada) de nylon o acero inoxidable, utilizándose este último material para aquellas conducciones que transportan vapores condensables.

Por último, en el Anexo D detalla el procedimiento para la puesta en marcha de la planta experimental.

2.2 Descripción de los sólidos utilizados

En este apartado se realiza una breve descripción de los metales, soportes y sólidos inertes utilizados a lo largo de la experimentación.

Las fases activas utilizadas son una combinación entre níquel y hierro. Se selecciona el níquel por su buena actividad y selectividad y relativamente bajo coste con respecto al rutenio.

Según, Moghaddam et al., (2018), la combinación de níquel y hierro produce alta conversión de CO₂ y alta selectividad a metano comparada con otras combinaciones. Por otro lado, la relación óptima entre Ni/Fe debe ser 3 [Pandey y Deo, 2016] por la que la carga activa estará formada por (7,5% de Ni y 2,5% de Fe) con el objeto de poder comparar con catalizadores de la misma carga (10% Ni) utilizados por el mismo grupo de investigación. Se espera que según indica la literatura [Moghaddam et al., 2018], se produzca un incremento de la conversión y de la selectividad a metano a bajas temperaturas.

Pandey y Deo (2016), indican que cuando se utiliza Al₂O₃ como soporte para los catalizadores 7,5% de Ni 2,5% Fe, se aprecia una mayor adsorción de CO₂-TPD en los cuando se utiliza SiO₂. Por lo cual, en este TFG se ha utilizado el Al₂O₃ como soporte.

En presente trabajo, se prepara los catalizadores mediante el método de impregnación en humedad incipiente a partir de los precursores comerciales Ni(NO₃)₃·6H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O (ambos Sigma-Aldrich) y el soporte de Al₂O₃ (Sasol). En los Anexos E y F se explican brevemente los cálculos realizados y el método de preparación del catalizador.

3 ESTUDIOS PREVIOS

3.1 Caracterización de los sólidos empleados

Se han realizado una serie de técnicas de caracterización sobre los sólidos frescos con objetivo de conocer sus propiedades. Así, se procedió a la determinación de la superficie específica del soporte sin calcinar y los catalizadores frescos mediante la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller). Además, se realizó el análisis de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X (XRD), el análisis del contenido en metales de los catalizadores frescos mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y la identificación de los grados de reducción mediante la reducción a temperatura programada (TPR). Se muestra una descripción más detallada en el Anexo G.

3.1.1 Determinación de superficie específica (BET)

En la Tabla 1 se indican los valores de la superficie específica del sólido-soporte y de los catalizadores frescos utilizados en los ensayos. Se aprecia cómo se produce una pérdida de dicha superficie en los catalizadores con respecto al soporte de γ -Al₂O₃ ($S_0 = 200\text{m}^2/\text{g}$), lo que puede ser debido a dos motivos principalmente: 1) la adición del metal que se deposita sobre el catalizador disminuye el área superficial, de forma que se produce un mayor bloqueo de poros y como consecuencia, en ellos el nitrógeno no puede adsorberse; 2) los cambios de fase que sufre la alúmina en el proceso de síntesis del catalizador, ya que esta se calcina a altas temperaturas. La disminución del área superficial es más acusada para el catalizador dopado con hierro, ya que se produce un mayor bloqueo de poros.

Tabla 1. Datos de superficie específica para los sólidos utilizados

Sólido	Superficie específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃ sin calcinar	200 ± 0,4
10% Ni/ Al ₂ O ₃	174 ± 0,3
7,5% Ni – 2,5% Fe/ Al ₂ O ₃	167 ± 0,4

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Se han determinado las diferentes fases cristalinas presentes en los sólidos utilizados frescos. Así, en la Figura 9 se representan los resultados XRD de la alúmina (soporte) y el catalizador 10 % níquel, mientras en la Figura 10 se muestran para el catalizador de bimetalico (7,5 % Ni- 2,5 % Fe). En el caso de soporte sin calcinar solo aparece una fase de gamma alúmina (γ -Al₂O₃). Por otro lado, se verifica la presencia de gamma alúmina, óxido de níquel y aluminato de níquel para ambos catalizadores. Sin embargo, no se aprecia presencia de ninguna forma cristalizada de hierro en el XRD del catalizador de bimetalico, tal como obtuvieron autores como Pandey y Deo [2016], o Mebrahtu et al., [2018]. Esto puede ser debido a las pequeñas cantidades utilizadas y a la alta dispersión de éste en la superficie del catalizador. Por último, no se aprecia modificación de la estructura del catalizador por la adición del hierro.

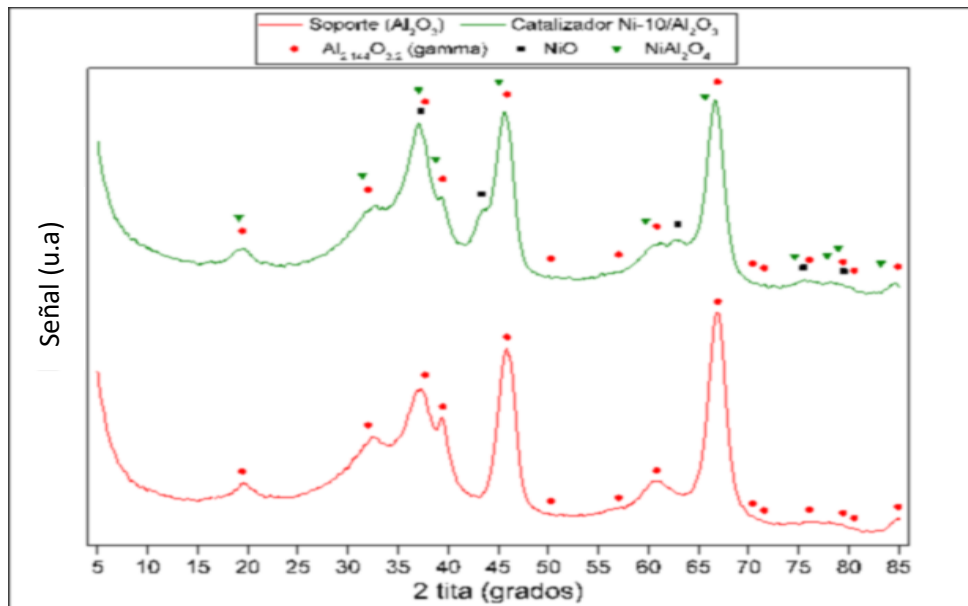


Figura 9. Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD para el soporte y catalizador de níquel.

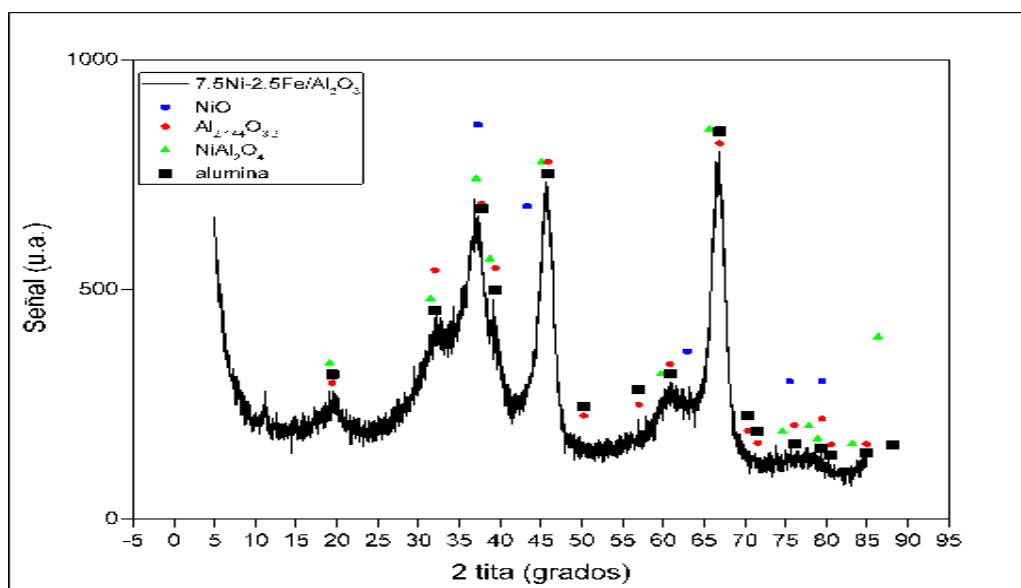


Figura 10. Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD para catalizador de bimetálico.

3.1.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)

En las Tablas 2 y 3 se muestran los porcentajes de los distintos elementos para cada uno de los catalizadores, obtenidos mediante la técnica XRF. Como se puede apreciar en ambas tablas los resultados obtenidos son muy similares a los nominales, siendo ligeramente superior para el catalizador de 10% níquel, mientras que son ligeramente inferiores para el catalizador bimetálico. En cualquier caso, se puede concluir que se han preparado los dos catalizadores correctamente.

Tabla 2. Datos de XRF del catalizador de 10% níquel

Elemento	Peso (%)	Error Estándar
Al	45,73	0,090
Ni	10,27	0,130
Mg	0,154	0,008
Ti	0,060	0,003
Si	0,015	0,002

Tabla 3. Datos de XRF del catalizador de 7,5% níquel- 2,5% hierro

Elemento	Peso (%)	Error Estándar
Al	46,82	0,250
Ni	7,42	0,120
Fe	2,13	0,060
Mg	0,142	0,007
Ti	0,083	0,004

3.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

En las Figuras 11 y 12 se muestran los resultados de ensayos TPR para los catalizadores de níquel y níquel-hierro respectivamente. Para el catalizador de níquel se utilizó una muestra de 0,1 g mientras que, para el catalizador bimetálico se usaron 0,05 g. En ambos ensayos se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C/min. Para los catalizadores se aprecia una sola reducción, para el catalizador de níquel se produce a una temperatura de unos 500°C, mientras que, para el catalizador dopado con hierro, se reduce a temperaturas inferiores, en torno a 300°C. Al igual que Pandey y Deo, los estudios de reducción TPR revelan que la presencia de un segundo metal reducible facilita la reducción de los óxidos metálicos soportados, disminuyendo a temperatura de reducción.

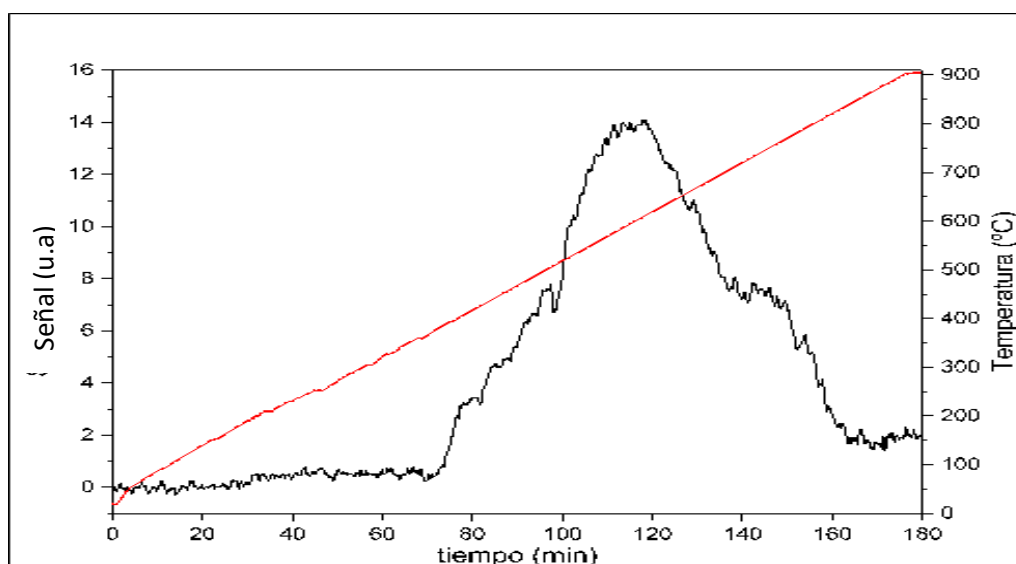


Figura 11. Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante TPR para catalizador de níquel.

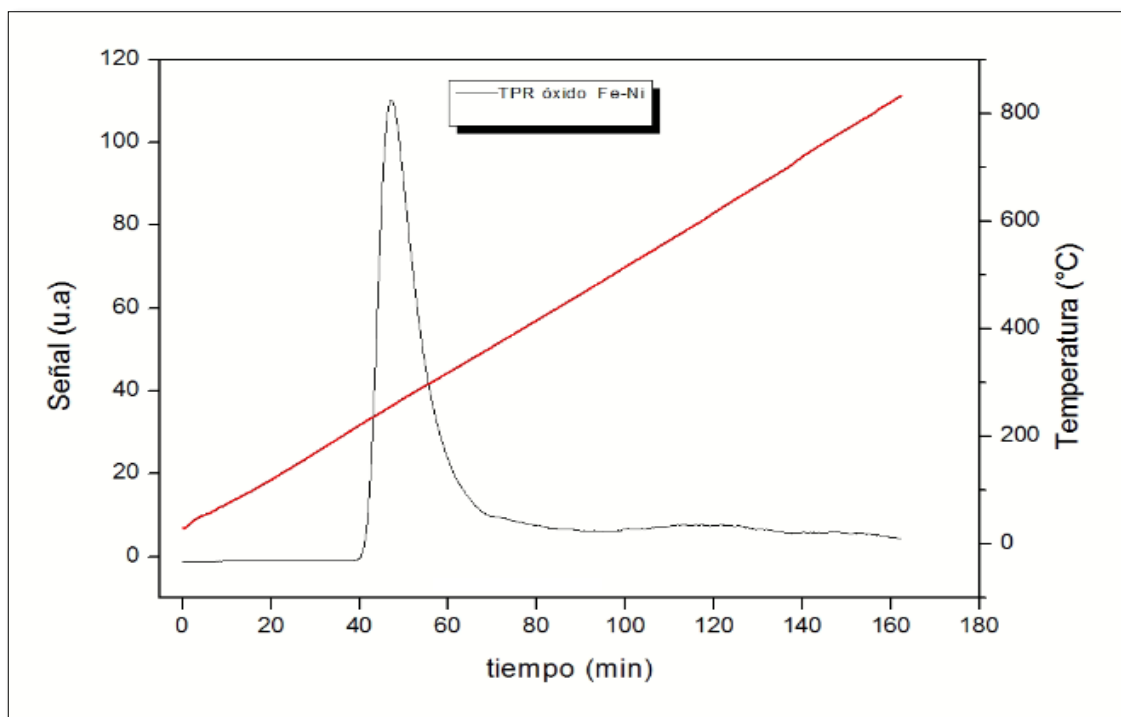


Figura 12. Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante TPR para catalizador de bimetálico.

3.2 Análisis termodinámico

En este apartado se ha calculado la distribución de productos teniendo en cuenta la influencia de las condiciones de operación (presión y temperatura) en el equilibrio termodinámico. Así, en la Figura 13, se muestra la evolución de energía de Gibbs (ΔG) con la temperatura para las reacciones indicadas mediante las ecuaciones 4 a 8

$\Delta G=0$ en la Figura 13 indica que la reacción está en equilibrio. Valores de ΔG negativos (área en color gris) indican que la reacción es espontánea hacia los productos, mientras que valores de ΔG positivos, las reacciones son espontáneas hacia los reactivos. De esta forma, se aprecia que la formación de metano a partir de dióxido de carbono e hidrógeno (Ec. 4) se produce a temperaturas inferiores a 600°C, siendo más favorable su producción cuanto más baja es la temperatura. Para evitar la formación de etano se debe trabajar a una temperatura superior a 400°C. La formación de coque se ve favorecida en el mismo rango de temperaturas que para el metano, por lo que para evitar su formación se debe utilizar un catalizador de alta selectividad a la reacción principal (formación de metano). Como consecuencia el rango de temperatura más adecuado es por debajo de 400° C sin que la cinética se vea perjudicada en exceso.

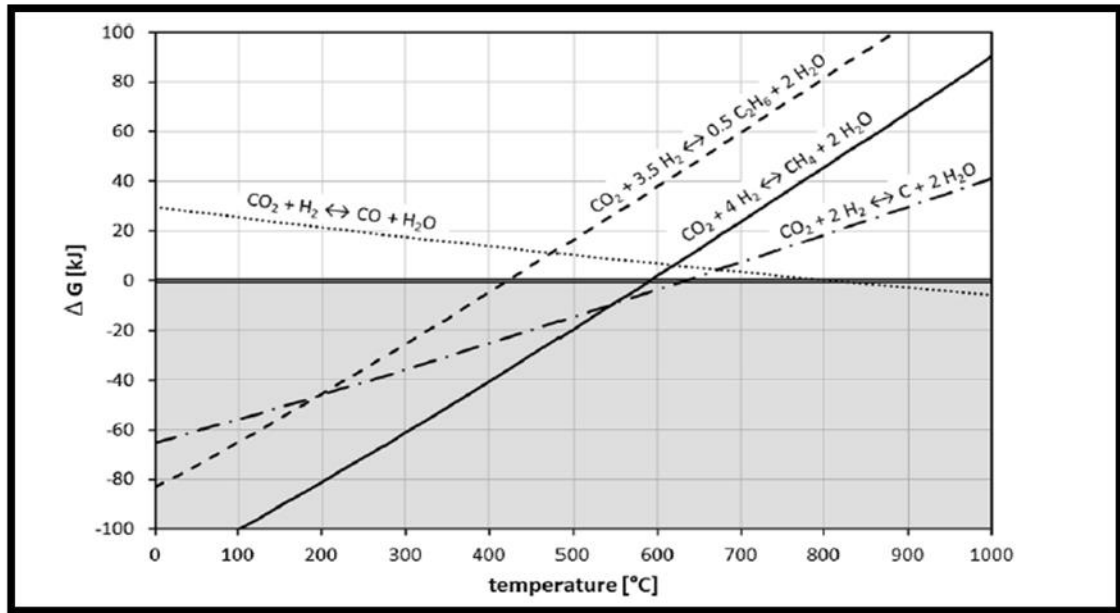


Figura 13. Energía de Gibbs en función de temperatura (obtenidos mediante el software HSC Chemistry).

La influencia simultánea de la presión y temperatura en la conversión de CO₂ a CH₄ (reacción de Sabatier) se puede visualizar en la Figura 14, teniendo dichas condiciones de operación efectos opuestos: la presión favorece el proceso, sin embargo, interesa trabajar a bajas temperaturas, ya que altas temperaturas (700-800°C), producen la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (RWGS), además de la formación de coque (Ec. 8) y monóxido de carbono (Ec. 5).

Como se puede ver en la Figura 14, la conversión de CO₂ alcanza valores del 78 % a presión atmosférica y temperatura de 450°C. Conversión que puede alcanzar hasta un 93 %, si se aumenta la presión hasta 20 bar a dicha temperatura. Sin embargo, un aumento de presión no hace que aumente de forma significativa el rendimiento a metano.

Por otro lado, no se debe trabajar a una temperatura inferior a 200°C en el caso de utilizar un catalizador de níquel, debido a la formación de tetracarbonilo de compuesto altamente tóxico.

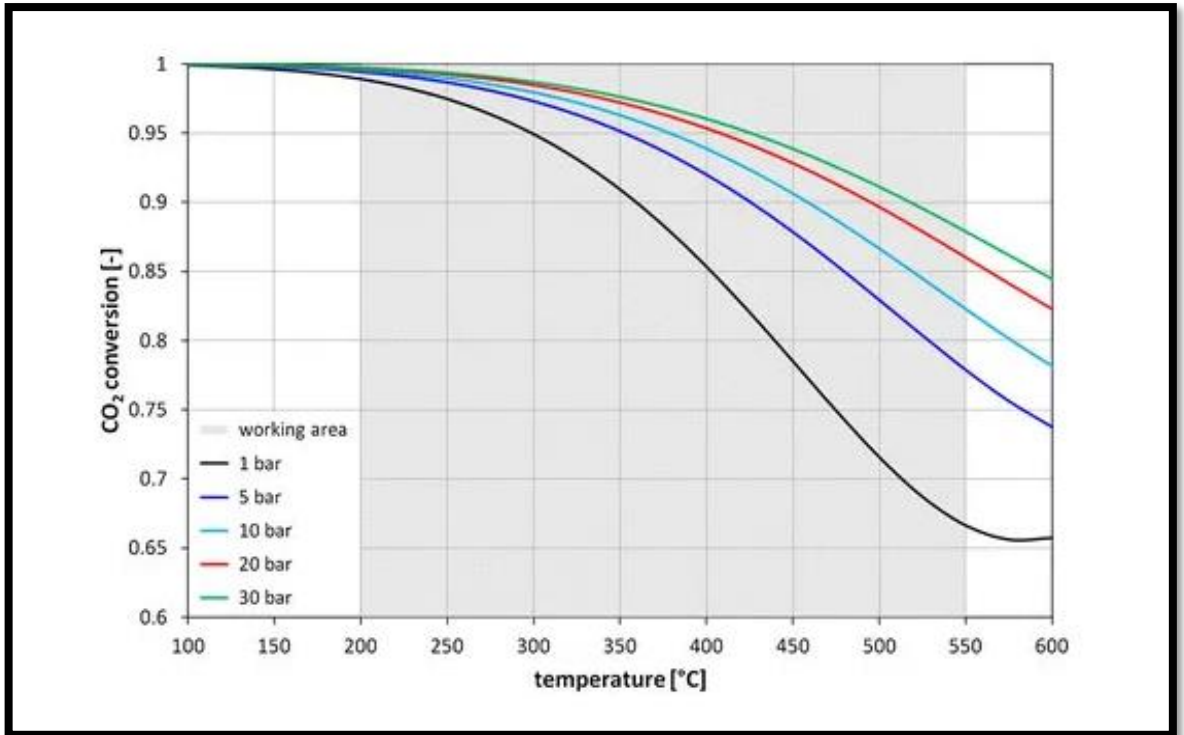


Figura 14. Variación de la conversión de CO₂ con la presión y la temperatura durante la metanización H₂: CO₂ = 4:1 [Schaaf et al., 2014].

En conclusión, para la reacción de Sabatier, el rango de trabajo se sitúa entre 200 y 500°C a presión de 1 bar, viéndose además favorecida por un incremento de la presión, según el principio de Le Chatelier.

4 RESULTADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂

La temperatura y la composición de los reactivos, expresada como presión parcial en este caso, son las variables más influyentes en una reacción química. Como consecuencia, son estas variables las que se han estudiado en la reacción de formación de metano. En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos realizados a diferentes temperaturas y composiciones, usando el catalizador bimetálico formado por 7,5% w/w de Ni y 2,5% w/w de Fe y soportado en alúmina. Finalmente, se analiza el efecto de la sustitución del reactivo CO₂ por biogás rico en metano, comparándose los resultados, con el catalizador bimetálico, para ambas alimentaciones en el rango de temperatura 250-400°C.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los ensayos con catalizador de bimetálico 7,5 % Ni- 2,5 % Fe/Al₂O₃. Previamente, el catalizador se ha activado con H₂ para asegurarse de que no existe ningún fenómeno asociado a la posible pérdida de actividad por formación de coque o sinterización. Las condiciones de activación se muestran en la Tabla 4, siendo P_i, las presiones parciales de los distintos compuestos en la mezcla activante, y la presión total de operación es 1 bar.

Tabla 4. Condiciones de activación

P _{Ar} (bar)	P _{H₂} (bar)	P _{N₂} (bar)	Q _{total} (mL STP/min)	Temperatura (°C)	Diámetro de partícula (µm)	Peso lecho (g)	Tiempo activación (h)
0,05	0,50	0,45	250	500	160-200	10,5	2

4.1 Influencia de la temperatura y ratio H₂/CO₂ en la conversión

En este apartado se muestra la influencia de la temperatura y de la composición de los reactivos, de forma que, para una composición determinada de alimentación, se reduce la temperatura 25°C cada 35 minutos, barriendo de este modo todo el rango de 400°C a 250°C. Esta rampa de temperaturas se repite para diferentes ratios molares H₂: CO₂ comprendidas entre 2 y 6. La reacción se llevó a cabo en las condiciones mostradas en la Tabla 5. La presión total se mantiene en 1 bar, de forma que la presión parcial de los reactivos viene fijada por la ratio H₂:CO₂.

Tabla 5. Condiciones de reacción

P _{Ar} (bar)	P _{N₂} (bar)	Ratio H ₂ : CO ₂	Q _{total} (mL STP/min)	Temperatura (°C)	Diámetro de partícula (µm)	Peso lecho (g)	Tiempo reacción (min/T ^a)
0,05	0,05	2-6	250	250-400	160-200	10,5	35

En los primeros minutos de reacción y para una temperatura determinada, se apreciaron incrementos de temperatura (especialmente a temperaturas altas, donde la conversión es elevada) debido a la exotermicidad de la reacción de Sabatier. Por esta razón, es importante realizar un buen seguimiento y control de la temperatura, lo que se realiza mediante la introducción de un termopar en el lecho y control automático del horno, lo que permitió alcanzar un valor de temperatura estable.

Las conversiones se calculan como muestran en la Ec.9 y Ec.10.

$$\text{Conversión } CO_2 = \frac{F_S(CH_4) + F_S(CO)}{F_S(CH_4) + F_S(CO) + F_S(CO_2)} \quad \text{Ec.9}$$

$$\text{Conversión } H_2 = \frac{F_e(H_2) - F_s(H_2)}{F_e(H_2)} \quad \text{Ec.10}$$

Siendo, Fe= Flujo de entrada y Fs= Flujo de salida.

Las Figuras 15 y 16 muestran la evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura. En ambas figuras se aprecia la influencia de la composición de la alimentación, registrándose conversiones superiores para aquellos reactivos que se alimentan en concentración por debajo de la estequiométrica. Así, por ejemplo, en la Figura 15, se aprecian conversiones de H₂ superiores cuando es el CO₂ el reactivo que se alimenta en exceso, mientras que en la Figura 16, las conversiones más altas de CO₂ se aprecian cuando es el H₂ el que está en una relación superior a la estequiométrica. Cabe destacar, como la conversión de CO₂ (Figura 16), se ve muy afectada por la composición de los reactivos, pudiendo llegar a duplicarse para distintas relaciones a elevadas temperaturas. Estas diferencias se amortiguan al trabajar a bajas temperaturas, de forma que, por debajo de 325 °C, las conversiones son similares, independientemente de las presiones parciales de los reactivos.

Por otro lado, en ambas figuras, se distingue como un aumento de temperatura se traduce, en todos los casos, en un aumento de la conversión, tanto de H₂ como de CO₂.

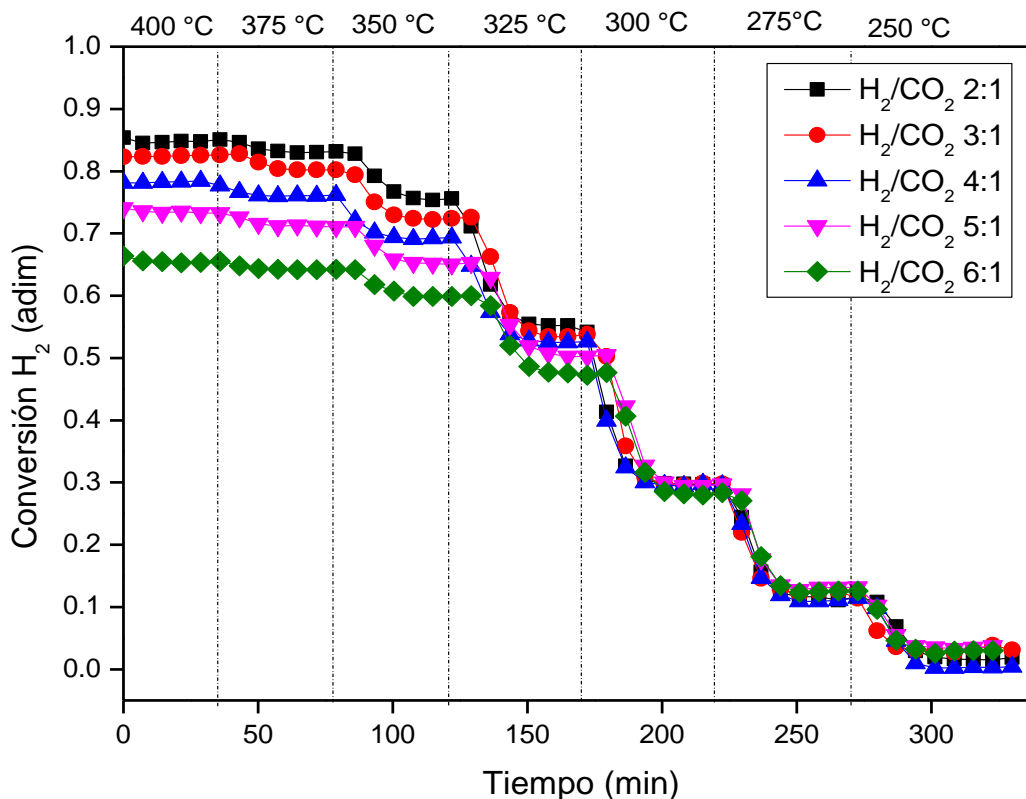


Figura 15. Evolución de la conversión de H₂ para el estudio simultaneo de relación de reactivos y temperatura

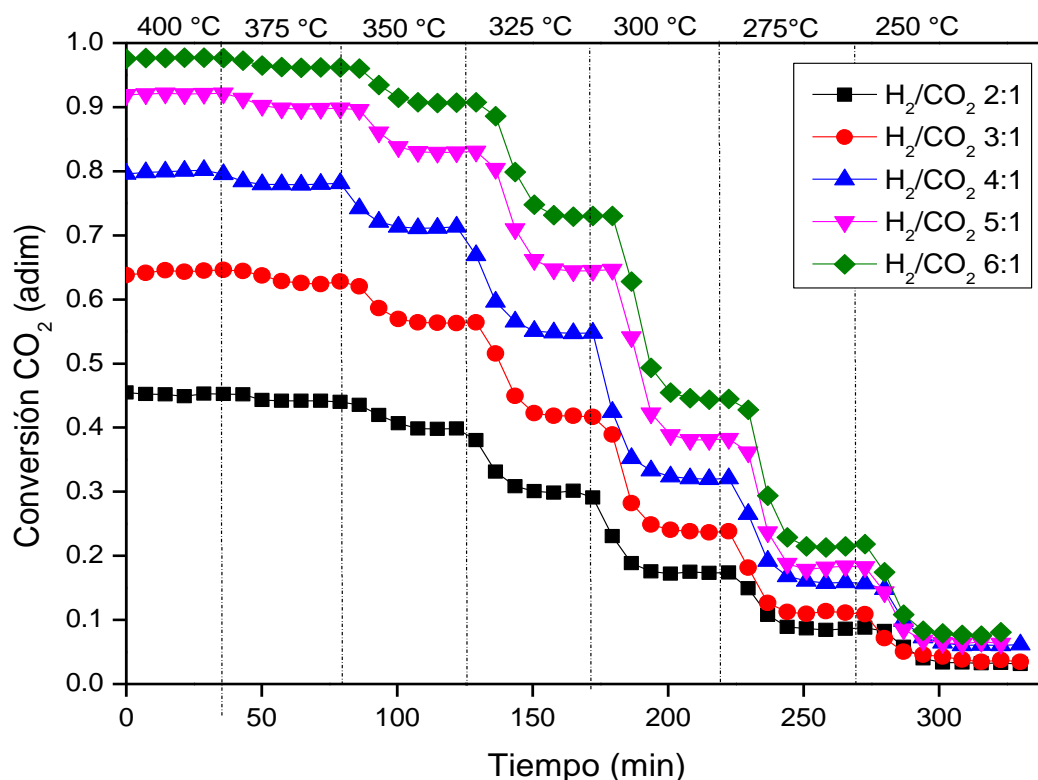


Figura 16. Evolución de la conversión de CO₂ para el estudio simultaneo de relación de reactivos y temperatura

Una comparación de las conversiones obtenidas con los valores teóricos correspondientes al equilibrio se representa en las Figuras 17 a 19. Las conversiones experimentales que se grafican son las correspondientes a los valores medios a una temperatura y composición de alimentación determinadas. En la Figura 16, se muestran los valores correspondientes a la relación estequiométrica de los reactivos, mientras que en las Figuras 17 y 18 se representan los valores correspondientes a relaciones por debajo y por encima, respectivamente, de las estequiométricas.

En Figura 17, como se esperaba, los valores experimentales de conversión de H₂ y CO₂ son similares en todo rango de temperatura, debido a la alimentación de condiciones estequiométricas. Los valores del equilibrio están, en todo momento, por encima de los experimentales, acercándose dichos valores a altas temperaturas donde la cinética de la reacción se ve favorecida.

En la Figura 18 se representa la conversión promedio, para ambos reactivos, cuando la alimentación de estos se realiza en condiciones por debajo de la relación estequiométrica. Dichas conversiones se comparan con las que se obtendrían en el equilibrio en las mismas condiciones. Al igual que para el caso anterior, se aprecia como las conversiones experimentales siempre están por debajo de las relativas al equilibrio, acercándose dichos valores para elevadas temperaturas, especialmente para el caso del H₂, donde la influencia de la ratio no es tan evidente como en el caso del CO₂.

Por otro lado, se ratifica que una mayor ratio de un determinado reactivo se traduce en una menor conversión del mismo.

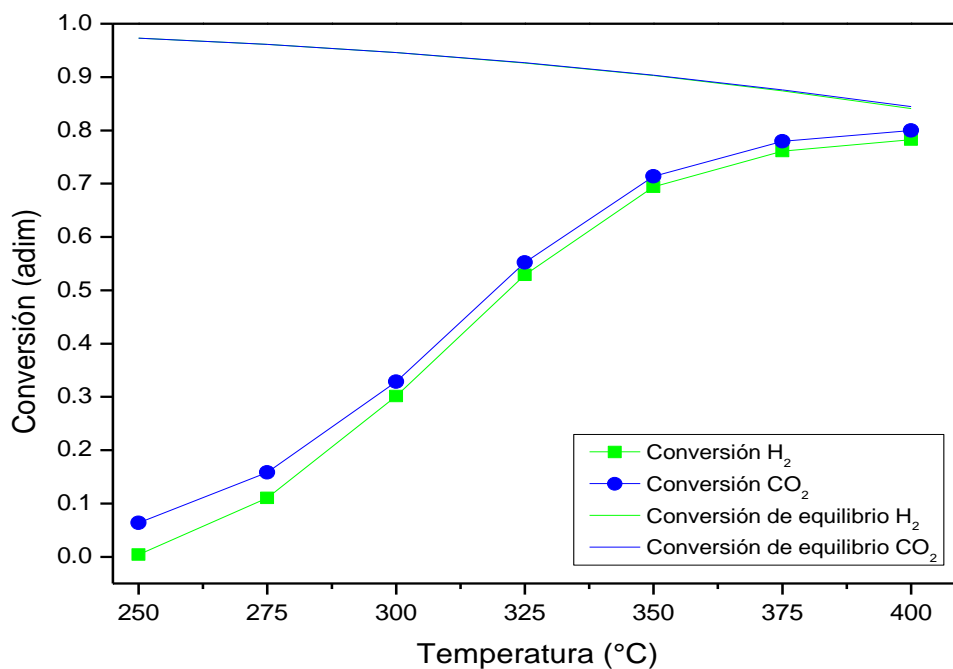


Figura 17. Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura con relación molar H₂: CO₂ 4:1

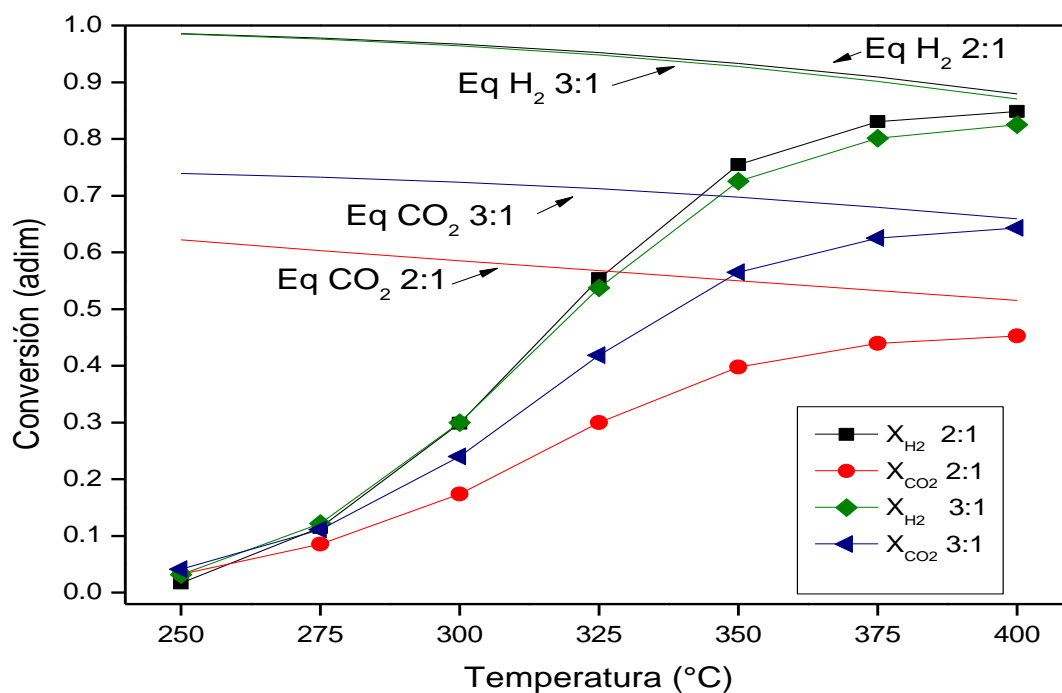


Figura 18. Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura para una relación inferior a la estequiométrica

Para una relación superior a la estequiométrica en la reacción de Sabatier (Figura 19) se aprecian los mismos resultados que para el resto de las estequiometrías, obteniéndose valores de conversión por debajo de los que fija el equilibrio termodinámico, de forma que se aproximan los valores a 400°C. Al igual que en la Figura 18, las mayores conversiones se obtienen para el reactivo que está en defecto, en este caso el CO₂.

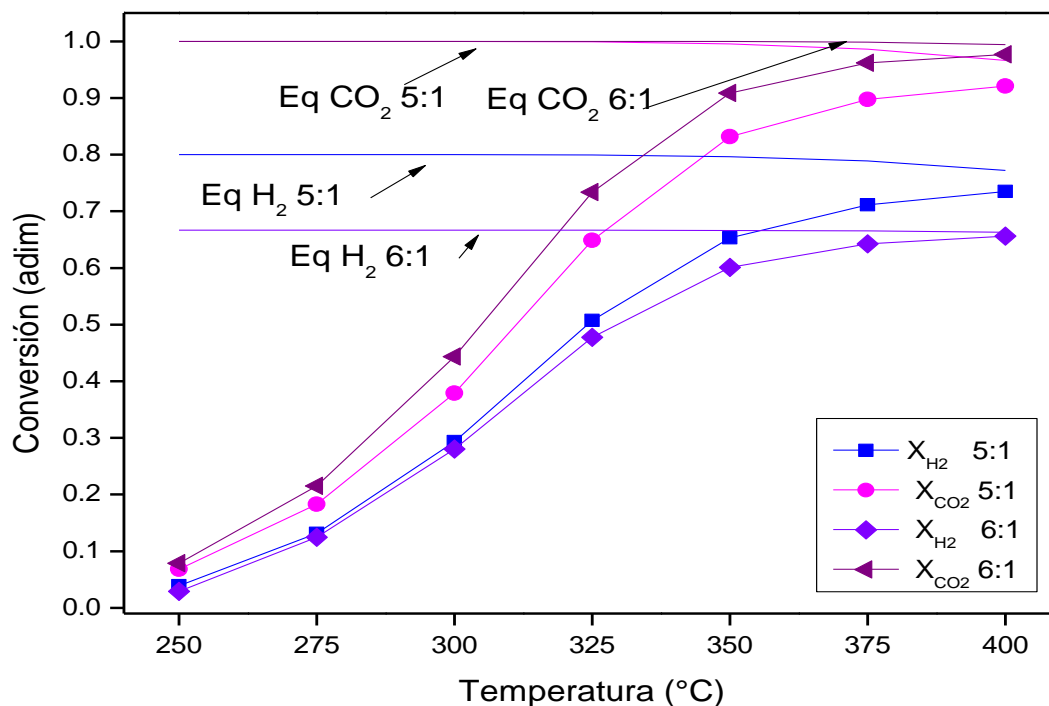


Figura 19. Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura para una relación superior a la estequiométrica

Se puede concluir que, para todas las relaciones de reactivos, la conversión se incrementa con la temperatura, acercándose a los valores de equilibrio, aunque sólo para la ratio 6:1 se alcanzan dichos valores, lo que se debe a que el tiempo de contacto entre el catalizador y los reactivos es insuficiente.

4.2 Influencia de la temperatura y ratio H₂/CO₂ en los rendimientos

En cuanto a los productos formados en la hidrogenación de CO₂, interesa que se produzcan selectividades altas a CH₄ (producto deseado) y bajas a CO (producto secundario, no deseado).

Las condiciones de operación durante la reacción son las mostradas en la Tabla 5. Los resultados acerca de la evolución de flujo molar de CH₄ y CO se puede ver en el Anexo K.

Por otro lado, la selectividad a CH₄ y CO se ha calculado mediante las ecuaciones Ec.11 y Ec.12, mientras que el rendimiento a CH₄ se ha estimado mediante la ecuación Ec.13.

$$\text{Selectividad } CH_4 = \frac{F_S(CH_4)}{F_S(CH_4) + F_S(CO)} \quad \text{Ec.11}$$

$$\text{Selectividad } CO = \frac{F_S(CO)}{F_S(CH_4) + F_S(CO)} \quad \text{Ec.12}$$

$$\text{Rendimiento } CH_4 = \text{Conversión } CO_2(\text{adim}) * \text{Selectividad } CH_4(\text{adim}) \quad \text{Ec.13}$$

Siendo, Fs = Flujo salida de gas

Otros posibles subproductos, tales como C₂H₆ (Ec.7) no se han detectado mediante cromatografía, debido a que se encontraban por debajo del límite de detección.

La influencia de la temperatura de reacción y la composición de la alimentación en el rendimiento a CH₄ se muestra en la Figura 20, presentando un comportamiento paralelo al de la conversión (Figuras 15 y 16), de forma que aumenta el rendimiento con la temperatura, para cualquier composición de la alimentación, obteniéndose valores más elevados para altas proporciones de H₂.

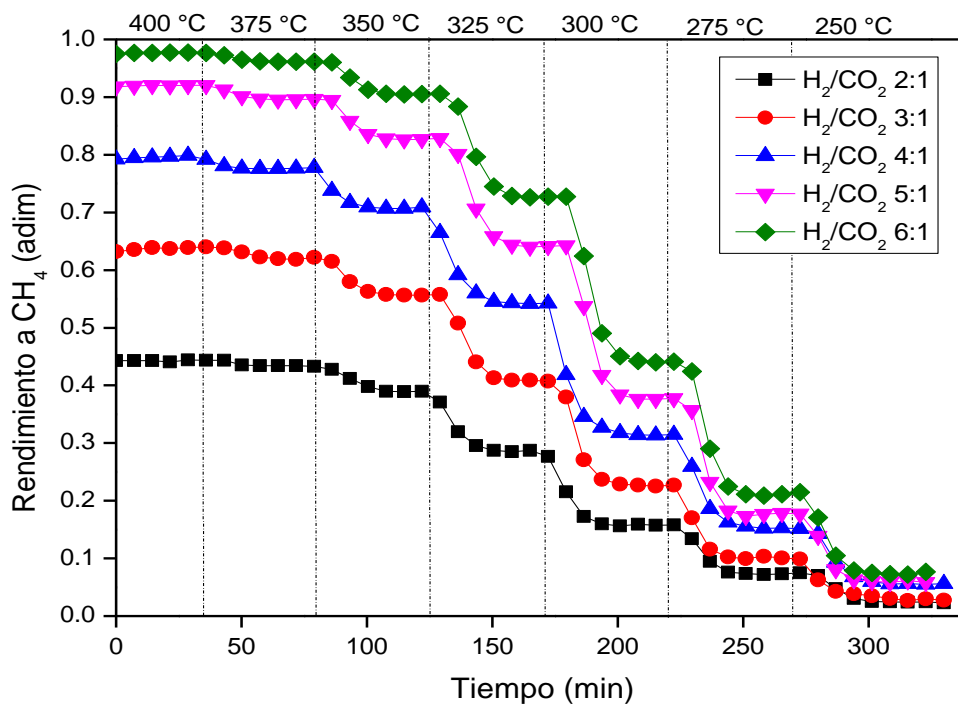


Figura 20. Evolución de rendimiento a CH₄ respecto al CO₂ en función de la ratio H₂: CO₂ y temperatura.

Una comparativa de los rendimientos experimentales con los predichos por el equilibrio termodinámico se presentan en la Figura 21.

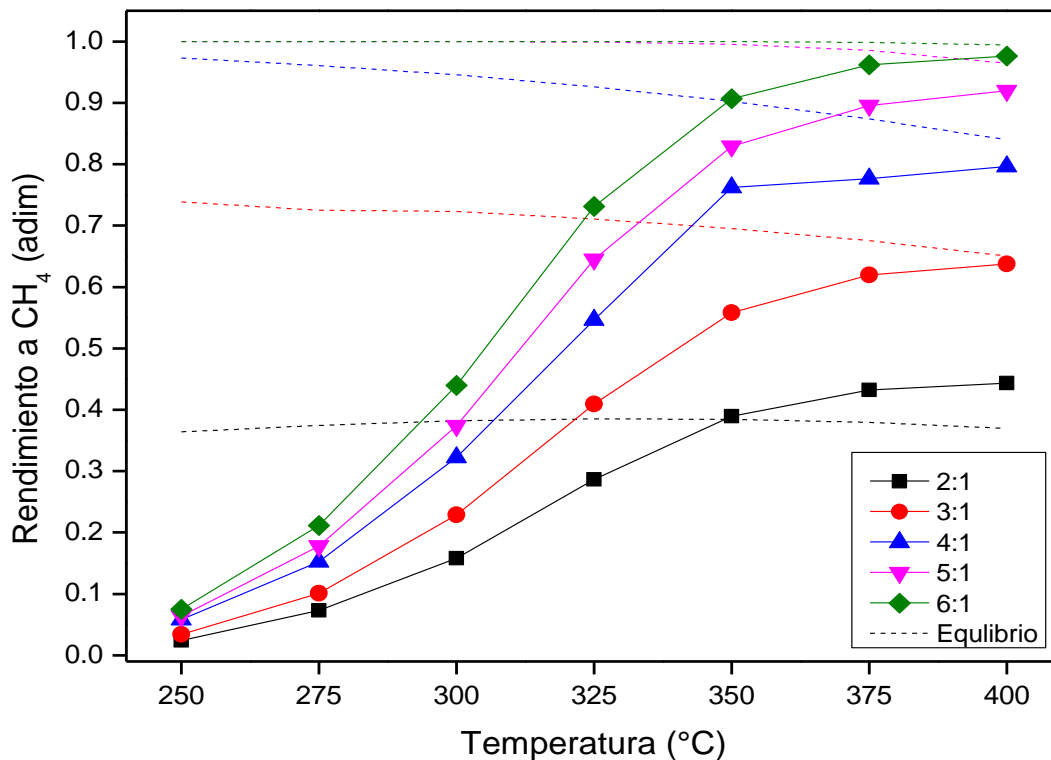


Figura 21. Evolución del rendimiento a CH₄ (experimental y en el equilibrio) en función de la temperatura y de la ratio H₂: CO₂

En la Figura 21 se representa la variación del rendimiento con la temperatura para distintas relaciones estequiométricas. Al igual que para la conversión, el rendimiento se acerca a los valores que predice el equilibrio para elevadas temperaturas. Se aprecia como el rendimiento para la ratio 2:1 es inferior al que se obtiene para la relación 3:1, debido a que una mayor concentración de H₂ favorece la formación de CH₄.

En el caso de utilizar ratios superiores al valor estequiométrico, también se produce un aumento del rendimiento con la temperatura, acercándose al equilibrio al aumentar ésta. Al reducir las ratios se aumenta la velocidad espacial másica (WHSV, véase Anexo J) por lo tanto se reduce las conversiones de CO₂ y rendimientos a CH₄ [Han et al.,2020].

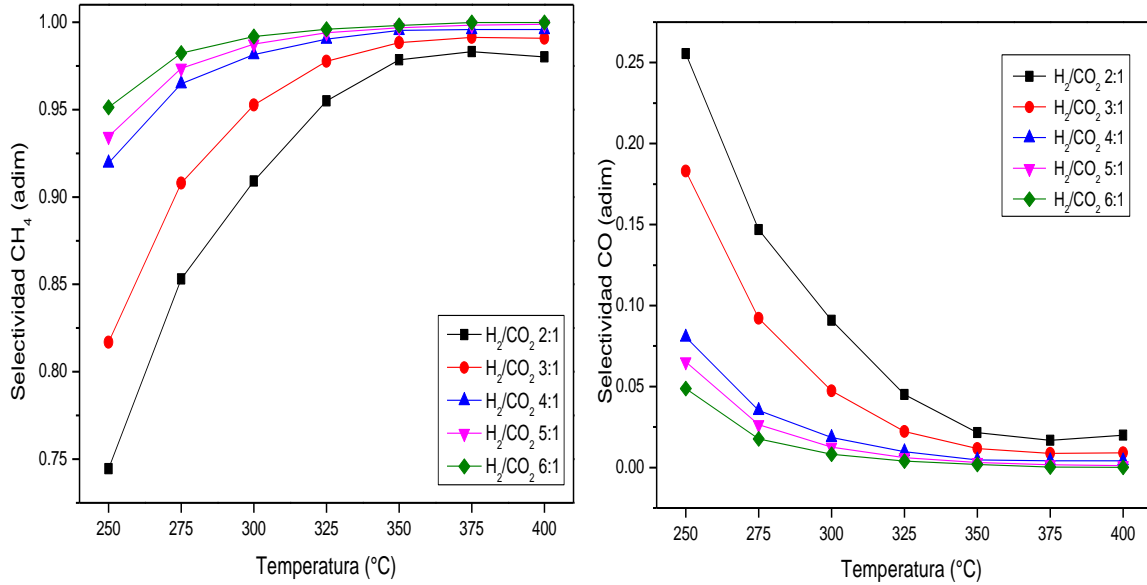


Figura 22. Evolución de selectividad a CH₄ y CO en función de temperatura y ratio H₂/CO₂

En la Figura 22 se muestran las selectividades a CH₄ y CO (calculadas con las ecuaciones Ec.11 y Ec.12) en función de la temperatura y la ratio en la alimentación. Se puede ver que la selectividad a producto deseado (CH₄) aumenta con dicha ratio.

En conclusión, la ratio 4:1 genera una mayor producción de metano. Por otra parte, para la ratio 6:1 se produce un mayor rendimiento a metano y mayor conversión de CO₂. Con la ratio 2:1 se obtiene mayor conversión de H₂ y mayor producción de CO.

4.3 Estudio del perfil de temperatura en el lecho

Con el objeto de analizar la evolución de los perfiles de temperatura a lo largo del lecho, se dispusieron 5 termopares dentro del lecho catalítico, tal como se muestra en la Figura 8. Este estudio se ha realizado para todas las ratios H₂: CO₂ (2-6) y temperaturas de reacción (250-400°C). El termopar colocado a una altura 6 cm desde la placa porosa es el que se utiliza para controlar y comparar con la temperatura consigna (T_{ref}).

En este estudio se calcula para cada altura la diferencia entre la temperatura medida (T_i) con la temperatura de referencia (T_{ref}). En la Tabla 6, se muestra la leyenda de colores utilizado, usando colores cálidos (amarillo a rojo) cuando la temperatura medida es superior a la de consigna y distintos tonos de verde cuando la diferencia con respecto al valor de consigna es negativa. Cuando las temperaturas difieren menos de 1,5 °C en un sentido u otro, no presenta color.

Tabla 6. Indicador del gradiente de la temperatura

$\Delta T = T_i - T_{ref}$	
ΔT Negativo	ΔT Positivo
10 > ΔT > 1,5	10 > ΔT > 1,5
20 > ΔT > 10	20 > ΔT > 10
ΔT > 20	ΔT > 20

En las Tablas 7 a 11 se muestran los gradientes de temperatura obtenidos (con la leyenda de colores de la Tablas 6) para distintas ratios y temperaturas de consigna.

Tabla 7. Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H₂:CO₂ 2:1

H ₂ :CO ₂ 2:1					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-22.39	-11.35	0.10	16.06	31.19
375	-23.42	-12.75	-0.91	17.61	31.75
350	-23.99	-13.76	-0.88	20.62	21.73
325	-24.22	-14.59	-1.05	18.43	3.34
300	-21.56	-12.58	-1.09	11.95	-4.90
275	-18.30	-10.45	-0.89	8.05	-6.31
250	-15.79	-9.45	-0.90	5.93	-6.40

Tabla 8. Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H₂:CO₂ 3:1

H ₂ :CO ₂ 3:1					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-24.24	-12.50	-0.20	18.00	32.65
375	-24.83	-13.46	-0.73	20.08	31.96
350	-25.90	-14.94	-1.10	23.08	19.89
325	-26.11	-15.48	-1.02	20.66	2.21
300	-23.17	-13.24	-0.89	13.62	-4.48
275	-19.75	-11.02	-1.05	8.77	-5.81
250	-16.84	-9.67	-0.80	6.79	-5.06

Tabla 9. Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H₂:CO₂ 4:1

H ₂ :CO ₂ 4:1					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-24.18	-12.45	-0.16	15.22	30.01
375	-23.73	-12.52	-0.22	16.46	33.18
350	-24.62	-13.91	-0.84	18.09	27.85
325	-25.29	-15.01	-0.99	17.95	9.06
300	-23.15	-13.40	-1.01	11.87	-3.79
275	-19.62	-11.11	-1.10	7.35	-6.93
250	-16.54	-9.82	-0.88	5.79	-6.28

Tabla 10. Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H₂:CO₂ 5:1

H ₂ :CO ₂ 5:1					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-25.44	-13.09	-0.16	17.23	32.15
375	-26.03	-14.18	-0.96	18.70	31.81
350	-26.50	-15.08	-0.90	21.34	22.43
325	-27.13	-15.95	-1.14	18.77	3.16
300	-24.37	-13.70	-0.99	11.31	-6.17
275	-20.48	-11.16	-0.83	7.57	-6.80
250	-17.40	-9.63	-0.73	6.37	-5.23

Tabla 11. Evolución del gradiente de temperatura para la ratio H₂:CO₂ 6:1

H ₂ :CO ₂ 6:1					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-24.84	-12.75	-0.37	16.06	30.13
375	-25.45	-13.71	-0.96	17.91	30.92
350	-26.03	-14.66	-0.99	20.40	22.28
325	-26.86	-15.70	-1.13	18.53	4.33
300	-24.30	-13.62	-0.99	11.34	-5.55
275	-20.17	-11.00	-0.83	7.45	-6.87
250	-16.60	-9.20	-0.73	5.14	-8.97

La reacción de Sabatier es una reacción exotérmica (véase Ec.4) y como consecuencia se detectan puntos calientes, especialmente a la entrada del reactor (h=12cm) y para temperaturas superiores a 325°C, donde se alcanzan conversiones por encima del 50%. Sin embargo, conforme la mezcla reactiva desciende por el lecho, el calor de reacción producido no es suficiente para mantener la temperatura de consigna y se producen puntos fríos. Esta tendencia se aprecia para todas las ratios (Tablas 7 a 11), siendo mucho más acusada para temperaturas de consigna altas, con puntos muy calientes a la entrada del reactor y muy fríos a la salida. Sin embargo, cuando la temperatura de consigna es baja (T<300°C), la conversión producida es muy pequeña en cualquier parte del lecho y como consecuencia no se alcanza la temperatura de referencia en la mayor parte reactor.

Cabe destacar, que es la relación estequiométrica (H₂:CO₂=4:1) la que menos puntos calientes produce en el lecho (véase Tabla 9).

5 RESULTADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DE BIOGÁS

Otra ventaja de la reacción de hidrogenación, es que se puede valorizar e incrementar la concentración de metano en un biogás (véase apartado 1.5). En este apartado, se muestra el estudio de hidrogenación realizado en el apartado 4 pero alimentando biogás (70% CH₄, 30 % CO₂) e H₂, es decir alimentando producto (CH₄). Las ratios utilizadas en estos ensayos son H₂: CO₂ 4:1 y CO₂:CH₄ 3:7. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 12.

Los resultados obtenidos, en los ensayos con biogás, se comparan con una hidrogenación convencional en condiciones estequiométricas (H₂: CO₂ 4:1). Al alimentar biogás, el CH₄ introducido actúa como inerte, siendo su función amortiguar el calor producido por la reacción exotérmica. De esta manera, se obtienen un perfil de temperaturas más suavizado y la transición entre temperaturas diferentes es más rápida (Anexo I). Al igual que para la hidrogenación de CO₂, la presión total es 1 bar.

Tabla 12. Condiciones para la reacción alimentación de biogás

P _{Ar} (bar)	P _{N2} (bar)	Ratio H ₂ : CO ₂	Ratio CO ₂ : CH ₄	Q _{total} (mL STP/min)	Temperatura (°C)	Diámetro de partícula (µm)	Peso lecho (g)	Tiempo reacción (min/T ^a)
0,05	0,05	4:1	3:7	250	250-400	160-200	10,5	35

5.1 Influencia de la temperatura y la ratio de reactivo en la conversión

En las Figuras 23 y 24 se representa la variación de la conversión de H₂ o CO₂ con respecto al tiempo de experimentación (calculada mediante las ecuaciones Ec. 9 y Ec. 10), durante el cual se va reduciendo la temperatura de reacción desde 400 a 250 °C. Se aprecia en ambas gráficas como las conversiones, cuando se utiliza CO₂ como reactivo, son ligeramente más altas en el rango de elevadas temperaturas. Sin embargo, esta tendencia se invierte por debajo de 325 °C, obteniendo conversiones superiores para la hidrogenación de biogás. Esta tendencia es el resultado del principio de Le Chatelier, en el que la introducción de un producto (CH₄) hace que se desplace el equilibrio hacia los reactivos. Sin embargo, a bajas temperaturas, donde apenas se produce reacción este efecto apenas se aprecia.

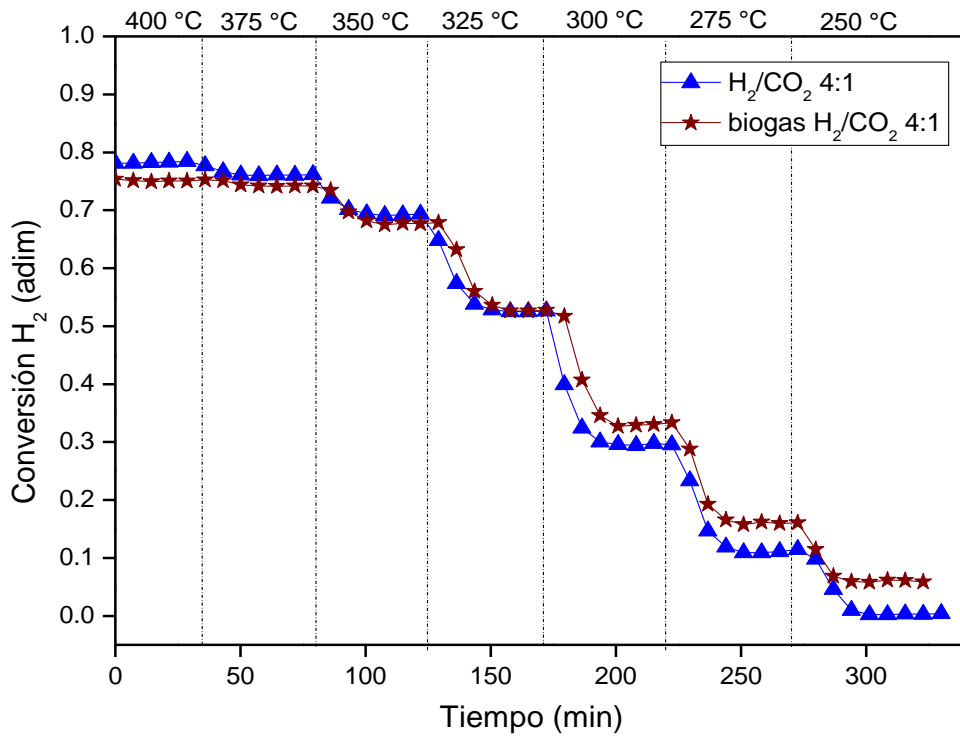


Figura 23. Evolución de la conversión de H₂ para el estudio de biogás y temperatura de los ensayos

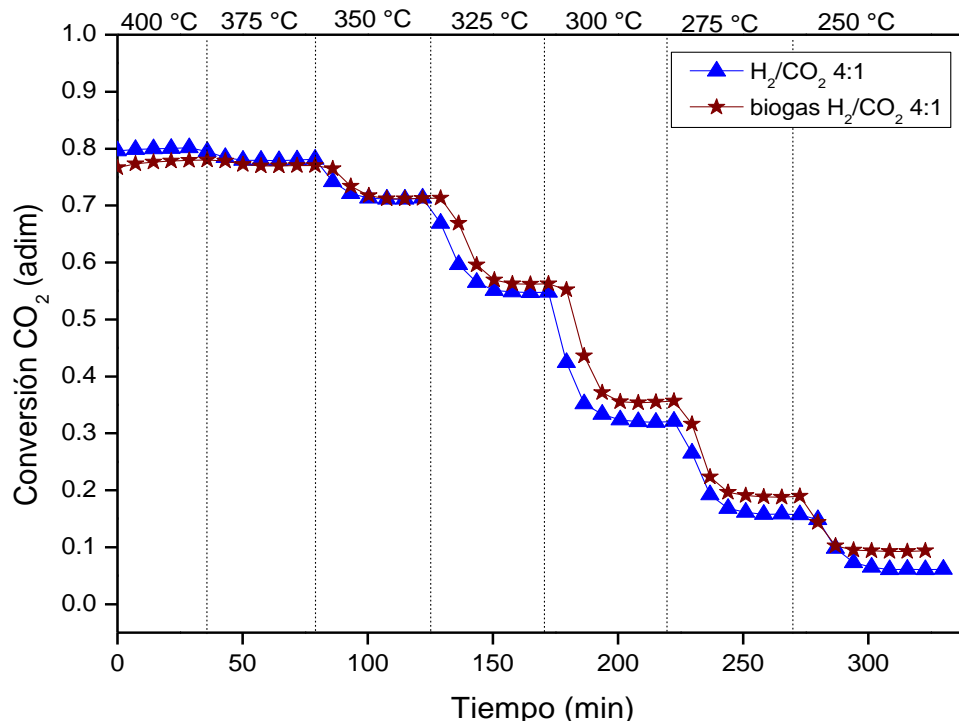


Figura 24. Evolución de la conversión de CO₂ para el estudio de biogás y temperatura de los ensayos

Una comparativa entre los valores promedio de las conversiones (de H₂ o CO₂) para cada temperatura usando alimentación convencional y biogás se muestra en la Figura 25.

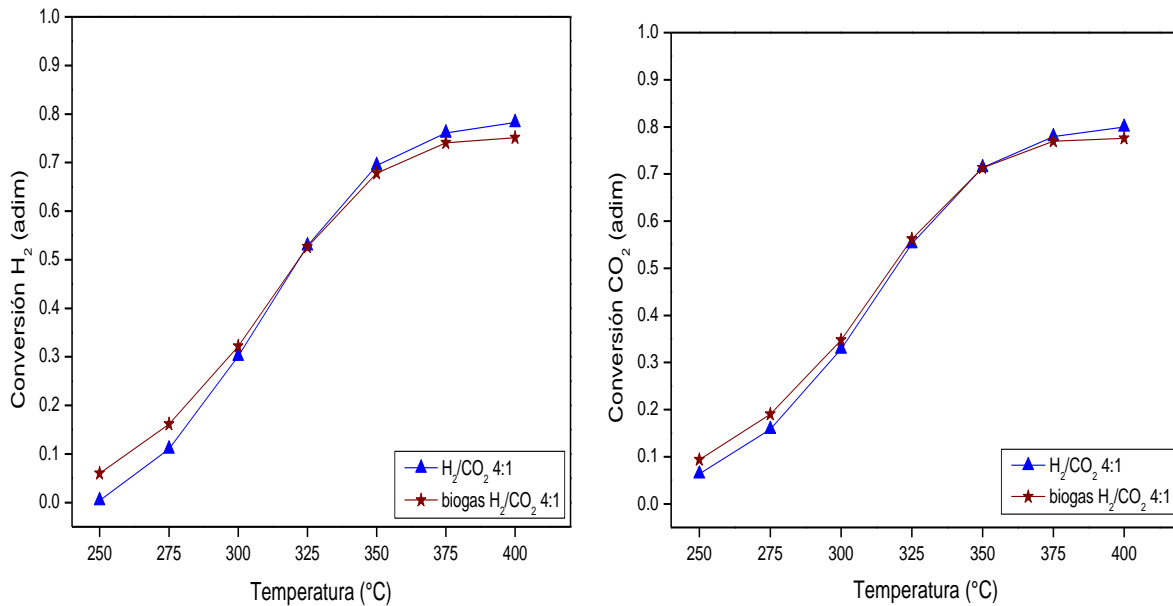


Figura 25. Evolución de la conversión de H₂ y CO₂ en función de la temperatura para diferentes alimentaciones

En las gráficas mostradas en la Figura 25, se aprecia la tendencia comentada anteriormente, es decir la conversión es ligeramente superior con CO₂ para temperatura altas y ligeramente inferior para temperatura bajas, encontrándose un punto coincidente a la temperatura de 325°C.

5.2 Influencia de la temperatura y la ratio de reactivos en los rendimientos

En cuanto a la producción de CH₄ (flujo molar) lógicamente es superior en el caso de utilización de biogás, debido a que se está alimentado al reactor (Figura 26). En ambas situaciones, la producción de metano se reduce al disminuir la temperatura, al igual que lo hace la conversión.

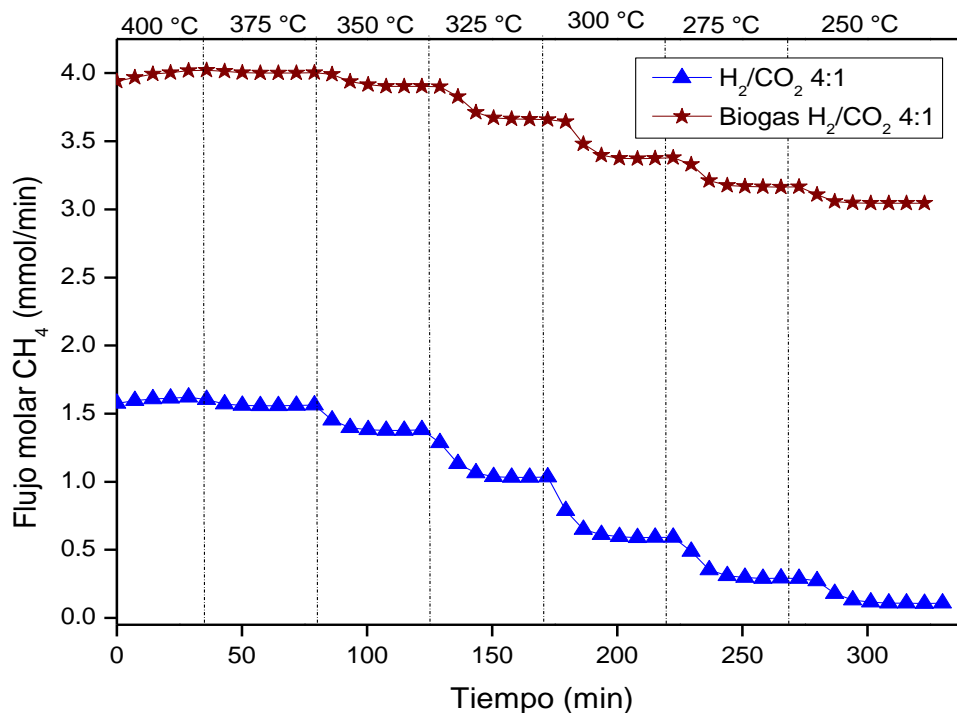


Figura 26. Evolución de la formación CH₄ para distintas temperaturas y alimentaciones

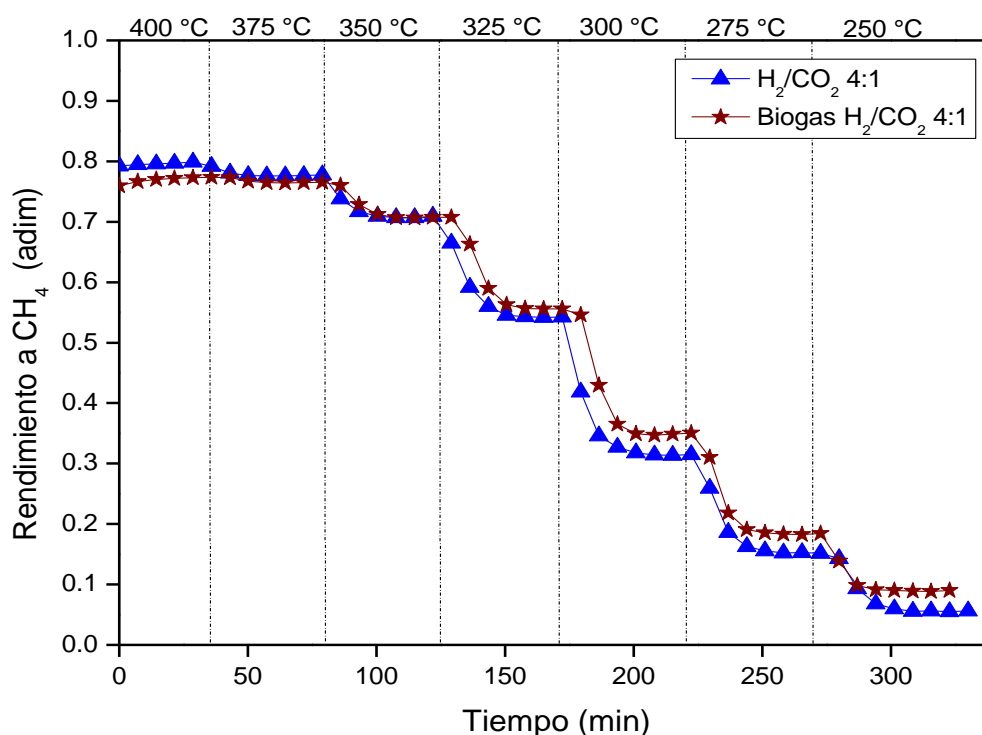


Figura 27. Evolución de rendimiento de CH₄ para distintas temperaturas y alimentaciones

En la Figura 27 se puede ver la evolución de rendimiento de CH₄ para alimentación de biogás y alimentación convencional. Se aprecia en dicha figura, como el rendimiento a CH₄ para

ambas alimentaciones es similar, por encima de 350 °C. Por debajo de 325°C y alimentando biogás, el rendimiento a CH₄ es superior al obtenido de forma convencional.

Por otro lado, si se comparan la producción de CO (Figura 28), se aprecia como por debajo de 375 °C, la cantidad de CO producida es menor en el caso de utilización de biogás, esto se traduce mayor selectividad a CH₄ para bajas temperaturas (Figura 29).

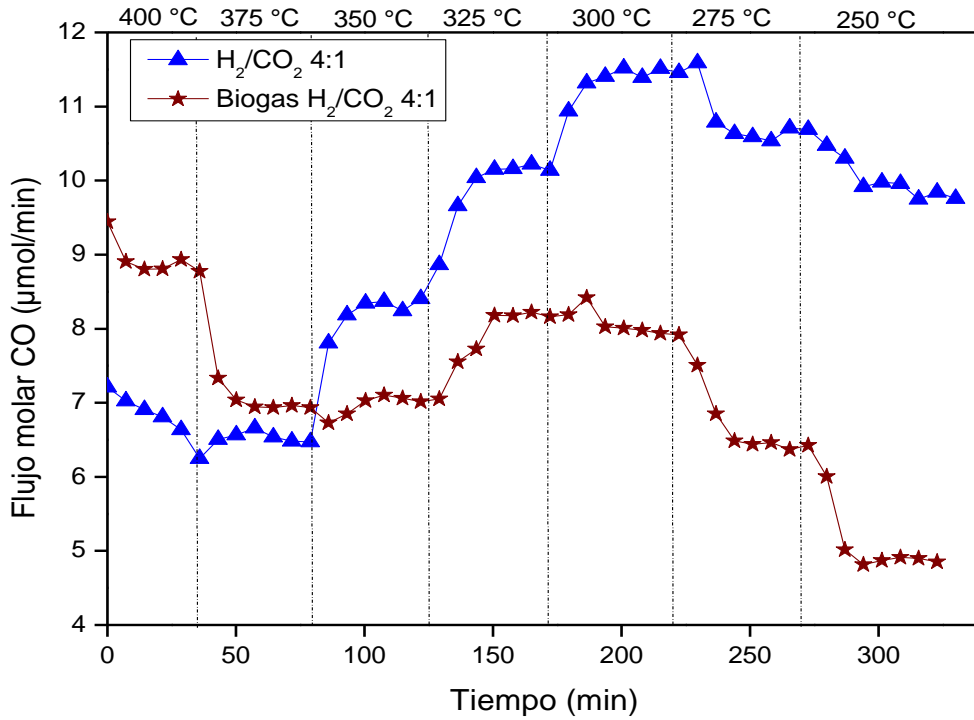


Figura 28. Evolución formación CO para distintas temperaturas y alimentaciones

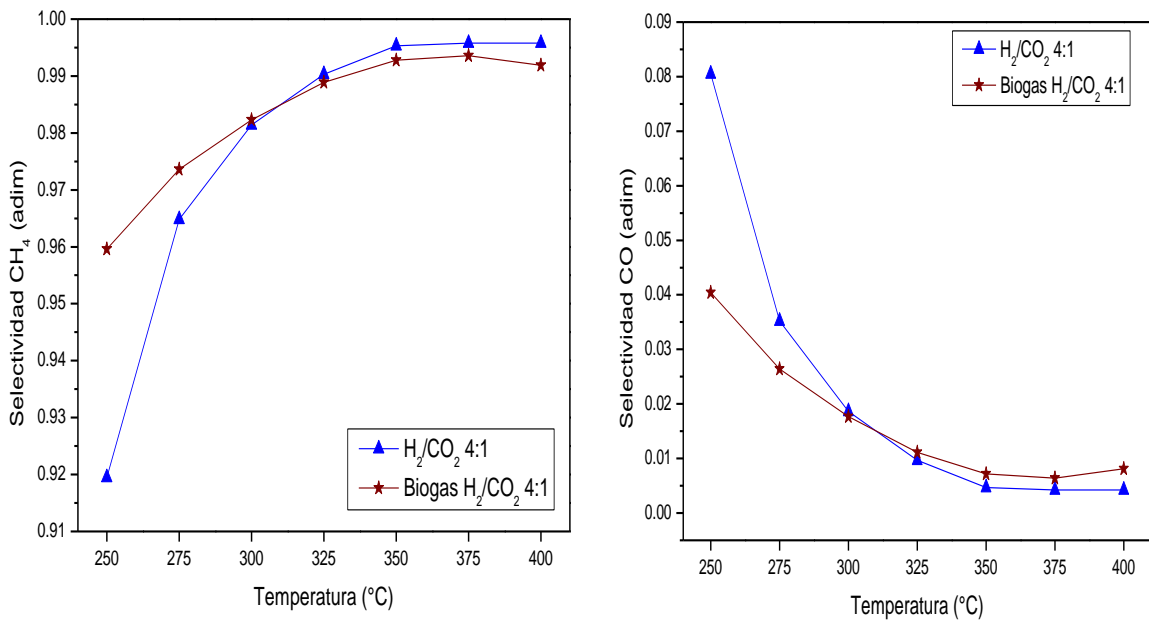


Figura 29. Evolución de selectividad de CH₄ y CO, para ambas alimentaciones, en función de temperatura

5.3 Estudio del perfil de temperatura en el lecho

De forma similar con apartado 4.3, se analiza la evolución de perfil de la temperatura dentro del lecho y se calcula ΔT para cada alimentación. En las Tablas 13 y 14 se muestran los gradientes de temperatura en el lecho. La leyenda de los colores se puede consultar en la Tabla 6.

Tabla 13. Evolución del gradiente de temperatura para una alimentación convencional y ratio H₂:CO₂ 4:1

H ₂ :CO ₂ 4:1					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-24.18	-12.45	-0.16	15.22	30.01
375	-23.73	-12.52	-0.22	16.46	33.18
350	-24.62	-13.91	-0.84	18.09	27.85
325	-25.29	-15.01	-0.99	17.95	9.06
300	-23.15	-13.40	-1.01	11.87	-3.79
275	-19.62	-11.11	-1.10	7.35	-6.93
250	-16.54	-9.82	-0.88	5.79	-6.28

Tabla 14. Evolución del gradiente de temperatura para una alimentación con biogás

Biogás					
T _{ref} (°C) \ Altura	1 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm
400	-21.82	-11.22	-0.37	13.84	13.24
375	-22.55	-12.23	-0.91	15.42	9.76
350	-23.24	-13.23	-1.04	16.54	1.14
325	-23.03	-13.37	-1.05	13.25	-9.13
300	-20.24	-11.38	-0.81	8.51	-12.52
275	-17.65	-9.73	-0.93	5.63	-11.91
250	-15.34	-9.20	-0.75	4.62	-10.00

Se puede ver que para alimentación de biogás no aparece puntos calientes (color rojo), debido a que dentro de lecho se tiene exceso de CH₄ y actúa como un agente diluyente que produce un enfriamiento adicional

6 CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento del catalizador bimetálico formado por un 7,5 % Ni-2,5 % Fe soportado sobre alúmina, preparado mediante el método de impregnación incipiente. Se ha detectado que el catalizador posee una gran actividad y selectividad. A pesar de esto, se produce una pequeña cantidad de CO debido a reacciones secundarias (Ec. 5). No se detecta C₂H₆.

Se han realizado dos tipos de ensayos para el estudio de la reacción de Sabatier, con temperaturas de reacción comprendidas entre 250 y 400°C:

- Hidrogenación de CO₂ para la para relaciones molares que oscilan entre 2:1 y 6:1
- Hidrogenación de biogás con ratios de H₂: CO₂ 4:1 y CO₂:CH₄ 3:7.

Con respecto a la hidrogenación de CO₂ se han llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) La mayoría conversiones alcanzan valores cercanos al equilibrio cuando se trabaja a temperaturas superiores de 375°C independiente de las ratios utilizadas.
- 2) El máximo de conversión de CO₂ y rendimiento a CH₄ se obtienen para la relación 6:1 (98 % de conversión y 98 % de rendimiento) y el máximo conversión de H₂ se logra para la relación 2:1 (85% de conversión).
- 3) La selectividad a CH₄ aumenta con la temperatura y la ratio.
- 4) La relación estequiométrica (H₂: CO₂ 4:1) es la que produce mayor cantidad de CH₄ en todo el rango de las temperaturas y produce menos puntos calientes dentro del lecho.

Con respecto a la hidrogenación de biogás se han llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) Un aporte de CH₄ dentro de alimentación produce una menor conversión tanto de CO₂ como de H₂ a altas temperaturas; sin embargo, ese efecto se invierte cuando la reacción se realiza a bajas temperaturas.
- 2) Los rendimientos a CH₄ son, en general, superiores cuando se alimenta biogás, en un amplio rango de temperaturas de reacción.
- 3) La selectividad a CH₄ es alta, apenas se produce CO y no se dan puntos calientes dentro del lecho.

7 TRABAJO FUTURO

Con el estudio realizado, los resultados obtenidos, el reactor utilizado y condiciones empleados, se pueden realizar algunos de los siguientes trabajos futuros:

- ✓ Estudiar el efecto de la velocidad espacial (GHSV) sobre la conversión de CO₂, H₂ y los rendimientos a CH₄.
- ✓ Investigar el efecto de otros componentes que pueden aparecer en la corriente de biogás, como, por ejemplo, N₂, O₂ y CO₂, sobre las conversiones y los rendimientos.
- ✓ Hacer ensayos con otro tipo de catalizador y elaborar una comparativa con los expuestos
- ✓ Probar con otro tipo de reactor: reactor de membrana

8 BIBLIOGRAFÍA

Fundeen. (2019, Noviembre 5). "¿Cuál es la situación actual de las energías renovables en España?" Disponible en <https://www.rankia.com/gestoras/fundeen/blog/4396762-cual-situacion-actual-energias-renovables-espana>

Antonio Barrero F. (2020, Enero 24). "España 2020, el país con 110.000 megavatios de potencia eléctrica y un máximo de demanda de 40.000". Disponible en <https://www.energias-renovables.com/panorama/espana-2020-el-pais-con-110-000-20200124>

Ares JR, Leardini F, Sánchez C, Fernández JF, Ferrer IJ. "El hidrogeno como vector energético: mucho hecho pero casi todo por hacer". Disponible en: <http://www.encuentros-multidisciplinares.org/revista-62/jose-ares-y-otros.pdf>

Rodríguez-Gregorich A, Rams-Sánchez LB. "Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores solidos (partes I)". Tecnología Química. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200009

Red Eléctrica de España (2020, Agosto 4). "La demanda de energía eléctrica de España desciende un 3,8% en julio". Disponible en <https://www.ree.es/es/sala-de-prensa/actualidad/nota-de-prensa/2020/08/la-demanda-de-energia-electrica-de-espana-desciende-un-3-8-en-julio#>

Alezeia GG. "Almacenar electricidad con gas natural: Power to Gas". J Gas Natural Fenosa 2017. Disponible en <https://www.fundacionnaturgy.org/wp-content/uploads/2017/03/4.-Alezeia-Gonz%C3%A1lez.pdf>

Pandey D, Deo G. "Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction". J Ind Eng Chem 2016; 33: 99-107

Abate S, Mebrahtu C, Giglio E, Deorsola F, Bensaid S, Perathoner S. "Catalytic performance of γ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ composite oxide supported Ni-Based catalysts for CO₂ methanation". Ind Eng Chem Res 2016; 55: 4451-60

Moghaddam SV, Rezaei M, Meshkani F, Darouhegi R. "Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, CO, Zr, La and Cu) catalyst synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method". Int. J Hydrogen Energy 2018; 43; 16522-16533

Mebrahtu et al., 2018] Mebrahtu C, Abate S, Chen S, Sierra A, Perathoner S, Krebs F, Palkovits R, Centi G. "Enhanced catalytic activity of Iron-promoted Nickel on γ -Al₂O₃ nanosheets for carbon dioxide methanation". Energy Technol. 2018; 6; 1196-1207

Vogt C, Monai M, Kramer GJ, Weckhuysen BM. "The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space". Nature Catalysis (2019), vol 2, issue 3, pp188-197. (ISSN 2520-1158)

Garbarino G, Wang C, Cavattoni T, Finocchio E, Rianvi P, Stephanopoulos MF. "A study of Ni/La-Al₂O₃ catalysts: A competitive system for CO₂ methanation". Applied Catalysis B: Environmental 2019 : 248: 286-97. (ISSN 0926-3373).

Sabatier P, Senderens JB. Nouvelles Synthèses du Méthane rendus de l'Académie des sciences, 1902:514-16. «Nouvelles Synthèses du Méthane.» C. R. Acad. Sc. Paris. 514-16.

- Steffgen FW, Mills GA. "Catalysis methanation". *Catalysis Reviews*. 1874;8(1):159-210.
- Mihet M, Lazar MD. "Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃ : Influence of Pt, Pd or Rh promotion". *Catalysis Today*. 2018; 306: 294-9. (ISSN 0920-5861).
- Burger T, Koschany F, Thomys O, Köhler K, Hinrichsen O. "CO₂ methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study". *Applied Catalysis A: General*. 2018; 558 ;44-54. (ISSN 0926-860X).
- García-García I, Izquierdo U, Barrio VK, Arias P, Cambra JF. "Power to Gas: Storing surplus electrical energy. Study of Al₂O₃ support modification". *International J of Hydrogen Energy*. 2016: 41(43): 19587-94. (ISSN 0360-3199)
- Yuan C, Yao N, Wang X, Wang J, Lv D, Li X. "The SiO₂ supported bimetallic Ni-Ru particles: A good sulphur tolerant catalysts for methanation reaction." *Chemical Engineering Journal*. 2015;260;1-10.
- Zhao K, Li Z, Bian L. "CO₂ methanation and co-methanation of CO and CO₂ over Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts." *Chemical Engineering Science*. 2016; 10(2) :273-80.
- Hwang S, Hong UG, Lee J, Seo JG, Baik JH, Koh DJ. et al. "Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Al₂O₃ catalysis prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent". *J Industrial and Engineering Chemistry*. 2013; 19(6); 2016-21 (ISSN 1226-086X).
- Schaaf T, Grünig J, Schuster MR, Rothenfluh T, Orth A. "Methanation of CO₂- storage of renewable energy in gas distribution system." *Energy, Sustainability and Society a Springer Open Journal*. 2014. DOI 10.1186/s13705-014-0029-1.
- Vogel A.I, Tatchell A.R, Furnis B.S, Hannaford A.J, P.W.G. Smith. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edition. Prentice Hall, 1996. (ISBN 0-582-46236-3).
- Han B, Kim Y, Byun H, Cho W, Baek Y. "CO₂ Methanation of Biogas over 20 wt% Ni-Mg-Al Catalyst: on the Effect of N₂, CH₄, and O₂ on CO₂ Conversion Rate." *Catalysts*, Vol 10, Iss 1201, p 1201 (2020). (ISSN 2073-4344)
- Esteban I. (2017). "Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del Sistema". *Escuela de Ingeniería y Arquitectura*.
- Esteban I. (2019). "Análisis de las variables en el rendimiento óptimo de un reactor politrópico para la producción de gas natural sintético." *Escuela de Ingeniería y Arquitectura*.
- Instituto para la diversificación y ahorro de energía (2007). "Biomasa: Digestores anaeróbicos". BESEL (Departamento de energía). ISBN-13:978-84-96680-21-0
- M. Burkhardt, T. Koschack, G. Busch. "Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system". *Bioresour Technol*, 178 (2015), pp. 330-333
- C. Le Quéré, R. J. Andres, T. Boden, T. Conway, R. A. Houghton, J. I. House, G. Marland, G. P. Peters, G. R. van der Werf, A. Ahlström, R. M. Andrew, L. Bopp, J. G. Canadell, P. Ciais, S. C. Doney, C. Enright, P. Friedlingstein, C. Huntingford, A. K. Jain, C. Jourdain, E. Kato, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, S. Levis, P. Levy, M. Lomas, B. Poulter, M. R. Raupach, J. Schwinger, S. Sitch, B. D. Stocker, N. Viivy, S.

Zaehle, and N. Zeng. "The global carbon budget 1959-2011". *Earth Syst. Sci. Data Discussions* 5, no. 2 (2012): 1107-1157.

Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang. "Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*". Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

9 ANEXOS

A. Calibración medidores de flujo másico

Con el objeto de asegurar la precisión en la introducción de los gases al reactor, se calibraron los medidores-controladores de flujo másico. Para ello se utilizó un burbujímetro para calibrar los gases en las condiciones del laboratorio, transformándose posteriormente a condiciones estándar. El medidor controlador utilizado para todos los gases es de tipo Alicat. En las Figuras A1, A2, A3, A4 y A5 se pueden observar los resultados de calibración obtenidos.

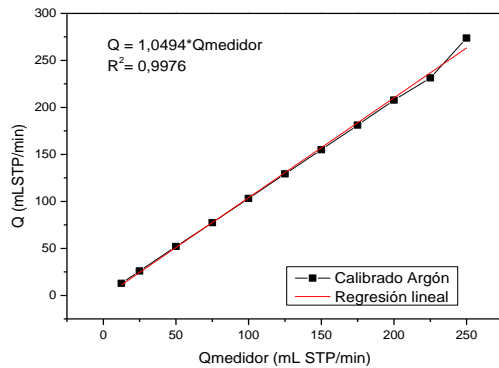


Figura A1. Calibrado medidor Ar

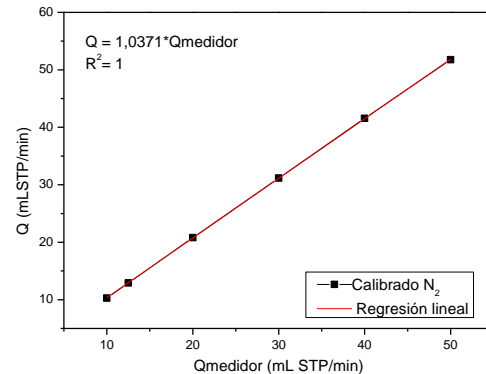


Figura A2. Calibrado medidor N₂

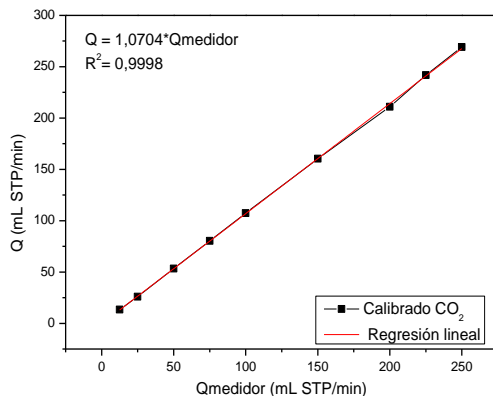


Figura A3. Calibrado medidor CO₂

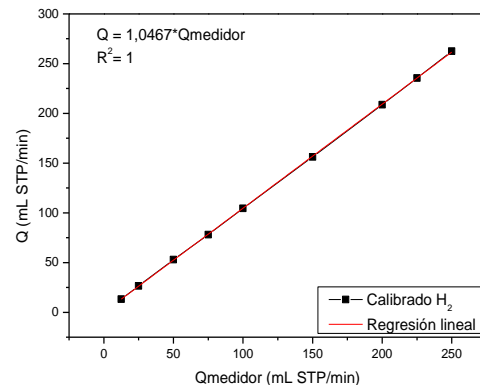


Figura A4. Calibrado medidor H₂

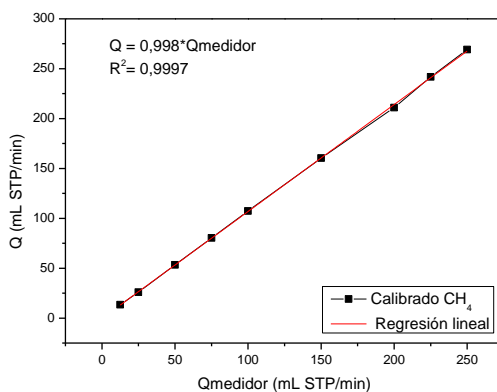


Figura A5. Calibrado medidor CH₄

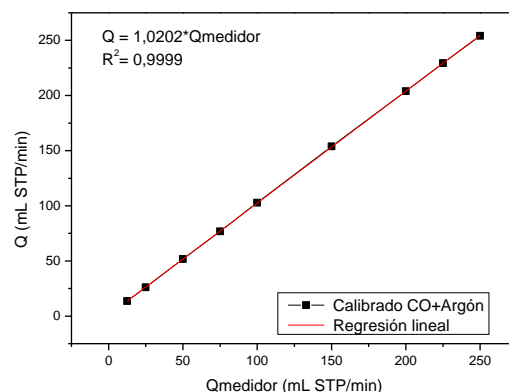


Figura A6. Calibrado medidor Ar+CO

B. Programación del horno

El horno se programa mediante la introducción de unos valores de rampa de calentamiento deseada dependiendo del ensayo se vaya a hacer. En este TFG, se realizan dos tipos de ensayos.

- 1) Activación del catalizador. La temperatura se eleva hasta alcanzar unos de 500°C a razón de 10°C/min.
- 2) Reacción de metanación. Se calienta el horno hasta llegar 380°C con una rampa de 10°C/min y se mantiene a esa temperatura durante 10 minutos. Posteriormente, se aumenta la temperatura hasta llegar 400°C con rampa 3°C/min y una vez se estabilizada la temperatura deseada durante 20 minutos, se inicia el ensayo.

C. Descripción del método cromatográfico calibración

En este TFG, se utiliza un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro GC que contienen tres canales, en cada uno de los cuales se tiene una columna cromatográfica distinta que permite la separación de diferentes gases. La elección del gas portador se basa en la mayor diferencia de conductividad térmica con los compuestos a analizar.

En el primer canal, se utiliza argón como gas portador. Los gases analizados en esta columna son H₂, N₂, CH₄ y CO. En el canal 2, se utiliza helio y se detectan CO₂, C₂H₆, CH₄, además de hidrocarburos de cadena corta (C₄). En el canal 3, se utiliza también helio y se analizan agua, alcoholes, e hidrocarburos hasta C₁₀. Los gases a la salida obtenidos en los ensayos de este trabajo son detectados solamente en los canales 1 y 2.

Normalmente las calibraciones de cada uno de los gases se hacen por el método de adición estándar, es decir variando la concentración de cada compuesto junto con un gas inerte. Sin embargo, al trabajar con rangos muy amplios de concentración, teniendo en cuenta que se adiciona un 90 % de reactivos, se detectó que la mezcla de gases analizados no se comportaba de acuerdo con la calibración de cada uno por separado. Es decir, la presencia de otros gases influye en la señal del resto de los componentes. Esta característica se la conoce como efecto matriz. Para evidenciar dicha influencia y buscar una calibración apropiada que refleje lo obtenido experimentalmente, se decidió realizar una calibración conjunta de todos los gases que se obtendrían en reacción.

Para realizar cada recta de calibración conjunta se adiciona Ar, N₂, CH₄, H₂, CO, CO₂; 4 de ellos en concentraciones fijas y se van modificando los otros 2. Las concentraciones adicionadas estarán dentro de los valores esperados de reacción de acuerdo con los equilibrios termodinámicos. A modo de ejemplos se puede ver en la Figura A7. La calibración del H₂ haciendo las diluciones en Ar y manteniendo para cada curva diferentes concentraciones constantes de CH₄ (0, 10, 20 y 30%), los otros componentes se mantienen siempre constantes N₂ (5%), CO₂ (5%) y CO (0%).

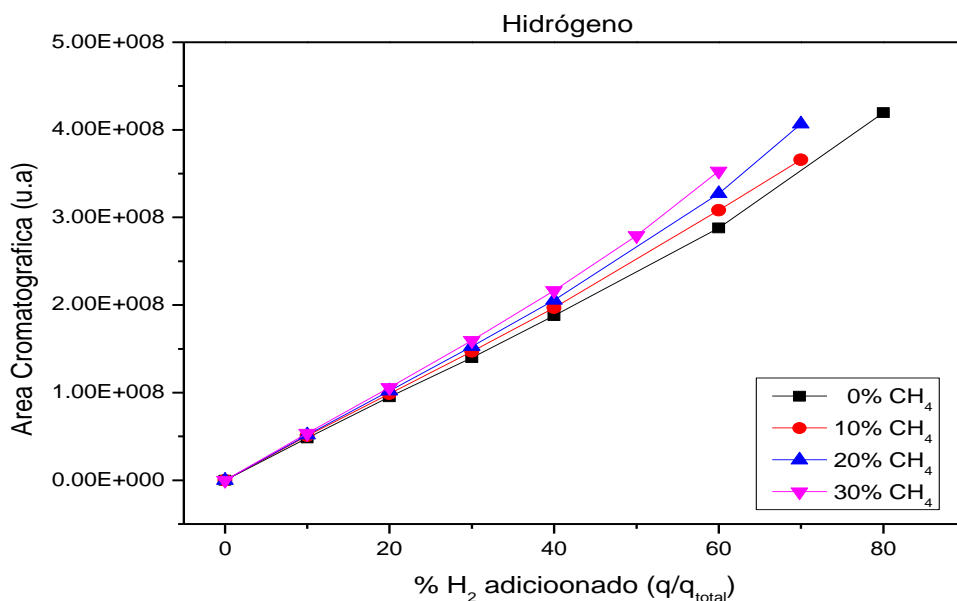


Figura A7. Calibración conjunta del H₂ a diferentes concentraciones de CH₄

Se puede ver en dicha figura el efecto matriz antes mencionado, en donde se puede constatar, en este caso, que diferentes proporciones de CH₄ hacen que se produzcan diferentes respuestas en la señal del hidrógeno, no solamente afectan a que no sean iguales, sino que además generan comportamientos fuera de la linealidad.

También la señal del metano, que se esperaba fuese constante, presenta variaciones como se puede observar en la Figura A8, donde se ve que su valor de respuesta se va incrementando a medida que aumenta la concentración de H₂.

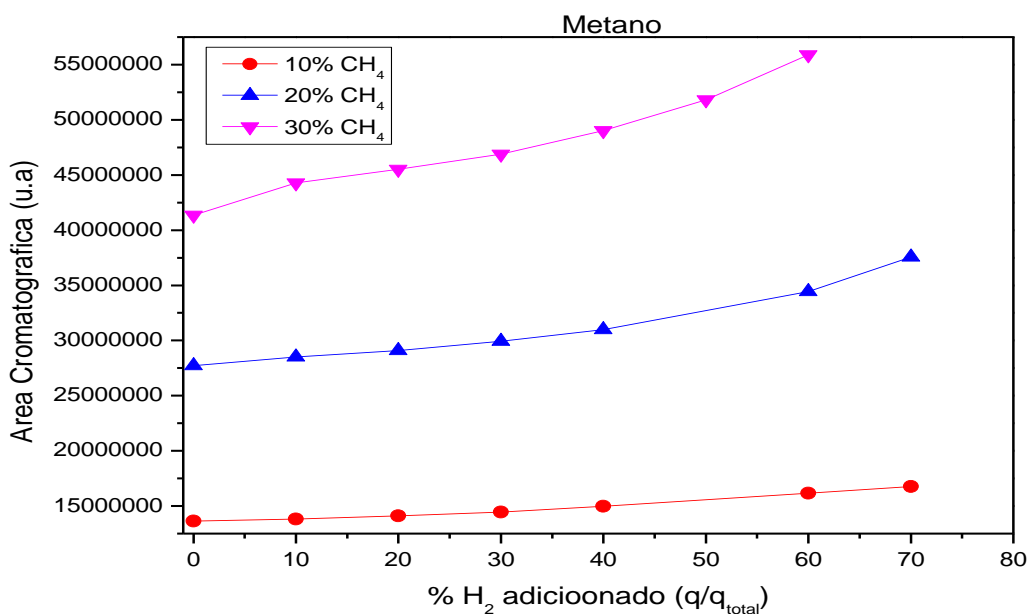


Figura A8. Gráfica de CH₄ para calibración de H₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

Esto también sucede en el resto de las calibraciones, por ejemplo, para la del CO₂, manteniendo constante N₂ (5%), H₂ (40%) y CO (0%) mostrado en la Figura A9. Cada recta representa un % constante de CH₄ (0, 10, 20 y 30%) y se calibra el CO₂ cambiando el Ar como diluyente.

Se vuelve a detectar la influencia de la presencia de otros gases en las áreas cromatográficas obtenidas para el CO₂ cuando se adiciona diferentes concentraciones de CH₄. Dicho efecto también influye en la señal de componentes que no se varían en ningún momento como es el caso del N₂ mostrado en la Figura A10, que genera rectas diferentes a medida que aumenta la proporción de CH₄, también dentro de dichas rectas no mantiene la horizontalidad, siendo influenciadas también por la variación en las concentraciones de CO₂.

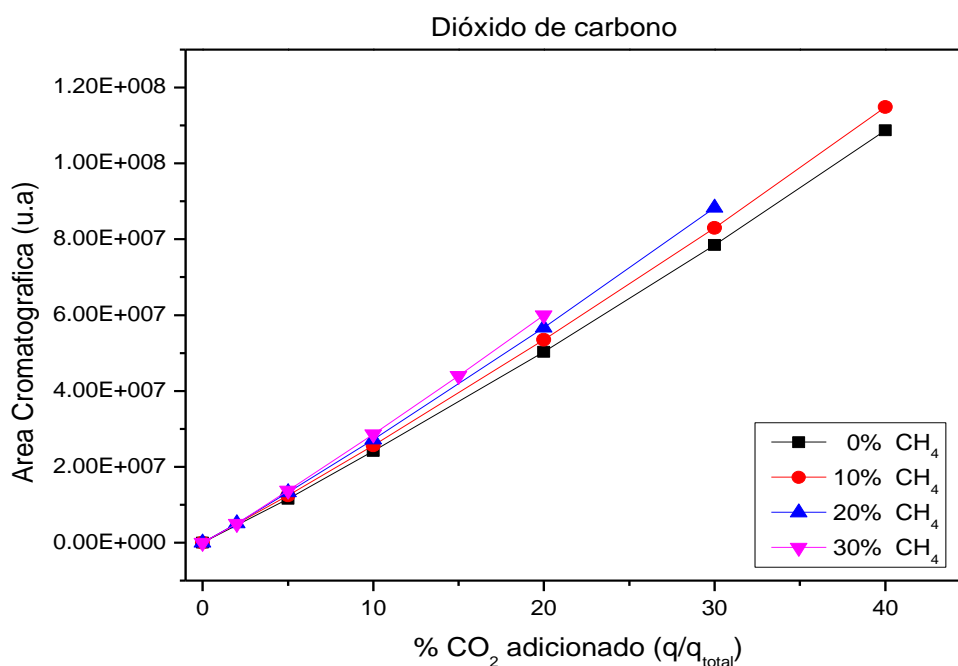


Figura A9. Gráfica de CO₂ para calibración de CO₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

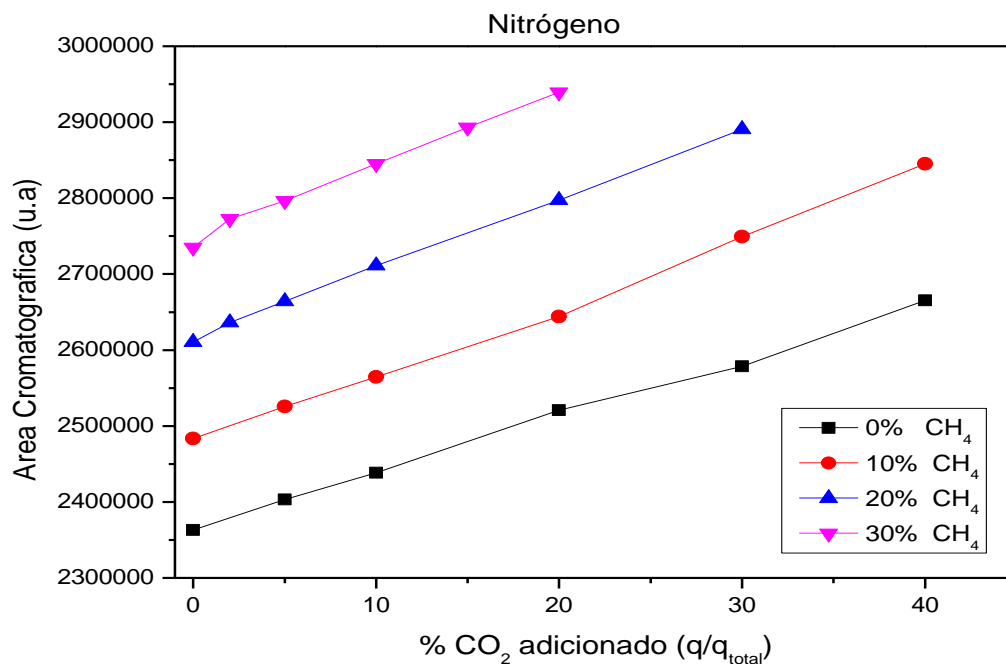


Figura A10. Gráfica de N₂ para calibración de CO₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

Similares influencias en las señales de respuesta se vieron en cada calibración conjunta realizada. En las Figuras de la A11 a la A14 se muestran más ejemplos de calibraciones donde se sigue detectando dicho efecto.

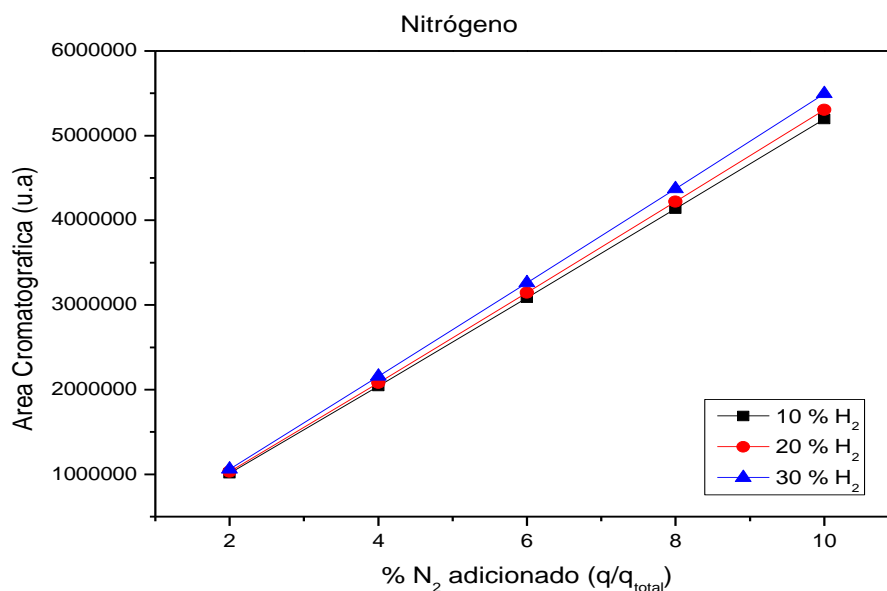


Figura A11. Gráfica de N₂ para calibración de N₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

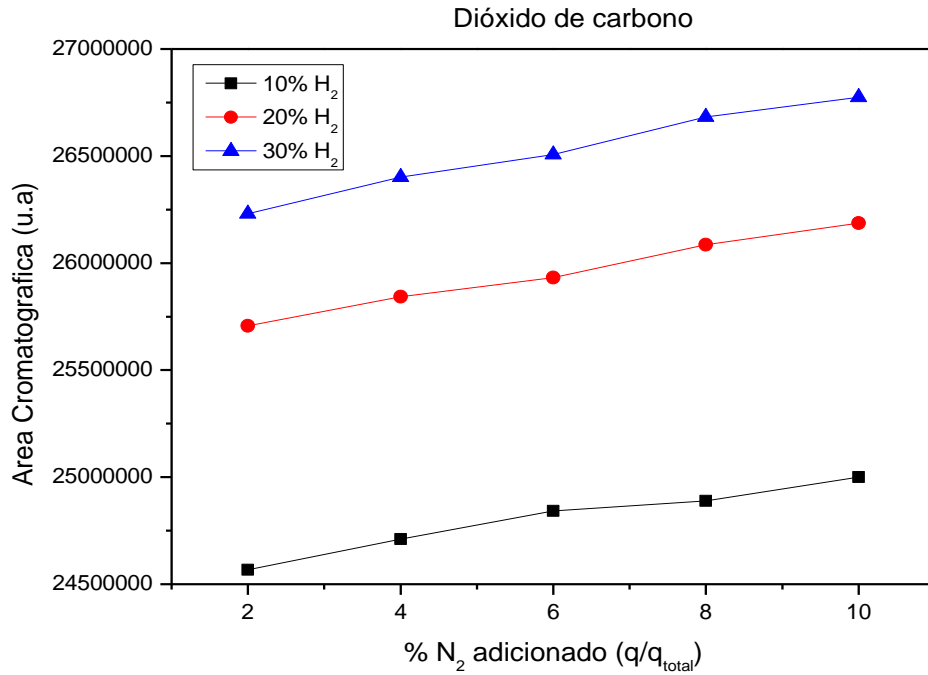


Figura A12. Grafica de CO₂ para calibración de N₂ en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

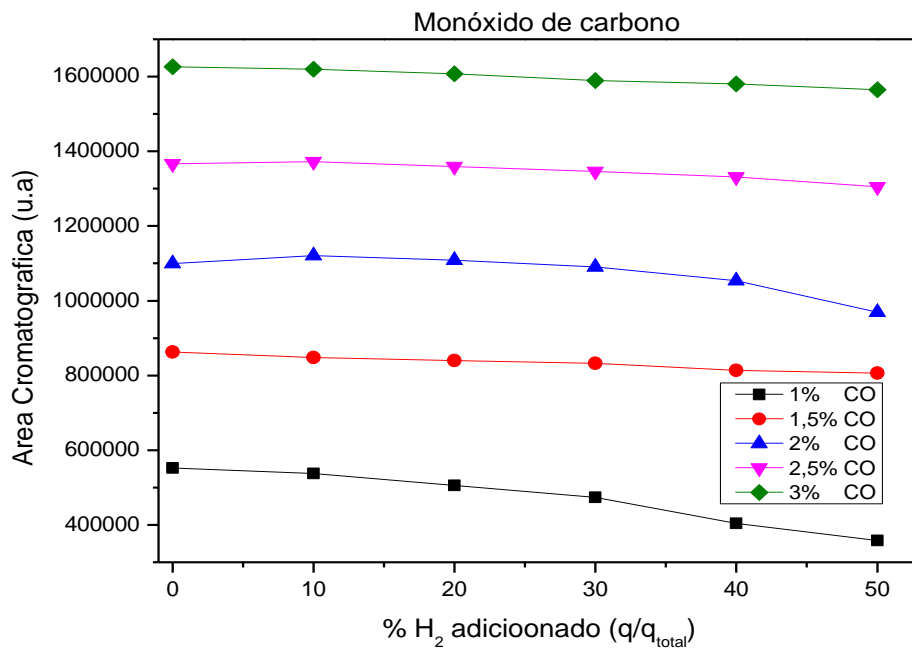


Figura A13. Grafica de CO para calibración de CO en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

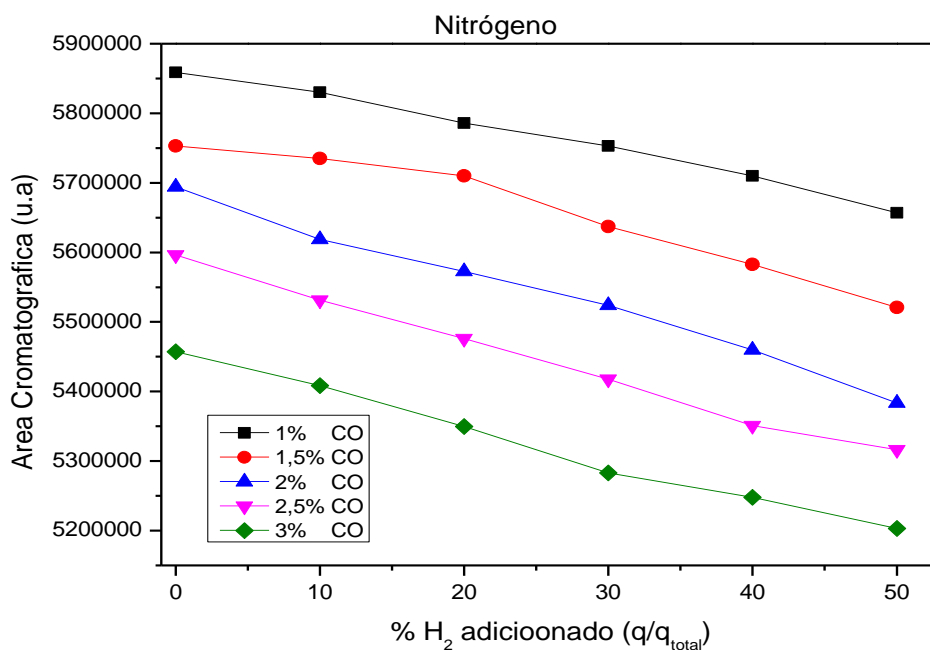


Figura A14. Gráfica de N₂ para calibración de CO en el cromatógrafo mediante mezcla de gases

Aunque para cada calibración se mostraron solamente dos gráficas hay que tener en cuenta que dicho comportamiento se presenta en todos los gases que se calibran a la vez. Dentro del grupo de investigación se buscaron maneras de relacionar el comportamiento de estas calibraciones. Dicha influencia en conjunto es muy difícil de predecir, por lo que intentaron buscar patrones en cada gas y encontrar la manera de simplificar el problema mediante linealizaciones, todo ello sin obtener resultados apropiados.

Sin embargo, los datos obtenidos han permitido obtener un mallado lo suficientemente fiable para ser utilizados como parámetros de aprendizaje dentro de una red neuronal desarrollada por el grupo de investigación. Esta tomará las calibraciones como una superficie que pueda predecir en base a las áreas cromatográficas obtenidas experimentalmente las concentraciones que se corresponderían a dicha mezcla de gases. Para ello utilizaron un modelo de red neuronal generado en Python como lenguaje de programación.

Esta red está formada por serie de neuronas enlazadas entre sí y se realizan múltiples comparaciones entre los datos de partida recibido, con objetivo de obtener unas mejores predicciones de los resultados. Este proceso de comparaciones se lo conoce como aprendizaje, cuanto mayor cantidad de datos experimentales se adicionan a la red mejores predicciones se pueden obtener. Otro factor importante es el dimensionamiento de la red, que ha necesitado una importante labor de optimización. Cada aprendizaje genera un conjunto de resultados que se compara con parte de los datos de entrada y se busca la minimización de errores.

Todos los valores de concentraciones de los ensayos (experimentos) en esta memoria se obtienen a partir de las áreas cromatográficas en cada uno, con ayuda de este modelo.

D. Puesta en marcha de la planta experimental

El propósito de la planta experimental es la realización de ensayos de activación y reacción en determinadas condiciones de trabajo. Al final de cada experimento se determinan las conversiones de reactivos y rendimiento del producto deseado.

D.1 Carga del reactor

Los pasos seguidos son los siguientes:

- 1) Se pesan una determinada cantidad de catalizador de Ni-Fe/Al₂O₃ e inerte (Al₂O₃) utilizando una balanza de precisión y se mezclan ambos sólidos.
- 2) Se carga la mezcla de sólidos en el reactor con ayuda de embudo y se mide la altura del lecho, colocándose el reactor dentro del horno.
- 3) Se aísla el reactor con fibra de vidrio en las zonas con posibilidad de pérdida de calor.
- 4) Se une la tubería de la alimentación de gases a la entrada de reactor con tubo de silicona y se conecta a la salida de reactor al módulo Petlier.
- 5) Se insertan cinco termopares dentro de la vaina del reactor para control de la temperatura.
- 6) Se coloca otro termopar en la tubería de salida del reactor para asegurar que la temperatura de salida sea próxima a 180°C para evitar condensaciones.
- 7) Por último, se recubre las conexiones con el teflón y pasa los gases para comprobar si hay fugas entre las conexiones.

D.2 Encendido de equipos

Para empezar, se enciende la campana extractora, el Petlier, la resistencia eléctrica que calefacta la tubería y el programa de medidores de flujo másico. Se pasa inerte (argón) al reactor y a la vez se procede a calentar el reactor con la secuencia explicada en el Anexo B. A continuación, se carga el método de análisis del cromatógrafo para que se estabilice.

D.3 Ensayo de activación

Debido a la alta inflamabilidad del hidrogeno, la proporción de gases que se pasan al reactor son 45% de argón, 40% de hidrogeno y 5% de nitrógeno constituyendo un caudal total de 250 STP mL/min.

En primer lugar, solo pasa el argón al reactor para inertizar y el hidrógeno se lleva a venteo hasta que el horno llega a temperatura deseada para iniciar ensayo de activación (Anexo B). Una vez alcanza condición deseada, se mezclan los gases de activación (hidrógeno y nitrógeno) con el inerte (argón) para que alimenten el reactor conmutando una válvula de tres vías.

D.4 Ensayo de reacción

Después del ensayo de activación, se procede a realizar el ensayo de reacción. Durante el proceso de calentamiento del horno, solo se introduce al reactor argón, con un caudal de 100 STPmL/min, para inertizar el lecho. Los reactivos se llevan a venteo mediante la conmutación de la válvula de 3 vías de la línea de gases.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, por ejemplo 400°C, se deja estabilizar durante 20 minutos y se procede a estabilizar la presión mediante válvula de aguja. Pasando ese tiempo, se reduce el caudal de argón de 100 a 12,5 STPmL/min (5% caudal total) y se conmuta la válvula de 3 vías para introducir los gases reaccionantes (90%) y nitrógeno (5%), siendo el caudal total 250 STPmL/min. Los gases de salida de reactor se analizan mediante cromatógrafo de gases.

E. Cálculos para la preparación del catalizador

En este apartado se explica brevemente los cálculos realizados para preparar el catalizador utilizado en los ensayos que tiene la siguiente composición (porcentaje en peso): 7,5% Ni- 2,5% Fe -90% Al₂O₃

Se parte de los precursores comerciales de Ni(NO₃)₂·6H₂O para níquel y Fe(NO₃)₃·9H₂O para hierro por lo cual se calcula la cantidad de níquel y hierro por gramo de precursor (Ec. A1 y Ec. A3). En Ec. A2 y Ec. A4 para obtener la cantidad de precursor que se necesita para preparar 100 gramos de catalizador (7,5 gramos de Ni y 2,5 gramos de Fe respectivamente).

$$\frac{g \text{ Ni}}{g \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{Pm \text{ Ni}}{Pm \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,2018 \frac{\frac{g}{mol} \text{ Ni}}{\frac{g}{mol} \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Ec. A1}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,2018 \text{ g Ni} \\ X \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7,5 \text{ g Ni} \end{array} \right\} X=37,15 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O necesarios} \quad \text{Ec. A2}$$

$$\frac{g \text{ Fe}}{g \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = \frac{Pm \text{ Fe}}{Pm \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,1381 \frac{\frac{g}{mol} \text{ Fe}}{\frac{g}{mol} \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Ec. A3}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,1381 \text{ g Fe} \\ X \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2,5 \text{ g Fe} \end{array} \right\} X=18,10 \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O necesarios} \quad \text{Ec. A4}$$

Como se deseaba obtener 100 gramos en total de catalizador, se necesita 90 gramos de restantes del soporte Al₂O₃.

F. Método de preparación de catalizador

El catalizador se ha preparado mediante el método de humedad incipiente. La primera etapa es la determinación de la cantidad de disolvente (agua) que es capaz de absorber 1 gramo de soporte (alúmina) sin observar excedente de disolvente y como resultado se observó que necesita 0,942 g de H₂O por gramo de soporte. Por lo tanto, la cantidad de disolvente necesaria para 90 gramos de soporte es 84,78 g de H₂O es decir la cantidad de agua que tener en la disolución de precursores.

A continuación, se distribuyeron los 90 gramos de soporte sobre una superficie plana en un recipiente de vidrio y se impregnó el soporte a temperatura ambiente con las soluciones de los precursores de manera homogénea sobre la superficie.

Luego se introduce el recipiente con la mezcla en una estufa a 120°C durante 12 horas. A continuación, se procede a calcinarlo en la mufla durante 8 horas a 500°C con una rampa de temperatura de 1°C/min. Pasado ese tiempo, se extrae de la mufla y se deja a enfriar. Finalmente, se tamiza el catalizador para obtener el tamaño de partícula deseado (160-200 µm).

G. Descripción de los métodos de caracterización

G.1 BET

El método de BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller cuyo objetivo de determinar la superficie específica de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte (nitrógeno) a baja temperatura. La medida se ha realizado en el equipo Micromeritics modelo ASAP 2020. La temperatura seleccionada es la de condensación de nitrógeno gas a presión atmosférica que es -196,15°C.

Se programó el intervalo de presiones para el caso del sólido utilizado y se obtuvieron las isotermas de adsorción de nitrógeno líquido que permiten obtener el valor de superficie específica.

G.2 XRD

El método de difracción de rayos X (XRD) es una técnica de laboratorio que revela información estructural, como la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación, la orientación preferida y el espesor de las capas. Los rayos son una radiación electromagnética de longitud de onda comprendida entre 10⁻⁵ y 100 Å.

Se hace pasar un haz de rayos X mediante con un ángulo de ataque al catalizador previamente depositado en un portaobjetos con un espesor homogéneo, así obtenido un diagrama de difracción que es característico de cada compuesto cristalino. De esta manera, se puede comparar con un patrón del compuesto en cuestión de para determinar así la composición química del sólido analizado. Este método es posible gracias a que los rayos X poseen unas longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Dado esto, y conociendo la intensidad y dirección que sufre el haz tras atravesar el sólido permite conocer la estructura del cristal.

El método se lleva a cabo en un difractómetro Rigaku/Max System, provisto de un anodo rotatorio de cobre. Se ha empleado un monocromador de grafito a fin de seleccionar la radiación Cu K α del ánodo $\lambda = 1.5418$ Å. Las condiciones de toma de datos fueron un paso de 0,03 grados y un rango barrido (2 θ) desde 10 a 85 grados.

G.3 XRF

El método de fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica que revela la cantidad exacta de elementos en forma de óxidos, presente en el catalizador en este caso, óxidos de níquel y hierro. Mediante XRF, el catalizador es bombardeado por un haz de rayos X primarios que

producen rayos X secundarios característicos de los átomos presentes. Se empleó un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de Thermo Electron serie ARL modelo ADVANT XP. Tubo de rayos X de Rodio (Rh) y se ha utilizado el programa UNIQUANT para análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde magnesio al uranio).

G.4 TPR

El método de reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido, identificar las fases del metal y las interacciones de éste con el soporte y la temperatura de reducción de catalizador.

Consiste en poner en contacto el catalizador con una corriente reductora de 100 NmL/min (nitrógeno e hidrógeno) y siendo la presión parcial de H₂ es 0,05 bar (P_{total}=1 bar) y la rampa de calentamiento utilizada de 5°C/min. El ensayo se lleva a cabo en un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro interno donde se deposita la muestra a analizar siendo ésta soportada por lana de vidrio y se utiliza un horno de 1000 W pudiendo alcanzar 1200°C.

H. Balance de materia y errores

En este apartado se muestran el método y las ecuaciones mediante las cuales se calculan los balances y los errores relativos a dichos balances.

Para empezar, se calculan los flujos molares de entrada de cada compuesto mediante la ecuación de gas ideal y los caudales de entrada, teniendo en cuenta la presión parcial introducida para cada ensayo.

A continuación, se obtienen los valores del área cromatográfica para cada compuesto. Se introducen estos datos a las redes neuronales y obteniéndose los valores de presiones parciales de cada compuesto.

A partir de estas presiones parciales, se puede calcular el flujo de salida, para cada compuesto, mediante la ecuación A5. En cada ensayo se introduce un 5% de N₂, teniendo en cuenta que este inerte no reacciona, y su flujo es constante, teniendo en cuenta la expansión/contracción de los gases que ocurre dentro del reactor.

$$F \text{ salida (mmol/min)} = \frac{P_{\text{compuesto salida (bar)}}}{P_{\text{nitrogeno (bar)}}} * F \text{ entrada N}_2 \text{ (mmol/min)} \quad \text{Ec. A5}$$

A partir de flujo de salida obtenido, se plantean los balances al carbono, hidrógeno y oxígeno tal como se muestra la Tabla A1.

Tabla A1. Balances atómicos al carbono, hidrógeno y oxígeno

Bal. C	CO ₂ entrada = CO ₂ salida + CH ₄ salida + CO salida
Bal. H	2*H ₂ entrada = 4*CH ₄ salida + 2*H ₂ salida + 2*H ₂ O salida
Bal. O	2*CO ₂ entrada = 2*CO ₂ salida + H ₂ O salida + CO salida

El error de cada balance se calcula restando, para cada elemento, el flujo de entrada con de salida. Los balances de hidrógeno y oxígeno no quedan cerrados dado que no se pueda obtener la cantidad exacta producida de agua en los ensayos, ya ésta se condensa antes de la entrada al

cromatógrafo. Para obtenerla se mediante la compensación de los errores obtenido en el balance de H y O es decir el error de balance H es igual a la cantidad de agua para compensar el balance de O y viceversa.

En seguida, se calculan los errores del balance al carbono y al oxígeno en función del CO₂ de entrada y por el balance al hidrógeno en función del H₂ de entrada. Los cálculos se realizan como muestra en ecuación A6 (Ec. A6).

$$Error(\%) = \frac{Error\ del\ balance\ (mmol/min)}{Compuesto\ entrada\ (mmol/min)} * 100 \quad \text{Ec. A6}$$

Para los experimentos realizados, se han sacado los errores que indican en las Tablas A2 a A7.

Tabla A2. Error experimental obtenido a ratio H₂: CO₂ 2:1

Temperatura (°C)	Error C (%)	Error O (%)	Error H (%)
250	-4,250	0,149	0,399
275	-1,979	-1,366	0,151
300	-2,067	-6,279	-6,858
325	-1,866	-12,130	-13,072
350	-3,105	-16,599	-17,671
375	-3,639	-17,466	-19,123
400	-3,133	-17,558	-19,548

Tabla A3. Error experimental obtenido a ratio H₂: CO₂ 3:1

Temperatura (°C)	Error C (%)	Error O (%)	Error H (%)
250	-1,939	-0,355	-0,438
275	-1,368	-2,705	-3,424
300	-0,681	-10,437	-7,303
325	-1,105	-18,829	-13,072
350	-3,636	-23,687	-16,988
375	-5,109	-24,886	-18,344
400	-5,838	-25,375	-18,781

Tabla A4. Error experimental obtenido a ratio H₂: CO₂ 4:1

Temperatura (°C)	Error C (%)	Error O (%)	Error H (%)
250	-5,378	5,832	1,329
275	-3,541	0,077	-1,552
300	-2,019	-11,787	-6,842
325	-3,358	-22,528	-12,307
350	-5,820	-29,629	-15,937
375	-9,100	-29,537	-16,857
400	-9,524	-30,396	-17,335

Tabla A5. Error experimental obtenido a ratio H₂: CO₂ 5:1

Temperatura (°C)	Error C (%)	Error O (%)	Error H (%)
250	0,208	0,034	-0,672
275	0,764	-5,882	-3,042
300	0,893	-17,205	-7,262
325	-1,319	-29,351	-12,293
350	-7,586	-33,240	-14,823
375	-11,461	-33,791	-15,605
400	-12,552	-34,751	-16,053

Tabla A6. Error experimental obtenido a ratio H₂: CO₂ 6:1

Temperatura (°C)	Error C (%)	Error O (%)	Error H (%)
250	1,075	2,994	-0,225
275	1,543	-5,316	-2,765
300	1,831	-18,324	-6,819
325	-1,395	-32,750	-11,530
350	-8,670	-36,658	-13,608
375	-11,867	-37,206	-14,180
400	-12,126	-38,596	-14,547

Tabla A7. Error experimental obtenido a ratio H₂: CO₂ 4:1 biogás

Temperatura (°C)	Error C (%)	Error O (%)	Error H (%)
250	-0,751	0,667	-0,321
275	-0,644	-4,756	-1,532
300	-0,547	-12,960	-3,412
325	-1,403	-20,280	-5,444
350	-2,898	-23,766	-6,681
375	-3,466	-25,904	-7,259
400	-3,043	-27,999	-7,556

I. Perfiles de las temperaturas dentro del lecho

A continuación, se muestran los perfiles de las temperaturas correspondientes a cada ratio y tipo de alimentación de la reacción. Con las figuras se puede ver la influencia de la ratio H₂/CO₂ y la temperatura en el perfil del lecho.

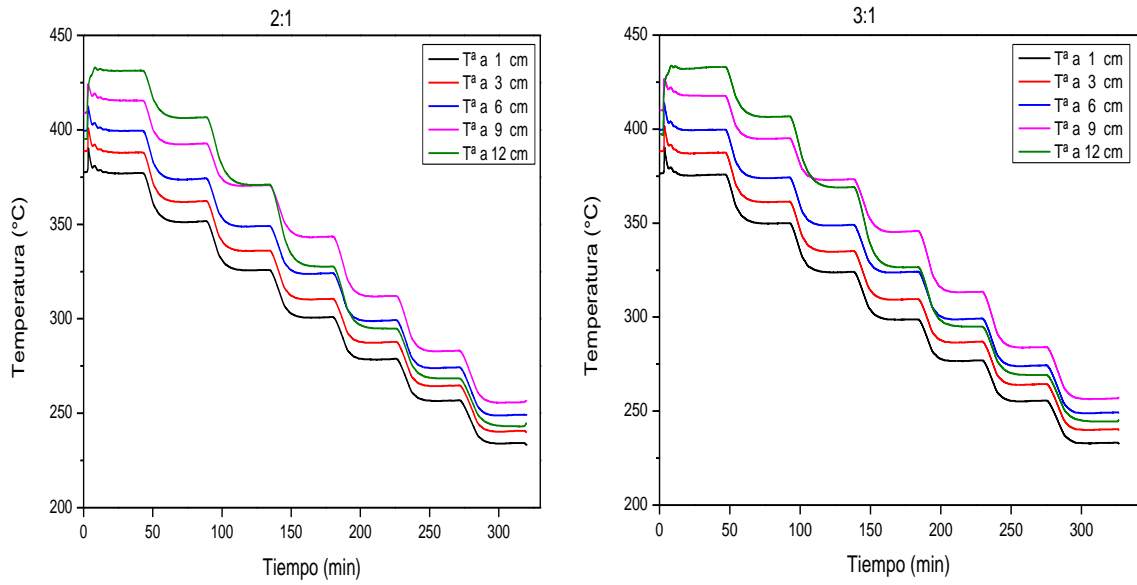


Figura A15. Perfiles de la temperatura para una relación inferior a la estequiométrica

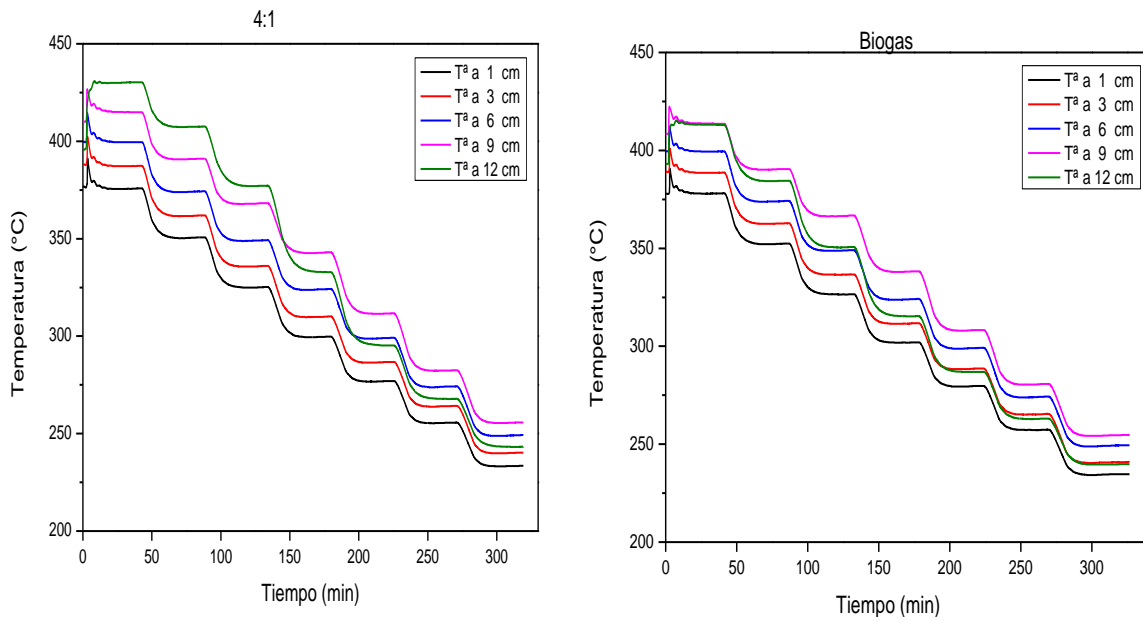


Figura A16. Perfiles de la temperatura para una relación estequiométrica para alimentación convencional y biogás

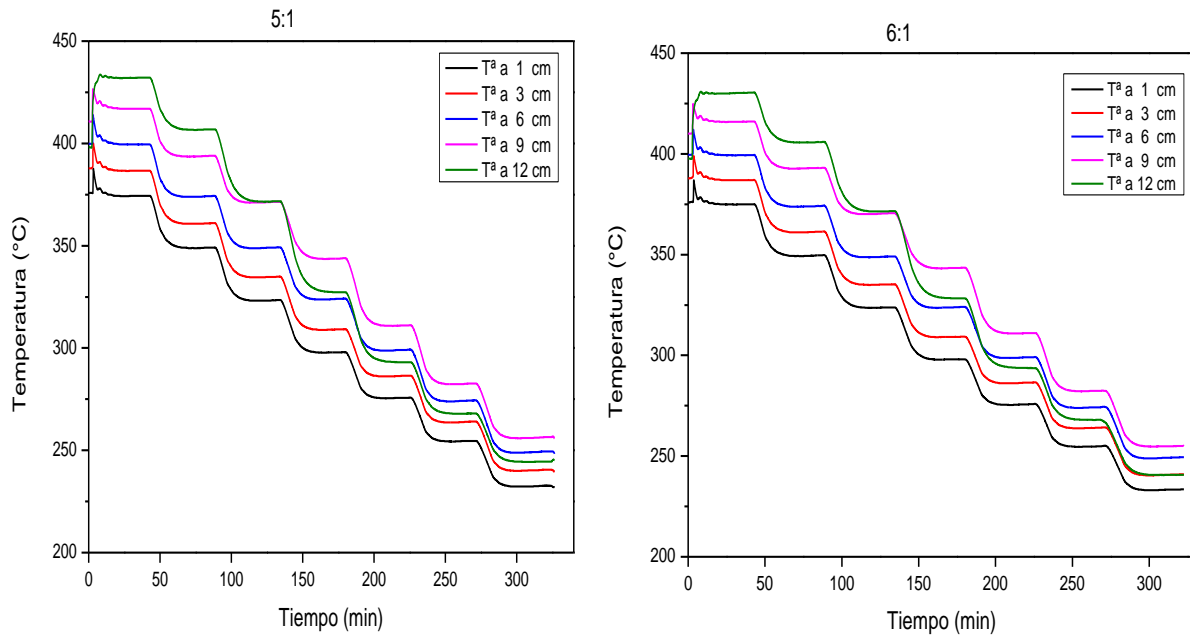


Figura A17. Perfiles de la temperatura para una relación superior a la estequiométrica

J. Cálculo WHSV

En este apartado se van a enseñar los pasos de obtener el parámetro de velocidad espacial másica (Weight Hourly Space Velocity). Este parámetro se calcula a partir de los kg alimentación dividido por los kg de catalizador utilizado.

Los pasos de cálculo:

- 1) Se calculó los caudales (Q) de cada compuesto a partir de sus presiones parciales.
- 2) Se obtiene los valores de flujo molar a partir del caudal con ecuación de Gas Ideal.
- 3) Los flujos de másicos se calculan mediante los pesos moleculares en g/mol. Después, se convertirá los flujos másicos obtenidos en g/min a kg/min. Se realiza la suma total de todos ellos.
- 4) Se convierte el peso de lecho obtenido en g a kg.
- 5) Se realiza la división de valor obtenido en paso 3 con el de valor en paso 4.

Componentes	Peso molecular (g/mol)	Caudal, Q (mL STP/min)	Flujo molar, F (mmol/min)	Flujo másico, M (g/min)
H ₂	2	180.0	7.366	0.0147
CO ₂	44	45.0	1.842	0.0810
N ₂	28	12.5	0.512	0.0143
Ar	39.95	12.5	0.512	0.0205
Total		250.0	10.232	0.1306
M (g/min)	M(kg/h)		g lecho	kg lecho
0.13057	0.007834		10.5	0.0105
WHSV (1/h)	0.746			

Figura A18. Obtención de WHSV para ratio H₂/CO₂ 4:1

Tabla A8. Valor de WHSV para cada ratio estudiado

Ratio H ₂ :CO ₂	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	biogás
WHSV(h ⁻¹)	1,04	0,86	0,75	0,67	0,62	0,84

K. Flujo de los productos

Así, en la Figura A19 se observa como la formación de CH₄ se ve favorecida por altas temperaturas (altas conversiones) y para relaciones cercanas a la estequiométrica (desde 3:1 a 5:1), siendo máximos para las condiciones estequiométricas (para todas las temperaturas). Para las relaciones 2:1 (subestequiométrico) y 6:1 (superestequiométrico), los valores de CH₄ obtenido son un 12 % menores a los obtenidos en relaciones estequiométricas.

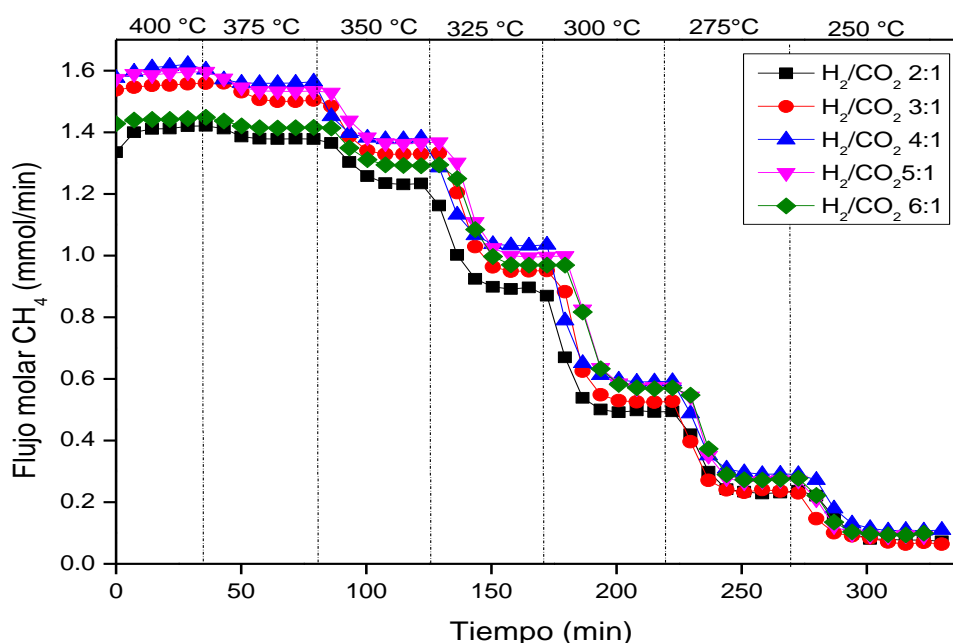


Figura A19. Evolución formación de CH₄ en función de la ratio H₂: CO₂ y temperatura.

Con respecto al producto secundario CO que se produce por la reacción mostrada en la Ec.5, se producen cantidades muy inferiores a las de CH₄, tal como se muestra en la Figura A20. Al contrario que para el CH₄, se incrementa la formación de CO a bajas relaciones H₂/CO₂. Sin embargo, cuando la proporción de H₂ es elevada, éste reacciona con el CO para formar CH₄ (Ec. 6), reduciéndose la cantidad de CO formado.

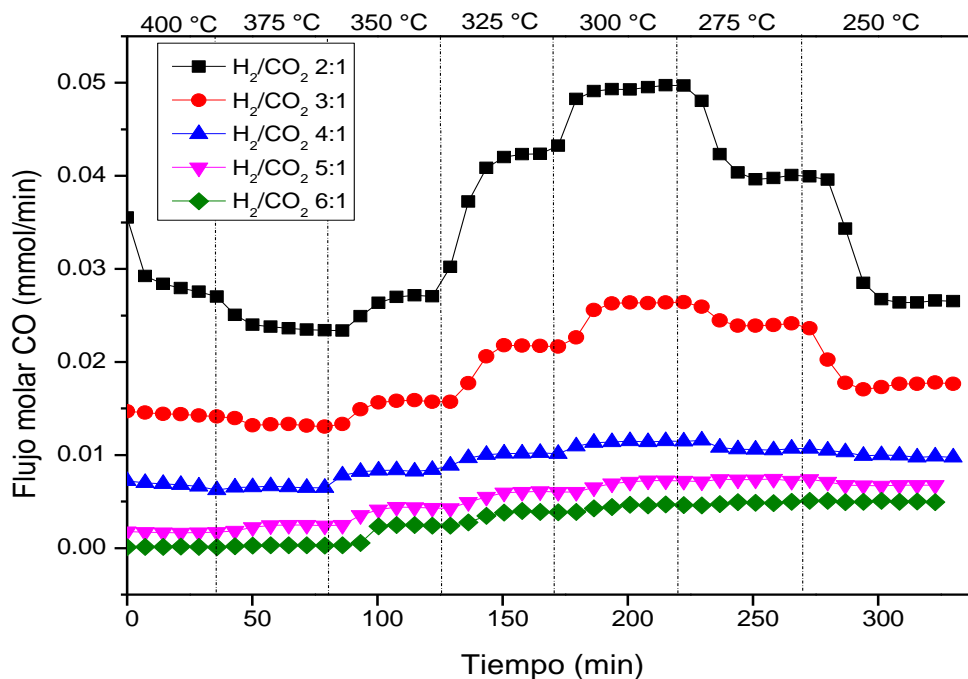


Figura A20. Evolución formación de CO en función de la ratio H₂: CO₂ y temperatura.

En la Figura A20 también se aprecia un máximo en formación de CO cuando la temperatura se encuentra alrededor de 300°C, especialmente cuando la proporción de H₂ es menor.