

Luis Andrés Sanz Martínez

Nuevas configuraciones de reactor para valorización energética conjunta de biogás e hidrógeno renovable

Director/es

Peña Llorente, José Ángel
Herguido Huerta, Javier

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**NUEVAS CONFIGURACIONES DE REACTOR PARA
VALORIZACIÓN ENERGÉTICA CONJUNTA DE
BIOGÁS E HIDRÓGENO RENOVABLE**

Autor

Luis Andrés Sanz Martínez

Director/es

Peña Llorente, José Ángel
Herguido Huerta, Javier

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2021

Universidad de Zaragoza



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza**



Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón.

NUEVAS CONFIGURACIONES DE REACTOR PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA CONJUNTA DE BIOGÁS E HIDRÓGENO RENOVABLE

Memoria para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Zaragoza presentada por:

Andrés Sanz Martínez

2021



Universidad Zaragoza

D. *Javier Herguido Huerta* y D. *José Angel Peña Llorente*, ambos Catedráticos de Universidad, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

INFORMAN:

Que la presente memoria titulada:

“Nuevas configuraciones de reactor para valorización energética conjunta de biogás e hidrógeno renovable”

Ha sido realizada por D. *Andrés Sanz Martínez* bajo nuestra dirección, AUTORIZANDO su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza, a 10 de mayo de 2021

Fdo.: Dr. *Javier Herguido Huerta*

Fdo.: Dr. *José Angel Peña Llorente*

Agradecimientos

- Porque claro..., yo, al final, si he de consultar una tesis doctoral, lo primero que voy a mirar son las *Con-clu-sio...*

Entonces, y a tres letras de concluir la palabra, me interrumpe desde la silla de su despacho y añade:

- *Agradecimientos* Andrés..., la primera sección a la que van a acudir siempre cuando abran la tesis es a la de *A-gra-de-ci-mien-tos*.

Pues bien..., aquí estamos: con los *Agradecimientos*. Y digo ‘estamos’, en primera persona del plural, por dos motivos: (1) porque, con vuestro permiso, me voy a permitir el ‘lujo’ de apartar la forma impersonal tan ‘científicamente correcta’, y (2) porque es una forma de haceros partícipes de la que, hasta el momento, supone mi producción científica más completa.

Cuando uno da por concluido un trabajo tan... ¿Intenso? (Sí, creo que podemos adjetivarlo así) como es el desarrollo de una tesis doctoral, casi parece inevitable que te asalte un (muy) humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo, te muestra inmediatamente que la magnitud de dicho aporte hubiese sido imposible sin la participación de las distintas personas (e instituciones) involucradas. Y precisamente por esto, dedico las siguientes líneas: para darle las **gracias** a todos aquellos que, tanto técnica, como emocionalmente, me han ayudado a conseguir lo que en *diciembre de 2020* comenzó con un correo electrónico que presentaba el siguiente asunto: ‘¿Y si comienzo con la redacción de la Tesis Doctoral?’

Los destinatarios de aquel correo eran mis directores de tesis: Javier Herguido (*Javi*). y José Angel Peña (*José Angel*). A uno (*Javi*), desde 3º de Grado con la asignatura ‘Diseño de Reactores’ (... posteriormente vino el TFG y, después el TFM). Al otro (*José Angel*), desde 1º de Master con la asignatura ‘Simulación y Optimización de Procesos Químicos’. A ellos es a quienes primero

quiero agradecer, de manera especial y sincera, su ‘compromiso con la causa’ de la redacción de la tesis en este corto periodo de tiempo. Volviendo al correo electrónico anterior de *diciembre de 2020*, una de las frases con las que concluía decía lo siguiente (copypasteo):

‘Sea como fuere, esto supone una propuesta de intenciones que, como directores de la tesis, os comunico. En caso de que fuera validada por vuestra parte, el tiempo determinará si su consecución es factible (o no).’

Vaya por delante que hoy no estaría aquí, *quasi*-celebrando el haber concluido de manera satisfactoria este trabajo, sin vuestra ayuda. Porque de igual manera que se redacta, hay que revisarla, y ahí el tiempo también ha apremiado. Considero que formáis un *tándem* profesional difícilmente igualable. Desde aquí, transmitiros todo mi respeto y admiración. Gracias por haberme dado la oportunidad de desarrollar esta investigación bajo vuestra supervisión.

Quiero hacer extensible el agradecimiento a todo el personal perteneciente al grupo de investigación CREG, destacando de entre ellos a tres: Eva Francés (*Eva*), Jaime Soler (*Jaime*) y Miguel Menéndez (*Miguel*).

A mis compañeros de laboratorio ‘hidrogenero’, con mención especial a Paul Duran (*Pol*) e Iñigo Martínez (*Imvisus*). Al primero, como ‘jefe del *lab.*’ cuya función (técnico de laboratorio) resulta imprescindible para el correcto desarrollo de la actividad investigadora. Al segundo, por brindarme la oportunidad de ‘estrenarme’ como director de un trabajo académico (en este caso, TFG). Después de ti, vinieron otros más a los cuales también he de agradecer la confianza que en mi depositaron (en orden cronológico): María López-Blanco (*María #1*), Francisco Luño (*Francisco*) y, actualmente, *Imvisus* (si, otra vez, con su TFM) y María Trallero (*María #2*). A Iván Esteban (*Iván*), Daniel Aylagas (*Dani*), Nurul Hana Binti (*Hana*) y Pablo Aragüés (*Pablo*). El trabajo de todos vosotros también ha sido muy importante para que esta tesis haya llegado a buen puerto.

A las 'Putillas del CREG', porque... con vosotros empezó todo: Bianca Trifan (*Rumaña*), Diego Zapater (*Majano*), Javier Lasobras (*Michu* o..., ¿quizás debería llamarte 'horse?'), Miriam Tovar (*Mir*) y, como nano-hija adoptiva (no porque sea de baja estatura, sino porque viene del mundo del '10almenos9') Ane Larrea (*La rubia* –que no tonta-). No sé qué me da, que el 'buenrollismo' laboral que contagiáis, contribuyó favorablemente a que la respuesta a la propuesta de continuar en el campo de la investigación con la realización de la tesis, fuera afirmativa. *Michu*, gracias compañero. Gracias por, junto a una tal 'Patri', de la que luego hablaré, haber estado apoyándome día tras día durante estos últimos 5 (duros) meses. Gracias por tener siempre la mano tendida cuando se te necesita. A día de hoy, saber que tenemos cerca a personas con gran generosidad dispuestas a darlo todo sin pedir nada a cambio, ha de tomarse como lo que es: un regalo.

Hace dos años eras tú quien recogió 'la patata caliente' y se encontraba inmersa en la redacción de este 'pequeño' trabajo científico-técnico que, usualmente, terminamos llamando tesis. Con tu permiso (... y sin él, porque ya está hecho –que asco da la confianza, ¿eh?-), recupero de 'tu pequeño trabajo' la siguiente frase: 'Muchos querrían ser Andrés Sanz, pero solo hay uno y es único'. No sé si 'solo hay uno', o si 'es único', lo que sí que se es que el Andrés Sanz 'de Botorrita', siente que contigo, Patricia Ugarte (*Patri*), ha ganado una amiga 'pa toda la vida'. Gracias por estos 5 (+ 84) meses.

A William Mejía (Kill.I.Am para unos, *amiguico* para mí). Si algo me dejó el pasado 2020 tan..., ¿anómalo?, es tu amistad. Los dos sabemos el sentimiento de afinidad y profunda empatía que compartimos: *Think Different*. Tu educación y valores como persona son innegociables y, dicho sea de paso, ejemplares.

A todo el 'Personal (*maravilloso*) de Administración y Servicios' (*PmAS*) de mi entorno que, de una u otra forma, me han podido ayudar durante estos tres años. Tanto del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A): Ana Gimeno (*Anita*), Isabel Vives (*Isabel*), Melania Bentué (*Melania*) y Pilar González

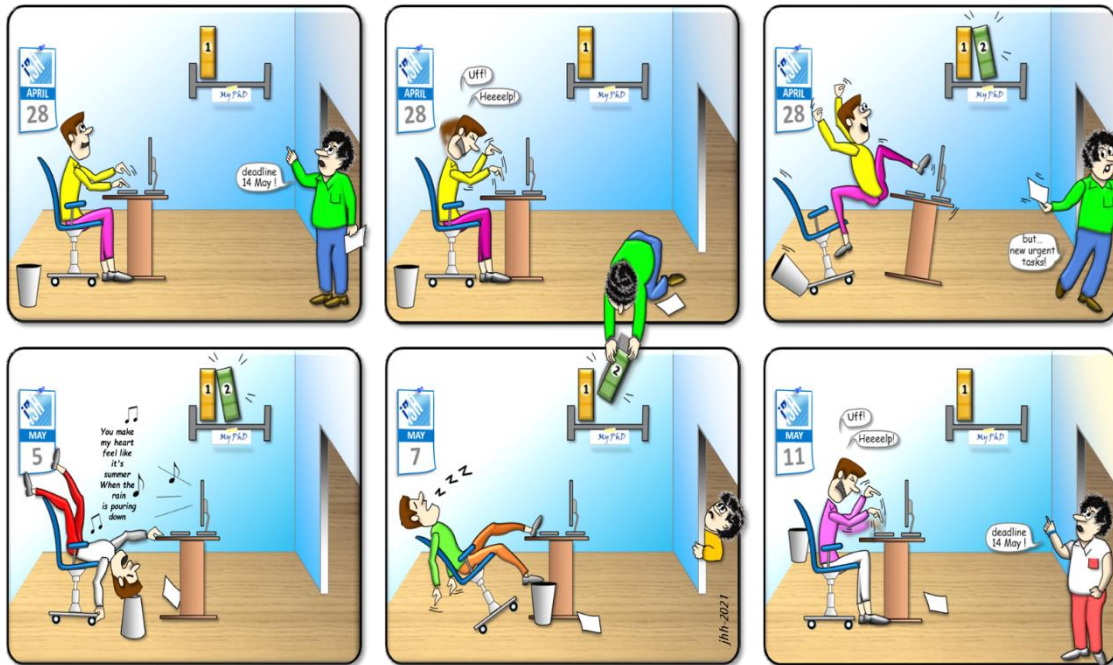
(*Pilar*), como del Depto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (DIQTMA): Begoña Esteban (*Begoña*), Carlos Finol (*Carlos*) y, el orden alfabético hace que quede para el final la para mi más especial, Pilar Sánchez (*Pilarin*).

A todas aquellas personas que han compartido conmigo los ‘ires y venires’ en el plano más personal, ya no durante este tiempo que ha durado la tesis, sino desde siempre. Como decía al comienzo de estos *Agradecimientos*, no llegas hasta aquí con un apoyo meramente técnico, necesitas de la parte emocional y humana, y afortunadamente, ando muy (pero que muy) bien rodeado. A los que asomaron cuando la Ingeniería Química eran teóricos ‘balances de materia y energía’, ‘capas límite’, ‘*Lebenspiel*’s’ o ‘reactores de tipo mezcla-perfecta’: *Adri, Ampa, Cris, Javi, Majano, Sandra y Sergio*. A los que ‘aparecieron’ en el pueblo vecino para hacer de la Rivera del Huerva algo especial, mi segunda casa: *Los Marieros*. A las nuevas generaciones ‘botorritanas’ que vienen pisando (muy) fuerte: *Bacardy’s*. A Daniel Estabén (*Dani*) por su predisposición a colaborar (desinteresadamente) en el diseño de la portada de este libro. Y por supuesto, a los que ya con una década de vida, estábamos cogiendo ‘plásticos del *Europalet*’, haciendo ‘tablas de multiplicar de Don Antonio’ o llamando a ‘la casa del Pesca’: *El Trasiego*. Por mucho que se estire el tiempo que dura una amistad, ésta no da de sí.

Ya para terminar, el agradecimiento más profundo y sentido va para ti, Ana Cris (AC) y para vosotros, mi familia. En una palabra: fundamentales. Vosotros sabéis mejor que nadie el tiempo, dedicación y esfuerzo que la redacción de esta memoria ha supuesto, y por eso os digo: ¡Gracias, gracias y gracias! A *mis padres*: no solamente me disteis la vida, me hicisteis la persona que hoy en día soy y, recordad, todo lo que consiga es gracias a vosotros. A mis hermanos: *Jorge, Nacho*, dos terceras partes de un todo. A mis tíos y primos: *Anapi, Aqui, Berta, Irene, Luis, Pili, Tris, Trucha y Uli*. Por último, a la hija que todo padre desearía tener. A ti, AC: corre con alguien que te complete y serás difícil de detener.

A todos vosotros..., ¡GRACIAS!

Por cierto..., ¿os acordáis del dialogo con el que he comenzado? Bien, pues la persona que me interrumpe, es la misma que ha elaborado esta obra de arte que paso a compartir con vosotros, y que resume muy bien lo que han sido estos 5 meses (gracias *Javi* –referente y ejemplo-):



Agradecimiento al soporte financiero de esta investigación a través del proyecto CTQ2016-77277-R del *Ministerio de Economía, Industria y Competitividad* (MINECO). A la misma institución por la ayuda predoctoral BES-2017-082069.

A mis abuelos.

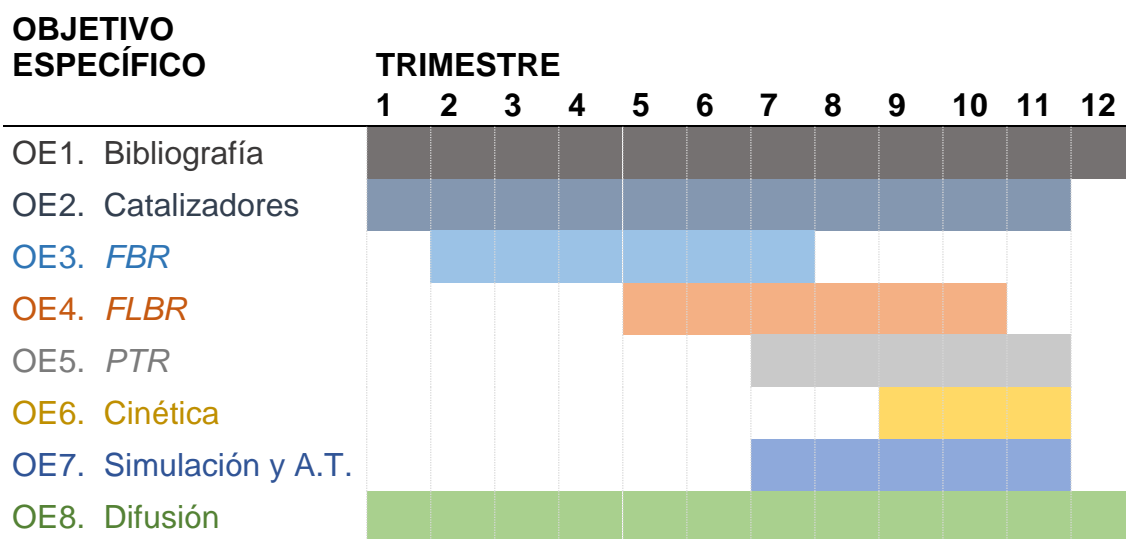
A ti, *Pepe*.

Prefacio

La presente tesis doctoral se ha realizado en el ‘*Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno*’ (LTH2), dentro del Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza (UZ).

Se enmarca dentro del programa de doctorado de ‘Ingeniería Química y del Medio Ambiente’ (Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente –DIQTMA- de la UZ) y está asociada al Proyecto de I+D+i ‘Retos de la Sociedad’ con referencia CTQ2016-77277-R (‘Nuevas configuraciones de reactor para valorización energética conjunta de biogás e hidrógeno renovable’, acrónimo RECOBIOHY), financiado por el *Ministerio de Economía, Industria y Competitividad* (MINECO) y cuyo Investigador Principal es el *Prof. José Angel Peña Llorente* (catedrático del DIQTMA de la UZ).

A continuación, se muestra un cronograma (trimestral) del desarrollo seguido durante los tres años de duración de la tesis, según los objetivos específicos (OE) presentados en el apartado ‘*Objetivos*’, correspondiente al Capítulo 1:

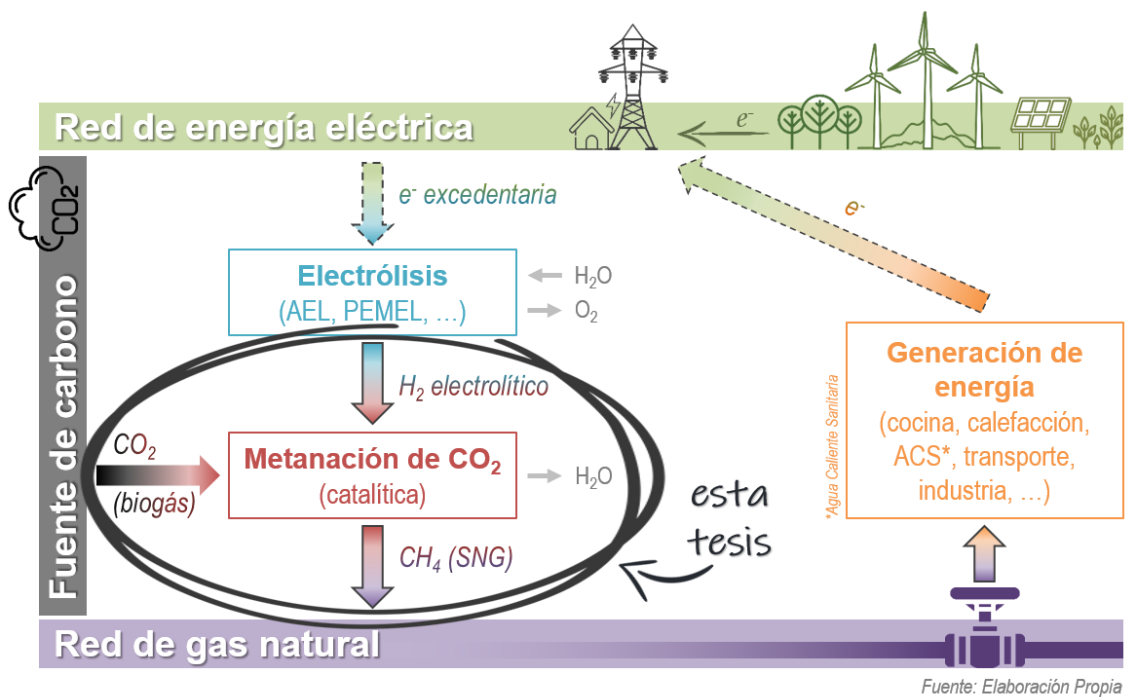


A.T.: Análisis Tecnoeconómico

Resumen

Título de la tesis: 'Nuevas configuraciones de reactor para valorización energética conjunta de biogás e hidrógeno renovable'

Palabras clave (keywords): Power to Gas, hidrógeno, CO₂, biogás, SNG, metanación, Sabatier, reactor, politrópico, hot-spots, catalizador, níquel, rutenio, hierro, CAPEX y OPEX.



La investigación presentada en esta tesis doctoral se ubica en la iniciativa 'Power to Gas' (PtG o P2G) y contribuye al 'estudio de nuevas fuentes de energía asequibles, seguras, sostenibles y modernas' (Objetivo de Desarrollo Sostenible ODS nº 7). Pretende facilitar el almacenamiento indirecto de energía (p. ej. electricidad excedentaria), en forma de gas combustible de origen renovable y su distribución a través de la red gasista ya existente. Para ello, se ha analizado el desempeño del proceso para producir metano (principal constituyente del gas natural sintético, SNG) a partir de CO₂, particularmente el contenido en un biogás desulfurado. La reacción llevada a cabo ha sido la reacción de metanación de CO₂ o reacción de *Sabatier*, utilizando distintas configuraciones de reactores catalíticos.

El procedimiento para ejecutar este análisis, ha consistido en el estudio en laboratorio de varias especies catalíticas activas en reacciones de hidrogenación (níquel, rutenio o mezclas níquel – hierro), sobre soportes adecuados (alúmina). Los catalizadores se han preparado en laboratorio, mediante el método de *impregnación a humedad incipiente*. Las materias primas, ricas en dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2) renovable, se han simulado mediante mezclas sintéticas. Así, para cada sistema reaccionante, constituido por una alimentación (bien mezclas $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ puras en distintas proporciones, o bien $\text{H}_2 + \text{biogás sintético}$ –en una proporción $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 7:3$ v.- como fuente de CO_2) y un reactor, se ha determinado el rendimiento en función de las condiciones de operación (temperatura, presión parcial, proporción de reactivos y tiempo de residencia).

Las dos primeras configuraciones de reactor propuestas han sido las de lecho fijo (*FBR*) y lecho fluidizado (*FLBR*). Éstas, constituyen los dos tipos más habituales de reactor y mediante su operación se ha determinado el catalizador con mejores características (actividad catalítica, estabilidad – desactivación-, fluidodinámica y precio) para llevar a cabo la reacción. La configuración *FBR* ofrece los mayores rendimientos a CH_4 . De igual forma sucede con la formación de puntos calientes o '*hot-spots*'. La operación en *FLBR* resulta viable, con una alta estabilidad de los sólidos (tanto mecánica, como catalítica) y tasas de producción de CH_4 que se encuentran por debajo de las logradas en *FBR* (diferente modelo de contacto reactivo – catalizador). Respecto a la comparativa de catalizadores, señalar que, en términos de actividad específica, el rutenio supera claramente al níquel. Por su parte, el catalizador níquel – hierro llega a duplicar el rendimiento a CH_4 en el rango de media – baja temperatura (250 – 350 °C) con la configuración *FLBR*.

Paralelamente, y para el catalizador de níquel, se ha estudiado el desempeño de una configuración de reactor más avanzada, como es la del reactor politrópico (3 alimentaciones laterales) (*PTR*). Su uso, resulta en una mejora notable de los perfiles de temperatura en el lecho (disminución de sobrecalentamiento de hasta 25 °C con respecto a la operación análoga en *FBR*). Respecto a qué reactivo distribuir, se propone que sea aquel que queda

en exceso con respecto a la relación estequiométrica de la reacción de *Sabatier* ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$).

A partir de los resultados experimentales obtenidos en *FBR* y con el catalizador en base Ni, se ha procedido a su modelado cinético. El modelo más ajustado muestra un mecanismo de reacción en serie, con el monóxido de carbono (CO) como producto intermedio en la formación final de CH_4 . Finalmente, se da paso a la simulación (*Aspen HYSYS*), y posterior análisis técnico y económico (*CAPEX* y *OPEX*), de una planta de demostración real para la producción de gas natural sintético (*SNG*) a partir del biogás proveniente del vertedero de RSU de un núcleo de población de 150.000 habitantes.

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1 Introducción y objetivos

RESUMEN

La necesidad de contextualizar la investigación desarrollada en la presente tesis doctoral, lleva a la redacción de este primer capítulo. Inicialmente, y con carácter eminentemente genérico, se hace una revisión de la **situación energética actual**. Dentro de la misma, se muestra la radiografía de cómo está balanceado el consumo de energía a día de hoy (matriz energética), así como la problemática asociada que ésta conlleva (calentamiento global). Posteriormente, el proceso de conversión de energía eléctrica

(excedentaria) a energía química (gas combustible) o proceso '**Power to Gas**' (*PtG*), se presenta como una alternativa orientada a abordar la problemática anteriormente descrita. De los diferentes bloques que conforman *PtG*, esta tesis se va a centrar en la **producción de gas natural sintético (SNG)** a partir de hidrógeno (producido por electrólisis del agua) y dióxido de carbono (proveniente de un biogás). Para ello, se va a hacer uso de la **reacción de metanación de CO₂** o reacción de *Sabatier*, la cual implica una serie de consideraciones (termodinámica del proceso, catalizadores y sus métodos de desactivación más frecuentes, reactores –convencionales vs. nuevas tendencias-, ...) que son revisadas.

Finalmente, se exponen los **objetivos** (general y específicos) que se pretenden cubrir.

TITULARES

Los aspectos más destacados de este capítulo 1 son:

-
- #1. La **demanda energética** continúa ascendiendo consecuencia del desarrollo económico y del aumento de población del planeta.
-

#2. Actualmente (datos consolidados de 2019), los combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón) suplen más de $\frac{4}{5}$ partes (84,3%) del consumo total de energía.

#3. Bajo este escenario, el aumento masivo de las emisiones de CO₂ (mayor impulsor del cambio climático antropogénico), resulta una consecuencia a combatir.

#4. La reducción de las emisiones de CO₂ y el uso de renovables para la producción de electricidad, juegan un papel clave en el balance de energía sin emisiones de carbono.

#5. Una opción para combinar las dos estrategias anteriormente citadas, consiste en el almacenamiento indirecto de energía eléctrica por medio de combustibles sintéticos (líquidos o gaseosos).

#6. Bajo este planteamiento, se sitúa el concepto *Power to Gas (PtG o P2G)*. PtG plantea la utilización del excedente eléctrico renovable (p. ej., eólica o fotovoltaica en periodos de baja demanda energética) para generar H₂ (vía electrólisis del H₂O) que, en combinación con CO₂ (capturado o presente en un biogás) y un catalizador, puede ser convertido en CH₄ (principal constituyente del SNG), mediante la reacción de metanación de CO₂ o de Sabatier.

#7. Termodinámicamente, esta reacción se ve favorecida a bajas temperaturas (exotérmica) y altas presiones (contracción volumétrica). Desde un punto de vista cinético, una disminución de la temperatura implica necesariamente una menor velocidad de reacción.

#8. La reacción de metanación de CO₂ emplea de forma mayoritaria catalizadores de níquel (fase activa) y alúmina (soporte). Las últimas tendencias, incluyen la adición de un segundo metal (Fe, Mn, La, Pt, Pd, Rh, ...) que favorezca la dispersión de la fase activa (y por consiguiente, la actividad / estabilidad del catalizador).

#9. Respecto a los reactores, tradicionalmente se viene utilizando el reactor de lecho fijo (FBR). Sin embargo, la necesidad de minimizar la formación de puntos calientes ('hot-spots'), lleva a la propuesta de diferentes alternativas de contactores: reactores de lecho fluidizado (FLBR) u otras más estructuradas (politrópico, microcanales, 'de panal de abeja', ...).

Contenidos del capítulo

1	Introducción	1
1.1	Situación energética actual	1
1.1.1	Matriz energética	3
1.1.2	Emisiones de CO ₂ y su utilización como materia prima.....	5
1.1.3	Vectores energéticos alternativos	7
1.2	Concepto <i>Power to Gas (PtG)</i>	9
1.3	Metanación de CO ₂ : producción de gas natural sintético (<i>SNG</i>)	12
1.3.1	Materias primas	12
1.3.2	Reacciones y termodinámica	15
1.3.3	Catalizadores.....	17
1.3.4	Reactores	21
2	Objetivos	25
2.1	Objetivos específicos	25
3	Bibliografía	27

Índice de figuras

Figura 1. 1.- Evolución del consumo mundial de energía primaria. EJ: Exajulio ($1 \cdot 10^{18}$ J). <i>Fuente:</i> elaboración propia a partir de (BP 2020).....	1
Figura 1. 2.- Distribución del consumo mundial de energía primaria (según combustible). <i>Fuente:</i> elaboración propia a partir de (BP 2020).	4
Figura 1. 3.- Distribución de las emisiones globales de CO ₂ (según continente / región, representando 'CIS' los países miembros de la Comunidad de Estados Independientes). <i>Fuente:</i> elaboración propia a partir de (BP 2020).....	6
Figura 1. 4.- Proceso <i>Power to Gas (PtG)</i> : a) integración de las diferentes etapas involucradas, mediante su correspondiente diagrama de flujo (elaboración propia) y b) eficiencia del proceso sin tener en cuenta la integración), mediante su correspondiente diagrama de <i>Sankey</i> (elaboración propia a partir de (Götz et al. 2016)).	11
Figura 1. 5.- Resumen de los diferentes tipos de reactor de metanación. Estado de desarrollo: 'C' (comercial), 'D' (planta piloto) y 'I' (investigación) (adaptado de (Rönsch et al. 2016)).	22

Índice de tablas

Tabla 1. 1.- Desglose (año 2019) del consumo de energía primaria según su fuente (BP 2020).	2
Tabla 1. 2.- Conjunto de posibles reacciones ocurridas en la metanación de óxidos de carbono (Schildhauer and Biollaz 2016).	15

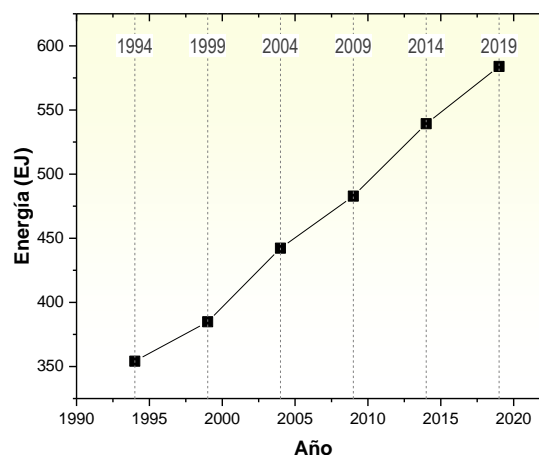
1 Introducción

1.1 Situación energética actual

Según el último informe *World Population Prospects* elaborado por las Naciones Unidas, se espera que la población mundial aumente en 2.000 millones de personas en los próximos 30 años: de 7.700 millones en la actualidad, a 9.700 en 2050 (United Nations 2019). Este informe, también confirma el envejecimiento que una parte de dicha población (países económicamente desarrollados) está sufriendo debido al aumento de la esperanza de vida y la caída de los niveles de fecundidad.

Los cambios resultantes en el tamaño, la composición y la distribución de la población mundial, así como el desarrollo económico intrínseco que esto conlleva, traen consigo un **aumento progresivo en la demanda energética** (Figura 1. 1). Todo ello, a pesar de la ralentización producida por la crisis económica de 2008 (Kotz 2009) y del incremento de producción experimentado en los últimos años por la explotación del gas de esquisto o '*shale gas*', fundamentalmente en EE. UU. (Han, Song, and Yang 2021).

Figura 1. 1.- Evolución del consumo mundial de energía primaria. EJ: Exajulio ($1 \cdot 10^{18}$ J).
Fuente: elaboración propia a partir de (BP 2020).



Así lo manifiesta la **Figura 1. 1**, en la que se presenta la tendencia alcista que ha venido experimentando el consumo mundial de energía primaria¹. Como base de datos para la elaboración de esta gráfica, se ha empleado el registro contenido en el actual *bp Statistical Review of World Energy* de junio de

¹ Combustibles comercializados, incluidas las renovables que se utilizan para generar electricidad. Éstos son: petróleo, gas, carbón, renovables (incluye biocombustibles), hidroeléctrica y nuclear.

2020 (BP 2020), uno de los informes técnicos de mayor trascendencia internacional a nivel energético.

Tomando como base la información contenida en la última referencia, se pueden extraer una serie de ‘titulares energéticos’, todos ellos referidos al año 2019, los cuales resultan de interés como complemento a la contextualización de este trabajo. En primer lugar, y referido al **consumo total de energía primaria**, se constata un aumento del 1,3% respecto a 2018. Este valor se encuentra por debajo de su promedio a 10 años (1,6%), y es mucho más débil que el crecimiento observado en el año 2018 (respecto a 2017) del 2,8%. En cuanto a la energía por combustible (**Tabla 1. 1**), dicho aumento fue impulsado por las **energías renovables** (mayor incremento para cualquier fuente de energía en 2019: +0,5%, respecto a 2018) y el **gas natural** (+0,2%), que en conjunto contribuyeron con las tres cuartas partes de la expansión.

Tabla 1. 1.- Desglose (año 2019) del consumo de energía primaria según su fuente (BP 2020).

Fuente de energía	Consumo EJ	%, energía primaria	Cambio anual EJ	%, cambio (2018)
Petróleo	193,0	33,1%	1,6	-0,2%
Gas Natural	141,5	24,2%	2,8	0,2%
Carbón	157,9	27,0%	-0,9	-0,6%
Nuclear	24,9	4,3%	0,8	0,1%
Hidroeléctrica	37,6	6,4%	0,3	0,0%
Renovables*	29,0	5,0%	3,2	0,5%
Total	583,9		7,8	

* Energía renovable (excluida hidroeléctrica), más biocombustibles.

El consumo de **carbón** se redujo un 0,6% y su participación en la energía primaria (27%) cayó a su nivel más bajo en 16 años. La **energía eólica** proporcionó la mayor contribución al crecimiento de las energías renovables (43,8%), seguida de cerca por la **energía solar** (37,5%). En líneas generales, cabe señalar que todos los combustibles crecieron a un ritmo más lento que sus promedios a 10 años, excepto la **nuclear**. Por su parte, las **emisiones de carbono** derivadas del uso de energía, crecieron un 0,5% (menos de la mitad

del crecimiento promedio a 10 años del 1,1% anual), revirtiendo parcialmente parte del aumento inusualmente fuerte de 2018 (2,1%). Por países, **China** fue, con mucho, el mayor productor de energía (a excepción del gas natural, donde EE. UU domina, el crecimiento de todos los combustibles fue liderado por el país asiático). **India** e **Indonesia** fueron los siguientes países que más contribuyeron al crecimiento, mientras que **EE. UU** y **Alemania** registraron las mayores caídas.

2020: ¿un año (energéticamente) diferente?

Después de una década de rápidos cambios tecnológicos y de políticas en los sectores de la energía, 2020 ha traído consigo una disrupción sin precedentes en el panorama energético. Según el último informe *World Energy Outlook* (IEA 2020)², publicado en octubre de 2020 por la Agencia Internacional de la Energía (IEA): *‘La pandemia del Covid-19 ha provocado más trastornos en el sector de la energía que ningún otro suceso de la historia reciente, y sus efectos perdurarán durante los próximos años’*.

La incertidumbre sobre la duración de la **pandemia**, sus efectos económicos y sociales y las respuestas en términos de políticas públicas, abren un amplio abanico de futuros energéticos posibles que, si bien su discusión puede resultar interesante desde el punto de vista científico, no se ha considerado desarrollar en este trabajo. Así, en siguientes líneas se procede a la contextualización de diferentes aspectos (matriz energética y su problemática asociada, vectores energéticos alternativos, ...), todos ellos basados en datos consolidados (y actualizados).

1.1.1 Matriz energética

Durante la mayor parte de la historia de la humanidad, la demanda energética ha estado cubierta mediante el uso de formas de energía muy básicas: músculo humano (o animal) y quema de biomasa (madera o cultivos), fundamentalmente. Sin embargo, con la Revolución Industrial (mediados del siglo XIX) se abrió un recurso energético nuevo: los **combustibles fósiles** (en

² De acuerdo a las **previsiones** realizadas en este mismo informe, en 2020 se registrará una caída del 5% en la demanda mundial de energía, del 7% en las emisiones de CO₂ (relacionadas con la energía) y del 18% en la inversión energética.

primer término, con el carbón, seguido del petróleo y gas natural). La energía fósil ha representado un motor fundamental en el progreso tecnológico, social, económico y de desarrollo, que desde entonces ha seguido.

Muestra de ello, es el papel dominante que carbón, petróleo y gas natural han desempeñado (y continúan desempeñando) en los sistemas energéticos mundiales, tal y como puede apreciarse en la **Figura 1. 2**:

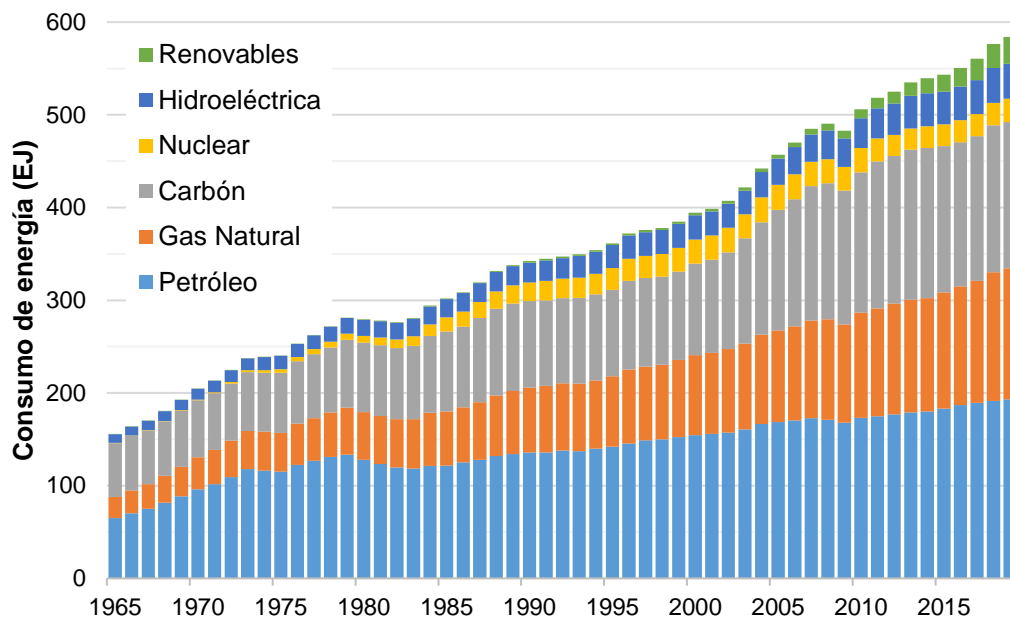


Figura 1. 2.- Distribución del consumo mundial de energía primaria (según combustible).
Fuente: elaboración propia a partir de (BP 2020).

Antes de analizar los números de esta figura, conviene tener en cuenta que las cifras no incluyen la energía producida a partir de **biomasa tradicional**. Esto se debe a que la mayoría de las agencias / compañías energéticas internacionales de referencia, como la 'Agencia Internacional de la Energía' (*IEA*, por sus siglas en inglés), '*British Petroleum*' (*BP*) o la 'Administración de Información Energética' (*EIA*) de EE. UU., solo registran datos sobre combustibles comercializados. La biomasa tradicional (combustibles sólidos tipo madera, residuos de cultivos y carbón vegetal), puede resultar una fuente clave de energía para los sectores de la población que viven con ingresos más bajos y en localizaciones extraurbanas, pero su registro es difícil de cuantificar. Basado en estimaciones, se esperaría que actualmente represente un 6% adicional de la energía global (Smil 2016).

Se observa como el **consumo de energía fósil** ha aumentado significativamente durante el último medio siglo (alrededor de ocho veces desde 1950, y aproximadamente el doble desde 1980) (**Figura 1. 2**). Dentro de éstos, los tipos de combustibles de los que se depende, también han cambiado: desde el carbón exclusivamente, hacia una combinación con petróleo y luego con gas natural. Hoy, el consumo de carbón está cayendo en muchas partes del mundo (a excepción de las economías emergentes –China e Indonesia-), pero el petróleo y el gas natural siguen creciendo rápidamente. Los últimos datos actualizados, muestran un 2019 en el que la contribución fósil representa un **84,3% del consumo total de energía** (**Tabla 1. 1**). No solo la mayor parte de la energía que se consume proviene de combustibles fósiles, sino que cada año se utilizan más: su producción total ha aumentado desde 418,4 a 492,3 EJ, en los últimos 10 años.

El 15,7% restante, está constituido por **fuentes bajas en carbono**³, entendiéndose éstas como la suma de la energía nuclear (4,3%), la hidroeléctrica (6,4%) y las renovables (5%): eólica (2,2%) y solar (1,1%) como máximas contribuyentes, además de biocombustibles, geotermia y de las olas y mareas.

A medida que estas fuentes bajas en carbono se vuelven fácilmente disponibles, el mundo necesita una rápida transición de los combustibles fósiles. *¿Por qué?* La respuesta a esta pregunta se encuentra en el siguiente apartado.

1.1.2 Emisiones de CO₂ y su utilización como materia prima

Se ha visto como los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) dominan la matriz energética actual. Partiendo de esta premisa, el **aumento masivo en las emisiones de CO₂ a la atmósfera** resulta una consecuencia lógica que hay que paliar.

³ Las emisiones de estas fuentes no son necesariamente nulas: la extracción de materiales, su producción, el mantenimiento y el desmantelamiento de estas tecnologías pueden producir algo de carbono, pero por unidad de energía, ésta es mínima en relación con los combustibles fósiles (Schlömer et al. 2014).

Representando lo anterior se muestra la **Figura 1. 3:** a 50 años, las emisiones globales⁴ de este gas de efecto invernadero (CO₂) han pasado de 13,5 a 34,2 Gt/año de CO₂, lo que supone un aumento de más del 60%.

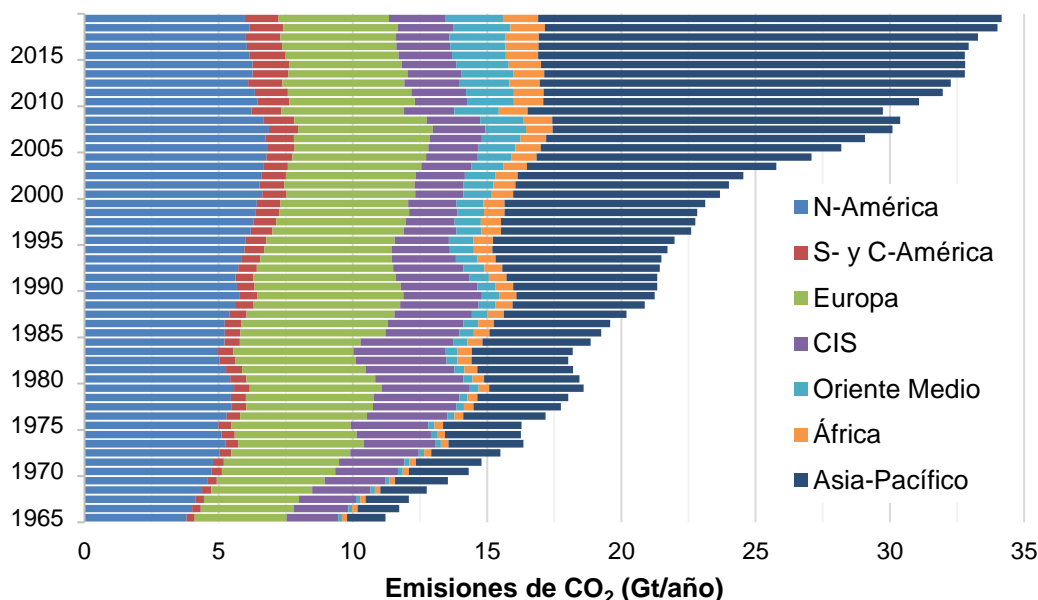


Figura 1. 3.- Distribución de las emisiones globales de CO₂ (según continente / región, representando 'CIS' los países miembros de la Comunidad de Estados Independientes).
Fuente: elaboración propia a partir de (BP 2020).

Además, se considera que el CO₂ es el principal causante del **cambio climático de origen antropogénico** (Rosenzweig et al. 2008). Según el último registro ofrecido por la Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio (NASA) de EE. UU., en febrero de 2021, su concentración en la atmósfera habría alcanzado un nuevo valor record: 416 ppm de CO₂ (NASA 2021). De seguir aumentado, la temperatura media de la Tierra lo hará con ella, y las consecuencias pueden resultar irreversibles como afirman algunos autores (Smith and Myers 2018). En este sentido, han ido surgiendo diferentes acciones internacionales ('Protocolo de Kyoto' -1997-, 'Acuerdo de Copenhague' -2009-, 'Acuerdos de Cancún' -2010-, ...), las cuales sentaron las bases del denominado 'Acuerdo de París' adoptado en la Conferencia de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP21) en 2015, por el que se establece un marco global

⁴ Consumo de petróleo, gas natural y carbón para actividades relacionadas con la combustión, según 'Factores de emisión de CO₂ predeterminados para la combustión' enumerados por el IPCC en la Tabla 1.4 de (Garg, Kazunari, and Pulles 2006).

para evitar un cambio climático peligroso, manteniendo el aumento de la temperatura media global por debajo de los 2 °C con respecto a los niveles preindustriales (UN 2015). Para alcanzar este objetivo, la disminución de las emisiones de CO₂ resulta tarea señalada, promoviendo una transición de los actuales vectores energéticos a renovables y desarrollando una economía baja en carbono.

En esta línea va encaminado el aumento que, en la última década, ha experimentado el impulso de fuentes de energía alternativas que sustituyan a los combustibles fósiles (**Figura 1. 2**). Sin embargo, éstas se centran principalmente en el desarrollo de turbinas eólicas y paneles solares. Si bien sus ventajas son numerosas, su uso plantea la superación de ciertos obstáculos, a destacar: **la naturaleza intermitente de la energía producida**. Así, pueden darse periodos en los que la oferta es superior a la demanda o a la capacidad de distribución (Lund and Münster 2003), teniéndose en ese caso una infrautilización de los recursos disponibles. También puede ocurrir lo contrario: periodos en los que la demanda no pueda satisfacerse únicamente a través de dichas fuentes y, entonces, se precise de un suministro auxiliar (Liebensteiner and Wrienz 2020). Esto da como resultado la necesidad de soluciones de almacenamiento de energía a largo plazo y a gran escala.

Para lograr esto, quizás una de las alternativas a día de hoy más interesantes, resida en tratar de encontrar una interconexión entre la electricidad excedentaria producida y el reciclaje del CO₂ como materia prima (p. ej. para la producción de combustibles y productos químicos). Se trata de un enfoque prometedor que conduce a una economía circular global neutra en CO₂ y un almacenamiento exitoso de la energía renovable (Rosa 2017). Esto último no es factible de modo directo, pero sí utilizando lo que se conoce como ‘vectores’ energéticos.

1.1.3 Vectores energéticos alternativos

Existen múltiples opciones orientadas a abordar la problemática anteriormente descrita. A continuación, se presentan algunas de ellas, haciendo especial hincapié en sus ventajas e inconvenientes.

La primera, y quizás la más acostumbrada, consiste en el empleo de **recursos hidráulicos**. En estos casos, el excedente eléctrico sería utilizado para el bombeo de los mismos a mayor altura, con el fin de luego recuperar en torno al 80% de esa energía, de nuevo en forma de electricidad, aprovechando la diferencia de energía potencial debida al desnivel del terreno del almacenamiento. Si bien esta solución implica ventajas en relación a sus bajos costes específicos, la gran capacidad de almacenamiento que ofrece y su elevada eficiencia en comparación con otros procesos, se enfrenta con la dificultad de encontrar nuevos emplazamientos apropiados, dadas las restricciones topográficas y sociales que impone (Rehman, Al-Hadhrami, and Alam 2015). Los sistemas de almacenamiento por medio de **aire comprimido, volantes de inercia, supercondensadores, compresión de líquidos** (por medio de pistones) o **baterías convencionales**, entre otras, supondrían un segundo paquete de propuestas (Hadjipaschalis, Poullikkas, and Efthimiou 2009). Sin embargo, estas alternativas comparten con los sistemas basados en el bombeo de recursos hidráulicos, la característica de ser técnicas de almacenamiento con una densidad energética relativamente baja y limitadas por su emplazamiento (Blanco and Faaij 2018).

Otra solución a estudiar consiste en el almacenamiento de energía eléctrica por medio de **combustibles sintéticos** (tanto líquidos, como gaseosos). Esta ruta, en comparación con el almacenamiento mediante el bombeo de recursos hidráulicos, implica menores eficiencias derivadas de la existencia de un mayor número de pasos de transformación, así como mayores costes específicos (Götz et al. 2016). En cambio, los combustibles sintéticos contrarrestan las problemáticas descritas anteriormente, ya que: (1) presentan una alta densidad energética y (2) pueden aportar una solución para periodos de tiempo más extensos y capacidades de almacenamiento energético más elevadas (Böhm et al. 2020). Esta técnica de almacenamiento implicaría, en un **primer paso**, el aprovechamiento de la energía eléctrica excedentaria (p. ej. producción desconectada de la red: *off-the-grid*) en un **proceso de electrólisis**, para separar el agua, en hidrógeno y oxígeno (Buttler and Spliethoff 2018). El H₂ producido (**'hidrógeno electrolítico'**) podría emplearse directamente como

combustible sintético gaseoso, almacenándolo y posteriormente empleándolo en pilas de combustible, o mediante su combustión directa con O_2 . No obstante, esta elección presenta como inconvenientes la falta de una infraestructura ya disponible y la existencia de limitaciones respecto a su inyección en las redes de distribución de gas natural (Dawood, Anda, and Shafiullah 2020). De esta forma, como **segundo paso** se plantea llevar a cabo un **proceso de transformación química**, a partir del cual el hidrógeno electrolítico se estaría utilizando como reactivo intermedio para, mediante su combinación con un segundo reactivo (p. ej. CO_2), dar lugar a otros combustibles (concepto *Power to Fuel* o, típicamente conocido como tecnologías *Power to X*) (de Vasconcelos and Lavoie 2019) (Garba et al. 2021). La producción de **hidrocarburos líquidos**, se abre por medio del proceso *Fischer-Tropsch*, a través de la síntesis de metanol o dimetil éter (Dieterich et al. 2020). Por su parte, la obtención de **hidrocarburos gaseosos** se centra en el metano (CH_4). Ésta se lleva a cabo mediante **procesos de metanación**, bien a partir de monóxido de carbono (CO) y H_2 (Ren et al. 2020), o bien a partir de CO_2 y H_2 mediante lo que se conoce como reacción de *Sabatier* (r. 1. 1 en **Tabla 1. 2**) (Sabatier and Senderens 1902).

1.2 Concepto *Power to Gas* (PtG)

Cada día son más las tecnologías que pretenden facilitar el almacenamiento indirecto de energía (p. ej. electricidad excedentaria), en forma de combustibles sintéticos (bien sea líquidos, o gaseosos) de mayor densidad energética y, en algunos casos, compatibles con su inyección en la red gasista ya instalada. Son las conocidas como tecnologías *Power to X* (PtX), las cuales ya han sido introducidas (de Vasconcelos and Lavoie 2019) (Garba et al. 2021).

Bajo este pensamiento, se sitúa el concepto *Power to Gas* (PtG o P2G) que, de forma genérica puede definirse como ‘la tecnología de almacenamiento de energía basada en la conversión de energía eléctrica a energía química en forma de un gas (combustible) determinado, típicamente hidrógeno o metano’ (Guilera, Ramon Morante, and Andreu 2018). Dado que se trata del marco teórico en el que se encuadra la investigación desarrollada en esta tesis, conviene acotar este concepto.

Así, *PtG* es un proceso de tres pasos que implica: (1) la generación de un excedente eléctrico de origen renovable, (2) la obtención de H₂ electrolítico utilizando el exceso de la electricidad no consumido (p. ej., eólica o fotovoltaica en periodos de baja demanda energética –durante la noche o en festivos-) y (3) el uso del H₂ electrolítico para la conversión termocatalítica de CO₂ (p.ej., capturado o presente en un biogás) en CH₄, principal constituyente del gas natural sintético (*SNG*), mediante la hidrogenación de dicho CO₂. Finalmente, el CH₄ producido se puede introducir en la red de gas natural puesto que, a diferencia de para el hidrógeno, se dispone de una infraestructura ya construida para su potencial almacenamiento⁵ y transporte⁶. Otra ventaja que representa con respecto al hidrógeno es su mayor densidad energética volumétrica, siendo la del gas metano 3,2 veces superior a la del gas hidrógeno (Bossel and Eliasson 2009). El metano así producido puede usarse como combustible en el otro extremo de la línea de transporte, de modo que por medio de métodos de captura de CO₂, éste se convierte en un claro exponente de la economía circular.

En la **Figura 1. 4** se presentan por un lado, **a)** las distintas partes involucradas en el proceso *PtG* y su interconexión y por otro, **b)** la eficiencia que resulta de dicha integración mediante el correspondiente diagrama de *Sankey*. Para evaluar la eficiencia del proceso *PtG*, se consideran las tecnologías de electrólisis actualmente disponibles (*AEL* y *PEMEL*, posteriormente explicadas en el apartado dedicado a [Materias primas](#)) que suministran H₂ a 25 bar con una eficiencia eléctrica del 70%. El reactor de metanación funciona a 20 bar con una eficiencia del 78% (eficiencia química máxima). El CO₂ ya está comprimido a 20 bar para la reacción de metanación (de lo contrario, se pierde un 2% de eficiencia). El calor del reactor de metanación podría aprovecharse para otros usos (p. ej., generación de vapor de alta presión). Una buena revisión del estado de la técnica, teniendo en cuenta los aspectos económicos del *PtG*, se puede encontrar en la revista *Nature Energy* (Glenk and Reichelstein 2019).

⁵ A nivel global, se estima una capacidad de almacenamiento subterráneo de gas natural de aproximadamente 3,90·10¹¹ Nm³ (Letcher 2016).

⁶ Solamente en EE. UU., la longitud de los gaseoductos principales, junto con las líneas principales de distribución a centros urbanos, asciende a 3,8 Mkm (API 2021).

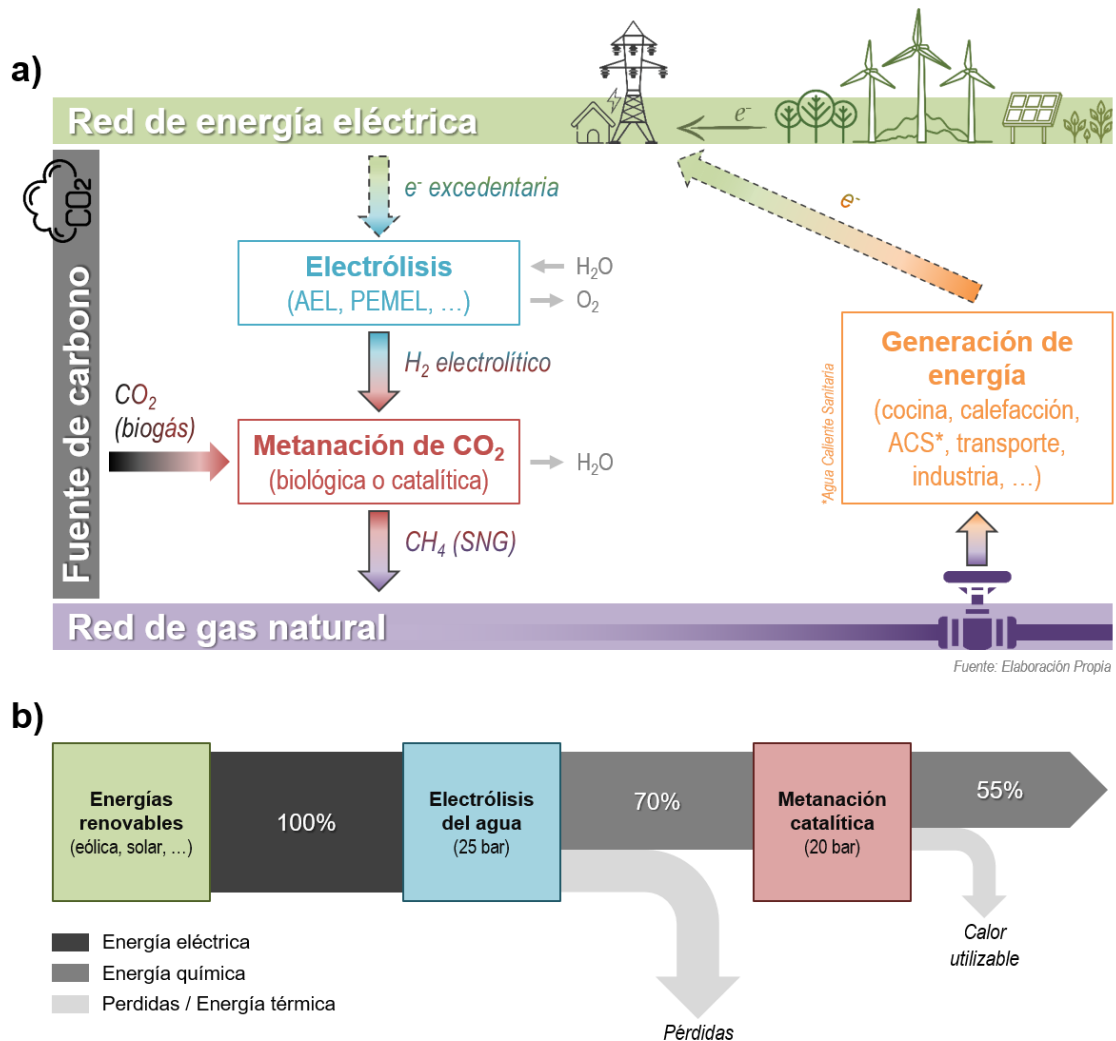


Figura 1. 4.- Proceso *Power to Gas* (*PtG*): **a)** integración de las diferentes etapas involucradas, mediante su correspondiente diagrama de flujo (elaboración propia) y **b)** eficiencia del proceso sin tener en cuenta la integración), mediante su correspondiente diagrama de *Sankey* (elaboración propia a partir de (Götz et al. 2016)).

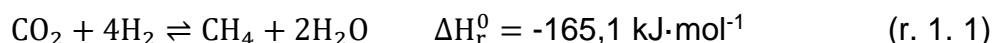
Por último, conviene señalar que el concepto *PtG* se puede englobar dentro del desarrollo de lo que se conoce como **tecnologías de Captura, Almacenamiento y Usos del CO₂ (CAUC)** contra el cambio climático (IEA 2021). Con esta propuesta, no solamente se le está dando un *Uso* a un Gas de Efecto Invernadero (GEI) como es el CO₂, sino que también mejora la eficiencia de las energías renovables mediante la producción de vectores energéticos como puede ser el metano (u otros como metanol, dimetil éter, ...). Otra ventaja es la flexibilidad operativa que presenta, en tanto que el excedente de energía producida en una determinada época, puede ser utilizado en posteriores

periodos en los que haya escasez de la misma mediante su Almacenamiento indirecto (Walker et al. 2017).

1.3 Metanación de CO₂: producción de gas natural sintético (SNG)

Dentro de las tecnologías disponibles para llevar a cabo la metanación se encuentra la metanación biológica y la catalítica. La primera, se basa en el empleo de microorganismo metanógenos que, en condiciones anaerobias, son capaces de transformar el CO₂ y el H₂, en CH₄ (Voelklein, Rusmanis, and Murphy 2019). La segunda, se fundamenta en el uso de procesos termocatalíticos (metales de transición) para llevar a cabo esta transición (Aziz et al. 2015). La propuesta de investigación aquí realizada, se concreta en la vía catalítica.

Así, de los diferentes bloques que conforman el proceso *PtG*, se va a centrar la atención en la **producción de gas natural sintético (SNG)** a partir de hidrógeno (electrolítico) y dióxido de carbono (proveniente del biogás). Para ello, se va a hacer uso de la reacción de metanación de CO₂ o reacción de *Sabatier* (r. 1. 1) (Sabatier and Senderens 1902):



La reducción de óxidos de carbono a metano fue descrita por primera vez por *Benjamin Collins Brodie* en 1872, aplicando una descarga eléctrica a una mezcla de CO/CO₂/H₂ (Brodie 1873). Treinta años después, en 1902, los químicos franceses *Paul Sabatier* y *Jean-Baptiste Senderens*, descubrieron la misma reacción propiciada por catalizadores heterogéneos (Sabatier and Senderens 1902). Más tarde, en 1912, *Sabatier* fue galardonado con el Premio Nobel por su ‘método de hidrogenación de compuestos orgánicos en presencia de metales finamente desintegrados’ (Nobel Media 2021).

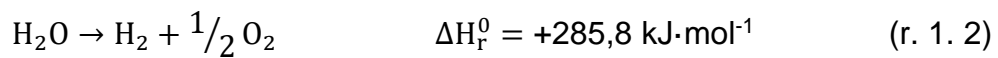
1.3.1 Materias primas

Hidrógeno (H₂)

Típicamente, el proceso *PtG* considera la **electrólisis del agua** como fuente para la obtención del primer reactivo: el hidrógeno (H₂). La energía

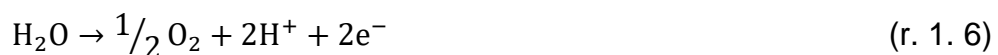
eléctrica necesaria para alimentar el electrolizador sería aquella que deriva de excedentes eólicos o solares. Obviando el método clásico de producción de H₂ a partir de combustibles fósiles (reformado de metano con vapor de agua), existen otras alternativas para su producción (ruptura fotovoltaica o fotocatalítica del agua o producto de la gasificación o pirolisis de biomasa) que no se van a considerar (Leonzio 2017).

La reacción electroquímica que tiene lugar en el proceso de electrólisis de agua puede expresarse mediante la siguiente reacción (r. 1. 2):



De acuerdo a la reacción mostrada (y a su entalpia de reacción), se puede inferir que, desde un punto de vista termodinámico, la temperatura tiene una influencia positiva y la presión negativa (principio de *Le Châtelier*).

Actualmente, se encuentran disponibles a nivel comercial dos tecnologías (Buttler and Spliethoff 2018): la **electrólisis alcalina (AEL)** y la **electrólisis a través de membranas poliméricas de intercambio de protones (PEMEL)**. La primera tecnología (AEL), basa su funcionamiento en la inmersión de dos electrodos en una solución alcalina (KOH o NaOH), ambos separados por un diafragma. Por su parte, en la PEMEL, la separación del cátodo y el ánodo pasa por el empleo de membranas poliméricas, las cuales a su vez actúan como medio electrolítico. En ambas, la producción de H₂ tiene lugar en el cátodo (cargado negativamente) (reacciones de reducción r. 1. 3 –AEL- y r. 1. 4 –PEMEL-), mientras que el O₂ lo hace en el ánodo (cargado negativamente) (reacciones de oxidación r. 1. 5 –AEL- y r. 1. 6 –PEMEL-):



Los electrolizadores *AEL*, son más baratos en términos de inversión (usan generalmente catalizadores de níquel), pero menos eficientes. Por el contrario, los electrolizadores *PEMEL* requieren mayores costes de inversión (usan generalmente catalizadores de metal del grupo del platino) y mantenimiento, así como una vida de operación inferior en comparación con la electrólisis alcalina, pero son más eficientes y pueden operar a densidades de corriente más altas (Rönsch et al. 2016).

Dióxido de carbono (CO₂)

El interés actual que ha llevado a impulsar el reciclaje del CO₂ como materia prima para la producción de combustibles, ya ha sido presentado con anterioridad: aprovechamiento energético a gran escala bajo el concepto de una economía circular neutra en CO₂. Señalar que, anteriormente, con la primera crisis del petróleo en la década de los 70 del siglo XX, y al margen de la primera referencia (Sabatier and Senderens 1902) sobre la posteriormente denominada ‘reacción de *Sabatier*’ (r. 1. 1), la producción de *SNG* vía metanación de óxidos de carbono (CO y CO₂) ya se propugnaba como sustituto del gas natural (van Herwijnen, van Doesburg, and de Jong 1973).

Con respecto a su origen, una de las fuentes de CO₂ más atractivas desde el punto de vista renovable y sostenible, es el **biogás producido por la degradación anaerobia de la materia orgánica** de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), de las plantas de tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) o de los residuos agropecuarios o derivados de la industria cervecera y alimentaria (Korberg, Skov, and Mathiesen 2020). Si bien la composición de este biogás está constituida principalmente por CH₄ (50 – 70vol.%) y CO₂ (30 – 50vol.%), ésta puede variar dependiendo de cuál sea su origen y tratamiento (Deublein and Steinhauser 2010). En este caso, se ha de tener muy en cuenta la posible presencia de impurezas como H₂S, NH₃ o siloxanos, las cuales pueden suponer la desactivación irreversible del catalizador (aún a las bajas concentraciones a las que suelen encontrarse: < 0,1vol.%). Otras alternativas son el CO₂ producto de la gasificación (Gassner and Maréchal 2008) o la oxicomustión de biomasa (Bailera, Lisbona, and Romeo 2015) u otras corrientes ricas en CO₂ concentrado (p. ej., industrias del acero y cemento,

sistemas de captura y secuestro de CO₂, procesos *PSA* para la producción de H₂ mediante reformado con vapor y posterior reacción *Water-Gas Shift*, ...) (Talaie et al. 2019).

1.3.2 Reacciones y termodinámica

La reacción de metanación de CO₂ (r. 1. 1 en **Tabla 1. 2**), también conocida como reacción de *Sabatier* (Sabatier and Senderens 1902), se trata de una **reacción exotérmica** ($\Delta H_r^0 = -165,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) donde el hidrógeno (H₂) y el dióxido de carbono (CO₂) reaccionan en una relación estequiométrica 4:1, para formar metano (CH₄) y agua (H₂O). Además de ésta, pueden coexistir otras posibles reacciones laterales como las mostradas en la **Tabla 1. 2**:

Tabla 1. 2.- Conjunto de posibles reacciones ocurridas en la metanación de óxidos de carbono (Schildhauer and Biollaz 2016).

Reacción	Descripción	ΔH_r^0 kJ·mol ⁻¹
-	-	-
Formación de metano		
r. 1. 1: $\text{CO}_2 (\text{g}) + 4\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{v})$	Metanación de CO ₂ (reacción de <i>Sabatier</i>)	-165,1
r. 1. 7: $\text{CO} (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{v})$	Inversa de reformado con vapor de agua	-206,3
r. 1. 8: $2\text{CO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	Inversa de reformado seco de CH ₄ (<i>r-MDR</i>)	-247,3
Reacción 'de cambio'		
r. 1. 9: $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{v})$	<i>Water-Gas Shift</i> inversa (<i>r-WGS</i>)	41,2
Formación de carbono		
r. 1. 10: $2\text{CO} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	Reacción de <i>Boudouard</i>	-172,5
r. 1. 11: $\text{CH}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{s}) + 2\text{H}_2 (\text{g})$	Craqueo de CH ₄	74,8
r. 1. 12: $\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{v})$	Reducción de CO	-131,3
r. 1. 13: $\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{v})$	Reducción de CO ₂	-90,1
Formación de hidrocarburos		
r. 1. 14: $n\text{CO} (\text{g}) + (2n+1)\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} (\text{g}) + n\text{H}_2\text{O} (\text{v})$	Formación de alcanos (<i>FT</i>)	-
r. 1. 15: $n\text{CO} (\text{g}) + 2n\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} (\text{g}) + n\text{H}_2\text{O} (\text{v})$	Formación de alquenos	-
r. 1. 16: $\text{CO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (\text{v})$	Formación de metanol	-91

Acudiendo a la literatura, se pueden encontrar diferentes estudios relacionados con la termodinámica de este proceso (Gao et al. 2012) (Jürgensen et al. 2015) (Miguel et al. 2015) (Su et al. 2016) (Koytsoumpa and Karellas 2018).

De entre todos ellos, cabe destacar el publicado por Gao & cols. (Gao et al. 2012), en el que se realiza un análisis extenso sobre los efectos de la presión, la temperatura, la relación $H_2:CO_2$ y el contenido de H_2O en la metanación de CO_2 , la metanación de CO y su conversión simultánea.

La metanación de CO_2 (r. 1. 1) se considera a menudo una combinación de dos reacciones (**mecanismo de reacción en serie**): la reacción *Water-Gas Shift* inversa (r. 1. 9), la cual constituiría una hidrogenación parcial del CO_2 para dar el producto intermedio CO , y la reacción de metanación de CO (o inversa de reformado con vapor de agua) (r. 1. 7), que supondría completar la hidrogenación formando el producto final CH_4 (Saeidi et al. 2017) (Miguel, Mendes, and Madeira 2018). **Termodinámicamente**, esta reacción (r. 1. 1) resulta favorecida a bajas temperaturas, pues presenta un carácter fuertemente exotérmico (**Tabla 1. 2**). Sin embargo, se ha de tener en cuenta que, desde un **punto de vista cinético**, una disminución de la temperatura implica necesariamente una menor velocidad de reacción. También la presión juega un papel importante, siendo beneficioso trabajar a altas presiones según el principio de *Le Châtelier* (contracción volumétrica sufrida en r. 1. 1). Además de lo anterior, operar a presiones elevadas también tendría otras ventajas relacionadas con el proceso de limpieza del biogás utilizado como materia prima (proceso de desulfuración previo) y la adecuación de la corriente final de *SNG* a los estándares de calidad para su inyección final a la red.

El rango de temperaturas factible aumenta cuando lo hace la presión. A este respecto, se ha de tener siempre presente el límite operacional, el cual vendrá determinado por el descenso en la selectividad a CH_4 (y aumento a CO) por potenciación de la reacción *Water-Gas Shift* inversa (r. 1. 9). En el caso de alimentar una relación molar $H_2:CO_2$ de 4:1 (**estequiométrica** para la reacción de *Sabatier*), no se espera la formación de carbono. Sin embargo, las relaciones **subestequiométricas** ($H_2:CO_2 < 4$) muestran una formación significativa de carbono (coque) que no es deseable (r. 1. 10 a r. 1. 13), mientras que las **superestequiométricas** ($H_2:CO_2 > 4$), si bien son beneficiosas en términos de supresión de la formación de dicho coque, la menor conversión de H_2 que traen consigo, puede resultar perjudicial a la hora de incorporar el *SNG* producido a la

red gasista o exigir una separación de H_2 y CH_4 tremendamente completa y cara (p. ej., las especificaciones de calidad del gas introducido en el Sistema Gasista español, imponen una concentración máxima de este gas correspondiente al 5vol.%, según se justifica en la referencia del (Ministerio para la Transición Ecológica 2018)). La adición de vapor a la alimentación reduce ligeramente la conversión de CO_2 según el principio de *Le Châtelier*, pero puede prevenir la formación de carbono (Gao et al. 2012). Un exceso de H_2O en el lecho puede facilitar la oxidación de las partículas metálicas (previamente reducidas, por ser éstas las catalíticamente activas en reacción), dando como resultado una desactivación del catalizador (Mutz et al. 2017).

En resumen, las temperaturas de trabajo que típicamente se manejan en metanación de CO_2 , oscilan entre 200 y 500 °C, y las presiones entre 1 y 100 bar (Rönsch et al. 2016). En el contexto de esta investigación, se utilizará un rango más estrecho comprendido entre los 250 y 400 °C. El objetivo, por un lado, es que la cinética sea razonablemente rápida, y por otro, de evitar la descomposición de hidrocarburos en forma de residuo carbonoso o coque. La presión, se mantendrá siempre la atmosférica.

1.3.3 Catalizadores

Se ha visto como la reacción de metanación de CO_2 está limitada por la termodinámica. Además, la reducción completa del CO_2 (estado de oxidación +4) a CH_4 (estado de oxidación -4), es un proceso que implica la cesión de ocho electrones, lo que hace que la cinética del proceso en sí sea muy lenta. En base a lo anterior, el empleo de catalizadores resulta necesario. Dichos materiales catalíticos han de presentar buena actividad y selectividad a CH_4 (en un rango de temperaturas moderado y velocidades espaciales suficientemente elevadas para asegurar la viabilidad del procesado de los caudales necesarios), así como resistencia a la formación de carbono (coque) y estabilidad térmica para el rango de temperaturas de trabajo indicado en el párrafo anterior (Li et al. 2018).

Fase activa

El estudio de catalizadores activos para la reacción de metanación de CO_2 , se remonta más de 100 años cuando *Sabatier* y *Senderens* (Sabatier and Senderens 1902) descubrieron que el níquel (Ni) era capaz de catalizar dicha reacción. Actualmente, se sabe que tanto los metales nobles (*NM*) como los no nobles (*n-NM*) soportados se utilizan como catalizadores para esta reacción. *Le & co/s.* (Le et al. 2017) organizan la actividad de los metales de la siguiente manera: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Además de la alta actividad, el **rutenio (Ru)**, un *NM*, tiene otras características positivas como son: alta selectividad a CH_4 (incluso a bajas temperaturas) y elevada resistencia a atmósferas oxidantes (Hu et al. 2007). Otro *NM* investigado comúnmente es el **rodio (Rh)** (Beuls et al. 2012) (Karelovic and Ruiz 2012), pues al igual que el Ru, es muy selectivo a la formación de CH_4 . Con menor grado de uso se presentan los otros *NM* como el **paladio (Pd)** (Martins et al. 2015) y el **platino (Pt)** (Yu et al. 2008). A pesar del alto rendimiento de estos metales nobles soportados (con el Ru a la cabeza) en la metanación de CO_2 , su principal inconveniente se relaciona con el alto costo (disponibilidad limitada), lo que dificultan una aplicación industrial a gran escala.

El **hierro (Fe)**, por sí solo, es muy poco selectivo hacia la formación de metano (Kirchner et al. 2018). Por ello, a pesar de su bajo precio, no se tiende a utilizar. El **cobalto (Co)**, en cambio, aunque presenta una selectividad similar al níquel (presentado en el siguiente párrafo), su mayor coste restringe también su uso (Zhang et al. 2020).

Níquel (Ni) y su desactivación

El **níquel (Ni)** soportado sobre diferentes óxidos metálicos (principalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), representa, con diferencia, el sistema catalítico más utilizado en la reacción de metanación de CO_2 . Posee alta actividad, alta selectividad a CH_4 y es relativamente barato (Jaffar, Nahil, and Williams 2019). Además, la menor actividad del Ni frente al Ru, puede ser compensada mediante mayores cargas metálicas por gramo de catalizador. Como contrapartida, el inconveniente principal que puede presentar es la **formación de coque** (residuo carbonoso de baja relación H:C) que desactiva el catalizador (Liu et al. 2014).

Otros orígenes que pueden dar lugar a la desactivación del catalizador en el proceso de metanación son: (1) **envenenamiento** por azufre y/u otras impurezas (compuestos de cloro, alquitranes, partículas, amoníaco o álcalis) contenidas en el biogás materia prima (fuente del CO₂) (Calbry-Muzyka et al. 2019) (Wolf, Schüller, and Hinrichsen 2019) (2) **sinterización** de las partículas metálicas por formación de gradientes térmicos localizados (*'hot-spots'*), consecuencia de la elevada exotermicidad del proceso (reactores adiabáticos de lecho fijo) (Sun, Khan, and Simakov 2017) (Ewald et al. 2019) y (3) desintegración física del catalizador (**atrición**) que provoca pérdidas de material catalítico debido a la abrasión (reactores de lecho fluidizado) (Argyle and Bartholomew 2015) (Rönsch et al. 2016). Además, la **oxidación de las partículas metálicas** (previamente reducidas) durante la reacción, también puede contribuir a la desactivación de estos catalizadores (Mutz et al. 2017). A efectos de conversión de reactivos, se ha de tener en cuenta que, trabajando a bajas temperaturas (< 300 °C), y si la velocidad espacial no es anormalmente baja, se está en valores de conversión muy lejanos a los máximos que permite el equilibrio termodinámico (Ghaib and Ben-Fares 2018). Desde un punto de vista fluidodinámico, las altas cargas de Ni pueden producir una fluidización deficiente (por aglomeración entre partículas que forman acúmulos sólidos difícilmente fluidizables), lo que restringiría seriamente su uso en reactores de lecho fluidizado (Kopyscinski, Schildhauer, and Biollaz 2011). Una buena revisión acerca de los posibles motivos de desactivación en catalizadores de níquel para metanación de óxidos de carbono (CO y CO₂) puede encontrarse en el trabajo publicado por *Rönsch & cols.* (Rönsch et al. 2016).

Tendencias: adición de un segundo metal

Con el fin de abordar estos problemas, cada vez son más los estudios que proponen diferentes estrategias desde el punto de vista de los materiales catalíticos basados en níquel. De forma general, éstos incluyen la adición de un segundo metal que favorezca la dispersión del Ni, lo que resultaría en un aumento de la adsorción de H₂ en los centros activos y, consecuentemente, en un aumento del rendimiento a CH₄. Así lo demuestran *Mihet y Lazar* (Mihet and Lazar 2018), los cuales indican que la adición de pequeñas cantidades de

metales preciosos (0,5wt.% de Pt, Pd o Rh) a catalizadores con 10wt.% de Ni soportado en alúmina, se traduce en mejoras sustanciales a efecto de producción de CH₄. Resultados similares fueron obtenidos por otros autores con catalizadores también de Ni (13wt.%) y 1wt.% de Rh o Ru (García–García et al. 2016). La adición de **tierras raras** en la composición de la fase activa (véase lantano –La–), también favorecen un aumento significativo de la actividad, así como de la selectividad en el rango de media temperatura (< 375 °C), alcanzando valores cercanos al 100%. Como ejemplo, *Garbarino & cols.* (Garbarino et al. 2019), describen rendimientos a CH₄ del 92% a 350 °C utilizando cargas de catalizadores 13,6wt.% en Ni y 14wt.% de La. La tendencia actual consiste en estudiar la adición de **metales de transición** (más económicos), como pueden ser el hierro (Fe) o el manganeso (Mn). En este sentido, *Burger & cols.* (Burger et al. 2018), indican que el Fe mejora la actividad de sorción de CO₂ y la estabilidad térmica del catalizador hasta temperaturas de 500 °C por periodos ininterrumpidos de 32 horas. *Moghaddam & cols.* (Moghaddam et al. 2018), comunican que un 5wt.% de un segundo metal (Fe, Co, Zr, La, o Cu) en catalizadores con 30wt.% de Ni, tiene el efecto de aumentar la conversión a bajas temperaturas, especialmente cuando la especie incorporada es el Fe. Resultados similares muestran otros autores utilizando 25wt.% de Ni y 2,5wt.% de Fe (Mebrahtu et al. 2018). *Pandey y Deo* (Pandey and Deo 2016), demostraron que con cargas metálicas más bajas (7,5 y 2,5wt.% de Ni y Fe, respectivamente), también se produce un aumento en la conversión y selectividad a CH₄ a bajas temperaturas, siendo Al₂O₃ el soporte para el que se han obtenido mejores resultados. En lo relativo a la adición de Mn (a catalizadores en base Ni), éste produce resultados similares a los del Fe, aunque a bajas temperaturas son ligeramente inferiores a los obtenidos con la aleación Ni-Fe (Zhao, Li, and Bian 2016).

Soporte y métodos de preparación

Otro aspecto importante a considerar en el diseño del catalizador es el **soporte**. Su elección puede resultar un parámetro clave a la hora de preparar catalizadores para este tipo de procesos, pues aportan, por un lado, área superficial para la correcta dispersión de las partículas metálicas anteriormente

presentadas, y por otro, resistencia mecánica y térmica. Referido al níquel, se han investigado diferentes soportes, entre los que se incluyen: Al_2O_3 (Zhang et al. 2019), SiO_2 (Aziz et al. 2015), TiO_2 (Shinde and Madras 2014), CeO_2 (Tada et al. 2012), ZrO_2 (X. Jia et al. 2019), Nb_2O_5 (Gnanakumar et al. 2019), hidrotalcitas (Abate, Barbera, et al. 2016), sepiolitas (Cerdá-Moreno et al. 2020), zeolitas (Bacariza et al. 2019) e incluso, nanotubos de carbono (*CNTs*) (Romero-Sáez et al. 2018). De entre todos ellos, la alúmina (Al_2O_3) es sin duda la más empleada. Este soporte, promovido por óxidos alcalinos, tiene la capacidad de favorecer la dispersión de la fase activa y estabilizar la dispersión de las partículas metálicas para evitar la desactivación por sinterización. También ofrece buena resistencia a la atrición (a considerar en configuraciones de reactor de lecho fluidizado) y tiene un bajo coste. Finalmente, cabe señalar que el **método de preparación** también debe resultar un aspecto a tener en cuenta a la hora de desarrollar este tipo de materiales. La elección de un método u otro, puede afectar a la estructura cristalina, la dispersión del metal, su posible carga y por supuesto, en último término, al rendimiento catalítico (Ashok, Ang, and Kawi 2017). Los métodos comúnmente utilizados son (en orden de uso): impregnación a humedad incipiente (Abate, Mebrahtu, et al. 2016), coprecipitación (Hwang et al. 2013), sol-gel (Moghaddam et al. 2018) y microemulsión (Park and McFarland 2009).

1.3.4 Reactores

La metanación de CO_2 (r. 1. 1 en **Tabla 1. 2**) es una reacción de carácter fuertemente exotérmico ($\Delta H_r^0 = -165,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La cantidad de calor liberado al medio de reacción depende de la actividad del catalizador, de forma que cuantomayor sea la conversión de reactivos, mayor será la posibilidad de **formación de puntos calientes o ‘hot-spots’**. Ya se ha visto en la sección anterior, dedicada a los **Catalizadores**, cómo esto puede suponer la desactivación (irreversible) del catalizador por sinterización de la fase metálica. Por otro lado, se trata de una reacción que se encuentra limitada termodinámicamente (a temperaturas elevadas) y cinéticamente (a bajas temperaturas), existiendo un compromiso en lo que a la variable ‘temperatura de operación’ se refiere. Todo ello, lleva a concluir que la **disipación de calor** y el

control de la temperatura conforman parámetros clave en el diseño de reactores de metanación.

De acuerdo con lo anterior, se han adoptado varios tipos de reactores para llevar a cabo la producción de metano vía hidrogenación de CO₂ (Götz et al. 2016). En la **Figura 1. 5** se presentan los más relevantes (lecho fijo y fluidizado, estructurados y ‘de barro’ o tipo *slurry*), así como su estado de desarrollo:

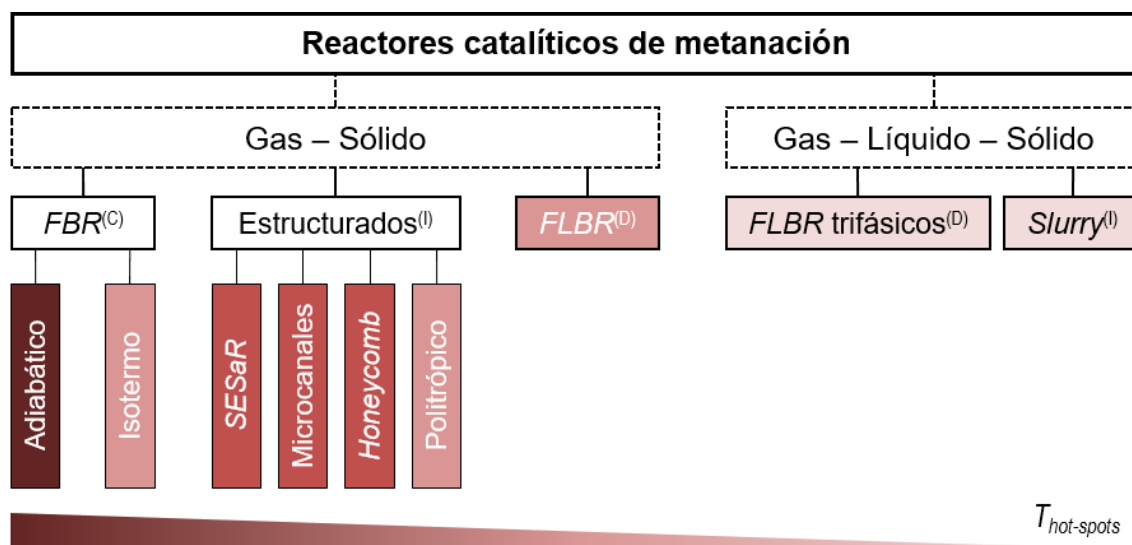


Figura 1. 5.- Resumen de los diferentes tipos de reactor de metanación. Estado de desarrollo: ‘C’ (comercial), ‘D’ (planta piloto) y ‘I’ (investigación) (adaptado de (Rönsch et al. 2016)).

Los **reactores de lecho fijo (FBR)** son (y han sido) los más utilizados para llevar a cabo el proceso de metanación catalítica (Ghaib and Ben-Fares 2018). Se caracterizan porque el contacto de las partículas de catalizador con la mezcla reactiva tiende a ser bastante uniforme y pueden diseñarse en su versión adiabática (Schaaf et al. 2014) o isoterma (Schlereth and Hinrichsen 2014). La configuración **FBR-adiabática** es un proceso en cascada, en la que se utilizan múltiples reactores que operan en serie y utilizan intercambiadores de calor entre cada reactor para enfriar el gas de proceso a la temperatura requerida. Se trata de sistemas relativamente simples y rentables. Adicionalmente, permiten producir vapor de alta presión por medio de los *intercoolers*. Por el contrario, se ha de tener en cuenta la posible formación de los ya mencionados puntos calientes. Respecto a los reactores **FBR-isotermos**, su configuración es más compleja. En esta variante, se colocan en paralelo multitud de tubos: su número

vendrá determinado por la tasa de producción requerida, mientras que su diámetro (pequeño), se elige para que coincida con el área de intercambio de calor requerida. En comparación con los adiabáticos, exhiben gradientes de temperatura más bajos, que aseguran una mayor vida útil del catalizador. Por el contrario, son más caros de construcción y mantenimiento y relativamente complejos. Para ambos casos, la pérdida de carga producida por el lecho de sólido ha de ser un aspecto a considerar.

Los **reactores de lecho fluidizado (FLBR)** también han sido citados en la literatura, pero mayoritariamente para la metanación de CO (Seemann, Schildhauer, and Biollaz 2010) (Kopyscinski et al. 2011) (Liu and Ji 2013) (Gao et al. 2015) (Liu et al. 2016) (Li et al. 2017) (Cui et al. 2017) (Sun, Luo, and Fan 2018). Solo en algunos casos se ha trabajado experimentalmente con CO₂ como reactivo a hidrogenar (C. Jia et al. 2019) (Ngo et al. 2020) (Nam et al. 2021). Su mayor ventaja con respecto a los de lecho fijo, es que minimizan la formación de ‘*hot-spots*’ dada la isothermicidad inherente a este tipo de lechos (Kopyscinski, Schildhauer, and Biollaz 2010). No obstante, los pocos casos descritos sobre instalaciones de una cierta capacidad, no parecen haber conducido a resultados concluyentes (o no han sido publicados), posiblemente por las dificultades de fluidización de los catalizadores, que necesitan de grandes proporciones de especie activa (Ni), para contrarrestar la menor eficacia de este tipo de contactor frente al *FBR*. Según se ha comentado previamente, esto puede acarrear problemas de aglomeración de partículas y difícil fluidización.

Otras posibles configuraciones de reactor, como los de lecho fijo con alimentación distribuida de reactivos (politrópicos y de pared de membrana) o de estructura más compleja (microcanales, ‘de panal de abeja’ –*honeycomb*-, ...), siguen siendo todavía propuestas en fase de investigación. Sea como fuere, todos ellos pretenden mejorar el intercambio de calor mediante:

- la distribución de la mezcla reactiva a diferentes alturas del lecho (**politrópicos**) (*investigado en esta tesis doctoral*).
- su estructura interna (**microcanales** o ‘**de panal de abeja**’) (Rönsch et al. 2016).

El concepto de reactor de metanación mejorada mediante el uso de **adsorbentes** (*Sorption Enhanced Sabatier Reaction* - *SESaR*), es otro desarrollo adicional de los reactores de lecho fijo estructurados (Walspurger et al. 2014) (Delmelle et al. 2016). Esta propuesta va encaminada a la intensificación del proceso de metanación mediante la aplicación del principio de *Le Châtelier*. Para ello, el agua producida como subproducto de la reacción (r. 1.1) se adsorbe sobre un material hidrófilo, reduciéndose así la limitación termodinámica. La consecución de esta propuesta permitiría alcanzar conversiones superiores a las que vienen determinadas por el equilibrio. Una vez que el adsorbente queda saturado en agua, puede regenerarse aplicando métodos de variación de temperatura y/o presión, de modo que puede utilizarse alternando en el tiempo periodos de reacción y desorción, o combinando reactores / zonas trabajando alternativamente en dichos periodos. La mejora mediante retirada de vapor (bien por adsorción, bien por tecnología de membranas) es una intensificación de proceso prometedora para muchos tipos de reacciones en las que se forma agua como subproducto (*r*-WGS, síntesis de metanol o DME, metanación, ...) (van Kampen et al. 2019). Actualmente, en el ‘Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno’ (LTH2, grupo CREG) se está investigando este concepto de intensificación.

De las diferentes configuraciones de reactor presentadas, únicamente la de lecho fijo se encuentra comercializada, con tres tecnologías disponibles: *Outotec* (reactores de lecho fijo multi-etapa con enfriamiento intermedio), *EtoGas* (reactores de lecho fijo o de platos con enfriamiento con vapor) y *MAN* (reactor de lecho fijo isoterma con enfriamiento en sales fundidas) (Rönsch et al. 2016). El resto (*FLBR*, politrópicos o estructurados), suponen conceptos de reactor que se encuentran todavía en etapa de desarrollo (bien experimental, o bien de demostración). La revisión realizada por *Bailera & cols.* (Bailera et al. 2017), ofrece una visión completa a este respecto, remarcando la importancia de demostrar la **viabilidad tecnológica** y **económica** (**CAPEX** y **OPEX**) de estas nuevas tecnologías para su futura implantación industrial.

2 Objetivos

El **objetivo general** de la tesis doctoral es estudiar el proceso de metanación de CO₂ desde un punto de vista integral, modelarlo y establecer un balance económico en un escenario real para la producción de gas natural sintético (SNG), como es el caso del *upgrading* de biogás. Dicha producción se va a realizar a partir de hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂), ambos de origen renovable (este último, como constituyente del biogás), y mediante el uso reactores catalíticos de diseño avanzado.

Dicho objetivo, se circunscribe en el concepto '*Power to Gas*' (PtG). La reacción de metanación de CO₂ (o reacción de *Sabatier*) supone un método alternativo para aprovechar corrientes de hidrógeno obtenidas mediante fuentes de energía renovable. Más concretamente, los excedentes de energía eléctrica generados en parques eólicos y/o fotovoltaicos en periodos en los que la oferta es superior a la demanda o a la capacidad de distribución. Tales excedentes, pueden ser aprovechados para la producción de H₂ electrolítico. A su vez, este H₂ puede hacerse reaccionar con corrientes ricas en CO₂ para generar metano (CH₄), principal constituyente del SNG. Como fuentes de CO₂, una de las más atractivas desde el punto de vista renovable, es el biogás producido en la fermentación anaerobia de residuos orgánicos (agropecuarios, EDAR, RSU, ...). Su composición está constituida principalmente por CH₄ (50 – 70vol.%), CO₂ (30 – 50vol.%) y componentes minoritarios, pero de alta repercusión en el proceso '*downstream*', como son el H₂S, NH₃ o los siloxanos.

2.1 Objetivos específicos

La consecución del objetivo general descrito, pasa por su desglose en una serie de **objetivos específicos** (OE) que se indican a continuación:

- **OE1.- Documentación bibliográfica:** Análisis del estado de la técnica, entendiéndose como tal la revisión bibliográfica que permita definir un marco teórico sobre el que fundamentar la investigación.

- **OE2.- Triage (*screening*) previo de catalizadores:** Preparación (método de *impregnación a humedad incipiente*) y caracterización (físico-química) de catalizadores. En todos los casos se trata de catalizadores basados en metales soportados, tales como níquel (Ni), rutenio (Ru) o aleaciones níquel – hierro (Ni – Fe)
- **OE3.- Operación en reactor de lecho fijo (*FBR*):** Estudio del efecto de las principales variables de operación (temperatura, presión parcial y proporción de reactivos y tiempo de residencia) para la reacción de metanación de CO₂, en un reactor de lecho fijo (*FBR*).
- **OE4.- Operación en reactor de lecho fluidizado (*FLBR*):** Determinación de las mejores condiciones para la metanación de CO₂ en un reactor de lecho fluidizado (*FLBR*). Comprobar si la fluidización de los catalizadores preparados es factible y, en caso de que lo sea, compararlos con los obtenidos en *FBR*.
- **OE5.- Operación en reactor politrópico (*PTR*):** Comprobación de la viabilidad de operación del reactor politrópico (*PTR*), constituido por 4 alimentaciones (alimentación por la entrada principal, más tres laterales a diferentes alturas del lecho catalítico).
- **OE6.- Modelado cinético del proceso:** Modelización cinética de los resultados experimentales que derivan de la operación en configuración de lecho fijo.
- **OE7.- Simulación y análisis tecnoeconómico:** Diseño y optimización del diagrama de flujo (*PFD*) de una planta de demostración para la producción de gas natural sintético, partiendo de una capacidad de producción real de una planta de RSU. Análisis técnico y económico, incluyendo en este último las partidas de inmovilizado (*CAPEX*) y operación (*OPEX*) del proceso global.
- **OE8.- Difusión:** Redacción de documentos de difusión de resultados y de la tesis doctoral.

3 Bibliografía

- Abate, Salvatore, Katia Barbera, Emanuele Giglio, Fabio Deorsola, Samir Bensaid, Siglinda Perathoner, Raffaele Pirone, and Gabriele Centi. 2016. "Synthesis, Characterization, and Activity Pattern of Ni-Al Hydrotalcite Catalysts in CO₂ Methanation." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55(30):8299–8308.
- Abate, Salvatore, Chalachew Mebrahtu, Emanuele Giglio, Fabio Deorsola, Samir Bensaid, Siglinda Perathoner, Raffaele Pirone, and Gabriele Centi. 2016. "Catalytic Performance of γ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55(16):4451–60.
- API, American Petroleum Institute. 2021. "Where Are the Pipelines?" Retrieved May 1, 2021 (<https://www.api.org/oil-and-natural-gas/wells-to-consumer/transporting-oil-natural-gas/pipeline>).
- Argyle, Morris D. and Calvin H. Bartholomew. 2015. "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review." *Catalysts* 5(1):145–269.
- Ashok, J., M. L. Ang, and S. Kawi. 2017. "Enhanced Activity of CO₂ Methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts: Influence of Preparation Methods." *Catalysis Today* 281:304–11.
- Aziz, M. A. A., A. A. Jalil, S. Triwahyono, and A. Ahmad. 2015. "CO₂ Methanation over Heterogeneous Catalysts: Recent Progress and Future Prospects." *Green Chemistry* 17(5):2647–63.
- Bacariza, M. C., M. Maleval, I. Graça, J. M. Lopes, and C. Henriques. 2019. "Power-to-Methane over Ni/Zeolites: Influence of the Framework Type." *Microporous and Mesoporous Materials* 274:102–12.
- Bailera, Manuel, Pilar Lisbona, and Luis M. Romeo. 2015. "Power to Gas-Oxyfuel Boiler Hybrid Systems." *International Journal of Hydrogen Energy* 40(32):10168–75.

- Bailera, Manuel, Pilar Lisbona, Luis M. Romeo, and Sergio Espatolero. 2017. "Power to Gas Projects Review: Lab, Pilot and Demo Plants for Storing Renewable Energy and CO₂." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69:292–312.
- Beuls, Antoine, Colas Swalus, Marc Jacquemin, George Heyen, Alejandro Karelovic, and Patricio Ruiz. 2012. "Methanation of CO₂: Further Insight into the Mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ Catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 113–114:2–10.
- Blanco, Herib and André Faaij. 2018. "A Review at the Role of Storage in Energy Systems with a Focus on Power to Gas and Long-Term Storage." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81:1049–86.
- Böhm, Hans, Andreas Zauner, Daniel C. Rosenfeld, and Robert Tichler. 2020. "Projecting Cost Development for Future Large-Scale Power-to-Gas Implementations by Scaling Effects." *Applied Energy* 264:114780.
- Bossel, Ulf and Baldur Eliasson. 2009. "Energy and the Hydrogen Economy." Retrieved April 19, 2021 (https://www.google.com/Fhyd_economy_bossel_eliasson.pdf).
- BP, British Petroleum. 2020. "Statistical Review of World Energy." Retrieved April 1, 2021 (<https://www.bp.com>).
- Brodie, Benjamin Collins. 1873. "II. Note on the Synthesis of Marsh-Gas and Formic Acid, and on the Electric Decomposition of Carbonic Oxide." *Proceedings of the Royal Society of London* 21:245–47.
- Burger, Thomas, Franz Koschany, Oliver Thomys, Klaus Köhler, and Olaf Hinrichsen. 2018. "CO₂ Methanation over Fe- and Mn-Promoted Co-Precipitated Ni-Al Catalysts: Synthesis, Characterization and Catalysis Study." *Applied Catalysis A: General* 558:44–54.

- Buttler, Alexander and Hartmut Spliethoff. 2018. "Current Status of Water Electrolysis for Energy Storage, Grid Balancing and Sector Coupling via Power-to-Gas and Power-to-Liquids: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82:2440–54.
- Calbry-Muzyka, Adelaide S., Andreas Gantenbein, Jörg Schneebeli, Alwin Frei, Amy J. Knorpp, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. 2019. "Deep Removal of Sulfur and Trace Organic Compounds from Biogas to Protect a Catalytic Methanation Reactor." *Chemical Engineering Journal* 360:577–90.
- Cerdá-Moreno, Cristina, Antonio Chica, Sonja Keller, Christine Rautenberg, and Ursula Bentrup. 2020. "Ni-Sepiolite and Ni-Todorokite as Efficient CO₂ Methanation Catalysts: Mechanistic Insight by Operando DRIFTS." *Applied Catalysis B: Environmental* 264:118546.
- Cui, Dianmiao, Jiao Liu, Jian Yu, Fabing Su, and Guangwen Xu. 2017. "Attrition-Resistant Ni-Mg/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts with Different Silica Sources for Fluidized Bed Syngas Methanation." *International Journal of Hydrogen Energy* 42(8):4987–97.
- Dawood, Furat, Martin Anda, and G. M. Shafiullah. 2020. "Hydrogen Production for Energy: An Overview." *International Journal of Hydrogen Energy* 45(7):3847–69.
- Delmelle, R., R. B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, and A. Heel. 2016. "Development of Improved Nickel Catalysts for Sorption Enhanced CO₂ Methanation." *International Journal of Hydrogen Energy* 41(44):20185–91.
- Deublein, Dieter and Angelika Steinhauser. 2010. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. 2nd ed. Wiley-VCH.
- Dieterich, Vincent, Alexander Buttler, Andreas Hanel, Hartmut Spliethoff, and Sebastian Fendt. 2020. "Power-to-Liquid via Synthesis of Methanol, DME or Fischer–Tropsch-Fuels: A Review." *Energy and Environmental Science* 13(10):3207–52.

- Ewald, Stefan, Michael Kolbeck, Tim Kratky, Moritz Wolf, and Olaf Hinrichsen. 2019. "On the Deactivation of Ni-Al Catalysts in CO₂ Methanation." *Applied Catalysis A: General* 570:376–86.
- Gao, Jiajian, Qing Liu, Fangna Gu, Bin Liu, Ziyi Zhong, and Fabing Su. 2015. "Recent Advances in Methanation Catalysts for the Production of Synthetic Natural Gas." *RSC Advances* 5(29):22759–76.
- Gao, Jiajian, Yingli Wang, Yuan Ping, Dacheng Hu, Guangwen Xu, Fangna Gu, and Fabing Su. 2012. "A Thermodynamic Analysis of Methanation Reactions of Carbon Oxides for the Production of Synthetic Natural Gas." *RSC Advances* 2(6):2358–68.
- Garba, Mustapha D., Muhammad Usman, Sikandar Khan, Farrukh Shehzad, Ahmad Galadima, Muhammad Fahad Ehsan, Akram S. Ghanem, and Muhammad Humayun. 2021. "CO₂ towards Fuels: A Review of Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(2):104756.
- Garbarino, Gabriella, Chongyang Wang, Tullio Cavattoni, Elisabetta Finocchio, Paola Riani, Maria Flytzani-Stephanopoulos, and Guido Busca. 2019. "A Study of Ni/La-Al₂O₃ Catalysts: A Competitive System for CO₂ Methanation." *Applied Catalysis B: Environmental* 248:286–97.
- García–García, I., U. Izquierdo, V. L. Barrio, P. L. Arias, and J. F. Cambra. 2016. "Power-to-Gas: Storing Surplus Electrical Energy. Study of Al₂O₃ Support Modification." *International Journal of Hydrogen Energy* 41(43):19587–94.
- Garg, Amit, Kainou Kazunari, and Tinus Pulles. 2006. "Chapter 1: Introduction." in *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).
- Gassner, M. and F. Maréchal. 2008. "Thermo-Economic Optimisation of the Integration of Electrolysis in Synthetic Natural Gas Production from Wood." *Energy* 33(2):189–98.

- Ghaib, Karim and Fatima Zahrae Ben-Fares. 2018. "Power-to-Methane: A State-of-the-Art Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81:433–46.
- Glenk, Gunther and Stefan Reichelstein. 2019. "Economics of Converting Renewable Power to Hydrogen." *Nature Energy* 4:216–22.
- Gnanakumar, Edwin S., Narendraraj Chandran, Ivan V. Kozhevnikov, Aida Grau-Atienza, Enrique V. Ramos Fernández, Antonio Sepulveda-Escribano, and N. Raveendran Shiju. 2019. "Highly Efficient Nickel-Niobia Composite Catalysts for Hydrogenation of CO₂ to Methane." *Chemical Engineering Science* 194:2–9.
- Götz, Manuel, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, and Thomas Kolb. 2016. "Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review." *Renewable Energy* 85:1371–90.
- Guilera, Jordi, Joan Ramon Morante, and Teresa Andreu. 2018. "Economic Viability of SNG Production from Power and CO₂." *Energy Conversion and Management* 162:218–24.
- Hadjipaschalis, Ioannis, Andreas Poullikkas, and Venizelos Efthimiou. 2009. "Overview of Current and Future Energy Storage Technologies for Electric Power Applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(6–7):1513–22.
- Han, Kexin, Xiaodong Song, and Haijun Yang. 2021. "The Pricing of Shale Gas: A Review." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 89:103897.
- van Herwijnen, T., H. van Doesburg, and W. A. de Jong. 1973. "Kinetics of the Methanation of CO and CO₂ on a Nickel Catalyst." *Journal of Catalysis* 28:391–402.
- Hu, Jianli, Kriston P. Brooks, Jamelyn D. Holladay, Daniel T. Howe, and Thomas M. Simon. 2007. "Catalyst Development for Microchannel Reactors for Martian in Situ Propellant Production." *Catalysis Today* 125(1–2):103–10.

- Hwang, Sunhwan, Ung Gi Hong, Joongwon Lee, Jeong Gil Seo, Joon Hyun Baik, Dong Jun Koh, Hyojun Lim, and In Kyu Song. 2013. "Methanation of Carbon Dioxide over Mesoporous Ni-Fe-Al₂O₃ Catalysts Prepared by a Coprecipitation Method: Effect of Precipitation Agent." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19(6):2016–21.
- IEA, International Energy Agency. 2020. "World Energy Outlook 2020." Retrieved April 30, 2021 (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>).
- IEA, International Energy Agency. 2021. "CCUS around the World: Featured Pilot, Demonstration, and Early Stage Projects." Retrieved April 4, 2021 (<https://www.iea.org/reports/ccus-around-the-world>).
- Jaffar, Mohammad M., Mohamad A. Nahil, and Paul T. Williams. 2019. "Parametric Study of CO₂ Methanation for Synthetic Natural Gas Production." *Energy Technology* 7(11):1–12.
- Jia, Chunmiao, Yihu Dai, Yanhui Yang, and Jia Wei Chew. 2019. "Nickel-Cobalt Catalyst Supported on TiO₂-Coated SiO₂ Spheres for CO₂ Methanation in a Fluidized Bed." *International Journal of Hydrogen Energy* 44(26):13443–55.
- Jia, Xinyu, Xiaoshan Zhang, Ning Rui, Xue Hu, and Chang jun Liu. 2019. "Structural Effect of Ni/ZrO₂ Catalyst on CO₂ Methanation with Enhanced Activity." *Applied Catalysis B: Environmental* 244:159–69.
- Jürgensen, Lars, Ehiase Augustine Ehimen, Jens Born, and Jens Bo Holm-Nielsen. 2015. "Dynamic Biogas Upgrading Based on the Sabatier Process: Thermodynamic and Dynamic Process Simulation." *Bioresource Technology* 178:323–29.
- van Kampen, Jasper, Jurriaan Boon, Frans van Berkel, Jaap Vente, and Martin van Sint Annaland. 2019. "Steam Separation Enhanced Reactions: Review and Outlook." *Chemical Engineering Journal* 374:1286–1303.

- Karelovic, Alejandro and Patricio Ruiz. 2012. "CO₂ Hydrogenation at Low Temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ Catalysts: Effect of the Metal Particle Size on Catalytic Performances and Reaction Mechanism." *Applied Catalysis B: Environmental* 113–114:237–49.
- Kirchner, Johann, Jasmin Katharina Anolleck, Henry Lösch, and Sven Kureti. 2018. "Methanation of CO₂ on Iron Based Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 223:47–59.
- Kopyscinski, Jan, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. 2010. "Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass - A Technology Review from 1950 to 2009." *Fuel* 89(8):1763–83.
- Kopyscinski, Jan, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. 2011. "Methanation in a Fluidized Bed Reactor with High Initial CO Partial Pressure: Part I-Experimental Investigation of Hydrodynamics, Mass Transfer Effects, and Carbon Deposition." *Chemical Engineering Science* 66(5):924–34.
- Korberg, Andrei David, Iva Ridjan Skov, and Brian Vad Mathiesen. 2020. "The Role of Biogas and Biogas-Derived Fuels in a 100% Renewable Energy System in Denmark." *Energy* 199:117426.
- Kotz, David M. 2009. "The Financial and Economic Crisis of 2008: A Systemic Crisis of Neoliberal Capitalism." *Review of Radical Political Economics* 41(3):305–17.
- Koytsoumpa, Efthymia Ioanna and Sotirios Karellas. 2018. "Equilibrium and Kinetic Aspects for Catalytic Methanation Focusing on CO₂ Derived Substitute Natural Gas (SNG)." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94:536–50.
- Le, Thien An, Min Sik Kim, Sae Ha Lee, Tae Wook Kim, and Eun Duck Park. 2017. "CO and CO₂ Methanation over Supported Ni Catalysts." *Catalysis Today* 293–294:89–96.

- Leonzio, Grazia. 2017. "Design and Feasibility Analysis of a Power-to-Gas Plant in Germany." *Journal of Cleaner Production* 162:609–23.
- Letcher, Trevor M. 2016. "Chapter 18: Power-to-Gas." P. 590 in *Storing Energy: With Special Reference to Renewable Energy Sources*. Elsevier.
- Li, Jun, Qingshan Zhu, Wencai Peng, Qiang Zhang, Guohua Luo, and Fei Wei. 2017. "Novel Hierarchical Ni/MgO Catalyst for Highly Efficient CO Methanation in a Fluidized Bed Reactor." *AIChE Journal* 63(6):2141–52.
- Li, Wenhui, Haozhi Wang, Xiao Jiang, Jie Zhu, Zhongmin Liu, Xinwen Guo, and Chunshan Song. 2018. "A Short Review of Recent Advances in CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts." *RSC Advances* 8(14):7651–69.
- Liebensteiner, Mario and Matthias Wrienz. 2020. "Do Intermittent Renewables Threaten the Electricity Supply Security?" *Energy Economics* 87:104499.
- Liu, Bo and Shengfu Ji. 2013. "Comparative Study of Fluidized-Bed and Fixed-Bed Reactor for Syngas Methanation over Ni-W/TiO₂-SiO₂ Catalyst." *Journal of Energy Chemistry* 22(5):740–46.
- Liu, Jiao, Dianmiao Cui, Changbin Yao, Jian Yu, Fabing Su, and Guangwen Xu. 2016. "Syngas Methanation in Fluidized Bed for an Advanced Two-Stage Process of SNG Production." *Fuel Processing Technology* 141:130–37.
- Liu, Qing, Fangna Gu, Jiajian Gao, Huifang Li, Guangwen Xu, and Fabing Su. 2014. "Coking-Resistant Ni-ZrO₂/Al₂O₃ Catalyst for CO Methanation." *Journal of Energy Chemistry* 23(6):761–70.
- Lund, H. and E. Münster. 2003. "Management of Surplus Electricity-Production from a Fluctuating Renewable-Energy Source." *Applied Energy* 76(1–3):65–74.
- Martins, J., N. Batail, S. Silva, S. Rafik-Clement, A. Karelovic, D. P. Debecker, A. Chaumonnot, and D. Uzio. 2015. "CO₂ Hydrogenation with Shape-Controlled Pd Nanoparticles Embedded in Mesoporous Silica: Elucidating Stability and Selectivity Issues." *Catalysis Communications* 58:11–15.

- Mebrahtu, Chalachew, Salvatore Abate, Shiming Chen, Andrés Felipe Sierra Salazar, Siglinda Perathoner, Florian Krebs, Regina Palkovits, and Gabriele Centi. 2018. "Enhanced Catalytic Activity of Iron-Promoted Nickel on γ -Al₂O₃ Nanosheets for Carbon Dioxide Methanation." *Energy Technology* 6(6):1196–1207.
- Miguel, C. V., A. Mendes, and L. M. Madeira. 2018. "Intrinsic Kinetics of CO₂ Methanation over an Industrial Nickel-Based Catalyst." *Journal of CO₂ Utilization* 25:128–36.
- Miguel, Carlos V., Miguel A. Soria, Adélio Mendes, and Luis M. Madeira. 2015. "Direct CO₂ Hydrogenation to Methane or Methanol from Post-Combustion Exhaust Streams - A Thermodynamic Study." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 22:1–8.
- Mihet, Maria and Mihaela D. Lazar. 2018. "Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh Promotion." *Catalysis Today* 306:294–99.
- Ministerio para la Transición Ecológica. 2018. "Resolución de 8 de Octubre de 2018, de La Dirección General de Política Energética y Minas, Por La Que Se Modifican Las Normas de Gestión Técnica Del Sistema NGTS-06, NGTS-07 y Los Protocolos de Detalle PD-01 y PD-02." *Boletín Oficial Del Estado* 102917–48.
- Moghaddam, Shima Valinejad, Mehran Rezaei, Fereshteh Meshkani, and Reihaneh Daroughegi. 2018. "Carbon Dioxide Methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, CO, Zr, La and Cu) Catalysts Synthesized Using the One-Pot Sol-Gel Synthesis Method." *International Journal of Hydrogen Energy* 43(34):16522–33.
- Mutz, Benjamin, Michael Belimov, Wu Wang, Paul Sprenger, Marc André Serrer, Di Wang, Peter Pfeifer, Wolfgang Kleist, and Jan Dierk Grunwaldt. 2017. "Potential of an Alumina-Supported Ni₃Fe Catalyst in the Methanation of CO₂: Impact of Alloy Formation on Activity and Stability." *ACS Catalysis* 7(10):6802–14.

- Nam, Hyungseok, Jung Hwan Kim, Hana Kim, Min Jae Kim, Sang Goo Jeon, Gyoung Tae Jin, Yooseob Won, Byung Wook Hwang, Seung Yong Lee, Jeom In Baek, Doyeon Lee, Myung Won Seo, and Ho Jung Ryu. 2021. "CO₂ Methanation in a Bench-Scale Bubbling Fluidized Bed Reactor Using Ni-Based Catalyst and Its Exothermic Heat Transfer Analysis." *Energy* 214:118895.
- NASA, National Aeronautics and Space Administration. 2021. "Global Climate Change (Carbon Dioxide)." Retrieved May 5, 2021 (<https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>).
- Ngo, Son Ich, Young Il Lim, Doyeon Lee, Kang Seok Go, and Myung Won Seo. 2020. "Flow Behaviors, Reaction Kinetics, and Optimal Design of Fixed- and Fluidized-Beds for CO₂ Methanation." *Fuel* 275:117886.
- Nobel Media, AB. 2021. "The Nobel Prize in Chemistry 1912." Retrieved April 17, 2021 (<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/summary/>).
- Pandey, Dharmendra and Goutam Deo. 2016. "Effect of Support on the Catalytic Activity of Supported Ni-Fe Catalysts for CO₂ Methanation Reaction." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33:99–107.
- Park, Jung Nam and Eric W. McFarland. 2009. "A Highly Dispersed Pd-Mg/SiO₂ Catalyst Active for Methanation of CO₂." *Journal of Catalysis* 266(1):92–97.
- Rehman, Shafiqur, Luai M. Al-Hadhrami, and Md Mahbub Alam. 2015. "Pumped Hydro Energy Storage System: A Technological Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44:586–98.
- Ren, Jie, Yi Ling Liu, Xiao Yan Zhao, and Jing Pei Cao. 2020. "Methanation of Syngas from Biomass Gasification: An Overview." *International Journal of Hydrogen Energy* 45(7):4223–43.
- Romero-Sáez, M., A. B. Dongil, N. Benito, R. Espinoza-González, N. Escalona, and F. Gracia. 2018. "CO₂ Methanation over Nickel-ZrO₂ Catalyst Supported on Carbon Nanotubes: A Comparison between Two Impregnation Strategies." *Applied Catalysis B: Environmental* 237:817–25.

- Rönsch, Stefan, Jens Schneider, Steffi Matthischke, Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Praseeth Prabhakaran, and Siegfried Bajohr. 2016. "Review on Methanation - From Fundamentals to Current Projects." *Fuel* 166:276–96.
- Rosa, Rui. 2017. "The Role of Synthetic Fuels for a Carbon Neutral Economy." *Journal of Carbon Research* 3(11):1–43.
- Rosenzweig, Cynthia, David Karoly, Marta Vicarelli, Peter Neofotis, Qigang Wu, Gino Casassa, Annette Menzel, Terry L. Root, Nicole Estrella, Bernard Seguin, Piotr Tryjanowski, Chunzhen Liu, Samuel Rawlins, and Anton Imeson. 2008. "Attributing Physical and Biological Impacts to Anthropogenic Climate Change." *Nature* 453(7193):353–57.
- Sabatier, Paul and Jean-Baptiste Senderens. 1902. "New Synthesis of Methane." *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* 134:514–16.
- Saeidi, Samrand, Sara Najari, Farhad Fazlollahi, Maryam Khoshtinat Nikoo, Fatemeh Sefidkon, Jiří Jaromír Klemeš, and Larry L. Baxter. 2017. "Mechanisms and Kinetics of CO₂ Hydrogenation to Value-Added Products: A Detailed Review on Current Status and Future Trends." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80:1292–1311.
- Schaaf, Tanja, Jochen Grünig, Markus Schuster, and Andreas Orth. 2014. "Storage of Electrical Energy in a Gas Distribution System – Methanation of CO₂-Containing Gases." *Chemie-Ingenieur-Technik* 86(4):476–85.
- Schildhauer, Tilman J. and Serge M. A. Biollaz. 2016. *Synthetic Natural Gas: From Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*. John Wiley & Sons.
- Schlereth, David and Olaf Hinrichsen. 2014. "A Fixed-Bed Reactor Modeling Study on the Methanation of CO₂." *Chemical Engineering Research and Design* 92(4):702–12.

- Schlömer, Steffen, Thomas Bruckner, Lew Fulton, Edgar Hertwich, Alan McKinnon, Daniel Perczyk, Joyashree Roy, Roberto Schaeffer, Steffen Schlömer, Ralph Sims, Pete Smith, and Ryan Wiser. 2014. "Annex III: Technology-Specific Cost and Performance Parameters." Pp. 1329–56 in *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Seemann, Martin C., Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. 2010. "Fluidized Bed Methanation of Wood-Derived Producer Gas for the Production of Synthetic Natural Gas." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49(21):7034–38.
- Shinde, Vijay M. and Giridhar Madras. 2014. "CO Methanation toward the Production of Synthetic Natural Gas over Highly Active Ni/TiO₂ Catalyst." *AIChE Journal* 60(3):1027–35.
- Smil, Vaclav. 2016. *Energy Transitions: Global and National Perspectives*. 2nd ed. ABC-CLIO.
- Smith, Matthew R. and Samuel S. Myers. 2018. "Impact of Anthropogenic CO₂ Emissions on Global Human Nutrition." *Nature Climate Change* 8(9):834–39.
- Su, Xiong, Jinghua Xu, Binglian Liang, Hongmin Duan, Baolin Hou, and Yanqiang Huang. 2016. "Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation to Methane: A Review of Recent Studies." *Journal of Energy Chemistry* 25(4):553–65.
- Sun, Duo, Faisal Mohamed Khan, and David S. A. Simakov. 2017. "Heat Removal and Catalyst Deactivation in a Sabatier Reactor for Chemical Fixation of CO₂: Simulation-Based Analysis." *Chemical Engineering Journal* 329:165–77.
- Sun, Liyan, Kun Luo, and Jianren Fan. 2018. "Production of Synthetic Natural Gas by CO Methanation over Ni/Al₂O₃ Catalyst in Fluidized Bed Reactor." *Catalysis Communications* 105:37–42.

- Tada, Shohei, Teruyuki Shimizu, Hiromichi Kameyama, Takahide Haneda, and Ryuji Kikuchi. 2012. "Ni/CeO₂ Catalysts with High CO₂ Methanation Activity and High CH₄ Selectivity at Low Temperatures." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(7):5527–31.
- Talaei, Alireza, David Pier, Aishwarya V. Iyer, Md Ahiduzzaman, and Amit Kumar. 2019. "Assessment of Long-Term Energy Efficiency Improvement and Greenhouse Gas Emissions Mitigation Options for the Cement Industry." *Energy* 170:1051–66.
- UN, United Nations. 2015. "Acuerdo de París." Retrieved April 12, 2021 (<https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>).
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs. 2019. *World Population Prospects 2019: Highlights*.
- de Vasconcelos, Bruna Rego and Jean Michel Lavoie. 2019. "Recent Advances in Power-to-X Technology for the Production of Fuels and Chemicals." *Frontiers in Chemistry* 7:1–24.
- Voelklein, M. A., Davis Rusmanis, and J. D. Murphy. 2019. "Biological Methanation: Strategies for in-Situ and Ex-Situ Upgrading in Anaerobic Digestion." *Applied Energy* 235:1061–71.
- Walker, Sean B., Daniel van Lanen, Ushnik Mukherjee, and Michael Fowler. 2017. "Greenhouse Gas Emissions Reductions from Applications of Power-to-Gas in Power Generation." *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 20:25–32.
- Walspurger, Stéphane, Gerard D. Elzinga, Jan Wilco Dijkstra, Marija Sarić, and Wim G. Haije. 2014. "Sorption Enhanced Methanation for Substitute Natural Gas Production: Experimental Results and Thermodynamic Considerations." *Chemical Engineering Journal* 242:379–86.
- Wolf, M., C. Schüller, and O. Hinrichsen. 2019. "Sulfur Poisoning of Co-Precipitated Ni-Al Catalysts for the Methanation of CO₂." *Journal of CO₂ Utilization* 32:80–91.

- Yu, Kuo Pin, Wen Yueh Yu, Ming Chih Kuo, Yuh Cherng Liou, and Shu Hua Chien. 2008. "Pt/Titania-Nanotube: A Potential Catalyst for CO₂ Adsorption and Hydrogenation." *Applied Catalysis B: Environmental* 84(1–2):112–18.
- Zhang, Zhanming, Yue Tian, Lijun Zhang, Song Hu, Jun Xiang, Yi Wang, Leilei Xu, Qing Liu, Shu Zhang, and Xun Hu. 2019. "Impacts of Nickel Loading on Properties, Catalytic Behaviors of Ni/Al₂O₃ Catalysts and the Reaction Intermediates Formed in Methanation of CO₂." *International Journal of Hydrogen Energy* 44:9291–9306.
- Zhang, Zhanming, Xiao Zhang, Lijun Zhang, Jingxu Gao, Yuewen Shao, Dehua Dong, Shu Zhang, Qing Liu, Leilei Xu, and Xun Hu. 2020. "Impacts of Alkali or Alkaline Earth Metals Addition on Reaction Intermediates Formed in Methanation of CO₂ over Cobalt Catalysts." *Journal of the Energy Institute* 93(4):1581–96.
- Zhao, Kechao, Zhenhua Li, and Li Bian. 2016. "CO₂ Methanation and Co-Methanation of CO and CO₂ over Mn-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts." *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 10(2):273–80.

Capítulo 2

Metodología experimental

2

Metodología experimental

RESUMEN

Contextualizada la tesis en el capítulo anterior, en este segundo, se procede a la descripción de todos aquellos aspectos que se refieren a la metodología experimental seguida. En un primer apartado, se va a detallar el conjunto de **sólidos empleados**, así como su método de preparación. En segundo lugar, se presentan las **técnicas de caracterización** que sobre los mismos se han realizado. Posteriormente, y ya para cerrar el capítulo, tanto las **instalaciones experimentales** utilizadas para el desarrollo de la experimentación, como las principales **condiciones de operación**, son especificadas.

TITULARES

Los aspectos más destacados de este capítulo 2 son:

-
- #1. Se han preparado en el laboratorio (método de *impregnación a humedad incipiente*) **tres catalizadores** sólidos diferentes (2 mono-metálicos y 1 bi-metálico).
-
- #2. Como **fase activa**, se ha utilizado Ni, Ru y una aleación Ni-Fe, mientras que como **soporte** Al_2O_3 .
-
- #3. Se propone la **caracterización** de dichos catalizadores mediante: N_2 -*BET*, *XRF*, *XRD*, H_2 -*TPR* y análisis fluidodinámico.
-
- #4. Los ensayos de reacción se han llevado a cabo en **tres configuraciones de reactor**: de lecho fijo (*FBR*), de lecho fluidizado (*FLBR*) y politrópico (*PTR*).
-

Contenidos del capítulo

1	Sólidos empleados	49
1.1	Catalizadores	49
1.1.1	Mono-metálicos: basados en Ni y Ru.....	49
1.1.2	Bi-metálico: basado en Ni-Fe	50
1.2	Inertes	52
2	Caracterización de los materiales	53
2.1	Adsorción física de gases (N_2 - <i>BET</i>).....	53
2.2	Fluorescencia de rayos X (<i>XRF</i>)	54
2.3	Difracción de rayos X (<i>XRD</i>)	54
2.4	Reducción a temperatura programada (H_2 - <i>TPR</i>).....	55
2.5	Análisis fluidodinámico.....	55
3	Instalaciones y condiciones experimentales	57
3.1	Generalidades.....	57
3.2	Instalaciones experimentales.....	59
3.2.1	Zona de alimentación	60
3.2.2	Zona de reacción.....	62
3.2.3	Zona de análisis	64
3.3	Condiciones experimentales	65
3.3.1	Estudios previos	66
3.3.2	Ensayos de reacción	70
4	Bibliografía	73

Índice de figuras

Figura 2. 1.- Diagrama de la instalación experimental basada en el reactor de lecho fijo (<i>FBR</i>) (' <i>TC</i> ': termopar –tipo K-). Dibujo no a escala.	59
Figura 2. 2.- Esquema del reactor de lecho fijo: politrópico (<i>PTR</i>) o convencional (<i>FBR</i>). Dibujo no a escala.	63

Índice de tablas

Tabla 2. 1.- Relación de catalizadores (mono- y bi-metálico) preparados en el laboratorio.	49
Tabla 2. 2.- Condiciones experimentales de activación de los catalizadores: activación tradicional vs. <i>activación reactiva</i>	67
Tabla 2. 3.- Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de metanación: externo (variación del caudal total alimentado) e interno (variación del diámetro de partícula).....	68
Tabla 2. 4.- Condiciones de operación para los ensayos 'zero' (blancos).	69
Tabla 2. 5.- Ensayos de metanación: intervalo y valor de referencia para cada variable.....	70

1 Sólidos empleados

1.1 Catalizadores

A lo largo del desarrollo experimental de este trabajo, se han preparado (y ensayado) un total de **tres catalizadores**. Su función es la de favorecer la reacción de metanación de CO_2 (reacción objeto de estudio). En todos los casos, se trata de catalizadores basados en metales soportados y, para su clasificación, se han diferenciado aquellos que presentan un solo metal (**mono-metálicos**), del que presenta dos (**bi-metálico**).

Si bien la **Tabla 2. 1** lista los diferentes catalizadores, así como el método de preparación utilizado para cada uno de ellos, aspectos más particulares (método de preparación, post-tratamientos, ...) son detallados en los próximos apartados.

Tabla 2. 1.- Relación de catalizadores (mono- y bi-metálico) preparados en el laboratorio.

ID	Fase activa		Soporte	Método de preparación
	Metal	wt.%*		
10Ni/Al ₂ O ₃	Ni	10	Alúmina	IWI**
3Ru/Al ₂ O ₃	Ru	3		
7.5Ni-2.5Fe/Al ₂ O ₃	Ni + Fe	7.5 + 2.5		

* Carga nominal del metal(es) en cuestión.

** Método de *impregnación a humedad incipiente* (IWI, por sus siglas en inglés).

1.1.1 Mono-metálicos: basados en Ni y Ru

Los dos primeros catalizadores preparados, fueron sólidos basados en níquel (Ni) y rutenio (Ru) como fase activa. Como soporte catalítico (matriz sobre la que depositar dichos metales), se empleó alúmina (Al₂O₃). Aunque el Ru se presenta como la fase metálica más activa (Garbarino et al. 2016), su alto precio restringe el uso en aplicaciones a mayor escala. Por su parte, el Ni parte como candidato ideal debido a su bajo costo y buena actividad catalítica (Zhang et al. 2019). Además, la menor actividad del Ni respecto a la de Ru, puede ser resuelta

mediante el uso de cargas metálicas más altas por gramo de catalizador (Quindimil et al. 2019).

La elección de *gamma*-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como soporte, pasa por su efecto positivo sobre el rendimiento a metano (Pandey and Deo 2016). Además, sus buenas propiedades fluidodinámicas y físicas, la hacen apropiada para su uso en un reactor de lecho fluidizado, una de las configuraciones de reactor que se han estudiado en esta tesis.

Los catalizadores, con una carga nominal metálica del 10wt.% en Ni y 3wt.% en Ru, fueron preparados en el laboratorio mediante el método de *impregnación a humedad incipiente*, a partir de los precursores comerciales correspondientes ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ambos de SIGMA-ALDRICH) y del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SASOL-PURALOX) (Durán, Esteban, et al. 2018) (Sanz-Martínez, Martínez-Visus, et al. 2019). Después de llevar a cabo la impregnación del soporte (temperatura ambiente) con las disoluciones precursoras, y previa etapa de secado en estufa (120 °C, durante 12 h) y de calcinado en mufla en atmósfera de aire (500 °C con $\beta^1 = 5$ °C/min, durante 8 h), se molieron y se tamizaron a un diámetro de partícula entre 100 y 315 μm . Tras esto, se dispone de los dos primeros catalizadores: '**10Ni/Al₂O₃**' y '**3Ru/Al₂O₃**'. Mientras que el catalizador **10Ni/Al₂O₃** ha sido testeado en las tres configuraciones de reactor propuestas en esta tesis (lecho fijo, fluidizado y politrópico), el catalizador **3Ru/Al₂O₃**, lo ha sido en las dos primeras (lecho fijo y fluidizado).

1.1.2 Bi-metálico: basado en Ni-Fe

Teniendo como referencia los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio para el catalizador **10Ni/Al₂O₃** (Durán, Francés, et al. 2018) (Sanz-Martínez, Aylagas, et al. 2019), se realizó un estudio de alternativas acerca de posibles modificaciones a realizar sobre el mismo. La idea pasaba por mejorar sus propiedades catalíticas en la reacción de metanación de CO_2 .

¹ Velocidad de calentamiento

La elección final de utilizar un catalizador bimetálico, basado en una combinación de níquel y hierro (Fe), fue tomada teniendo presente el interés económico que suscita investigar un catalizador con un método de preparación sencillo y barato. Por los mismos motivos ya expuestos anteriormente en [Mono-metálicos: basados en Ni y Ru](#), el soporte catalítico escogido fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Con respecto a la preparación del catalizador bimetálico '**7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃**' (cargas nominales de níquel y hierro del 7,5wt.% y 2,5wt.%, respectivamente), se empleó el método de *impregnación a humedad incipiente*. Como precursores de los dos metales, se han empleado sus correspondientes nitratos ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ambos de SIGMA-ALDRICH) y como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SASOL-PURALOX) (Martínez-Visus et al. 2019). Tras esto, se obtiene una mezcla homogénea de soporte impregnado, la cual se lleva a una doble etapa de secado en estufa (una primera a 65 °C -durante 16 h- y, una segunda, a 90 °C -durante 8 h-), con posterior calcinación en mufla en atmósfera de aire (500 °C con $\beta = 1$ °C/min, durante 9 h), molienda y cribado mediante mallas de diferentes diámetros de partícula (100-315 μm). Su validación experimental se realizó en reactor de lecho fijo y de lecho fluidizado.

De forma común al conjunto de catalizadores preparados (mono- y bimetálicos), conviene señalar que, previo a la realización de los experimentos, se precisa de una **etapa de activación** de los mismos. El objetivo de dicha etapa es la de reducir los óxidos metálicos formados durante su preparación (concretamente, durante la etapa de calcinación), para la obtención de sus correspondientes fases metálicas, pues son éstas las catalíticamente activas en la hidrogenación de CO_2 . Dicha etapa se realiza en el mismo reactor en que posteriormente se van a realizar los ensayos de reacción. Por norma general, se utilizará H_2 (0,5 bar) como agente reductor a presión atmosférica, siendo N_2 el inerte con el que se coalimenta: *activación tradicional*. Únicamente, para el caso del catalizador $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se empleará una mezcla $\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Este método de activación, se denominó '*activación reactiva*' dado que la reducción del sólido se lleva a cabo mediante la mezcla de gases de reacción (Durán, Esteban, et al. 2018). Más detalles sobre las condiciones experimentales de activación pueden verse en el apartado de [Estudios previos](#).

1.2 Inertes

Puesto que la reacción principal estudiada (reacción de *Sabatier* –r. 1. 1-), presenta un carácter fuertemente exotérmico ($\Delta H_r^0 = -165,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), en algunos casos se ha considerado el uso de sólidos inertes tales como **alúmina** (Al_2O_3) y **carburo de silicio** (SiC). Su función no es otra sino diluir las partículas de catalizador en el lecho para que los efectos térmicos (calor generado por unidad de volumen de lecho) sean menos severos. En ningún caso se pretende que tengan un papel activo en el medio reaccionante.

El uso (o no) de estos sólidos inertes, dependerá fundamentalmente de la configuración de reactor empleada. En esta investigación se han utilizado para la configuración de lecho fijo: tanto convencional, como politrópica. Adicionalmente, en el caso de la configuración politrópica favorecen la homogeneidad del lecho catalítico y le proporcionan la altura suficiente para separar convenientemente las alimentaciones laterales.

2 Caracterización de los materiales

Los catalizadores preparados han sido caracterizados mediante diferentes técnicas de uso general en el campo de la catálisis heterogénea. Cada técnica de análisis, ofrece información de una (o varias) características particulares de la muestra. Es por ello que, para una completa caracterización, ha sido necesaria la combinación de varias técnicas que se complementen.

Además, se ha considerado incluir en este apartado los **ensayos de fluidización** realizados sobre los catalizadores que posteriormente van a ser ensayados en reactor de lecho fluidizado.

Las utilidades que presentan cada una de las técnicas de caracterización, así como los equipos y las condiciones de análisis empleadas, pasan a describirse en los siguientes puntos.

2.1 Adsorción física de gases (N_2 -*BET*)

Se trata de una técnica basada en la adsorción física de un gas (nitrógeno) como una monocapa sobre la superficie del sólido. La cuantificación de la cantidad de gas adsorbida permite relacionarla con las propiedades texturales del material en cuestión.

De esta manera, a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N_2 , y utilizando el método *BET* (*Brunauer – Emmett – Teler*), se han obtenido los valores de **superficie específica** del soporte (Al_2O_3) y de los catalizadores (ver relación de los mismos en la **Tabla 2. 1**).

El equipo utilizado en las medidas es un Tristar 3000 V6.08 de la marca MICROMERITICS. Tiene como límite de detección $0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de superficie específica y como adsorbato emplea una mezcla de gas adsorbente (N_2) con He (que generalmente no se adsorberá en las condiciones de análisis). La temperatura de medida es la correspondiente a la condensación del nitrógeno gas ($-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$) y la presión la atmosférica. De forma previa a la medida, se

realiza una **desgasificación** de la muestra a 200 °C con el equipo VacPrep 061 de la misma marca comercial.

2.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (*XRF*, por sus siglas en inglés) es un método de análisis químico elemental no destructivo. Esta técnica espectroscópica permite medir la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra mediante rayos X.

En el análisis *XRF* se ha usado un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X ADVANT XP (serie ARL) de la marca THERMO ELECTRON, que utiliza un tubo de rayos X de rodio (Rh). Se ha utilizado el programa UNIQUANT para el análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde el Mg al U). Dicho análisis, fue realizado a través del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.

Con esta técnica se ha determinado la **composición química** de los diferentes catalizadores, permitiendo así corroborar la correcta preparación de los mismos (correspondencia entre los valores nominales de carga metálica y los obtenidos tras el análisis).

2.3 Difracción de rayos X (XRD)

El fundamento de esta técnica de difracción de rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) se basa en la incidencia de un haz de radiación X colimado sobre una muestra, a diferentes ángulos y con una longitud de onda modificable desde 0,5 hasta 2 Å. Cada material presenta intensidades de pico y ángulos de difracción (2θ) característicos, permitiendo así la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en la muestra. Los patrones estándar han sido tomados de las bases de datos del 'Centro internacional de Datos de Difracción' (ICDD n.d.).

Para conocer la **estructura cristalina** de los sólidos presentados, se empleó el difractómetro Max-System de la marca RIGAKU, provisto de un ánodo rotatorio de cobre. La adquisición de datos se llevó a cabo con un rango de

barrido (2θ) desde 5 a 90 grados y un paso de $0,03^\circ$. Se ha empleado un monocromador de grafito para la selección de radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Las medidas XRD también fueron derivadas al SAI de la Universidad de Zaragoza.

2.4 Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

Esta técnica (TPR, por sus siglas en inglés) permite estudiar el efecto que la temperatura tiene sobre la capacidad de adsorción química de la superficie de ciertos sólidos (óxidos metálicos susceptibles a la reducción). De esta manera, se pueden identificar las fases del metal y las interacciones de éste con el soporte, determinándose así la reducibilidad y la **temperatura efectiva de reducción** del catalizador.

Las medidas usadas para la caracterización de los catalizadores $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se realizaron introduciendo una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, con un flujo total de $100 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ y una presión parcial de H_2 de 0,05 bar (presión total de 1 bar), utilizando un lecho con 100 mg de muestra. Dicha corriente se lleva a un reactor de lecho fijo de cuarzo (diámetro interno de 6 mm), contenido en un horno (1000 W) que permite un control preciso de la temperatura (termopar tipo K) y bajo una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (desde la temperatura ambiente hasta los 800°C). El consumo de agente reductor se analiza a la salida del sistema del reactor por comparación con la corriente de hidrógeno diluido antes de pasar por el reactor (señal TCD).

2.5 Análisis fluidodinámico

Uno de los parámetros más importantes a determinar a la hora de trabajar con reactores en los que se pretende que el sólido adquiera un comportamiento dinámico (condiciones de lecho fluidizado), es la **velocidad de mínima fluidización** (u_{mf}). Bajo estas condiciones, la velocidad del gas alimentado es tal, que la fuerza de empuje que ejerce sobre el lecho, es igual al peso del sólido por unidad de sección transversal de dicho lecho.

La determinación de la u_{mf} se ha realizado experimentalmente ('método gráfico') mediante ensayos a diferentes temperaturas: 25 °C (temperatura ambiente), 250 °C y 400 °C. El reactor empleado, es el mismo reactor de lecho fluidizado que posteriormente se empleará en los ensayos de reacción (diámetro interno de 26 mm). En estos experimentos, partiendo de un lecho completamente fluidizado, se ha disminuido gradualmente el caudal alimentado del gas (Ar) (rango 500 a 0 mL(STP)·min⁻¹) y se ha determinado la pérdida de carga producida por el lecho de sólido (ΔP), frente a la velocidad superficial del gas (u_0). La velocidad se ha expresado como caudal de gas medido en condiciones estándar por unidad de área transversal del reactor: $cm^3(STP) \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Como sólido se ha utilizado Al₂O₃ (d_p = 100-200 μm), por tratarse del producto mayoritario en la composición de los catalizadores ensayados (soporte). Solamente para el caso del catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃, y puesto que se cambió de reactor con respecto al utilizado en las medidas iniciales, la determinación de la u_{mf} se llevó a cabo empleando como sólido el propio catalizador.

De forma preliminar a cargar de sólido en el reactor, se realizaron mediciones para determinar la pérdida de presión generada únicamente por la placa porosa del reactor. Éstas actuarán como '**blanco**' a la hora de determinar las curvas experimentales.

Dado que la u_{mf} tiene una fuerte dependencia con las propiedades del fluido (densidad y viscosidad), y a su vez, éstas dependen del gas que se utilice, se ha realizado una corrección de su valor mediante las ecuaciones de Wen y Yu: según el procedimiento descrito en (Kunii and Levenspiel 1991). Las velocidades de mínima fluidización obtenidas, se corresponden al uso de lo que simularía una mezcla reactiva (relación H₂:CO₂= 4:1 y reactivos – inertes= 90 – 10). Así, a partir de las propiedades de las distintas especies gaseosas (determinadas mediante el software comercial Aspen HYSYS), se calculan los valores promedios de densidad y viscosidad para la mezcla reactiva a distintas temperaturas, y con ello, los valores de u_{mf} corregidos.

3 Instalaciones y condiciones experimentales

Este apartado tiene como objetivo describir los sistemas experimentales en los que se han llevado a cabo el conjunto de ensayos realizados durante el desarrollo de esta tesis. De igual manera, se procederá con las condiciones experimentales utilizadas en cada uno de ellos. Dichos sistemas, han de ser lo suficientemente versátiles como para permitir realizar medidas con variaciones en las composiciones, tanto de los gases alimentados, como de los sólidos reaccionantes.

Con respecto a la localización de las instalaciones, todas ellas se encuentran ubicadas en el '*Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno*' (LTH2), integrado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), situado en el Edificio de Institutos I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza (UZ).

3.1 Generalidades

Las distintas configuraciones de reactor catalítico propuestas para la valorización energética de biogás e hidrógeno renovable han sido tres: reactor de **lecho fijo** (*FBR*, por sus siglas en inglés), reactor de **lecho fluidizado** (*FLBR*) y reactor de **lecho politrópico** (*PTR*).

Las dos primeras (*FBR* y *FLBR*), constituyen las dos configuraciones tradicionales de reactor. Por su parte, la tercera (*PTR*) supone un modelo alternativo en el que, basándose en reactores *FBR*, la alimentación de uno de los reactivos (H_2 o CO_2) se realiza de forma distribuida a lo largo del lecho catalítico. Esta distribución puede suponer una diferente localización de las zonas de reacción, lo que afecta a los perfiles de temperatura que se produzcan en el lecho. Se pretende mejorar así el intercambio de calor y con ello, la formación de puntos calientes (o '*hot-spots*'), los cuales pueden llegar a suponer una desactivación irreversible (sinterización) del catalizador.

De esta manera, los ensayos realizados en las diferentes configuraciones de reactor, van encaminados a:

1. Caracterizar la actividad de los catalizadores preparados:

Mediante la realización de diferentes medidas (de **comportamiento fluidodinámico**, de **actividad catalítica** y de **estabilidad** – activación / desactivación-), se ha evaluado el comportamiento de los catalizadores bajo diferentes condiciones de operación.

2. Caracterizar los sistemas reaccionantes:

Para cada sistema, constituido por una alimentación (bien mezclas $H_2 + CO_2$ puras en distintas proporciones, o bien $H_2 +$ biogás –en una proporción $CH_4:CO_2 = 7:3$ v.- como fuente de CO_2) y una configuración de reactor (*FBR*, *FLBR*, *PTR*), se determina experimentalmente el rendimiento en función de las condiciones de operación. Los factores de rendimiento son: actividad (conversión de la materia prima H_2 o CO_2 , según ecs. 2. 1 y 2. 2), selectividad a CH_4 (producto deseado) (ec. 2. 3) y CO (subproducto) (ec. 2. 4), rendimiento a CH_4 (ec. 2. 5) y CO (ec. 2. 6), y estabilidad a lo largo del tiempo. Por su parte, las condiciones de operación son: caudales de especies reactivas y su forma de contacto (modo y sentido de flujo –ascendente o descendente-), temperatura y tiempo de residencia en el lecho.

$$X_{H_2} [\%] = \frac{F_{H_2} \text{entrada} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right] - F_{H_2} \text{salida} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right]}{F_{H_2} \text{entrada} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right]} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2. 1})$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} \text{entrada} - F_{CO_2} \text{salida}}{F_{CO_2} \text{entrada}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2. 2})$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4} \text{salida}}{F_{CH_4} \text{salida} + F_{CO} \text{salida}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2. 3})$$

$$S_{CO} = \frac{F_{CO} \text{salida}}{F_{CH_4} \text{salida} + F_{CO} \text{salida}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2. 4})$$

$$Y_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}\rangle_{salida} - F_{CH_4}\rangle_{entrada}}{F_{CO_2}\rangle_{entrada}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2. 5})$$

$$Y_{CO} = \frac{F_{CO}\rangle_{salida}}{F_{CO_2}\rangle_{entrada}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 2. 6})$$

Para todo lo anterior, se utilizarán catalizadores sólidos soportados basados en metales activos para la reacción de metanación de CO₂, tales como Ni, Ru o aleaciones Ni-Fe (ver **Tabla 2. 1**). Todos los experimentos han operado a presión atmosférica y, finalizados, se han establecido los correspondientes balances atómicos.

3.2 Instalaciones experimentales

Independientemente de la configuración de reactor empleada (*FBR*, *FLBR* o *PTR*), el esquema experimental utilizado es semejante. La principal diferencia reside en la zona del reactor por la que se alimentan los gases de reacción (superior o inferior). Este aspecto será explicado con mayor grado de detalle en la descripción correspondiente a la [Zona de alimentación](#).

Así, se van a poder diferenciar siempre tres zonas principales: **alimentación**, **reacción** y **análisis**. A título representativo de las diferentes instalaciones disponibles, se muestra en la **Figura 2. 1** el esquema de la que da servicio al reactor de lecho fijo (alimentación por la parte superior):

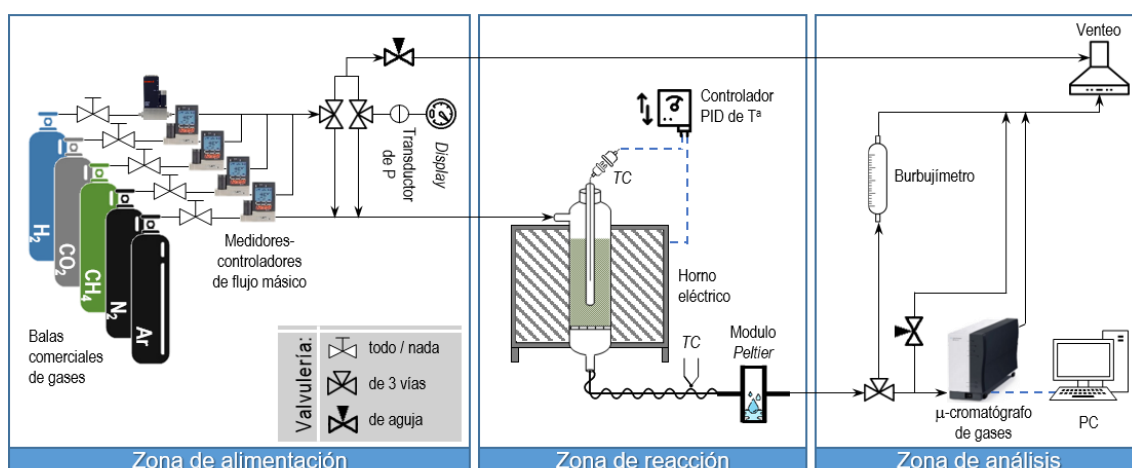


Figura 2. 1.- Diagrama de la instalación experimental basada en el reactor de lecho fijo (*FBR*) ('TC': termopar –tipo K-). Dibujo no a escala.

A continuación, pasan a detallarse estas tres zonas, indicándose en cada caso sus particularidades:

3.2.1 Zona de alimentación

En la zona de alimentación se encuentran los dispositivos de control de flujo (marcas BROOKS y ALICAT SCIENTIFIC) necesarios para el correcto suministro de los diferentes gases reactivos: H_2 (pureza del 99,995%v), CO_2 (99,98%v) y CH_4 (99,5%v). El CH_4 se introducirá en los ensayos que pretendan simular la alimentación de biogás como materia prima (concepto de *upgrading* de biogás). Además de éstos, también se utilizan dos inertes: Ar y N_2 , ambos con una pureza del 99,999%v. La función del Ar es la de agente diluyente de la mezcla, lo cual va a permitir modificar la presión parcial de los reactivos (variable estudiada en este trabajo). Por su parte, el N_2 es usado como patrón interno para el análisis por cromatografía de gases. Su finalidad es la de cuantificar la contracción volumétrica sufrida por la corriente de gases de salida (consecuencia de la reacción de *Sabatier* –r. 1. 1-), pudiéndose determinar así las conversiones, rendimientos y errores producidos en la experimentación. Por último, se utilizará gas CO como trazador en la búsqueda de cinéticas de reacción.

Antes de entrar en contacto con la carga de catalizador, los gases de reacción y dilución se hacen pasar a través de filtros comerciales constituidos por lechos de partículas que contienen sustancias desoxidantes y deshidratantes, a fin de retirar de los mismos aquellas impurezas que pudieran dañar los sistemas de análisis.

Teniendo en cuenta que siempre se permite la entrada de N_2 y Ar al reactor para mantener una atmósfera inerte en las etapas de calentamiento y enfriamiento, el sistema puede trabajar con un mismo reactor en condiciones de:

a. Una única entrada de gases de reacción (configuración *FBR* o *FLBR*):

La diferencia entre ambas configuraciones reside en la zona del reactor por la que se realiza dicha alimentación (superior –caso del reactor *FBR*- o inferior -*FLBR*-). Como aliciente, se ha de considerar

que para trabajar en condiciones de lecho fluidizado (*FBR*), el caudal total alimentado ha de ser, como mínimo, el correspondiente a la velocidad de mínima fluidización del sólido ensayado.

b. Alimentando uno de los reactivos de manera politrópica (distribuida) a diferentes alturas del lecho (configuración *PTR*):

Cuando se trabaja en configuración politrópica, por la zona superior del reactor se alimentan siempre los inertes (N_2 y Ar) y uno de los dos reactivos (H_2 o CO_2). El segundo es distribuido a través de las 4 alimentaciones de las que se disponen en este reactor, tal como se mostrará más adelante en la **Figura 2. 2**. Así, en los ensayos donde se distribuye de forma **homogénea**, cada alimentación consiste en $\frac{1}{4}$ parte del caudal total (volumétrico o molar) del segundo reactivo en cuestión. Su etiqueta es: *RD-1:1:1:1*, donde '*RD*' representa el Reactivo Distribuido y la posición de cada número se ordena según la altura a la que se encuentre su correspondiente alimentación ($h_{12}:h_9:h_6:h_3$, según **Figura 2. 2**). Por el contrario, en los ensayos de distribución **heterogénea**, la alimentación consiste en el mismo caudal total, pero repartido en fracciones no equimolares tal como indica su etiqueta. P. ej., un experimento etiquetado $H_2-1:2:4:2$, indica, por un lado, que el reactivo distribuido es el H_2 (y por consiguiente, el CO_2 es alimentado en su totalidad por la alimentación principal: h_{12}), y por otro, que el caudal introducido por h_9 y h_3 representa el doble, o 4 veces mayor (en el caso de h_6), que el correspondiente a h_{12} .

Por último, es preciso añadir que la presión en las líneas tras cada medidor-controlador de flujo es medida, así como la de todo el sistema mediante un transductor de presión (RS) situado 'aguas arriba' del reactor. En la línea de reactivos que comunica a venteo, se dispone de una válvula de aguja para igualar las presiones previo al inicio de reacción (**Figura 2. 1**).

3.2.2 Zona de reacción

En la segunda parte, o zona de reacción, se encuentra el reactor como elemento más representativo. Se ha trabajado con 3 configuraciones de reactor diferente: lecho fijo (*FBR*), lecho fluidizado (*FLBR*) y lecho politrópico o de alimentación distribuida (*PTR*). En todos ellos, se ha utilizado cuarzo para su fabricación. El motivo principal para la selección de este material, es su alta resistencia a la temperatura (hasta 1200 °C), además de su alta tolerancia al efecto de la ‘fragilización por H₂’, si se compara con otros materiales como por ejemplo los aceros (Herms, Olive, and Puiggali 1999).

Atendiendo a sus dimensiones, las del reactor *FBR* y *PTR* son idénticas: 13 mm de diámetro interno, 2 mm de espesor y 500 mm de longitud. Más aún, la única diferencia (a efectos de diseño) entre estas dos configuraciones, reside en la inclusión en el reactor *PTR* de 3 alimentaciones laterales a diferentes alturas del lecho, situadas a 3, 6 y 9 cm por encima de la placa porosa (h_3 , h_6 y h_9) (**Figura 2. 2**). Por su parte, las dimensiones características del reactor *FLBR* son: 26 mm de diámetro interno (el doble con respecto a los de lecho fijo), 2 mm de espesor y 540 mm de longitud. Según se ha indicado, la entrada – salida de especies en este tipo de contactor se realiza de manera contraria al caso de los *FBR* y *PTR*: alimentación de reactivos por la parte inferior y salida de productos por la superior.

En los tres casos, el reactor se dispone en posición vertical en el interior de un horno eléctrico (1,5 kWe de potencia), el cual posee un controlador PID (EUROTHERM) mediante el que se programa y controla (termopar tipo K, centrado en el interior del lecho de sólido) la temperatura a la que tienen lugar los ensayos. Además, en algunos ensayos en configuración *FBR* o *PTR* se ha realizado el registro del perfil de temperaturas en el lecho, mediante 4 termopares (también tipo K), además del central de control, añadidos a 1 cm (T_1), 3 cm (T_2), 6 cm (T_3), 9 cm (T_4) y 12 cm (T_5), respectivamente sobre la placa porosa (**Figura 2. 2**).

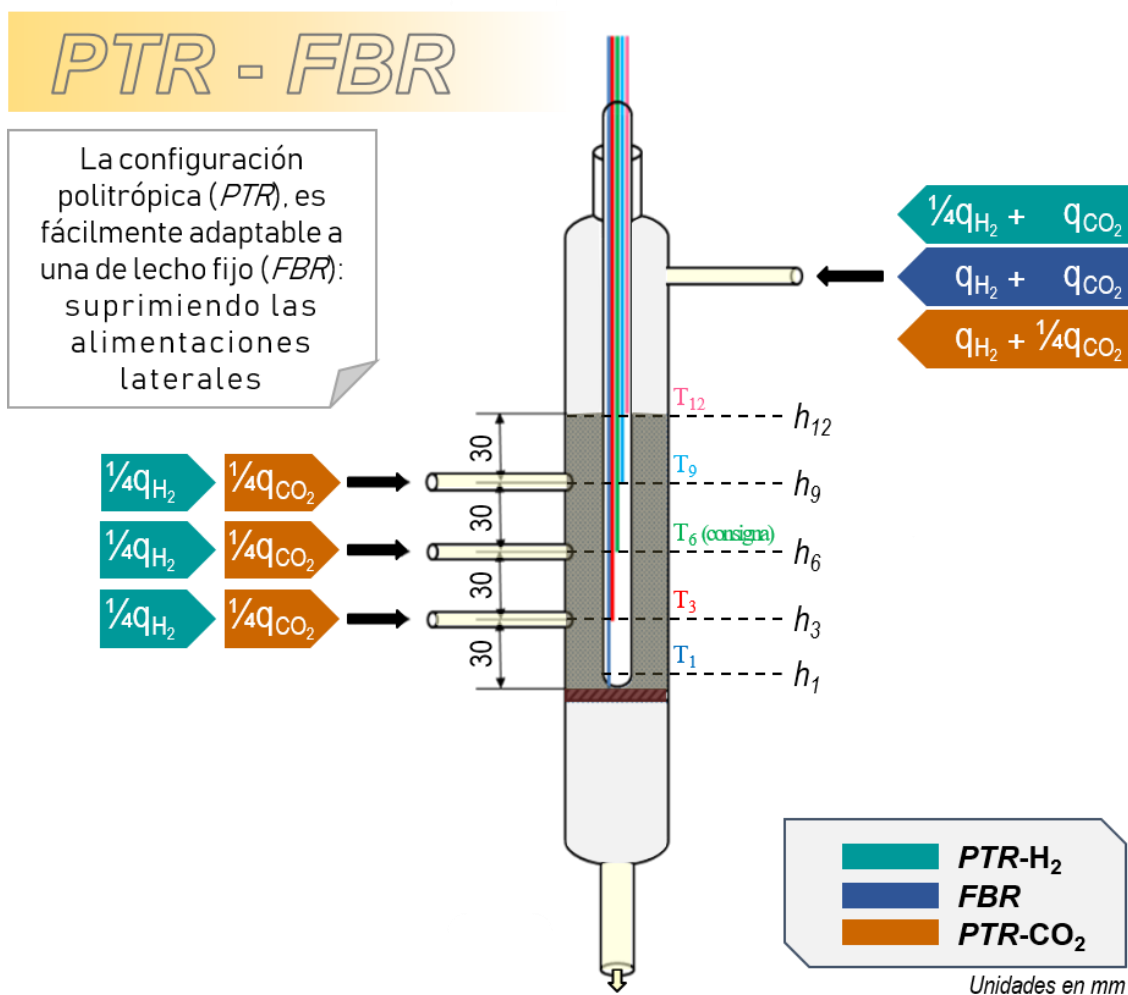


Figura 2. 2.- Esquema del reactor de lecho fijo: politrópico (PTR) o convencional (FBR). Dibujo no a escala.

En el interior de los tres reactores, se encuentra una placa porosa de cuarzo sinterizado, con un tamaño de poro inferior a las $90\ \mu\text{m}$ (y por tanto, retendrá partículas mayores o iguales a dicha granulometría). Su función es doble: por un lado, soportar el lecho de sólido introducido en el reactor por la parte superior del mismo, y por otro, permitir el paso de la mezcla de gases reactiva a su través.

La salida de los gases se encuentra calefactada ($\sim 180\ ^\circ\text{C}$) por medio de una resistencia eléctrica (OMEGA). Dicha calefacción, se realiza con el fin de evitar la posible condensación de especies formadas durante la reacción de metanación (agua mayoritariamente), antes de su llegada al módulo *Peltier* (trampa fría). Su control se realiza también mediante un termopar tipo K. El

material utilizado como elemento de conexión entre el reactor (cuarzo), y las tuberías que conducen a la *Peltier* (acero inoxidable), es vitón (polímero que a temperaturas mayores de 200 °C puede degradar). Esta es la razón por la que la temperatura de la resistencia se ha de mantener en torno a 180 °C. Tras su paso por el módulo *Peltier*, la mezcla reactiva queda libre de especies condensables, siendo este proceso de vital importancia para evitar daños en los sistemas de análisis. Este condensable, analizado por *FTIR* y cromatografía de gases, no llevó a la detección de ningún otro compuesto diferente del agua.

3.2.3 Zona de análisis

Por último, en la zona de análisis, los gases que abandonan el módulo *Peltier*, pueden ser dirigidos, mediante la conmutación de una válvula de tres vías, bien hacia un medidor de caudal (burbujímetro), o bien hacia el sistema de análisis que disponga cada instalación. Éstos pueden ser un micro-cromatógrafo de gases (AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 490 Micro-GC) o un cromatógrafo de gases (misma marca comercial, modelo 7890A GC). El primero de ellos (micro-cromatógrafo 490), consta de tres columnas cuya temperatura durante el análisis se ha mantenido en 45 °C. Las dos primeras, son un tamiz molecular (10 m MS 5A Plot) y se diferencian por el gas portador (*carrier*) que utilizan: Ar y He, respectivamente. El Ar ofrece una amplia resolución cromatográfica para el H₂, debido a la gran diferencia de conductividades térmicas existente entre ambos gases (0,06109 y 0,62282 kJ·m⁻¹·h⁻¹·°C⁻¹ a 0 °C, respectivamente). Por su parte, la columna que utiliza He (0,50606 kJ·m⁻¹·h⁻¹·°C⁻¹ a 0 °C) como *carrier*, ofrece amplia resolución para N₂, CH₄ y CO (0,08727, 0,10834 y 0,08126 kJ·m⁻¹·h⁻¹·°C⁻¹ a 0 °C). La tercera, es una columna capilar (10 m PPQ 10) que utiliza He como gas portador y permite la medición del CO₂ (0,05161 kJ·m⁻¹·h⁻¹·°C⁻¹ a 0 °C), así como alcoholes e hidrocarburos de cadena corta (hasta C₄'s). La detección de las especies se realiza mediante detectores de conductividad térmica (*TCD*, por sus siglas en inglés) situados al final de la columna. Respecto al cromatógrafo 7890A, utiliza N₂ como gas portador. En este caso, la separación de los compuestos se realiza por medio de dos columnas cromatográficas. La primera, un tamiz molecular (HP-Molesieve) que permite la separación de los gases permanentes (Ar, CH₄, CO, H₂ y O₂). La segunda

columna (HP-PLOT/Q), cuya fase estacionaria está conformada por polímeros porosos, permite la separación de CO₂, CH₄, alcoholes e hidrocarburos de hasta '4 carbonos'. Si bien al final de cada columna se mantiene el detector *TCD* con respecto al micro-cromatógrafo, además, el cromatógrafo cuenta con un detector de ionización de llama (FID) ubicado tras el *TCD* de la columna HP-PLOT/Q. A título general, en ambos sistemas la temperatura de las columnas se ha mantenido por debajo de los 50 °C (45 °C, típicamente) y el método cromatográfico desarrollado ha permitido el análisis de los gases de salida del reactor a intervalos de, máximo, 6,5 minutos.

El caudal de gas a analizar por los diferentes sistemas de análisis, es regulable mediante una válvula de aguja situada en la línea de venteo.

Todos los equipos y dispositivos de los sistemas experimentales explicados, están conectados mediante tuberías de *nylon*, vitón y acero inoxidable ANSI 316 (espesores de 1/4, 1/8 y 1/16 de pulgada). El acero inoxidable se ha empleado en aquellos tramos en los que se transportan vapores condensables para favorecer su calefacción mediante resistencias de acompañamiento. Para conectar las distintas tuberías de *nylon*, se han utilizado uniones rápidas, mientras que como elemento sellante se usa cinta de teflón. Por su parte, como elemento aislante del calor, se ha empleado lana de vidrio y papel de aluminio.

3.3 Condiciones experimentales

Tras la explicación llevada a cabo en el apartado anterior, donde se han presentado (de manera conjunta) las diferentes instalaciones de laboratorio disponibles, se procede ahora a detallar las condiciones de operación empleadas.

Se ha considerado oportuno incluir un primer apartado referido al conjunto de **estudios previos** llevados a cabo al comienzo de la investigación (con carácter preliminar a la realización de los correspondientes ensayos de metanación).

3.3.1 Estudios previos

Termodinámica del proceso de metanación de CO₂

El objetivo de este análisis, fue delimitar las condiciones límite de operación, estableciendo con ello el rango de trabajo en el que posteriormente se iba a experimentar. De esta manera, se ha podido representar como varían los flujos molares de las especies involucradas en el proceso de metanación de CO₂, en función de la presión y la temperatura, y para una corriente de características similares a la corriente de reactivos.

Este estudio se llevó a cabo haciendo uso del *software* comercial *Aspen HYSYS* (v10), en el que por medio de un reactor se minimiza la energía libre de *Gibbs* (módulo 'reactor de Gibbs'). Como paquete termodinámico para la estimación de propiedades se ha utilizado el modelo *SRK* (*Soave – Redlich – Kwong*). La base de cálculo empleada ha sido de 100 kmol·h⁻¹, escogiéndose el caso estequiométrico de relación molar de reactivos para la reacción de *Sabatier* (H₂:CO₂= 4:1) y una dilución reactivos – inertes de 90 – 10. En el caso de querer simular una alimentación constituida por biogás como fuente de CO₂, se empleó una relación molar CH₄:CO₂ de 7:3 (característica del con una composición típica de un biogás desulfurado producido a partir de fermentación anaerobia de RSU).

Activación de los catalizadores

En el primer apartado, donde se han presentado los diferentes sólidos catalíticos preparados (**Tabla 2. 1**), ya se ha advertido de la necesidad de efectuar una etapa de activación / acondicionamiento del catalizador con el que se vaya a operar. Su realización es fundamental para que posteriormente éste se muestre activo en la reacción de metanación de CO₂.

Se diferencian dos tipos de activación: **activación tradicional** (H_2 como agente reductor) y **activación reactiva** (mezcla $H_2 + CO_2$ como agente reductor) (Tabla 2. 2).

Tabla 2. 2.- Condiciones experimentales de activación de los catalizadores: activación tradicional vs. *activación reactiva*.

	Activación tradicional	Activación reactiva
Agente reductor	H_2	$H_2 + CO_2$
Sólidos empleados	$10Ni/Al_2O_3$ $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$	$3Ru/Al_2O_3$
Presión parcial (bar)	0,5	<i>Ídem a la empleada posteriormente en la etapa de reacción</i>
Temperatura (°C)	500	400
Tiempo de activación (h)	2*	3*

* En el caso de trabajar con grandes cargas de catalizador (véase, p. ej., la operación con 20 g en el reactor *FLBR*), el tiempo que se mantuvo fue de 8 h para la activación tradicional y 34 h para la *activación reactiva*.

En ambos casos, esta etapa se lleva a cabo en el mismo reactor, y con el mismo caudal total alimentado que posteriormente se va a utilizar en reacción. A excepción del catalizador basado en rutenio, la activación utilizada es la tradicional (0,5 bar de H_2 a 500 °C, durante 2 h). Para el caso del catalizador $3Ru/Al_2O_3$, y tras la realización de diferentes intentos fallidos utilizando H_2 como agente reductor, se optó por implementar una activación *in-situ*, empleando para ello la alimentación convencional basada en una mezcla $H_2 + CO_2$ (relación molar 4 a 1 a 400 °C, durante 3 h). A este método de activación se le ha denominado *activación reactiva*, ya que la activación del catalizador se lleva a cabo mediante la mezcla de gases de reacción (Durán, Esteban, et al. 2018).

Estudio de la ausencia de controles difusionales (externo e interno)

Por otro lado, resulta necesario realizar un estudio preliminar de aquellos parámetros (caudal total alimentado y diámetro de partícula) que

garanticen operar bajo control cinético de la reacción (ausencia de resistencias difusionales externa e interna). Este análisis se realiza con la finalidad de establecer las condiciones de trabajo ‘límite’ que posteriormente vayan a utilizarse en los ensayos de reacción.

En el caso del **estudio difusional externo**, se realizaron 5 medidas de reacción a diferente caudal total alimentado (q_0): desde 93,75 hasta 500 mL(STP)·min⁻¹. La relación ‘masa de catalizador – caudal total alimentado’ (W_c/q_0) se mantuvo constante en todas ellas ($20 \cdot 10^{-4}$ gc·min·mL(STP)⁻¹), modificándose de esta manera la masa total de sólido en el lecho. También se ha conservado la relación ‘masa de catalizador – masa de inerte’ (W_c/W_{SiC}) en un valor de 1:4, la relación molar H₂:CO₂ en 4:1, la temperatura de 300 °C y el tamaño de partícula (160-200 μm).

Para el **estudio difusional interno**, la variable estudiada fue el diámetro de partícula del sólido (d_p): 100-160, 160-200 y 200-250 μm. Los 3 experimentos se realizaron utilizando un caudal total de alimentación de 250 mL(STP)·min⁻¹ y condiciones estequiométricas de reactivos (H₂:CO₂= 4:1), una temperatura de 300 °C y un lecho constituido por 0,5 g de catalizador (10Ni/Al₂O₃) y 2 g de inerte (SiC).

Un resumen de las condiciones de operación empleadas, tanto para el estudio del efecto difusional externo, como para el del interno, se muestra en la **Tabla 2. 3:**

Tabla 2. 3.- Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de metanación: externo (variación del caudal total alimentado) e interno (variación del diámetro de partícula).

Control difusional externo			Control difusional interno		
Variable	Unidades	Valor	Variable	Unidades	Valor
Cata. (C)	-	10Ni/Al ₂ O ₃	Cata. (C)	-	10Ni/Al ₂ O ₃
Inerte	-	SiC	Inerte	-	SiC
d_p	μm	160-200			100-160
W_c	g	ajustada*	d_p	μm	160-200
$W_c:W_{SiC}$	-	1:4			200-250
T	°C	300	W_c	g	0,5

Control difusional externo			Control difusional interno		
Variable	Unidades	Valor	Variable	Unidades	Valor
q_0	mL(STP)/min	500	$W_C:W_{SiC}$	-	1:4
		375	T	°C	300
		250	q_0	mL(STP)/min	250
		125	$H_2:CO_2$	-	4:1
		93,75	TOS	h	3
$H_2:CO_2$	-	4:1			
TOS	h	3			

* La relación ' W/q_0 ' se ha mantenido constante: $20 \cdot 10^{-4}$ gc·min·mL(STP)⁻¹, a lo largo de las diferentes medidas.

Ensayos 'zero' (blancos)

De cara a validar el carácter inerte presupuesto a la Al_2O_3 y el SiC en la reacción de metanación de CO_2 , se efectuaron los correspondientes ensayos 'zero' (blancos). De este modo, se utilizó un reactor de lecho fijo (*FBR*), con un lecho constituido únicamente por sólido inerte (sin catalizador). Los dos inertes empleados fueron Al_2O_3 y SiC. Las condiciones en las que se desarrollaron las medidas son similares a las posteriormente empleadas en reacción y se muestran en la **Tabla 2. 4**:

Tabla 2. 4.- Condiciones de operación para los ensayos 'zero' (blancos).

Ensayos 'zero'		
Variable	Unidades	Valor
Reactor	-	<i>FBR</i>
Inerte	-	Al_2O_3 SiC
d_p	μm	100-250
W_i	g	2,5
T	°C	300
q_0	mL(STP)·min ⁻¹	250
$H_2:CO_2$	-	4:1
TOS	h	2

3.3.2 Ensayos de reacción

Medidas de comportamiento fluidodinámico

Para ver las condiciones experimentales referidas a la determinación de la velocidad de mínima fluidización, acudir al apartado [Análisis fluidodinámico](#).

Medidas de cinéticas de reacción

La **Tabla 2. 5** expone la relación de experimentos de metanación efectuados, junto con las variables estudiadas y su valor de referencia fijado:

Tabla 2. 5.- Ensayos de metanación: intervalo y valor de referencia para cada variable.

Variable	Valor de referencia	Intervalo estudiado
Reactor	<i>FBR</i>	<i>FBR</i> <i>FLBR</i> <i>PTR</i>
Catalizador	$10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Temperatura de reacción (°C)	300	250 275 300 325 350 375 400
Relación molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$	4:1	2:1 3:1 4:1 5:1 6:1
Relación molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2^*$	7:3	7:3

* Para el caso de una alimentación que incluya CH_4 en su composición (simulación de una alimentación basada en biogás desulfurado).

Se han evaluado **3 configuraciones de reactor atmosférico** (de lecho fijo –*FBR*-, de lecho fluidizado –*FLBR*- y de lecho politrópico –*PTR*-) y **3 catalizadores** (dos con un único metal como fase activa: $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y uno con dos: $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$). El diagrama genérico del aspecto que presentan las instalaciones experimentales disponibles se ha mostrado en la **Figura 2. 1**, particularizando el reactor de lecho fijo (convencional o politrópico) en la **Figura 2. 2**. Por su parte, en la **Tabla 2. 1** se hace lo propio con la relación de catalizadores preparados. Las **7 temperaturas de operación** seleccionadas oscilan entre 250 y 400 °C (con intervalos de 25 °C). Su elección se basa en el estudio previo realizado acerca de la termodinámica del proceso, mostrándose éstas como las más adecuadas para la obtención de altas selectividades al producto deseado (CH_4) y bajas a otros posibles subproductos (CO o hidrocarburos de cadena más larga como el etano – C_2H_6 -). El efecto de la cantidad de H_2 en la alimentación se realizó escogiendo **5 proporciones molares de H_2 : CO_2** (2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1), partiendo de la proporción ‘estándar’ o estequiométrica (H_2 : CO_2 = 4:1). Estas medidas permitirán determinar el efecto de la presión parcial de los reactivos H_2 y CO_2 en el modelo cinético (la presión de operación fue siempre la atmosférica). Por su parte, también se escogerá **una alimentación basada en biogás** (relación molar CH_4 : CO_2 = 7:3, típica de un biogás obtenido por degradación anaerobia de materia orgánica) como fuente de CO_2 (complementariamente, H_2 asimismo en distintas proporciones). El objeto del estudio es evaluar la influencia, en términos de conversión y selectividad, de la presencia de CH_4 en la alimentación, ya que podría desplazar el equilibrio hacia la formación de reactivos o generar reacciones secundarias no deseadas.

Medidas de estabilidad

El conjunto de medidas cinéticas presentadas en el párrafo anterior, han sido complementadas mediante la realización de ensayos de estabilidad de los diferentes sólidos catalíticos ensayados. Dichas medidas, se basan en el seguimiento de la **evolución de la actividad en experimentos de larga duración** (típicamente, 8 h –aunque se han llegado a ensayar durante periodos de hasta 30 h-), a una temperatura única. Típicamente, ésta será 400 °C por ser considerada como la más desfavorable dada su mayor tendencia a desactivar el

catalizador, bien por coque, o bien por sinterización de las partículas metálicas que constituyen los diferentes catalizadores (Ewald et al. 2019).

Estas medidas son realizadas varias veces a lo largo de la investigación para detectar la posible pérdida de actividad del sólido y garantizar así, la repetitividad de los ensayos.

4 Bibliografía

- Durán, Paul, Iván Esteban, Eva Francés, Javier Herguido, and José Angel Peña. 2018. "CO₂ Methanation Using Ru Based Catalysts for Storage and Distribution of Energy: Activation of Catalyst Strategies." *Book of Abstracts: European Hydrogen Energy Conference (EHEC)* 243–44.
- Durán, Paul, Eva Francés, Javier Herguido, and José Angel Peña. 2018. "Synthetic Natural Gas Production in Fluidized Bed Reactor Using Ni Based Catalysts." *Book of Abstracts: European Hydrogen Energy Conference (EHEC)* 241–42.
- Ewald, Stefan, Michael Kolbeck, Tim Kratky, Moritz Wolf, and Olaf Hinrichsen. 2019. "On the Deactivation of Ni-Al Catalysts in CO₂ Methanation." *Applied Catalysis A: General* 570:376–86.
- Garbarino, Gabriella, Daria Bellotti, Elisabetta Finocchio, Loredana Magistri, and Guido Busca. 2016. "Methanation of Carbon Dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic Activity and Infrared Study." *Catalysis Today* 277:21–28.
- Herms, E., J. M. Olive, and M. Puiggali. 1999. "Hydrogen Embrittlement of 316L Type Stainless Steel." *Materials Science & Engineering A272* 279–83.
- ICDD. n.d. "International Center for Diffraction Data." Retrieved January 20, 2021 (<https://www.icdd.com/>).
- Kunii, Daizo and Octave Levenspiel. 1991. *Fluidization Engineering*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann.
- Martínez-Visus, Iñigo, Andrés Sanz-Martínez, Eva Francés, Javier Herguido, and José Angel Peña. 2019. "CO₂ Methanation in Fluidized Bed Reactor for Production of Synthetic Natural Gas (P2G Process) with Nickel-Iron Based Catalyst." *Book of Abstracts: 1st ANQUE-ICCE Student Conference* 60.
- Pandey, Dharmendra and Goutam Deo. 2016. "Effect of Support on the Catalytic Activity of Supported Ni-Fe Catalysts for CO₂ Methanation Reaction." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33:99–107.

- Quindimil, Adrián, Unai De-La-Torre, Beñat Pereda-Ayo, Arantxa Davó-Quiñonero, Esther Bailón-García, Dolores Lozano-Castelló, José A. González-Marcos, Agustín Bueno-López, and Juan R. González-Velasco. 2019. "Effect of Metal Loading on the CO₂ Methanation: A Comparison between Alumina Supported Ni and Ru Catalysts." *Catalysis Today*.
- Sanz-Martínez, Andrés, Daniel Aylagas, Iván Esteban, Paul Durán, Eva Francés, Javier Herguido, and José Angel Peña. 2019. "Metanación de CO₂ en Lecho Fluidizado: Alternativa al Lecho Fijo para catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃." *Libro de Resúmenes: Reunión Bienal de La Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19)* O.064.
- Sanz-Martínez, Andrés, Iñigo Martínez-Visus, Eva Francés, Javier Herguido, and José Angel Peña. 2019. "Synthetic Natural Gas Production (P2G): Comparison of Catalysts and Alternative Reactor Configurations." *Libro de Resúmenes: 1er Congreso Iberoamericano de Ingeniería Química (ANQUE – ICCE - CIBIQ)* 268.
- Zhang, Zhanming, Yue Tian, Lijun Zhang, Song Hu, Jun Xiang, Yi Wang, Leilei Xu, Qing Liu, Shu Zhang, and Xun Hu. 2019. "Impacts of Nickel Loading on Properties, Catalytic Behaviors of Ni/Al₂O₃ Catalysts and the Reaction Intermediates Formed in Methanation of CO₂." *International Journal of Hydrogen Energy* 44:9291–9306.

Capítulo 3

Caracterización y ensayos de reacción



1 2 3

3

Caracterización y ensayos de reacción

RESUMEN

A lo largo del este tercer capítulo, se va a proceder a la exposición, y consecuente discusión, de los resultados experimentales más destacados obtenidos en esta tesis. Se comienza mostrando la **caracterización físico – química** (N_2 -*BET*, *XRF*, *XRD*, ...) realizada sobre los diferentes catalizadores descritos en el capítulo anterior, para después iniciar con los ensayos de metanación en la configuración de reactor de **lecho fijo** (*FBR*). Si bien representa el esquema de reacción tradicional para este proceso, su operación

resulta necesaria para 'sentar las bases' y determinar las mejores condiciones de reacción. Posteriormente, se validará el desempeño del reactor de **lecho fluidizado** (*FLBR*). En él, se prestará especial atención a evaluar si la fluidización de los catalizadores es correcta. De igual modo, se efectuarán los correspondientes ensayos de reacción. Finalmente, se propone el uso de una configuración de reactor más avanzada: la de **lecho politrópico** (3 alimentaciones laterales) (*PTR*). Este reactor, que representa una alternativa inédita en la reacción de *Sabatier*, pretende suavizar el perfil de temperaturas que actualmente tiene lugar en el interior del mismo (consecuencia de la exotermicidad del proceso), lo que traería consigo la supresión de problemas relacionados con la posible sinterización del catalizador.

TITULARES

Los aspectos más destacados de este capítulo 3 son:

-
- #1. Se ha validado la **correcta preparación de los catalizadores**, consiguiéndose elevados valores de área *BET* y un contenido metálico (Ni, Ru o Ni-Fe) acorde al nominal.
-

#2. El catalizador de Ru no se activa solo por reducción con H_2 . Precisa de un acondicionamiento alternativo que se ha denominado '*activación reactiva*': activación mediante la mezcla de gases de reacción ($H_2 + CO_2$).

#3. La configuración *FBR* ofrece los *mayores rendimientos a CH_4* (reacción bajo control cinético), pero también los *mayores gradientes térmicos* ('*hot-spots*' en el lecho de hasta $60\text{ }^{\circ}C$).

#4. La operación en *FLBR* resulta viable. Se informa de una *alta estabilidad de los sólidos* (tanto mecánica, como catalítica), con tasas de producción de CH_4 por debajo de las logradas en *FBR*. Ello corresponde al diferente modelo de contacto reactivo - catalizador.

#5. Respecto a la comparativa de catalizadores, dos menciones. La primera de ellas, hace referencia a la *mayor actividad específica del Ru frente al Ni*. La segunda, a la *mejora introducida por el catalizador Ni-Fe* en el rango de media - baja temperatura ($250 - 350\text{ }^{\circ}C$), con valores de rendimiento a CH_4 que llegan a duplicar los obtenidos con Ni o Ru.

#6. Mediante la alimentación distribuida (*PTR*), se ha conseguido mejorar sustancialmente la isothermicidad del proceso: *reducciones de temperatura de hasta $25\text{ }^{\circ}C$* con respecto al

FBR. Sin embargo, la conversión disminuye debido al menor tiempo de contacto para los reactantes.

#7. Para todas las configuraciones de reactor y catalizadores ensayados, la *adición de CH_4 en la alimentación no tiene efecto adverso significativo* sobre el proceso, resultando la posibilidad de usar biogás desulfurado como una alternativa muy positiva para su enriquecimiento (*upgrading* de biogás).

Contenidos del capítulo

1	Caracterización físico – química de los materiales	93
1.1	Superficie específica (N_2 - <i>BET</i>)	93
1.2	Composición química (<i>XRF</i>)	94
1.3	Identificación de fases (<i>XRD</i>).....	95
1.4	Reducibilidad (H_2 - <i>TPR</i>).....	96
1.5	Velocidad de mínima fluidización	98
2	Operación en reactor de lecho fijo (<i>FBR</i>)	99
2.1	Estudios previos.....	100
2.1.1	Ensayos ‘zero’ (blancos con Al_2O_3 y SiC)	100
2.1.2	Ausencia de controles difusionales	101
2.1.3	Activación del catalizador de rutenio	105
2.2	Catalizador basado en níquel: ‘ $10Ni/Al_2O_3$ ’	111
2.2.1	Efecto de la temperatura de operación	112
2.2.2	Efecto de la relación $H_2:CO_2$ alimentada.....	116
2.2.3	Efecto de la altura del lecho y de la relación reactivos – inertes	119
2.2.4	Estudio de la pérdida de actividad del catalizador de níquel	125
2.3	Catalizador basado en rutenio: ‘ $3Ru/Al_2O_3$ ’	128
2.3.1	Efecto de la temperatura de operación y de la relación $H_2:CO_2$ alimentada	129
2.3.2	Estudio de la pérdida de actividad del catalizador de rutenio	135
2.3.3	Efecto de coalimentar CH_4 (<i>biogas upgrading</i>)	136
2.4	Catalizador basado en níquel – hierro: ‘ $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$ ’	139
2.4.1	Efecto de la temperatura de operación y de la relación $H_2:CO_2$ alimentada	139
2.4.2	Efecto de coalimentar CH_4 (<i>biogas upgrading</i>)	143
2.5	Comparativa de catalizadores en <i>FBR</i>	145
2.5.1	Comparativa ‘propia’ (Ni, Ru y Ni-Fe)	146
2.5.2	Comparativa bibliográfica (Ni)	148

3	Operación en reactor de lecho fluidizado (<i>FLBR</i>).....	150
3.1	Estudios previos.....	151
3.1.1	Análisis fluidodinámico de los catalizadores	151
3.2	Catalizador basado en níquel: ' <i>10Ni/Al₂O₃</i> '.....	156
3.2.1	Efecto de la temperatura de operación y de la relación H ₂ :CO ₂ alimentada	157
3.2.2	Efecto de coalimentar CH ₄ (<i>biogas upgrading</i>)	161
3.3	Catalizador basado en rutenio: ' <i>3Ru/Al₂O₃</i> '	162
3.3.1	Efecto de la temperatura de operación y la relación H ₂ :CO ₂ alimentada	163
3.3.2	Efecto de coalimentar CH ₄ (<i>biogas upgrading</i>)	166
3.4	Catalizador basado en níquel – hierro: ' <i>7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃</i> '	168
3.4.1	Efecto de la temperatura de operación y la relación H ₂ :CO ₂ alimentada	169
3.4.2	Estudio de la perdida de actividad del catalizador de níquel y hierro	172
3.4.3	Efecto de coalimentar CH ₄ (<i>biogas upgrading</i>)	173
3.5	Comparativa de catalizadores en <i>FLBR</i>	175
3.5.1	Comparativa de actividad entre catalizadores mono-metálicos.....	175
3.5.2	Comparativa de actividad entre catalizadores mono- y bi-metálico.....	179
4	Operación en reactor de lecho politrópico (<i>PTR</i>)	181
4.1	Alimentación única (<i>FBR</i>)	184
4.2	Alimentación distribuida (<i>PTR</i>).....	189
4.2.1	Distribución del hidrógeno (<i>PTR</i> -H ₂)	190
4.2.2	Distribución del dióxido de carbono (<i>PTR</i> -CO ₂).....	196
4.2.3	Efecto de coalimentar CH ₄ (<i>biogas upgrading</i>)	199
4.2.4	Estabilidad del catalizador de níquel en <i>PTR</i> -H ₂	202
4.3	Comparativa de alimentaciones en <i>PTR</i>	203
5	Bibliografía	209

Índice de figuras

Figura 3. 1.- Difractogramas correspondientes a los catalizadores descritos en la Tabla 3. 1 y al soporte (Al_2O_3). COND. EXPERIMENTALES: $2\theta = 15 - 75^\circ$ (paso de $0,03^\circ$).....	96
Figura 3. 2.- Ensayos <i>TPR</i> correspondientes a los diferentes catalizadores preparados. COND. EXPERIMENTALES: $\beta = 2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_0 = 100\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, 5vol.% H_2 (balance N_2) y 100 mg de muestra.	97
Figura 3. 3.- Control difusional externo: evolución de la conversión de reactivos a diferente caudal volumétrico total alimentado ($93,75 - 500\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizando el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($160\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$). COND. EXPERIMENTALES: $T = 300^\circ\text{C}$, $R:l = 50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $W_C:\text{SiC} = 1:4$, $W_C/q_0 = 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$	102
Figura 3. 4.- Control difusional interno: evolución de la conversión de reactivos a diferente diámetro de partícula del sólido ($100\text{-}160$, $160\text{-}200$ y $200\text{-}250\text{ }\mu\text{m}$) utilizando el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. COND. EXPERIMENTALES: $T = 300^\circ\text{C}$, $q_0 = 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:l = 50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $W_C:\text{SiC} = 1:4$, $W_C/q_0 = 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$	103
Figura 3. 5.- <i>EP-1</i> ($T_{\text{-red}} = 500^\circ\text{C}$): evolución de la conversión de reactivos ante modificaciones en la temperatura de operación (325 o 400°C) y el caudal volumétrico total alimentado (250 o $125\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$).	106
Figura 3. 6.- <i>EP-2</i> ($T_{\text{-exp}} = 325^\circ\text{C}$): evolución de la conversión de reactivos ante modificaciones en la temperatura de activación (200 o 250°C).....	108
Figura 3. 7.- Activación del catalizador $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$: resumen de los diferentes pretratamientos de acondicionamiento efectuados. COND. EXPERIMENTALES: $T = 400^\circ\text{C}$, $q_0 = 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:l = 50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $W_C:\text{SiC} = 1:4$, $W_C/q_0 = 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$	109
Figura 3. 8.- Evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación ($400 - 250^\circ\text{C}$). COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:l = 50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $W_C:\text{SiC} = 1:4$, $W_C/q_0 = 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$	113
Figura 3. 9.- Conversión de reactivos: influencia de la temperatura ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$) con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Valores de conversión obtenidos del promedio en zona estable en Figura 3. 8.	114

Figura 3. 10.- Flujo molar de CH ₄ : influencia de la temperatura ($H_2:CO_2= 4:1$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$.	115
Figura 3. 11.- Intervalo de estabilización térmica para cada relación $H_2:CO_2$ alimentada ($T_{exp}= 325\text{ }^{\circ}C$, en todos los casos).	116
Figura 3. 12.- Evolución de la conversión de reactivos a diferente relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: $T= 325\text{ }^{\circ}C$, $q_0= 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I= 50:50$, $W_C:SiC= 1:4$, $W_C/q_0= 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.	117
Figura 3. 13.- Conversión de reactivos: influencia de la relación $H_2:CO_2$ alimentada ($T_{exp}= 325\text{ }^{\circ}C$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$. Valores de conversión obtenidos del promedio en zona estable en Figura 3. 12 .	118
Figura 3. 14.- Flujo molar de CH ₄ : influencia de la relación $H_2:CO_2$ alimentada ($T_{exp}= 325\text{ }^{\circ}C$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$.	119
Figura 3. 15.- Disposiciones empleadas en el estudio de la influencia de la altura del lecho: $W_C= 0,5\text{ g}$ (en los 3 casos), $W_{SiC}= \text{variable ajustada}$. Dibujo no a escala.	120
Figura 3. 16.- Influencia de la longitud total de lecho (h_L) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: $q_0= 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I= 90:10$, $H_2:CO_2= 4:1$, $W_C= 0,5\text{ g}$. La curva guiones describe la variación de la conversión de equilibrio calculada mediante $\text{Min}\{\Delta G\}$.	121
Figura 3. 17.- Perfil longitudinal de temperaturas en condiciones de lecho diluido ($h_L= 12\text{ cm}$): gradientes térmicos con respecto al valor de consigna.	122
Figura 3. 18.- Influencia de la relación reactivos – inertes ($R:I$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: $q_0= 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $H_2:CO_2= 4:1$, $W_C:SiC= 1:20$, $W_C/q_0= 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.	123
Figura 3. 19.- Estabilidad del catalizador $10Ni/Al_2O_3$ (0,5 g) durante 30 h de operación. COND. EXPERIMENTALES: $T= 400\text{ }^{\circ}C$, $q_0= 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I= 90:10$, $H_2:CO_2= 4:1$, $W_C:SiC= 1:4$, $W_C/q_0= 20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.	126
Figura 3. 20.- Experimentos con baja carga de catalizador (0,1 g): evolución del rendimiento a CH ₄ a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: $q_0= 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I= 90:10$, $W_C:SiC= 1:4$, $W_C/q_0= 4\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.	127

Figura 3. 21.- Estabilidad del catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,1 g) durante 8 h de operación. COND. EXPERIMENTALES: $T=400\text{ }^\circ\text{C}$, $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=90:10$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$, $W_C:\text{SiC}=1:4$, $W_C/q_0=4\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 128

Figura 3. 22.- Validación de la modalidad de ‘experimento dinámico’: variación de la temperatura en sentido descendente ($400 - 250\text{ }^\circ\text{C}$: tramo 0 – 420 min) o ascendente ($250 - 400\text{ }^\circ\text{C}$: tramo 420 – 840 min). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$, $W_C:\text{SiC}=1:4$, $W_C/q_0=20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 130

Figura 3. 23.- Evolución de **A**: conversión de H_2 y **B**: caudal molar de CH_4 , a diferente relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1), durante el proceso de *activación reactiva* del catalizador $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 132

Figura 3. 24.- Evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación ($400 - 250\text{ }^\circ\text{C}$) y relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=50:50$, $W_C:\text{SiC}=1:4$, $W_C/q_0=20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 133

Figura 3. 25.- Flujo molar de CH_4 : influencia de la temperatura ($400 - 250\text{ }^\circ\text{C}$) y de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1) con el catalizador $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 134

Figura 3. 26.- Estabilidad del catalizador $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante experimentos (**A**: dinámico, **B**: larga duración a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y relación $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$) con baja carga de sólido (0,1 g). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=90:10$, $W_C:\text{SiC}=1:4$, $W_C/q_0=4\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 136

Figura 3. 27.- Efecto de coalimentar CH_4 : influencia de la temperatura ($400 - 250\text{ }^\circ\text{C}$) y de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en la conversión de reactivos. Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=90:10$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=7:3$, $W_C:\text{SiC}=1:4$, $W_C/q_0=20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 137

Figura 3. 28.- Efecto de coalimentar CH_4 : influencia de la temperatura ($400 - 250\text{ }^\circ\text{C}$) y la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en el rendimiento a CH_4 . Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=90:10$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=7:3$, $W_C:\text{SiC}=1:4$, $W_C/q_0=20\cdot 10^{-4}\text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 138

Figura 3. 29.- Efecto de la temperatura ($400 - 250\text{ }^\circ\text{C}$) y de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en la conversión de reactivos. Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 5**..... 140

Figura 3. 30.- Efecto de la temperatura (400 – 250 °C) y la relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en el rendimiento a CH_4 . Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 5**..... 141

Figura 3. 31.- Comparativa ‘conversión CO_2 ’ vs. ‘rendimiento a CH_4 ’ con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$: operación correspondiente a una relación $H_2:CO_2= 2:1$ 143

Figura 3. 32.- Efecto de coalimentar CH_4 con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$ en *FBR*: ‘Sin CH_4 ’ hace referencia a la alimentación convencional ($H_2:CO_2= 4:1$) y ‘Biogás’ a aquella que pasa a incorporar CH_4 ($H_2:CO_2= 4:1$, $CH_4:CO_2= 7:3$). Experimental (símbolo) vs. equilibrio (sin símbolo). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 5**..... 144

Figura 3. 33.- Comparativa de actividad (*FBR*) de los tres catalizadores ensayados, en términos de: **A)** rendimiento a CH_4 y **B)** *TOF* (referidos a mmol de fase activa total). 147

Figura 3. 34.- *Parity-plot*: comparativa de la *TOF* bibliográfica frente a la obtenida experimentalmente con catalizadores en base níquel a distintas temperaturas. 149

Figura 3. 35.- Velocidad de mínima fluidización del catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$: ensayos a diferentes temperaturas (25, 250 y 400 °C)..... 153

Figura 3. 36.- Estudio paramétrico: región de posibles Condiciones de Trabajo (*CdT*) que garantizan la fluidización del lecho con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$ 155

Figura 3. 37.- *Ni-FLBR* (@Sin CH_4): evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**..... 158

Figura 3. 38.- *Ni-FLBR* (@Sin CH_4): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**. 159

Figura 3. 39.- Repetibilidad (y estabilidad) del catalizador $10Ni/Al_2O_3$ en *FLBR*: comparativa entre conversiones de experimentos repetidos a una relación $H_2:CO_2= 4:1$. Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**..... 161

- Figura 3. 40.- Ni-FLBR (@Biogás):** comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –) cuando la alimentación pasa a incorporar CH₄ (CH₄:CO₂= 7:3). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10.** 162
- Figura 3. 41.- Ru-FLBR (@Sin CH₄):** comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 11.** 164
- Figura 3. 42.- Repetibilidad (y estabilidad) del catalizador 10Ni/Al₂O₃ en FLBR:** comparativa entre conversiones de experimentos repetidos a una relación H₂:CO₂= 4:1. Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 11.** 165
- Figura 3. 43.- Ru-FLBR (@Biogás):** comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –) cuando la alimentación pasa a incorporar CH₄ (CH₄:CO₂= 7:3). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 11.** 167
- Figura 3. 44.- Ni + Fe-FLBR (@Sin CH₄):** comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12.** 170
- Figura 3. 45.- Repetibilidad con el catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ en FLBR:** comparativa entre conversiones de experimentos repetidos a una relación H₂:CO₂= 2:1 y 4:1. Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12.** 171
- Figura 3. 46.- Estabilidad del catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ en FLBR durante 8 h de operación a 400 °C y distintas relaciones H₂:CO₂ alimentadas.** Experimental (—) vs. equilibrio (– –). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12.** 173
- Figura 3. 47.- Efecto de coalimentar CH₄ con el catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ en FLBR:** ‘Sin CH₄’ hace referencia a la alimentación convencional (H₂:CO₂= 4:1) y ‘Biogás’ a aquella que pasa a incorporar CH₄ (H₂:CO₂= 4:1, CH₄:CO₂= 7:3). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12.** 174
- Figura 3. 48.- Alimentación sin metano: comparativa de actividad (FLBR) entre sólidos mono-metálicos (10wt.%Ni y 3wt.%Ru) en condiciones de alta carga de catalizador (W_c= 20 g). COND. EXPERIMENTALES:** q₀= 300 mL(STP)·min⁻¹, R:l= 90:10, W_c:SiC= 1:0, W_c/q₀= 666,7·10⁻⁴ gc·min·mL(STP)⁻¹ 176

Figura 3. 49.- Alimentación basada en biogás ($\text{CH}_4:\text{CO}_2= 7:3$): comparativa de actividad (*FLBR*) entre sólidos mono-metálicos (10wt.%Ni y 3wt.%Ru) en condiciones de alta carga de catalizador ($W_c= 20 \text{ g}$). COND. EXPERIMENTALES: $q_0= 300 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:l= 90:10$, $W_c:\text{SiC}= 1:0$, $W_c/q_0= 666,7\cdot 10^{-4} \text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 178

Figura 3. 50.- Comparativa de actividad (*FLBR*) entre los 3 catalizadores (10wt.%Ni, 3wt.%Ru y 7,5wt.%Ni-2,5wt.%Fe) para una alimentación sin metano. COND. EXPERIMENTALES: q_0 (10Ni o 3Ru)= $300 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, q_0 (7.5Ni-2.5Fe)= $400 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:l= 65:35$, $\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$, $W_c/q_0= 20\cdot 10^{-4} \text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ 179

Figura 3. 51.- *FBR* (Alimentación única): evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación $\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$. Catalizador empleado: 10Ni/ Al_2O_3 . COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 185

Figura 3. 52.- *FBR* (Alimentación única): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –). Catalizador empleado: 10Ni/ Al_2O_3 . COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 186

Figura 3. 53.- *FBR* (Alimentación única): comparación entre los rendimiento a CH_4 experimentales (—) y de equilibrio (– –). Catalizador empleado: 10Ni/ Al_2O_3 . COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 187

Figura 3. 54.- *FBR* (Alimentación única): mapa de temperaturas ($\Delta T= T_M - T_{SP}$) correspondiente a la relación estequiométrica ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$). 188

Figura 3. 55.- *FBR* (Alimentación única): mapas de temperaturas ($\Delta T= T_M - T_{SP}$) correspondientes al resto de relaciones ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 2:1, 3:1, 5:1$ y $6:1$). 189

Figura 3. 56.- *PTR-H₂* ($\text{H}_2-1:1:1:1$): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –). Catalizador empleado: 10Ni/ Al_2O_3 . COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 191

Figura 3. 57.- *PTR-H₂* ($\text{H}_2-1:1:1:1$): comparación entre los rendimiento a CH_4 experimentales (—) y de equilibrio (– –). Catalizador empleado: 10Ni/ Al_2O_3 . COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 192

Figura 3. 58.- Distribución politrópica del H_2 (*PTR-H₂*): comparación entre la distribución homogénea ($\text{H}_2-1:1:1:1$) y las heterogéneas ($\text{H}_2-1:2:4:2$ y $\text{H}_2-2:1:4:2$). Catalizador empleado: 10Ni/ Al_2O_3 . COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 193

- Figura 3. 59.-** Distribución politrópica del H_2 ($PTR-H_2$): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes a las tres distribuciones ($H_2-1:1:1:1$, $H_2-1:2:4:2$ y $H_2-2:1:4:2$) y una relación $H_2:CO_2 = 4:1$ 195
- Figura 3. 60.-** Distribución politrópica del CO_2 ($PTR-CO_2$): comparación (conversión) entre la distribución homogénea ($CO_2-1:1:1:1$) y heterogénea ($H_2-2:1:1:2$). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 197
- Figura 3. 61.-** Distribución politrópica del CO_2 ($PTR-CO_2$): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes a las dos distribuciones ($CO_2-1:1:1:1$ y $CO_2-2:1:1:2$) y una relación $H_2:CO_2 = 4:1$ 198
- Figura 3. 62.-** Alimentación basada en biogás ($CH_4:CO_2 = 7:3$): comparación (conversión) entre la configuración de alimentación única (FBR) y la politrópica para el H_2 ($H_2-1:1:1:1$), utilizando una alimentación estequiométrica ($H_2:CO_2 = 4:1$). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 199
- Figura 3. 63.-** Alimentación basada en biogás ($CH_4:CO_2 = 7:3$): comparación (rendimiento) entre la configuración de alimentación única (FBR) y la politrópica para el H_2 ($H_2-1:1:1:1$), utilizando una alimentación estequiométrica ($H_2:CO_2 = 4:1$). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 11**. 200
- Figura 3. 64.-** Alimentación basada en biogás ($CH_4:CO_2 = 7:3$): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes a las distribuciones FBR y $H_2-1:1:1:1$ y una relación $H_2:CO_2 = 4:1$ 201
- Figura 3. 65.-** Estabilidad del catalizador $10Ni/Al_2O_3$ en PTR (distribución $H_2-1:1:1:1$) durante 7 h de operación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y relación $H_2:CO_2 = 6:1$. Experimental (—) vs. equilibrio (— —). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**. 202
- Figura 3. 66.-** Rendimiento a CH_4 : comparativa de alimentaciones en PTR (alimentación única – FBR –, $PTR-H_2$ y $PTR-CO_2$) a diferente relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1, 4:1 y 6:1). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$ 204
- Figura 3. 67.-** Rendimiento a CO : comparativa de alimentaciones en PTR (alimentación única – FBR –, $PTR-H_2$ y $PTR-CO_2$) a diferente relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1, 4:1 y 6:1). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$ 206
- Figura 3. 68.-** Mapas de temperaturas ($H_2:CO_2 = 4:1$): enfriamiento ($\Delta T = T_{PTR} - T_{FBR}$) que supone la distribución politrópica de reactivos ($PTR-H_2$ y $PTR-CO_2$), con respecto a la alimentación única (FBR). 208

Índice de tablas

Tabla 3. 1.- Superficie específica del conjunto de sólidos empleados (calculados mediante el método <i>BET</i> en el rango p/p_0 de 0,01 a 0,3).....	93
Tabla 3. 2.- Análisis por fluorescencia de rayos X (<i>XRF</i>) de los diferentes catalizadores preparados (análisis semicuantitativo sin patrones –desde el Mg al U-, mediante tubo de rayos X de Rh).	94
Tabla 3. 3.- Caudal volumétrico total (q_0) y diámetro de partícula (d_p) establecidos para garantizar la ausencia de controles difusionales.	104
Tabla 3. 4.- Ensayos de metanación con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en <i>FBR</i> : intervalo estudiado y valor de referencia para cada variable.....	111
Tabla 3. 5.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en <i>FBR</i>	139
Tabla 3. 6.- Valor de <i>WHSV</i> para cada relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada ($q_0= 250 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$ y $\text{R:I}= 90:10$).	142
Tabla 3. 7.- Condiciones de operación empleadas en los trabajos comparado (en todos los casos, se ha trabajado en reactor <i>FBR</i> atmosférico y una relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada de 4:1).	148
Tabla 3. 8.- Velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para los catalizadores $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$: experimental (Ar como agente fluidizante) y ajustada (corrección mediante las ecuaciones de <i>Wen</i> y <i>Yu</i>). Sólido empleado: Al_2O_3 (100-200 μm).	152
Tabla 3. 9.- Velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para el catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$: experimental (Ar como agente fluidizante) y ajustada (corrección mediante las ecuaciones de <i>Wen</i> y <i>Yu</i>). Sólido empleado: $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (160-200 μm).	154
Tabla 3. 10.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en <i>FLBR</i>	156
Tabla 3. 11.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en <i>FLBR</i>	163
Tabla 3. 12.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en <i>FLBR</i>	168

Tabla 3. 13.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en <i>PTR</i>	182
---	-----

1 Caracterización físico – química de los materiales

La caracterización de los sólidos de partida permite comprender de mejor manera la influencia que las variables de operación tendrán sobre el comportamiento de éstos. A continuación, se presentan los resultados que derivan de aplicar las diferentes técnicas de caracterización descritas en el apartado ‘*Caracterización de los materiales*’ del Capítulo 2, siendo estas: superficie específica (N_2 -*BET*), composición química (*XRF*), identificación de fases (*XRD*), reducibilidad (H_2 -*TPR*) y velocidad de mínima fluidización.

1.1 Superficie específica (N_2 -*BET*)

La **Tabla 3. 1** muestra los valores de superficie específica, calculada mediante el método *BET*, de cada uno de los sólidos empleados en los diferentes ensayos. En este caso, los valores de diámetro y volumen de poro no han sido incluidos por no resultar relevantes para el estudio.

Tabla 3. 1.- Superficie específica del conjunto de sólidos empleados (calculados mediante el método *BET* en el rango p/p_0 de 0,01 a 0,3).

Sólido	Área BET	Desv.
-	$m^2 \cdot g^{-1}$	$m^2 \cdot g^{-1}$
Al_2O_3 (SC)	200,6	$\pm 0,4$
$10Ni/Al_2O_3$	174,5	$\pm 0,3$
$3Ru/Al_2O_3$	190,2	$\pm 0,6$
$7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$	167,4	$\pm 0,4$

En primer lugar, se advierte una elevada superficie específica de la *gamma*-alúmina de partida (‘SC’: Sin Calcinar), con un valor de $200 m^2 \cdot g^{-1}$. Dicho valor disminuye tras llevar a cabo el proceso de preparación de los catalizadores, lo cual puede ser debido fundamentalmente a dos motivos no excluyentes:

1. La calcinación en atmosfera de aire (500 °C con $\beta^1 = 5$ °C/min, durante 8 h) llevada a cabo como etapa final en el proceso de preparación de los catalizadores, la cual puede dar lugar a cambios de fase (o deterioro térmico) del soporte Al_2O_3 .
2. La deposición de la fase metálica (níquel, rutenio o níquel – hierro) en la superficie de la Al_2O_3 y consiguiente obstrucción de parte de sus poros.

Relacionado con el punto anterior, puede observarse como los valores de superficie específica de los diferentes catalizadores preparados, se corresponden razonablemente bien con la contribución que supondría en disminución de área de la Al_2O_3 , la deposición de la composición nominal de metal en cada catalizador. En el caso del catalizador bi-metálico (Ni-Fe), esta disminución es ligeramente superior que la del catalizador en base Ni (a igualdad de carga total metálica).

1.2 Composición química (XRF)

Con el objetivo de corroborar la correcta preparación de los catalizadores, en la **Tabla 3. 2** se muestran los componentes mayoritarios que resultan de aplicar el análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) a los tres catalizadores:

Tabla 3. 2.- Análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) de los diferentes catalizadores preparados (análisis semicuantitativo sin patrones –desde el Mg al U-, mediante tubo de rayos X de Rh).

10Ni/Al₂O₃			3Ru/Al₂O₃		
Elemento	Peso	Desv.	Elemento	Peso	Desv.
-	wt. %	wt. %	-	wt. %	wt. %
Al	45,73	± 0,09	Al	49,58	± 0,06
Ni	10,27	± 0,13	Ru	3,72	± 0,08
Mg	0,15	± 0,01	Cl	0,72	± 0,04
Ti	0,06	± 0,01	Mg	0,09	± 0,01

¹ Velocidad de calentamiento

7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃		
Elemento	Peso	Desv.
-	wt. %	wt. %
Al	46,82	± 0,25
Ni	7,42	± 0,12
Fe	2,13	± 0,06
Mg	0,14	± 0,01

Para interpretar estas cifras, se ha de tener en cuenta que resultan de un análisis semicuantitativo sin patrones, por lo que no se trata de valores exactos, pero si comparables entre sí. Teniendo en cuenta lo anterior, se verifica la correcta preparación de los distintos catalizadores pues el contenido de las fases metálicas adicionadas (níquel, rutenio o níquel-hierro), se corresponden razonablemente con el valor nominal (10,3 y 7,5-2,5wt.%, respectivamente).

1.3 Identificación de fases (*XRD*)

Como complemento a la técnica *XRF*, se plantea en este apartado la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes, determinadas mediante la caracterización por difracción de rayos X (*XRD*). Los difractogramas correspondientes al los catalizadores y al Al₂O₃, se muestran en la **Figura 3. 1**.

En el caso del soporte sin calcinar (Al₂O₃-SC), se confirma la presencia de los picos característicos de la fase *gamma* (γ -Al_{2,1}O_{3,2}). Por solapamiento de difractogramas, también se puede ratificar su presencia en el conjunto de catalizadores. Además, en el caso del catalizador en base níquel (10Ni/Al₂O₃), coexisten otras fases como pueden ser el óxido de níquel (NiO) o el aluminato de níquel (NiAl₂O₄). Para el de Ru (3Ru/Al₂O₃), también aparece su correspondiente óxido (RuO₂). Atendiendo al difractograma correspondiente al sólido bi-metálico (7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃), indicar que la señal de la fase oxidada de hierro (FeO) es inapreciable. Esto puede ser debido a la baja cantidad de hierro utilizada y una más que probable muy alta dispersión y/o carácter amorfo de la deposición de dicho metal sobre la superficie del soporte. Otros autores (Pandey and Deo 2016) (Mebratu et al. 2018), ya han informado de este comportamiento.

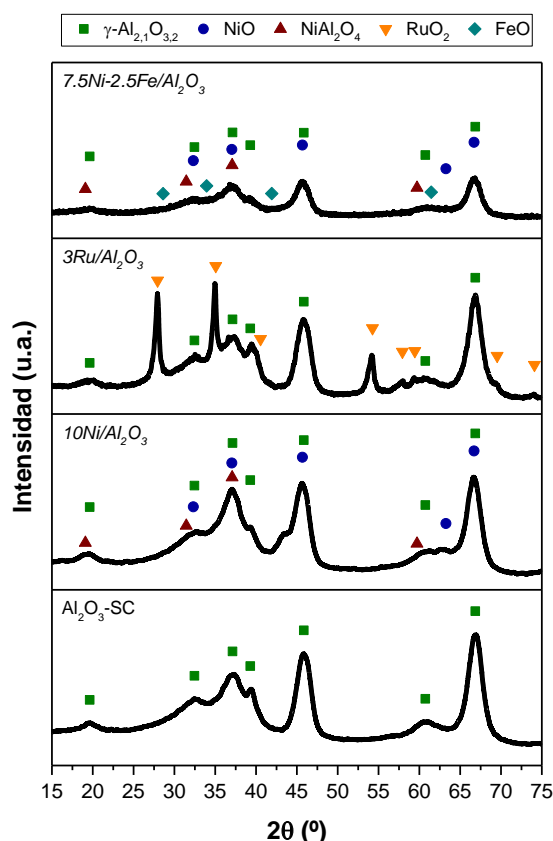


Figura 3. 1.- Difractogramas correspondientes a los catalizadores descritos en la **Tabla 3. 1** y al soporte (Al_2O_3). COND. EXPERIMENTALES: $2\theta = 15 - 75^\circ$ (paso de $0,03^\circ$).

1.4 Reducibilidad (H_2 -TPR)

La **Figura 3. 2** muestra de manera conjunta los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) para los catalizadores de níquel, rutenio y níquel – hierro, respectivamente.

Para el caso del de níquel ($10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), los resultados muestran una sola reducción que, muy posiblemente, aglutina la reducción del NiO (temperaturas inferiores), con distintos niveles de interacción con el soporte Al_2O_3 (temperaturas más altas). La reducción efectiva comienza en torno a los 375°C . Se considera que las cristalitas de NiO se reducen a la temperatura de 500°C (Beierlein et al. 2019). El pico máximo de consumo que se observa a 600°C no es relevante para este estudio, pues las temperaturas de reacción durante el estudio cinético van a ser siempre inferiores (máx. de 400°C). Al mismo

tiempo, la operación a temperaturas más altas, al margen de reducir el rendimiento máximo a metano predicho por la termodinámica (carácter exotérmico de la reacción de metanación de CO_2), favorecería la sinterización de las cristalitas de níquel formadas.

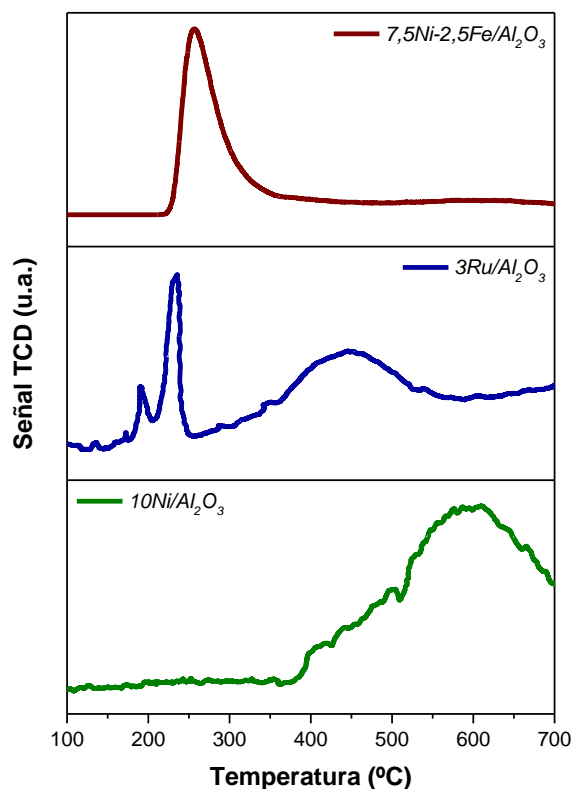


Figura 3. 2.- Ensayos *TPR* correspondientes a los diferentes catalizadores preparados. COND. EXPERIMENTALES: $\beta = 2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_0 = 100\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, 5vol.% H_2 (balance N_2) y 100 mg de muestra.

En el caso del rutenio ($3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$), se observan dos zonas de reducción, con sus correspondientes picos de consumo de H_2 a 240 (definido) y 450 $^\circ\text{C}$ (más ancho). En un principio se planteó la posibilidad de que existiesen más fases oxidadas (RuO_3 o RuO_4). La no detección de las mismas mediante *XRD* (**Figura 3. 1**), así como la necesidad de mayores temperaturas para su formación, descartaron esta hipótesis.

Por último, la adición de hierro ($7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$), produce una disminución de la temperatura de reducción con respecto al catalizador que

contiene exclusivamente níquel, localizándose la zona de consumo máxima a 260 °C. Al igual que lo informado por *Pandey y Deo* (Pandey and Deo 2016), los estudios de *TPR* revelan que, la presencia de un segundo metal, facilita la reducción de los óxidos metálicos soportados, disminuyendo con ello la temperatura de reducción.

En base a lo anterior, y con idea de unificar pretratamientos, se proponen inicialmente como condiciones de activación de los catalizadores una reducción bajo atmósfera de H_2 (0,5 bar sobre operación atmosférica) a 500 °C. Posteriormente se verá cómo, en el caso del catalizador en base rutenio, este método de activación no resulta eficaz, formulándose (previa investigación de diferentes alternativas) un método específico denominado '*activación reactiva*' (ver [Activación del catalizador de rutenio](#)).

1.5 Velocidad de mínima fluidización

La determinación experimental de la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) de los diferentes catalizadores preparados, así como las particularidades observadas en cada caso, se mostrará posteriormente como estudio previo a la operación en reactor de lecho fluidizado (*FLBR*): ver [Análisis fluidodinámico de los catalizadores](#).

2 Operación en reactor de lecho fijo (*FBR*)

La primera de las configuraciones de reactor catalítico propuesta para llevar a cabo la metanación de CO_2 , se corresponde con la de un reactor de lecho fijo (*FBR*, por sus siglas en inglés). Si bien representa el esquema de reacción tradicional para este proceso, su operación resulta necesaria para determinar las mejores condiciones de reacción. La variación de parámetros de operación tales como temperatura, presión parcial de reactivos (y/o productos) o tiempo de residencia, traerá consigo la determinación del modelo cinético que mejor describa el sistema.

Para todo ello, se va a hacer uso de los tres catalizadores descritos en el apartado '*Catalizadores*' del Capítulo 2. Éstos son: los dos mono-metálicos de níquel ($10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y rutenio ($3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y el bi-metálico de níquel y hierro ($7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Con carácter preliminar a la realización de los diferentes ensayos de reacción, se han efectuado una serie de medidas para determinar, entre otras cosas:

- el presunto **carácter inerte** atribuido inicialmente a los sólidos (soporte y diluyente térmico) que, a tal efecto, se van a emplear a lo largo de la investigación (alúmina y carburo de silicio respectivamente).
- los parámetros (caudal volumétrico total alimentado y diámetro de partícula del sólido) que garantizan la operación bajo **control cinético de la reacción** (ausencia de resistencias difusionales controlantes o significativas).
- la correcta activación del catalizador basado en rutenio (fenómeno de **activación reactiva**).

La instalación que da servicio al reactor *FBR* es un sistema complejo constituido por manorreductores, medidores-controladores de flujo másico, valvulería, horno eléctrico, módulo *Peltier* (trampa fría) y sistema de análisis de gases (Micro GC o GC), entre los más destacados.

Conviene señalar que, la presión de operación empleada en el conjunto de ensayos que conforman la parte experimental de esta tesis doctoral (tanto en lecho fijo, como en el resto de las configuraciones de reactor), ha sido siempre la atmosférica.

2.1 Estudios previos

2.1.1 Ensayos ‘zero’ (blancos con Al_2O_3 y SiC)

Esta primera medida se plantea con el propósito de confirmar el comportamiento inerte de la alúmina y el carburo de silicio en el proceso de metanación de CO_2 . Para ello, se han efectuado dos ensayos, partiendo de un lecho constituido exclusivamente por uno de estos dos sólidos (2,5 g). La temperatura a la que se han llevado a cabo a cabo las medidas es 300 °C y la presión parcial de reactivos alimentada, la correspondiente a una relación reactivos / inertes (R:I) de 50:50 y una proporción molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 4:1 (estequiométrica para la reacción de *Sabatier* –r. 1. 1-). La presión total se corresponde con la atmosférica.

El primer ensayo en blanco se realizó utilizando un lecho de **carburo de silicio** (SiC). Se observó que, al introducir la mezcla de gases de reacción, ésta no sufría ninguna modificación en términos de variación de su composición a la salida del reactor, no detectándose la formación de nuevas especies.

Posteriormente, se procedido a realizar este mismo experimento, pero con un **lecho de alúmina** (Al_2O_3). Este material, empleado como soporte en la preparación de los distintos catalizadores, presenta cierto carácter ácido (Feng et al. 2014). Por ello, resulta necesario analizar su comportamiento bajo condiciones de metanación y confirmar la inexistencia de actividad catalítica. Tras la realización de la correspondiente medida, no se mostró ningún tipo de reacción o descomposición en los reactivos alimentados. A fin de constatarlo,

otros autores (Wang et al. 2016), también han validado el carácter inerte de la alúmina en el proceso de hidrogenación de CO₂.

2.1.2 Ausencia de controles difusionales

Se pretende evitar el control difusional del proceso. Una reacción que no opere bajo control cinético (y por consiguiente, en ausencia de resistencias difusionales significativas), es capaz de enmascarar la actividad intrínseca del catalizador que se pretende evaluar.

Para ello, se va a analizar el efecto de dos parámetros: caudal de reactivos (q_0) y diámetro de partícula (d_p) del lecho. Se va a escoger una alimentación 'estándar' representativa del proceso (relación molar H₂:CO₂= 4:1) y como catalizador, se va a emplear el que contiene un 10wt.% de níquel como fase activa (10Ni/Al₂O₃). En ambos estudios se parte de catalizador fresco previamente reducido mediante **activación tradicional** (0,5 bar de H₂ a 500 °C, durante 2 h y caudal total de 250 mL(STP)·min⁻¹).

Control difusional externo (variación de q_0)

La finalidad de este estudio pasa por determinar el valor de caudal volumétrico total alimentado más bajo para el cual se evita que controle la difusión externa.

Se han ensayado 5 caudales de alimentación (desde 93,75 hasta 500 mL(STP)·min⁻¹) y se ha representado la evolución de la conversión de reactivos con el tiempo. La relación 'masa de catalizador – caudal total alimentado' (W_c/q_0) ha sido el parámetro que se ha mantenido constante en todos los casos, modificándose así la masa total de sólido (catalizador + inerte) en el lecho.

La **Figura 3. 3** representa la evolución de la conversión de H₂ y CO₂ con el tiempo de reacción. Lo primero que se observa, es la existencia de un **tiempo de estabilización térmica** (zona sombreada) al inicio de cada experimento, acentuándose este a medida que aumenta el caudal total alimentado (q_0). La elevada exotermicidad de la reacción de metanación de CO₂ ($\Delta H_r^0 = -165,1$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sumado a la ausencia de un sistema de disipación de calor eficiente, son los causantes de dicho fenómeno.

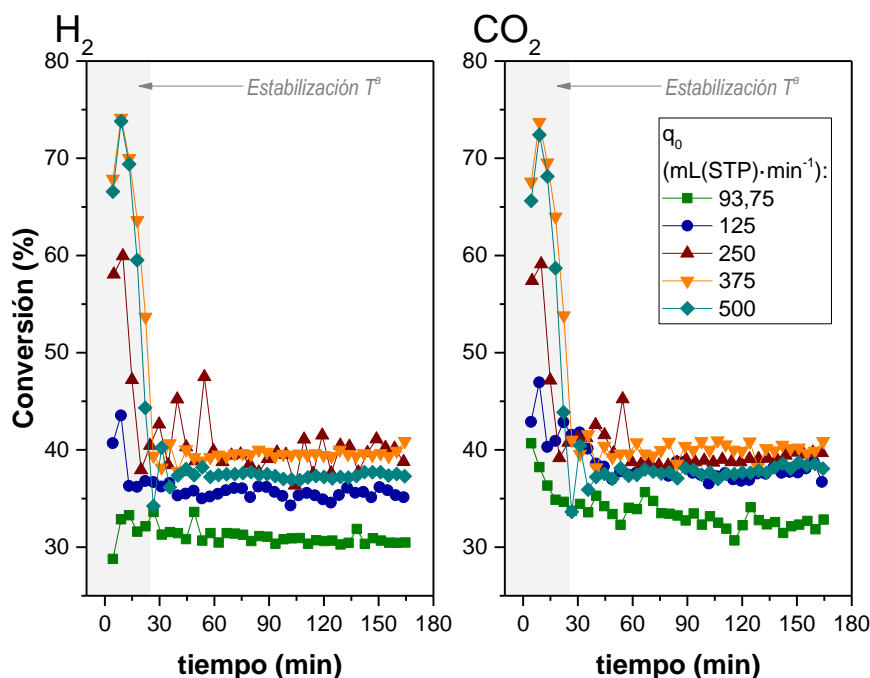


Figura 3. 3.- Control difusional externo: evolución de la conversión de reactivos a diferente caudal volumétrico total alimentado ($93,75 - 500 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizando el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($160\text{--}200 \mu\text{m}$). COND. EXPERIMENTALES: $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $R:I = 50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $W_c:\text{SiC} = 1:4$, $W_c/q_0 = 20\cdot 10^{-4} \text{ gc}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.

Atendiendo a la evolución de la conversión de H_2 , se puede apreciar un valor de menor conversión en el ensayo que utiliza el caudal volumétrico total alimentado más bajo: $93,75 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$. Para el resto de caudales, dicha conversión se encuentra en torno al 40%. Misma tendencia se observa en el caso de la conversión de CO_2 .

Cabe destacar que, el valor máximo de conversión, ocurre para los ensayos de 250 y $375 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, descendiendo ligeramente para el ensayo que presenta una alimentación total de $500 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$. El experimento correspondiente a este último caudal se repitió hasta en 3 ocasiones, confirmándose dicho comportamiento y que pudiera estar ligado a un efecto de refrigeración del lecho debido al alto caudal, lo que se traduce en un perfil de temperaturas distinto al propiciado por caudales de alimentación más bajos.

Control difusional interno (variación de d_p)

Este estudio se inicia una vez se dan por finalizados los ensayos de control difusional externo y seleccionado el valor de **250 mL(STP)·min⁻¹** como caudal volumétrico de trabajo. Su propósito pasa por determinar el tamaño de partícula más grande que garantice la inexistencia de control del proceso por parte de las resistencias difusionales internas. En el supuesto de que existieran controles difusionales internos, un aumento en el diámetro de partícula del sólido, se traduciría en una caída de la conversión.

Se ha experimentado con 3 diámetros de partícula (d_p): 100-160, 160-200 y 200-250 μm . El lecho está constituido en todos los casos por 0,5 g del catalizador en base níquel y 2 g de inerte (SiC), obteniéndose una altura de lecho aproximada de 1,6 cm. Para los 3 ensayos realizados, no se aprecia una tendencia decreciente de la conversión de reactivos con d_p (**Figura 3. 4**).

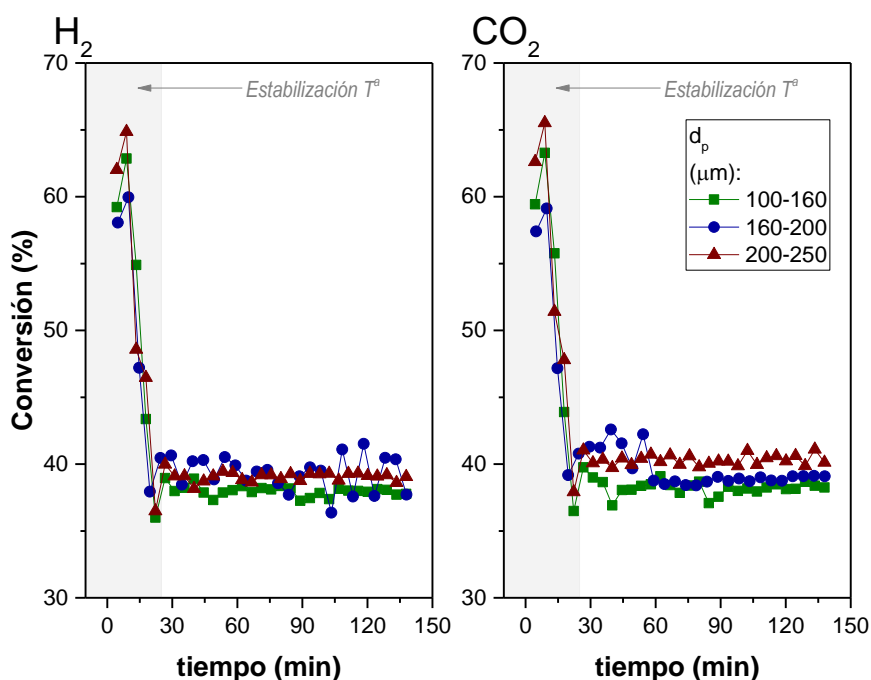


Figura 3. 4.- Control difusional interno: evolución de la conversión de reactivos a diferente diámetro de partícula del sólido (100-160, 160-200 y 200-250 μm) utilizando el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. COND. EXPERIMENTALES: $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $q_0=250\text{ mL(STP)·min}^{-1}$, $R:I=50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$, $W_c:\text{SiC}=1:4$, $W_c/q_0=20\cdot10^{-4}\text{ gc·min·mL(STP)}^{-1}$.

De igual manera que en las medidas de control difusional externo anteriormente presentadas, durante los primeros 25 minutos se muestra una

zona de estabilización térmica que lleva a valores de conversión no estacionarios, transcurrido ese tiempo, la conversión de CO₂ o H₂ estabiliza en valores cercanos al 40%.

En resumen...

A la vista de los resultados presentados anteriormente, se confirma la ausencia de controles difusionales externos para caudales totales superiores a 125 mL(STP)·min⁻¹. Remarcar la caída de conversión experimentada para el caudal de operación más bajo de 93,75 mL(STP)·min⁻¹ (**Figura 3. 3**). Previendo posibles futuras modificaciones de las relaciones H₂:CO₂:CH₄ alimentadas y de la temperatura, se va a definir 250 mL(STP)·min⁻¹ como caudal de referencia para los ensayos de metanación (**Tabla 3. 3**).

Para el caso del control difusional interno, no se detecta su presencia en el rango de tamaños de partícula trabajados (**Figura 3. 4**), por lo que se selecciona la malla 160-200 μm como diámetro de partícula de referencia (**Tabla 3. 3**). Adicionalmente, esto va a permitir asegurar que no existen perdidas de sólido a través de la placa porosa que soporta el lecho catalítico, pues ésta tiene un diámetro de poro menor de 90 μm.

Tabla 3. 3.- Caudal volumétrico total (q_0) y diámetro de partícula (d_p) establecidos para garantizar la ausencia de controles difusionales.

Condiciones de referencia		
Variable	Unidades	Valor
q_0	mL(STP)·min ⁻¹	250
d_p	μm	160-200

2.1.3 Activación del catalizador de rutenio

Inicialmente, la metodología propuesta para los ensayos en los que se trabajaba con el catalizador de rutenio ($3Ru/Al_2O_3$), fue la misma que la del de níquel. Esto es, primera etapa de activación con H_2 (**activación tradicional**) y posterior de reacción (metanación de CO_2).

Sin embargo, los primeros experimentos realizados bajo esta sistemática, mostraron una tendencia creciente de la conversión de reactivos con el tiempo de reacción, sin llegar a alcanzarse un valor estable de la misma. Además, los valores obtenidos eran significativamente menores a los esperados (en comparación con los que ya se disponía, referidos al catalizador de níquel - *a priori* menos activo-). Esto llevó a pensar que la temperatura ($500\text{ }^{\circ}C$) o la concentración de agente reductor (50vol.% de H_2) empleadas, pudieran resultar insuficientes para su correcta activación. Tras toda una investigación llevada a cabo, cuyo detalle se presenta a continuación, se optó por implementar un proceso alternativo de activación, el cual utiliza la mezcla de gases de reacción ($H_2 + CO_2$) como agente de activación del catalizador.

Los ensayos que constituyen este apartado se han realizado partiendo de un lecho compuesto por una mezcla mecánica del catalizador de Ru (0,5 g) y de SiC (2 g). La composición de la alimentación es la correspondiente a una relación molar $H_2:CO_2$ de 4:1 y reactivos – inertes de 50:50. Todo ello a presión atmosférica.

H_2 como agente reductor: activación tradicional

Este apartado lo conforman una serie de dos estudios previos (*EP*). En todos ellos se ha empleado hidrógeno como agente reductor:

1. **EP-1:** Estudio compuesto por 1 experimento (4 etapas), donde la temperatura de reducción (T_{red}) utilizada fue siempre $500\text{ }^{\circ}C$ y los parámetros que se variaron fueron, bien la temperatura de reacción (325 o $400\text{ }^{\circ}C$), bien el caudal total alimentado en las etapas de reacción (250 o $125\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$).

Como etapa preliminar a la ejecución del primer ensayo de metanación, la activación del catalizador $3Ru/Al_2O_3$ se realizó en idénticas condiciones a las utilizadas con el de níquel (0,5 bar de H_2 a 500 °C, durante 2 h y caudal total de 250 mL(STP)·min⁻¹). Tras ella, se llevó a cabo el ensayo de reacción a la temperatura de 325 °C. Los resultados de conversión obtenidos se corresponden con la 'Etapa A' de la **Figura 3. 5**. En ella se puede apreciar cierta tendencia ascendente de los valores de conversión, sin llegar a mostrar una estabilización cercana.

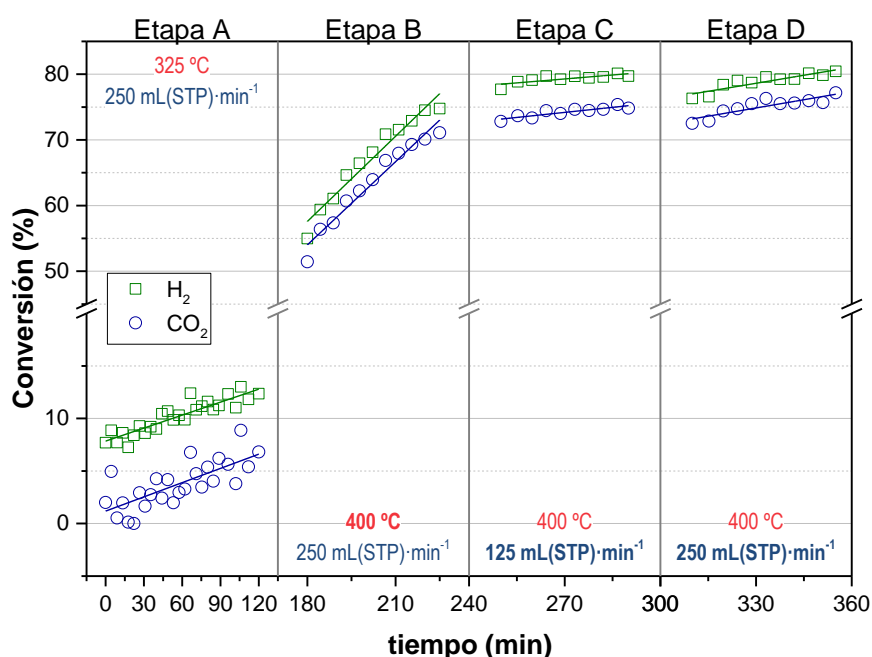


Figura 3. 5.- EP-1 (T-red= 500 °C): evolución de la conversión de reactivos ante modificaciones en la temperatura de operación (325 o 400 °C) y el caudal volumétrico total alimentado (250 o 125 mL(STP)·min⁻¹).

En vistas a este comportamiento, se propuso aumentar la temperatura de operación a 400 °C, dado que, en esas condiciones, con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$, se habían obtenido conversiones cercanas a las de equilibrio, tal y como se muestran en la 'Etapa B' de la **Figura 3. 5**. Como resultado se tiene que la pendiente de la conversión ha aumentado, con valores más próximos a los informados para el níquel, pero sin mostrar todavía una previsible estabilización de la conversión.

Se abordó la hipótesis de que el catalizador necesitara un mayor tiempo de contacto con la mezcla reactiva, por lo que en la 'Etapla C' (**Figura 3. 5**), se decidió aumentar el tiempo de residencia en el lecho mediante la reducción del caudal volumétrico total alimentado a la mitad del valor inicial (de 250 a 125 mL(STP)·min⁻¹, en el valor límite inferior de caudal para no sufrir control difusional externo). A la espera de alcanzar valores de conversión mayores (y estables), lo que obtuvo fueron cifras próximas a las del tramo anterior (y todavía sin estabilizar).

Finalmente, en la 'Etapla D' (**Figura 3. 5**), se retomaron las condiciones iniciales de caudal (250 mL(STP)·min⁻¹), manteniendo la temperatura en 400 °C. Las conversiones de H₂ y CO₂ se mostraron similares a las obtenidas con la mitad de caudal, si bien es cierto que parecía apreciarse cierta estabilización en el proceso (tras someter al catalizador a un TOS² de 3 h).

2. **EP-2:** Estudio compuesto por 2 experimentos, donde la temperatura de reducción se disminuyó a 200 y 250 °C, respectivamente. Por su parte, la temperatura de reacción (T-exp) volvió al valor de 325 °C y el caudal alimentado se mantuvo en 250 mL(STP)·min⁻¹.

La ausencia de conversiones estables con el tiempo, se relacionó con la posibilidad de incurrir en problemas de sinterización de la fase metálica de rutenio durante la etapa de reducción (dadas las condiciones térmicas a las que el sólido es sometido: 500 °C). Atendiendo a la medida TPR realizada sobre el catalizador fresco (**Figura 3. 2**), 225 °C se había mostrado como la temperatura de máxima velocidad de consumo de H₂. Con esta base, se propuso realizar una tanda de 2 experimentos a 325 °C, donde la diferencia entre cada uno de ellos reside en la temperatura utilizada en la etapa de activación (200 y 250 °C, respectivamente).

² TOS: Time on stream.

Las evoluciones de las conversiones de reactivos se muestran en la **Figura 3. 6:**

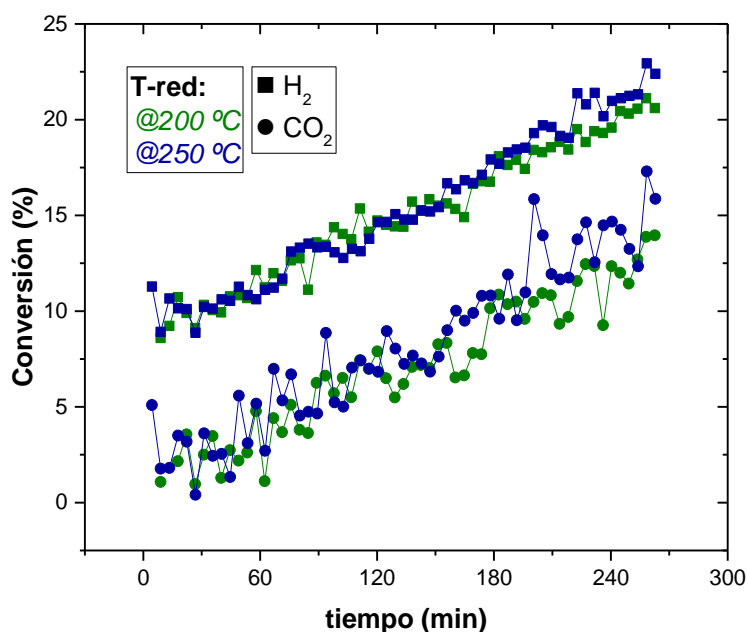


Figura 3. 6.- EP-2 (T-exp= 325 °C): evolución de la conversión de reactivos ante modificaciones en la temperatura de activación (200 o 250 °C).

A la vista de los resultados presentados, se puede concluir que, bajo las condiciones de reducción a temperatura moderada (200 o 250 °C), el catalizador $3Ru/Al_2O_3$ tampoco se había activado completamente. Los valores de conversión son prácticamente idénticos en ambos casos y siempre crecientes (e inferiores al 30%), tras más de 4 h de tiempo de reacción acumulado en ambos ensayos.

H₂ + CO₂ como agente reductor: *activación reactiva*

Posteriormente, se planteó como hipótesis una posible relación entre la actividad creciente del catalizador y la presencia de la mezcla de gases reactivos (H₂ + CO₂). Para comprobarlo, se realizó un experimento de metanación eliminando la etapa inicial de activación con hidrógeno (curva '*Sin Act. (SA)*' en **Figura 3. 7**). Dicho experimento, operó en condiciones de relación molar alimentada H₂:CO₂ de 4:1, caudal de 250 mL(STP)·min⁻¹ y temperatura de 400 °C.

Su comparativa directa, resulta con la curva correspondiente al ensayo en el que el catalizador es sometido a una etapa previa de activación tradicional (0,5 bar de H_2 a 500 °C, durante 2 h) (curva '*Act. Tradicional (AT)*' en **Figura 3. 7**). Si bien las tendencias experimentadas en ambos casos son similares, resulta interesante observar cómo, para un mismo tiempo, el hecho de no realizar etapa inicial de activación con H_2 , trae consigo valores de conversión superiores.

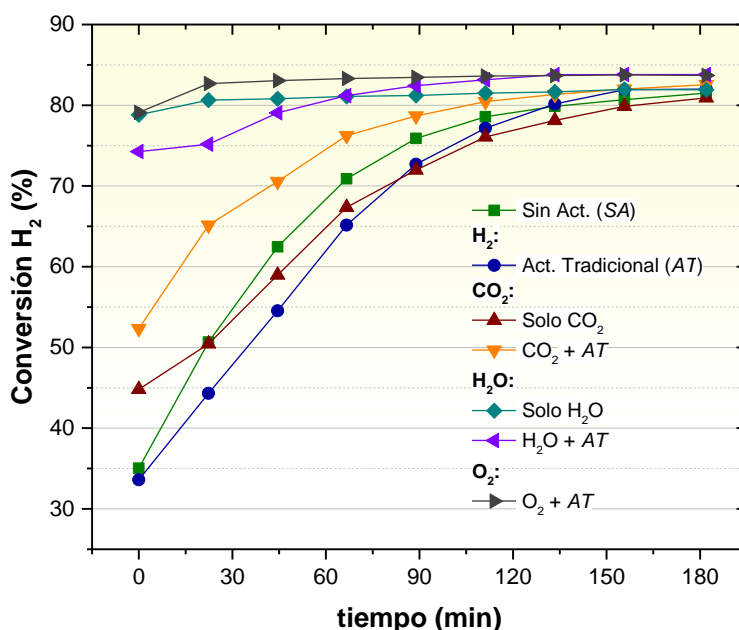


Figura 3. 7.- Activación del catalizador $3Ru/Al_2O_3$: resumen de los diferentes pretratamientos de acondicionamiento efectuados. COND. EXPERIMENTALES: $T = 400$ °C, $q_0 = 250$ mL(STP)·min⁻¹, $R:l = 50:50$, $H_2:CO_2 = 4:1$, $W_c:SiC = 1:4$, $W_c/q_0 = 20 \cdot 10^{-4}$ g_c·min·mL(STP)⁻¹.

Alcanzadas las 3 h de reacción, se muestra estabilización de la conversión y ausencia de posibles modificaciones en el desarrollo del ensayo (activación completa del sólido). Tras esto, los valores de conversión se encuentran estables, por lo que el uso de H_2 como agente reductor que active el catalizador de Ru se considera innecesario.

Este procedimiento de activación alternativo se ha denominado método de '**activación reactiva**', dado que la activación del catalizador se lleva a cabo mediante la propia mezcla de gases de reacción ($H_2 + CO_2$) (Durán et al. 2018).

Buscando dar explicación al particular comportamiento informado, se realizaron otros pretratamientos de activación (con CO_2 , H_2O y O_2 como posibles agentes activantes). De entre todos ellos, el uso de vapor de agua³ (curvas '*Solo H_2O* ' o ' *$\text{H}_2\text{O} + \text{AT}$* ' en **Figura 3. 7**) u oxígeno (curva ' *$\text{O}_2 + \text{AT}$* ' en **Figura 3. 7**), resultaron los más eficaces, con bajos tiempos de activación (~ 20 min) y valores de conversión iniciales muy cercanos a los de zona estable. Esto sugiere la presencia de especies que pudieran haber quedado presentes en el sólido tras el procedimiento de impregnación de la fase metálica (p.ej. **cloruros**), las cuales no habrían sido eliminadas a pesar de la etapa de secado y calcinado a las que es sometido el sólido tras el proceso de impregnación a humedad incipiente. Estas especies estarían, en definitiva, inhibiendo la actividad intrínseca del catalizador. De esta manera, el acondicionamiento del mismo mediante la mezcla de gases de reacción, estaría resultando eficaz porque el vapor de agua formado como subproducto de la reacción de metanación del CO_2 (r. 1. 1), reaccionaría con los cloruros presentes, eliminando las impurezas que pudieran quedar sobre la superficie del catalizador. Estas observaciones concuerdan con las descritas por otros autores (Garbarino et al. 2016).

Además, se ha planteado una segunda hipótesis que tiene que ver con la redispersión del Ru sobre la superficie del catalizador, la cual se produciría al ser tratado mediante reacción '*in-situ*'. Así, el tratamiento con H_2 a alta temperatura (500°C) lo que estaría favoreciendo es la sinterización de la fase activa (agrupamiento del Ru poco o nada disperso). Actualmente, esta hipótesis se encuentra en fase de investigación por parte del grupo.

Por motivos de comodidad operacional, en este trabajo se ha seleccionado el método de **activación reactiva** (activación mediante la misma mezcla de gases que luego va a emplearse en reacción) como paso previo de acondicionamiento del catalizador de rutenio.

³ 20vol.% a 400°C , durante 3 h.

2.2 Catalizador basado en níquel: '10Ni/Al₂O₃'

Se presentan los resultados que derivan del estudio de la influencia de diferentes parámetros de operación con el catalizador en base níquel (10wt.% de carga nominal). Éstos son: la temperatura de reacción (250 a 400 °C), de la presión parcial de reactivos (relación molar H₂:CO₂= 2:1 a 6:1), de la altura del lecho (0,5, 2 y 12 cm) y de la proporción reactivos – inertes (50:50, 75:25 y 90:10) (**Tabla 3. 4**). La estabilidad del catalizador también ha sido evaluada mediante la realización de experimentos de larga duración (30 h) o baja cantidad de catalizador (100 mg).

Tabla 3. 4.- Ensayos de metanación con el catalizador 10Ni/Al₂O₃ en FBR: intervalo estudiado y valor de referencia para cada variable.

Variable	Valor de referencia	Intervalo estudiado
Temperatura* (°C)	325	250 - 400
Relación molar H ₂ :CO ₂ (-)	4:1	2:1 - 6:1
Altura de lecho** (cm)	2	0,5 2 12
Reactivos : Inertes (-)	50:50	50:50 75:25 90:10

* En intervalos de 25 °C (total de 7 temperaturas).

** En todas ellas, la masa de catalizador se mantiene en 0,5 g, variándose únicamente la masa de inerte (SiC): 0, 2 y 10 g, respectivamente.

Todos los ensayos se han realizado con catalizador fresco, el cual ha sido previamente activado mediante la realización de una etapa de reducción con H₂: **activación tradicional** (0,5 bar a 500 °C, durante 2 h y caudal total de 250 mL(STP)·min⁻¹). De esta manera, se favorece la comparación al asegurarse la inexistencia de fenómenos asociados a la posible pérdida de actividad del sólido (deposición de coque o sinterización, fundamentalmente).

2.2.1 Efecto de la temperatura de operación

La influencia de la temperatura de operación sobre la distribución de productos en el proceso de metanación de CO_2 , se ha estudiado en el rango 250 – 400 °C, con intervalos de 25 °C. Así, el total de temperaturas ensayadas ha sido de 7. La relación (molar) de reactivos a la que se ha trabajado se corresponde en todos los casos con la estequiométrica ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$). El resto de parámetros que se han mantenido son: el caudal total alimentado ($250 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$), la relación reactivos – inertes (50:50), la masa de catalizador (0,5 g), la duración de los experimentos o *TOS* (3 h) y la presión de operación (1 bar).

Los valores experimentales de conversión de H_2 y CO_2 son similares entre sí en todos los casos, de acuerdo a la relación estequiométrica prevista por la reacción de *Sabatier* (r. 1. 1) (**Figura 3. 8**). Un aumento de temperatura se traduce en un aumento de la conversión. En este sentido, los mayores incrementos se producen en el rango de media – baja temperatura (250 a 350 °C). Así, en el caso de pasar de 275 a 300 °C (o de 300 a 325 °C), se registra una ganancia de hasta 20 unidades porcentuales. La misma tendencia, pero de manera más moderada, se observa a partir de 350 °C, llegándose a tener un máximo de conversión del 80% (aprox.) a 400 °C.

Esto confirma que para los tiempos espaciales de trabajo (proporcionales a W_c/q_0), el sistema está lejos de alcanzar el equilibrio termodinámico (solo a las mayores temperaturas, de 375 y 400 °C, se está en su proximidad) y es la cinética de reacción la que determina la conversión alcanzada, de forma que un aumento de la temperatura se traduce, en todos los casos, en un aumento de conversión (**reacción bajo control cinético**).

Se mantiene la existencia de un tiempo de inestabilidad térmica al inicio de cada experimento que da lugar a conversiones no estacionarias (zona sombreada en **Figura 3. 8**). En el momento que reactivos y catalizador se ponen en contacto, la elevada exotermicidad asociada a la reacción de *Sabatier* ($\Delta H_r^0 = -165,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) provoca que la temperatura de operación aumente, haciéndolo con ella la conversión de reactivos. El sistema de control automático, guiado por

el termopar (tipo K) inserto en el lecho, necesita de un tiempo de estabilización hasta recuperar la temperatura de consigna (mayor tiempo cuanto mayor es el gradiente térmico experimentado). Posterior a este periodo, se obtienen valores de temperatura estables durante todo el ensayo. Esto pone de manifiesto la importancia de realizar un buen control de la temperatura sobre el proceso.

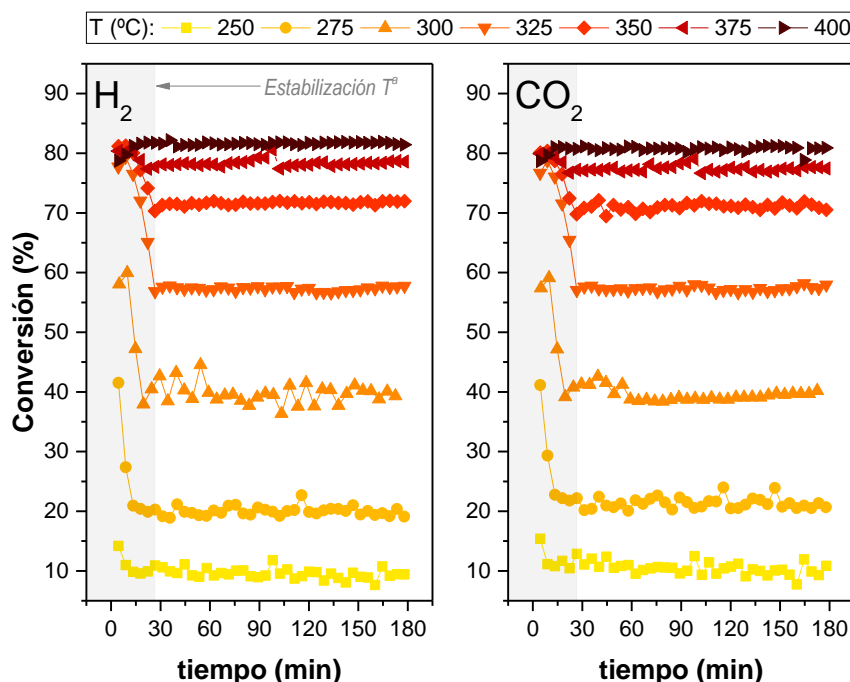


Figura 3. 8.- Evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C). COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 250 \text{ mL(STP)·min}^{-1}$, R:I= 50:50, $\text{H}_2\text{:CO}_2 = 4\text{:}1$, $W_{\text{C}}\text{:SiC} = 1\text{:}4$, $W_{\text{C}}/q_0 = 20 \cdot 10^{-4} \text{ gc·min·mL(STP)}^{-1}$.

En la **Figura 3. 9** se presentan las conversiones promedio (obtenidas a partir del tramo de operación estacionaria en la **Figura 3. 8**) para todas las temperaturas ensayadas, y su comparación con el equilibrio predicho por la minimización de la energía libre de Gibbs ($\text{Min}\{\Delta G\}$) mediante el *software* de simulación *Aspen HYSYS* (SRK como paquete termodinámico). Al margen del comportamiento observado (ya discutido anteriormente), es preciso mencionar el mayor valor con respecto al de equilibrio experimentado a 400 °C para ambas conversiones. La obtención de un valor de conversión superior al predicho por el equilibrio termodinámico, puede muy bien explicarse por la diferencia entre la temperatura nominal a la que se llevan a cabo las medidas y la temperatura real que observa el lecho de catalizador, donde los gradientes térmicos entre la

entrada y la salida del lecho que se han llegado a medir pueden rondar los 60 °C dependiendo de las condiciones de operación (tal y como se verá más adelante, p. ej., en la **Figura 3. 17**). En esas circunstancias, diferencias de temperatura entre la real y la nominal de unos 25 °C, como las que se observan p.ej. entre los 375 y 400 °C en la **Figura 3. 9** sería fácilmente justificables.

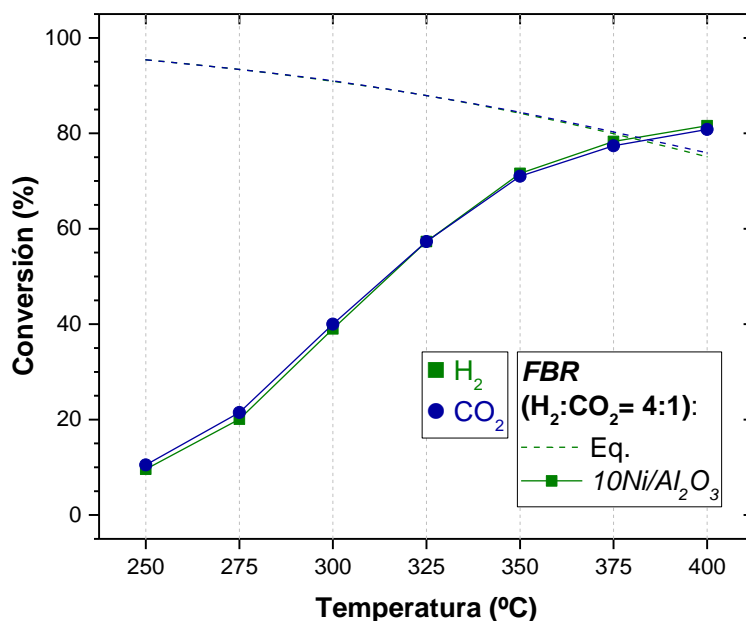


Figura 3. 9.- Conversión de reactivos: influencia de la temperatura ($H_2:CO_2 = 4:1$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$. Valores de conversión obtenidos del promedio en zona estable en **Figura 3. 8**.

En lo que respecta a la selectividad a CH_4 (producto de interés), apenas existe variación de su valor entre los diferentes ensayos, siendo este muy cercano a la unidad. Este hecho, revelado también por la buena coincidencia observada (**Figura 3. 9**) entre las conversiones experimentales de ambos reactivos – H_2 y CO_2 –, habiéndose alimentado en la proporción estequiométrica correspondiente a la reacción de *Sabatier* (lo que indica que ninguna otra reacción se produce en extensión significativa frente a esa), no hace sino poner de manifiesto la baja (o en algunos casos, incluso nula) formación de subproductos (CO , C_2H_6 u otros hidrocarburos ligeros como posibles candidatos), de forma que evaluar ‘conversión de CO_2 ’ o ‘rendimiento a CH_4 ’, en tales circunstancias, resulta indiferente. En términos de cantidad de CH_4

producida, al igual que sucede con las conversiones de reactivos, se detecta un aumento de su caudal molar con la temperatura. La **Figura 3. 10** evidencia este comportamiento. Al igual que antes, cada punto graficado representa el promedio de valores experimentales una vez se ha alcanzado la zona de comportamiento estable (se ha obviado su dinámica por tener ésta el mismo comportamiento al enseñado en la **Figura 3. 8**). Así, 400 °C se muestra como la temperatura de metanación óptima por su mayor producción del producto de interés (de manera casi coincidente, se encuentra la operación a 375 °C).

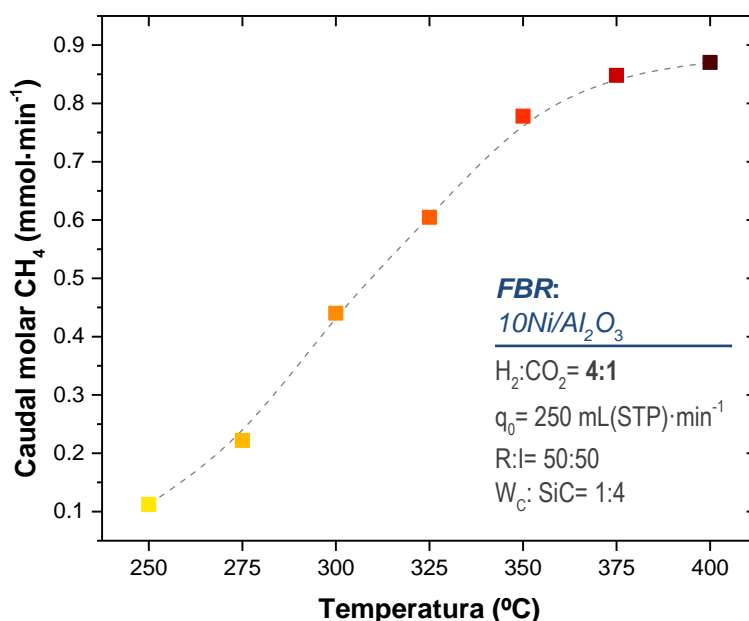


Figura 3. 10.- Flujo molar de CH_4 : influencia de la temperatura ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$) con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En estos ensayos, el único subproducto que se ha detectado es el etano (C_2H_6), cuya concentración se encuentra en el orden del $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$. Lo exiguo de su producción se sucede en el rango de media – baja temperatura (250 a 350°C). A 375 y 400°C la formación es nula, dando lugar a selectividades a metano del 100 %. Bajo las condiciones testeadas, no se han detectado otros posibles subproductos gaseosos tales el CO (límite de detección del sistema de análisis en el rango de las 50 ppm).

2.2.2 Efecto de la relación $H_2:CO_2$ alimentada

Determinado el efecto de la temperatura, en este apartado se muestran los ensayos referidos a la influencia de la presión parcial de reactivos (H_2 y CO_2). El parámetro que se ha modificado a tal fin es la relación molar $H_2:CO_2$ alimentada. Se han estudiado 5 proporciones (rango 2:1 hasta 6:1), manteniendo en todos los casos el caudal total alimentado ($250 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$), la relación reactivos – inertes (50:50) y la masa de catalizador (0,5 g) y de SiC (2 g). La temperatura seleccionada para su análisis ha sido la de 325°C y siempre a presión atmosférica (**Tabla 3. 4**).

La **Figura 3. 11** vuelve a poner de manifiesto la existencia de un intervalo inicial de estabilización térmica (dependiente de la relación $H_2:CO_2$ que se alimente), en el que la temperatura de operación experimenta un incremento con respecto a la de consigna de entre 30 y 40°C .

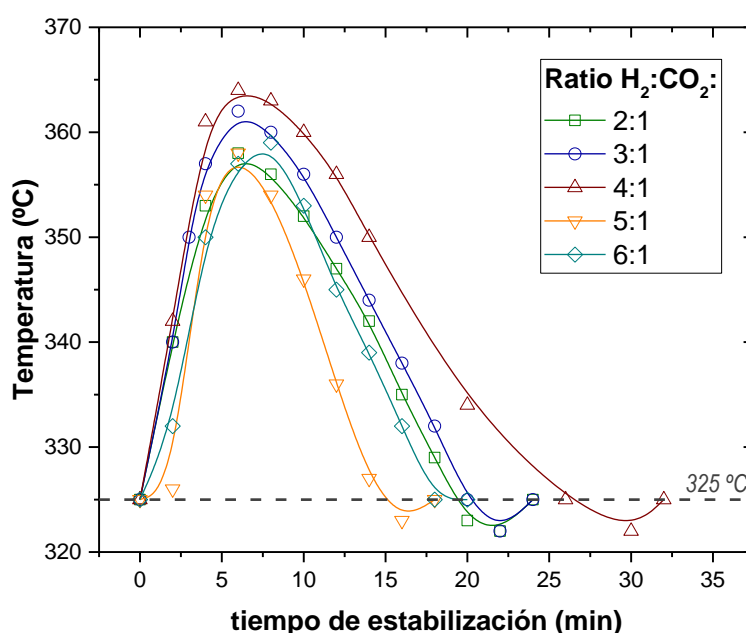


Figura 3. 11.- Intervalo de estabilización térmica para cada relación $H_2:CO_2$ alimentada ($T_{\text{exp}} = 325^\circ\text{C}$, en todos los casos).

Como ya se ha indicado, dicho intervalo que precisa la temperatura para estabilizarse en su valor de consigna, resulta consecuencia de la elevada exotermicidad del proceso. De entre todos, destacar el correspondiente a la

relación $H_2:CO_2 = 5:1$, el cual presenta el pico de temperatura menos acusado y consecuentemente, el menor tiempo de estabilización (18 min) y el de relación 4:1, para el que se da el máximo aumento de temperatura y estabilización a ~ 32 min.

Estudiando simultáneamente la evolución temporal de las conversiones de reactivos (**Figura 3. 12**), se observan varios comportamientos. Por un lado, la conversión de H_2 para las relaciones $H_2:CO_2 = 3:1$ y $4:1$, es muy similar. Con idea de corroborar este comportamiento (y descartar de esta manera un posible error experimental), estos ensayos se repitieron, obteniéndose resultados parejos en todos los casos. Se deduce entonces que, para estas proporciones, la cantidad de H_2 introducida es suficiente como para convertir todo el CO_2 posible, alcanzándose así valores de conversión de H_2 afines.

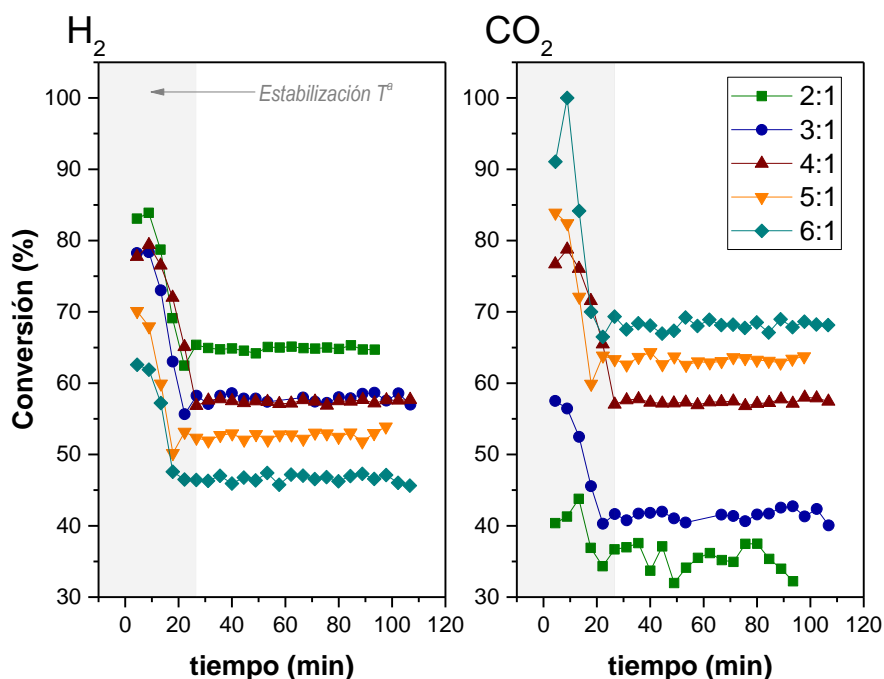


Figura 3. 12.- Evolución de la conversión de reactivos a diferente relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: $T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $q_0 = 250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I = 50:50$, $W_C:SiC = 1:4$, $W_C/q_0 = 20\cdot 10^{-4}\text{ gC}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.

Adicionalmente, cabe señalar las tendencias contrarias entre conversiones de reactivos (H_2 y CO_2): un aumento de la relación $H_2:CO_2$ alimentada (y por consiguiente, de la presión parcial de H_2), se traduce en un incremento de la conversión de CO_2 y un descenso de la de H_2 .

Extrayendo valores de conversión promedio (procedimiento análogo al presentado en la **Figura 3. 9**), puede concluirse que relaciones molares subestequiométricas ($H_2:CO_2= 2:1$ y $3:1$) con respecto a la reacción de *Sabatier* ($4:1$), conducen a conversiones de CO_2 por debajo de las de H_2 , mientras que para las superestequiométricas ($5:1$ y $6:1$), se produce lo contrario (**Figura 3. 13**). Este fenómeno se justifica atendiendo al reactivo que en cada caso queda en defecto. En condiciones estequiométricas, ambas conversiones se igualan. También se aprecia cómo, para la proporción $2:1$, y al igual que sucedía en el análisis del [Efecto de la temperatura de operación](#) a $400\text{ }^\circ\text{C}$, la conversión de CO_2 experimental alcanza a la de equilibrio.

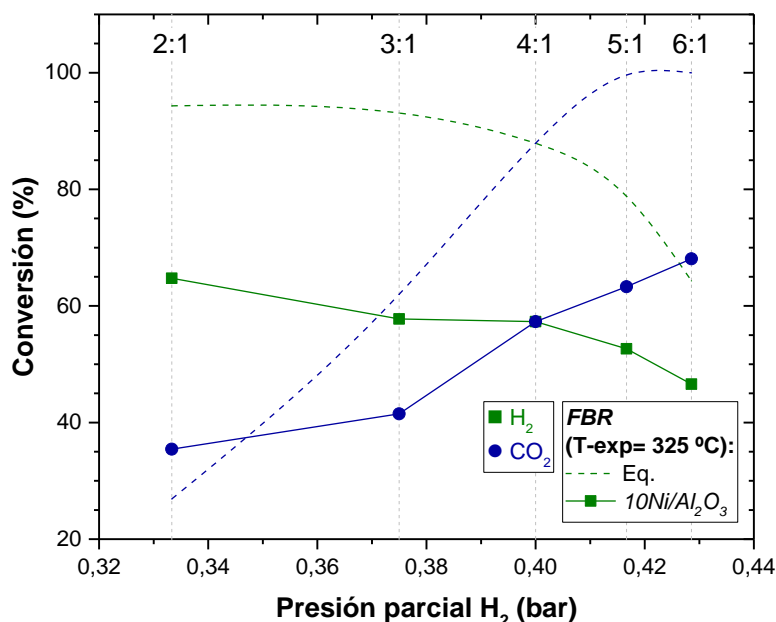


Figura 3. 13.- Conversión de reactivos: influencia de la relación $H_2:CO_2$ alimentada ($T_{\text{exp}}=325\text{ }^\circ\text{C}$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$. Valores de conversión obtenidos del promedio en zona estable en **Figura 3. 12**.

El flujo molar de CH_4 se mantiene en valores cercanos a los $0,6\text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$, con un máximo para el ensayo que trabaja con una relación $H_2:CO_2= 5:1$ (**Figura 3. 14**). Por lo general, un aumento de la presión parcial de H_2 , se traduce en un incremento de la cantidad de CH_4 producido (a excepción del ensayo $6:1$). Al igual que en el caso anterior, el único subproducto que se ha detectado por cromatografía es el C_2H_6 . Su caudal molar se mantiene en el rango

de los $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, derivando en selectividades a CH_4 completas en todos los casos.

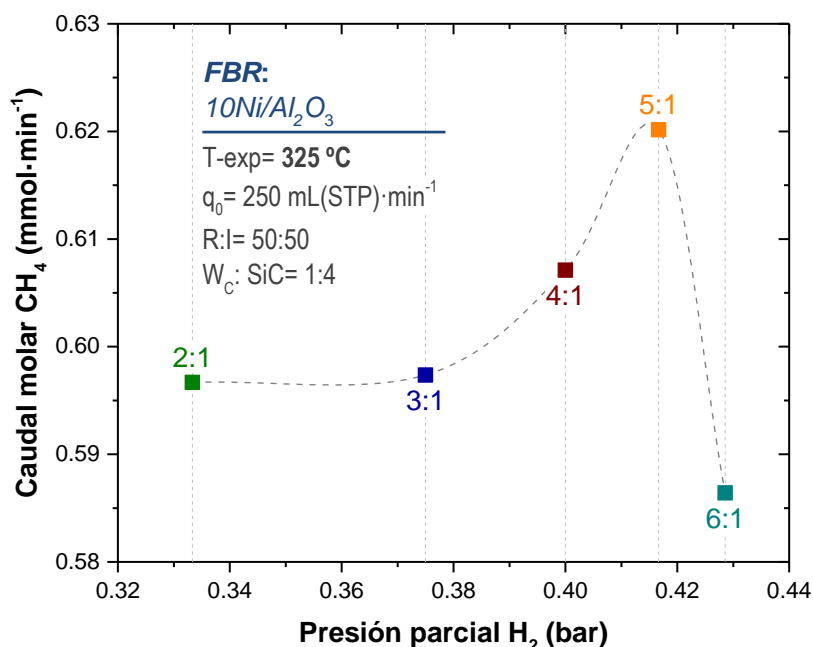


Figura 3. 14.- Flujo molar de CH_4 : influencia de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada ($T\text{-exp} = 325\text{ }^\circ\text{C}$) con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2.3 Efecto de la altura del lecho y de la relación reactivos – inertes

En lo relativo a la altura del lecho...

En el conjunto de ensayos de metanación efectuados hasta el momento, tanto la altura del lecho (2 cm –correspondiente al conjunto 0,5 g de catalizador + 2 g de SiC-), como la relación reactivos – inertes (50:50), se habían mantenido constantes. En este apartado se estudia el efecto de diluir en el lecho empaquetado de sólidos (en mayor o menor medida) el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con sólido inerte (SiC). El hecho de aumentar la altura del lecho (h_L), desde el punto de vista operacional permitirá la inserción de varios termopares en su interior y con ello, un registro más preciso de los perfiles de temperatura.

En la **Figura 3. 15** se representan las modificaciones realizadas para llevar a cabo este estudio, así como la disposición de los termopares. Éstos se

encuentran siempre centrados en posición radial. En el caso de trabajar con 12 cm de lecho (5 termopares), el termopar que ocupa la posición intermedia (T_6), es el de consigna que sirve de control para el horno eléctrico. Éste se encuentra a una altura de 6 cm con respecto a la placa porosa. La posición de los otros cuatro viene determinada por el subíndice que acompaña a la letra 'T' (1, 2, 9 y 12 cm, respectivamente sobre la placa porosa).

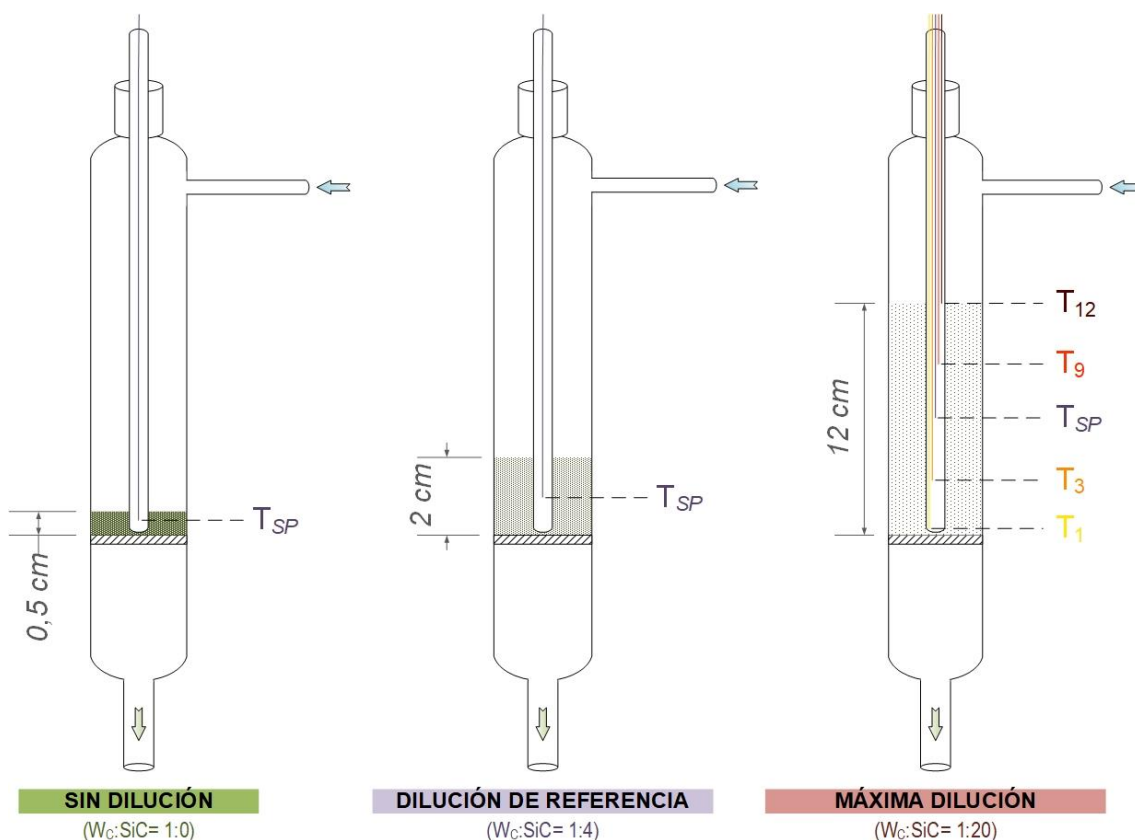


Figura 3. 15.- Disposiciones empleadas en el estudio de la influencia de la altura del lecho: $W_C = 0,5$ g (en los 3 casos), W_{SiC} = variable ajustada. Dibujo no a escala.

Se utilizan 3 diluciones 'masa de catalizador – masa de inerte' ($W_C:SiC$): **1 a 0** (sin dilución –solo catalizador-), **1 a 4** (dilución de referencia) y **1 a 20** (máxima dilución). En todas ellas la masa de catalizador se mantiene en 0,5 g, variándose únicamente la masa de SiC: 0 g (sin dilución), 2 g (dilución de referencia) y 10 g (máxima dilución). Las alturas totales de lecho correspondientes a cada caso son 0,5, 2 y 12 cm, respectivamente. Señalar que, para la realización de estos ensayos, se decidió aumentar la proporción reactivos – inertes a 90:10 (más adelante, en este mismo apartado: **Figura 3. 18**, se estudia también la influencia de este parámetro). El caudal total alimentado se

ha mantenido con respecto a los experimentos hasta el momento presentados, siendo este de $250 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$.

La **Figura 3. 16** pone de manifiesto el importante efecto que tiene la dilución del lecho sobre las conversiones. Nótese la no inclusión de los valores de conversión a 250, 275 y 300 °C, en el caso de operar sin sólido inerte ($h_L = 0,5 \text{ cm}$). Esto se debe a que el gradiente térmico provocado por la reacción, focalizado en una corta altura de lecho, provocó que el controlador del horno no fuera capaz de estabilizar la temperatura en los valores de consigna, disponiéndose de una temperatura de operación completamente oscilatoria.

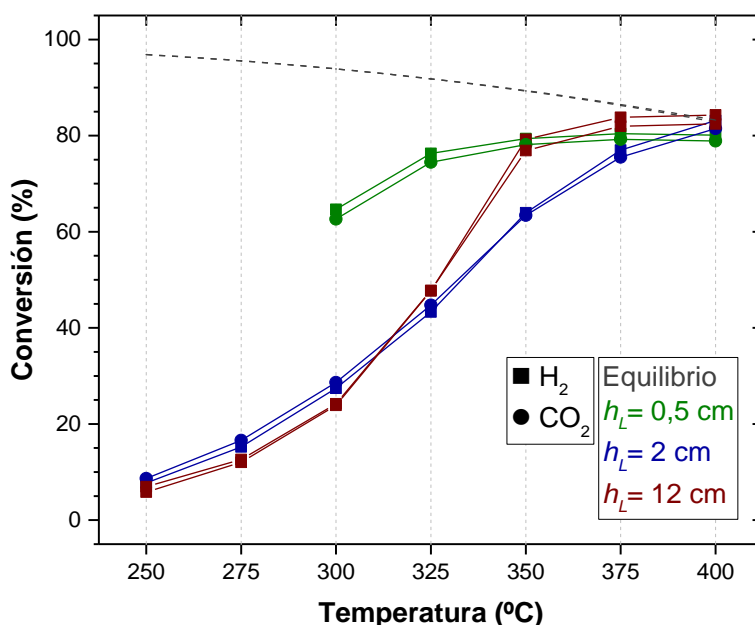


Figura 3. 16.- Influencia de la longitud total de lecho (h_L) con el catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 250 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, $R:l = 90:10$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $W_C = 0,5 \text{ g}$. La curva guiones describe la variación de la conversión de equilibrio calculada mediante $\text{Min}\{\Delta G\}$.

Se observa que, para el rango de baja-media temperatura (250 a 325 °C), una mayor dilución del catalizador se traduce en una ligera menor conversión. Contrariamente, en la zona de alta temperatura (400 °C) este efecto parece revertirse. La transición entre ambos extremos de comportamiento se produce en el intervalo 300 – 325 °C. Estos resultados no son compatibles con la atribución al sólido inerte como mero agente diluyente, por lo que se achacan

a la creación de posibles perfiles longitudinales de temperatura en el lecho catalítico.

Con idea de contrastar esta hipótesis, se muestra la **Figura 3. 17**. En ella se representa la diferencia entre el registro de temperatura a diferentes alturas del lecho⁴ (1, 3, 9 y 12 cm, según **Figura 3. 15**) y la teórica de consigna o *set-point* (*SP*). Esto se realizó para las 7 temperaturas ensayadas y en el caso de trabajar en condiciones de máxima dilución (altura de lecho de 12 cm).

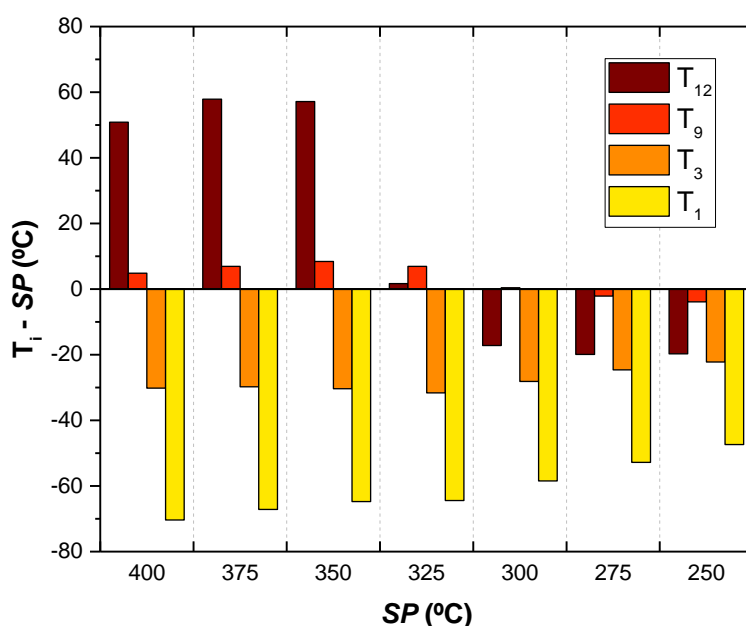


Figura 3. 17.- Perfil longitudinal de temperaturas en condiciones de lecho diluido ($h_L = 12$ cm): gradientes térmicos con respecto al valor de consigna.

El mayor incremento de temperatura con respecto al valor de *set-point*, se corresponde con la medida registrada por el primero de los termopares (T_{12}) y la temperatura de operación de 350 °C. Esto parece estar en línea con lo esperado, pues la alimentación de la mezcla reactiva se produce por la zona superior. A partir de 325 °C el gradiente térmico es siempre negativo, teniéndose así temperaturas en cualquier punto del reactor inferiores (o en el mejor de los

⁴ Las 'barras' correspondientes al caso de la temperatura de consigna (T_6) no se han representado, pues su valor se ajusta extraordinariamente bien al de *SP* (a excepción del inicio de la experimentación, donde el calor generado por reacción llega a producir gradientes térmicos puntuales de hasta 50 °C).

casos, iguales) a las de *set-point*. En cuanto a su evolución con el tiempo (no mostrada), para todas las temperaturas de operación y altura de lecho, la medición de temperatura permanece estable. Dicho perfil es más acusado (mayor diferencia T_{12} vs. T_1) cuanto mayor es la temperatura de operación (SP).

En lo relativo al grado de dilución de reactivos...

Atendiendo a la influencia de la relación reactivos – inertes ($R:I$), la **Figura 3. 18** resume las tendencias observadas para las tres proporciones aquí estudiadas: **50:50**, **75:25** y **90:10**.

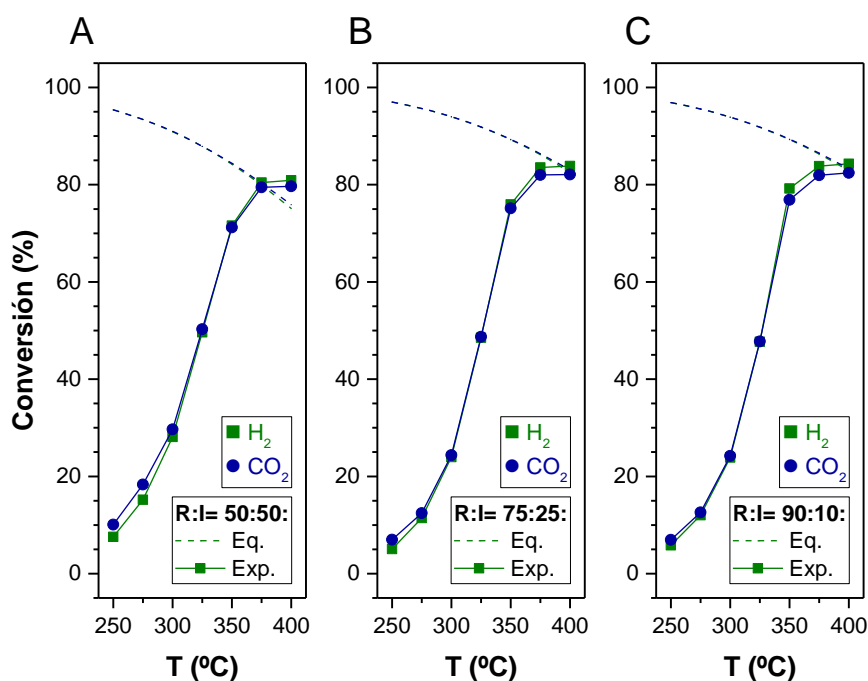


Figura 3. 18.- Influencia de la relación reactivos – inertes ($R:I$) con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$.
COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 250 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, $H_2:CO_2 = 4:1$, $W_C:SiC = 1:20$, $W_C/q_0 = 20 \cdot 10^{-4} \text{ gc} \cdot \text{min} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$.

En todos ellos se ha trabajado en condiciones de lecho diluido ($h_L = 12 \text{ cm}$) y con una relación molar $H_2:CO_2$ equivalente a la estequiométrica para la reacción de *Sabatier* (4:1) (**Tabla 3. 4**). Respecto a la concentración de inertes, el N_2 se mantiene en todos los casos en un 5vol.% (patrón interno), realizándose el ajuste para completar la composición del gas con la especie Ar.

La modificación de la presión parcial de reactantes lleva a valores de conversión muy similares entre sí. Un aumento de temperatura, se traduce en un

aumento de la conversión (a excepción de la relación R:I= 50:50, donde el máximo de conversión se tiene a 375 °C). En condiciones de alta temperatura (400 °C), operar con las mayores proporciones (R:I= 75:25 o 90:10) conduce a conversiones que se corresponden con lo predicho por el equilibrio termodinámico (**Figura 3. 18. B y C**). No así para la relación R:I= 50:50, donde los valores experimentales a 400°C llegan a superar a los de equilibrio teórico (**Figura 3. 18. A**). Posibles explicaciones a esta anomalía pasan por atribuir dicha diferencia a:

- un error experimental en el sistema de análisis.
- una predicción deficiente de los valores de equilibrio por subestimación de alguna reacción lateral.
- una temperatura de reacción 'real' por debajo de la determinada en consigna.

Las dos primeras hipótesis se descartan por sí solas al haberse repetido la medida suficientes veces como para constatar que no existe tal error experimental, y que no se ha detectado ninguna especie distinta a las contempladas en las que se incluyeron para hacer el cálculo de la conversión teórica de equilibrio.

Respecto a la última hipótesis, el perfil de temperaturas presentado anteriormente en la **Figura 3. 17**, sugiere que parte de la conversión de reactivos a productos pudiera estar realizándose a una temperatura que difiere de la de consigna o *set-point*. De forma que, en el caso de trabajar con **alimentaciones 'diluidas'** (R:I= 50:50), la cinética de la reacción puede no ser suficiente como para llevar a cabo la completa metanación del CO₂ en la zona de temperatura de consigna (tramo inicial), teniéndose así una fracción de reactivos que seguirá reaccionando pero a menores temperaturas (y por consiguiente, mayores conversiones de equilibrio). En el caso de las **alimentaciones 'concentradas'** (R:I= 75:25 o 90:10), la velocidad de reacción sería lo suficientemente alta como para que todos los reactantes se consumieran en la zona superior del lecho (entrada), donde la temperatura de reacción 'real', aunque pudiera diferir de la

consigna, quedaría siempre por encima de esta (y por consiguiente, con menores conversiones de equilibrio).

Por los motivos anteriormente expuestos, de ahora en adelante (y salvo que se indique lo contrario), se va a trabajar con una **relación reactivos – inertes de 90:10**.

2.2.4 Estudio de la pérdida de actividad del catalizador de níquel

Tras el estudio paramétrico efectuado con el catalizador de níquel ($10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), en este apartado se plantea evaluar su estabilidad temporal de la reacción. De antemano, señalar que, en ninguno de los experimentos que hasta el momento se han presentado, el catalizador ha mostrado síntoma alguno de pérdida de actividad (véase por deposición de coque, sinterización o envenenamiento). A pesar de ello, su estabilidad ha sido evaluada mediante la realización de una serie de ensayos en unas condiciones de operación tales que se favorezca su desactivación. Éstos son:

- ensayo isoterma de larga duración (30 h)
- experimentos utilizando una baja cantidad de catalizador (0,1 g).
- temperatura más alta dentro del rango estudiado (400 °C)
- alta proporción R:1 (90:10)

En primer lugar, se llevó a cabo el **ensayo de metanación de larga duración (30 h)**. La temperatura de reacción se mantuvo constante en 400 °C, por resultar esta la más desfavorable (sinterización de fases metálicas o formación de residuos carbonosos –coque-). La masa de catalizador (0,5 g) y relaciones $\text{W}_\text{C}:\text{SiC}$ (1:4), $\text{H}_2:\text{CO}_2$ (4:1) y R:I (90:10), se fijaron en los valores de referencia (**Tabla 3. 4**).

Bajo las condiciones ensayadas, no se observa descenso de la conversión o alteración de su valor estable, más allá del producido al comienzo de la reacción por la subida de temperatura y estabilización de flujos (**Figura 3. 19**).

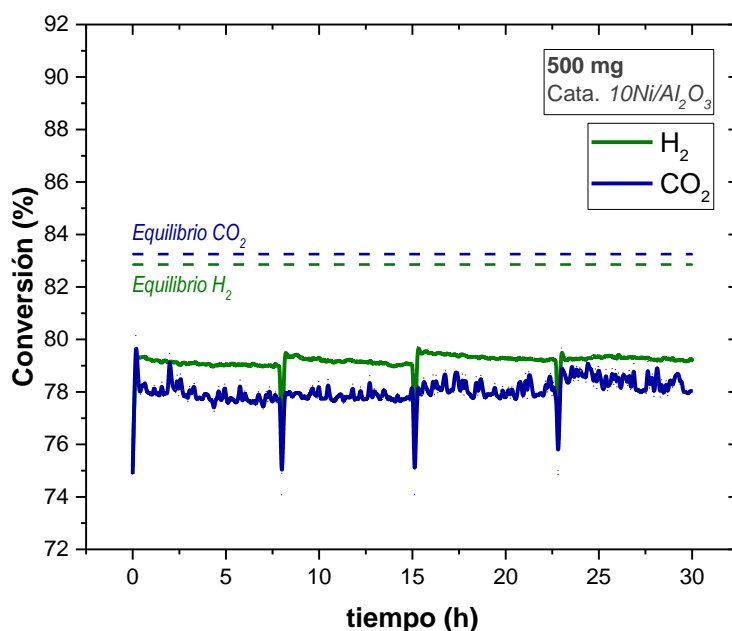


Figura 3. 19.- Estabilidad del catalizador 10Ni/Al₂O₃ (0,5 g) durante 30 h de operación. COND. EXPERIMENTALES: T= 400 °C, q₀= 250 mL(STP)·min⁻¹, R:I= 90:10, H₂:CO₂= 4:1, W_C:SiC= 1:4, W_C/q₀= 20·10⁻⁴ g_C·min·mL(STP)⁻¹.

Conviene indicar que los picos de variación de conversión registrados cada 8 h, son debidos a la inestabilidad inherente que presenta el sistema de micro-cromatografía en su comienzo de análisis (la realización de este experimento se prolonga durante 4 días, en periodos de 8 horas de reacción cada día y manteniendo inertizado el sistema con N₂ de un día para otro). Estos resultados son contrastables también acudiendo a la bibliografía (Abelló, Berrueco, and Montané 2013), donde tampoco se detecta desactivación de un catalizador de níquel en su operación durante **500 h** de duración⁵. Estudios realizados por otros autores (Stangeland et al. 2018), confirman un comportamiento análogo, el cual se mantiene hasta completar 36 horas de ensayo. Esto no hace sino poner de manifiesto la alta relación actividad / estabilidad del catalizador que incorpora un 10wt.% de níquel como fase activa y Al₂O₃ como soporte.

⁵ Si bien las condiciones de temperatura (250 – 500 °C) y masa de catalizador (50 – 200 mg) utilizadas por estos autores son similares a las aquí ensayadas, la carga metálica de níquel es sustancialmente mayor (valor nominal del 70wt.%).

Posteriormente, se propuso **disminuir (×5) la cantidad de catalizador** empleado, pasándose de tener 0,5 a 0,1 g. Este estudio se realizó para todo el rango de temperaturas (400 a 250 °C, con intervalos de 25 °C) y presiones parciales de reactivos (relaciones H₂:CO₂ de 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1). En vistas a lo presentado en la **Figura 3. 20**, no parece detectarse disminución con el TOS del rendimiento a metano obtenido para ninguna de las temperaturas y relaciones testeadas.

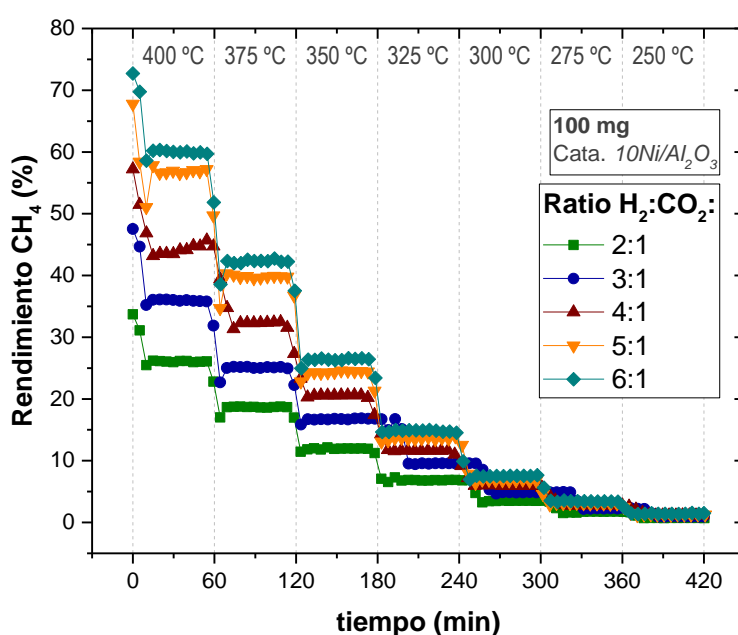


Figura 3. 20.- Experimentos con baja carga de catalizador (0,1 g): evolución del rendimiento a CH₄ a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación H₂:CO₂ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: q₀= 250 mL(STP)·min⁻¹, R:I= 90:10, W_c:SiC= 1:4, W_c/q₀= 4·10⁻⁴ g_c·min·mL(STP)⁻¹.

A modo de puntualización, se ha de tener en cuenta que el catalizador se ensaya en periodos de 1 h a cada temperatura (la validación de esta nueva metodología experimental, denominada ‘ensayos dinámicos’, es realizada posteriormente en la **Figura 3. 22** de la operación con el Catalizador basado en rutenio: ‘3Ru/Al₂O₃’). La evolución de dicho rendimiento, sigue el mismo comportamiento hasta ahora presentado: disminución con la temperatura y aumento con la relación H₂:CO₂ alimentada. A la temperatura más baja (250 °C), la producción de CH₄ es prácticamente inexistente.

Utilizando esta misma cantidad de catalizador (0,1 g), se propone la realización de un ensayo de larga duración (8 h) a 400 °C y una proporción $H_2:CO_2 = 4:1$. Los resultados se muestran en la **Figura 3. 21**. En este caso, y a diferencia de lo que ocurría cuando se tenían 0,5 g de catalizador (**Figura 3. 19**), sí que parece intuirse una cierta tendencia de caída en el rendimiento a metano, lo que podría indicar una paulatina desactivación del catalizador. Este efecto se intensifica a partir de los 300 min.

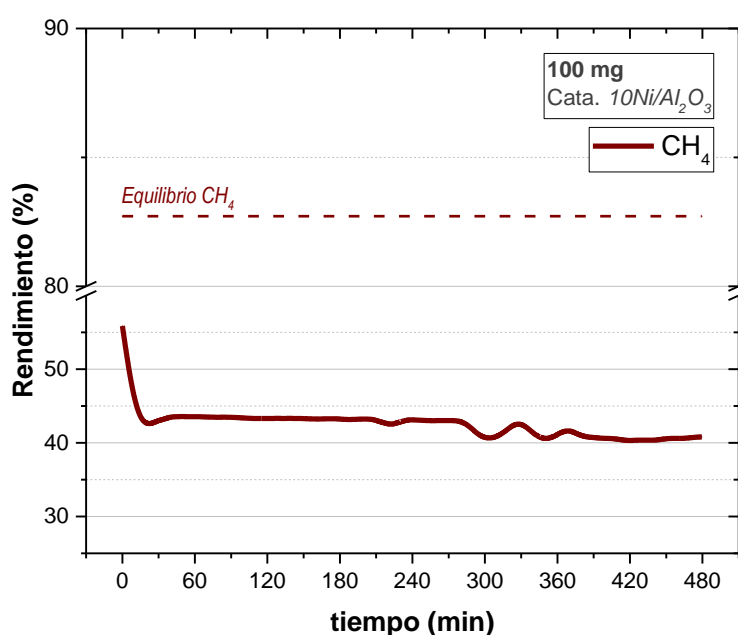


Figura 3. 21.- Estabilidad del catalizador $10Ni/Al_2O_3$ (0,1 g) durante 8 h de operación. COND. EXPERIMENTALES: $T = 400\text{ °C}$, $q_0 = 250\text{ mL(STP)·min}^{-1}$, $R:l = 90:10$, $H_2:CO_2 = 4:1$, $W_C:SiC = 1:4$, $W_C/q_0 = 4 \cdot 10^{-4}\text{ gc·min·mL(STP)}^{-1}$.

2.3 Catalizador basado en rutenio: '3Ru/Al₂O₃'

En este apartado pasan a detallarse el conjunto de experimentos que se han realizado, también en la configuración de lecho fijo convencional (*FBR*), pero en este caso utilizando el catalizador que contiene un 3% en peso de rutenio ($3Ru/Al_2O_3$).

Además de los efectos ya estudiados con el catalizador de níquel (temperatura, presión parcial de reactivos y estabilidad), se ha analizado la influencia que tiene sobre el proceso incorporar cierta cantidad de CH₄ en la mezcla reactiva (idea de una alimentación basada en biogás desulfurado como fuente de CO₂). Si bien el detalle de esta alternativa se presenta posteriormente, conviene indicar que el biogás simulado que se va a emplear, presenta una proporción molar CH₄:CO₂ de 7:3, característica del compatible con el biogás obtenido por la descomposición anaerobia de materia orgánica (Angelidaki et al. 2018).

Aquí también, los experimentos se realizan partiendo de catalizador fresco. Como etapa de activación, se utiliza el proceso de **activación reactiva** debidamente justificado y validado con anterioridad en el estudio previo: [Activación del catalizador de rutenio](#).

2.3.1 Efecto de la temperatura de operación y de la relación H₂:CO₂ alimentada

Se presenta, de manera simultánea, el estudio realizado para determinar la influencia de la temperatura (400 a 250 °C) y la presión parcial de reactivos, determinada ésta mediante la relación molar H₂:CO₂ alimentada (2:1 a 6:1). A diferencia de con el catalizador de Ni, donde la influencia de cada uno de estos parámetros se analizaba de manera independiente, la metodología experimental empleada en este caso pasa por la realización de ensayos dinámicos. En éstos, para una relación H₂:CO₂ determinada y partiendo de 400 °C (previa etapa de *activación reactiva*⁶), se reduce la temperatura en intervalos de -25 °C cada hora, hasta alcanzar los 250 °C (momento en el cual, se da el experimento por finalizado). De esta forma, la etapa de reacción se va a prolongar durante 7 h. Se ha trabajado en condiciones de referencia para la dilución del catalizador en el lecho (0,5 g de catalizador de Ru + 2 g de SiC) y una proporción reactivos – inertes de 50:50.

⁶ La relación H₂:CO₂ empleada en cada caso para la etapa de *activación reactiva*, se corresponde con la que posteriormente vaya a ensayarse. No así la temperatura, que será en todos los casos de 400 °C.

Validación de la modalidad de ‘experimento dinámico’

El tiempo que se ha de mantener cada temperatura para conseguir una operación estable y su sentido de modificación (ascendente o descendente), se justifica con la **Figura 3. 22**:

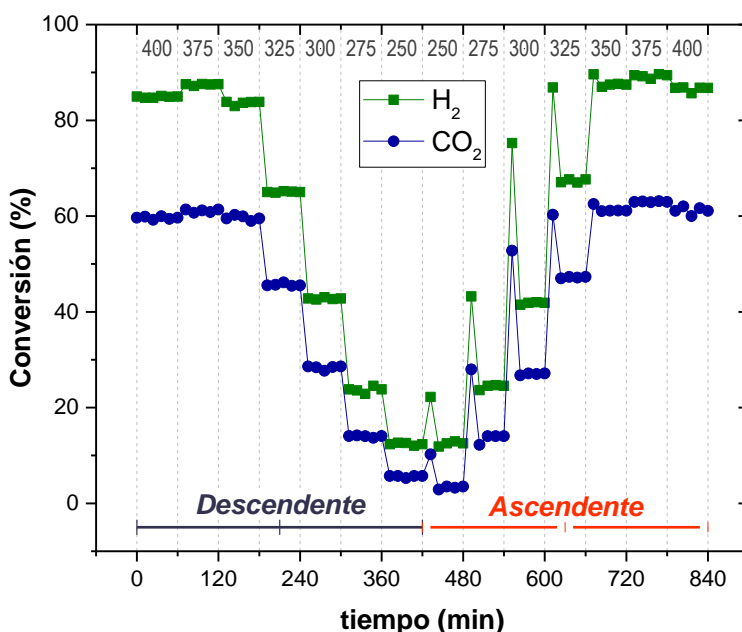


Figura 3. 22.- Validación de la modalidad de ‘experimento dinámico’: variación de la temperatura en sentido descendente (400 – 250 °C: tramo 0 – 420 min) o ascendente (250 – 400 °C: tramo 420 – 840 min). COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 250 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, $R:I = 50:50$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, $W_C:\text{SiC} = 1:4$, $W_C/q_0 = 20 \cdot 10^{-4} \text{ g}_C \cdot \text{min} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$.

En ella se muestra, para una relación $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, la evolución de la conversión de reactivos cuando la variación de la temperatura de operación se realiza en sentido descendente (400 a 250 °C, en detrimentos de 25 °C) o ascendente (250 a 400 °C, en incrementos de 25 °C). La estabilidad del proceso es menor en los tramos donde la temperatura ha seguido un aumento progresivo (tramo 420 – 840 min, en la **Figura 3. 22**), necesitándose mayor tiempo por parte del controlador del horno para ajustar la temperatura al valor de consigna o *set-point* (inercia térmica).

Además, la necesidad de realizar el pretratamiento de *activación reactiva* a 400 °C, refuerza la conveniencia de comenzar los ensayos a la mayor

de las temperaturas. Independientemente del patrón de temperatura seguido (ascendente o descendente), se observa un comportamiento tipo espejo en zona estable, con los mayores valores registrados para el rango 350 – 400 °C y un máximo localizado a 375 °C (87% para el H₂ y 61% para el CO₂, aproximadamente). Cuando la temperatura se reduce a 325 °C, se detecta una importante caída de conversión de en torno al 25%.

Acondicionamiento del catalizador: *activación reactiva*

Justificada la conveniencia de trabajar en sentido descendente de temperaturas (400 a 250 °C), en la **Figura 3. 23** se representa la evolución de la conversión de H₂ y flujo molar de CH₄ (a diferentes proporciones H₂:CO₂), durante el proceso de *activación reactiva* a 400 °C.

La modificación de dichas proporciones en el rango 2:1 hasta 6:1, supone la misma tendencia para ambos reactivos pero con distintas velocidades y valores de conversión estable (en ambos casos, siendo mayores, a menor relación H₂:CO₂). Esta diferencia cinética, podría estar relacionada con la hipótesis planteada en el apartado referido a la [Activación del catalizador de rutenio](#), donde se relaciona la activación del catalizador de Ru con la eliminación del cloro residual (procedente del precursor del rutenio –cloruro-) por su reacción con agua (Durán et al. 2018). De esta manera, tanto mayor fuera la tasa de formación de agua, menor debiera de ser el tiempo en el que se produce la activación completa del catalizador. En efecto, tal y como se observa en la **Figura 3. 23. B**, la producción de CH₄ durante los primeros 50 minutos (tramo no estacionario o de inestabilidad), aumenta conforme disminuye la presión parcial de H₂. Previendo que la producción del subproducto H₂O, siga la misma tendencia que la de CH₄, se justifica el comportamiento observado por el que cuanto menor es la relación H₂:CO₂ empleada, mayor la velocidad de activación (y por consiguiente, menor su tiempo de estabilización) (**Figura 3. 23. A**). Este comportamiento también respondería a la segunda de las hipótesis planteadas por la que las cristalitas de Ru se estarían redispersando sobre la superficie del soporte consecuencia de la presencia de dicha agua.

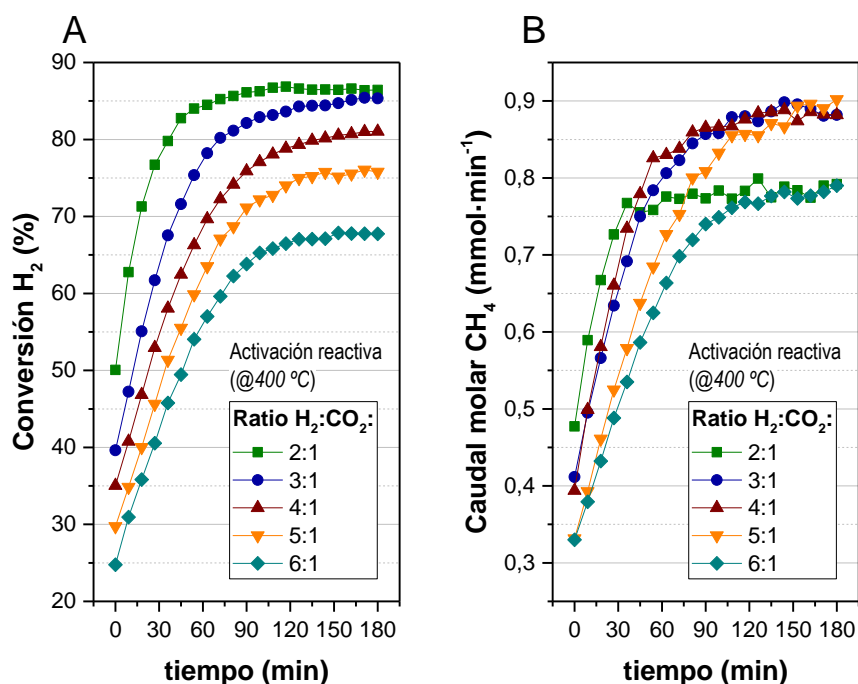


Figura 3. 23.- Evolución de **A:** conversión de H₂ y **B:** caudal molar de CH₄, a diferente relación H₂:CO₂ alimentada (2:1 a 6:1), durante el proceso de *activación reactiva* del catalizador 3Ru/Al₂O₃.

Análisis de las variables

En condiciones de catalizador completamente activado, se le da continuidad al procedimiento experimental con la etapa de reacción.

La **Figura 3. 24** muestra la evolución de la conversión de reactivos durante el estudio conjunto de la temperatura y presión parcial de reactivos:

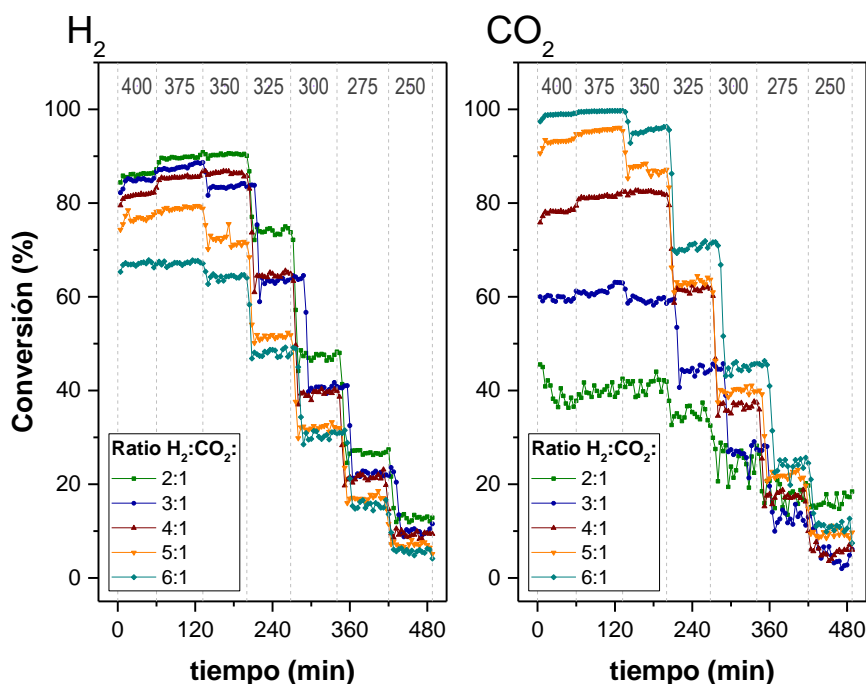


Figura 3. 24.- Evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: $q_0= 250$ mL(STP)·min⁻¹, R:l= 50:50, $W_C:SiC= 1:4$, $W_C/q_0= 20 \cdot 10^{-4}$ g_C·min·mL(STP)⁻¹.

Si bien en el caso del H_2 las tendencias parecen estar más definidas, con un máximo de conversión a 375 °C y una disminución progresiva de su valor a medida que desciende la temperatura (reacción bajo control cinético vs. termodinámico), en la conversión de CO_2 se pueden diferenciar tres comportamientos. El primero de ellos, se corresponde con la relación 2:1, donde no se aprecian (de manera nítida) los cambios de temperatura. Inicialmente (400 °C), se tiene una conversión del 45%. Ésta disminuye casi a la mitad de su valor a 250 °C. La pequeña amplitud de conversiones en todo el rango de temperatura se ve limitada por el defecto de H_2 presente (subestequiométrico para la reacción de *Sabatier* –r. 1. 1-). El segundo, estaría compuesto por las proporciones 3:1 y 4:1. En ellas se muestra una conversión relativamente constante desde 400 hasta 350 °C, con valores del 60 y 80% respectivamente. A partir de los 325 °C, se observan los diferentes ‘escalones’ de conversión en función de la temperatura. Este hecho indica que la cantidad de H_2 disponible es suficiente para conseguir efectuar la hidrogenación del CO_2 . El tercer (y último) comportamiento comprendería a las relaciones 5:1 y 6:1. En éstas se consiguen las conversiones máximas con respecto al resto de relaciones (zona de mayor

temperatura: 400 y 375 °C), produciéndose las sucesivas caídas a medida que lo hace la temperatura. Para estas relaciones, se trabaja en condiciones de exceso de H_2 (superestequiométrico respecto a la reacción de *Sabatier*).

Evalutando una relación de reactivos determinada, se comprueba la similitud de los valores de conversión (H_2 o CO_2) en el rango de alta temperatura (350 – 400 °C), con un máximo en dos de estas tres temperaturas. Para todas las relaciones $H_2:CO_2$ ensayadas, se dispone de una operación estable del catalizador durante la hora que se mantiene cada temperatura. Así, operando con el catalizador en base Ru, se establece la temperatura de 375 °C como temperatura óptima (máxima conversión de reactivos), independientemente de la presión parcial de trabajo. Acudiendo a la bibliografía, se constata los diferentes incrementos de la conversión de reactivos dependiendo de la temperatura (Danaci et al. 2016), con un descenso de la misma a partir de 375 °C (Song et al. 2017).

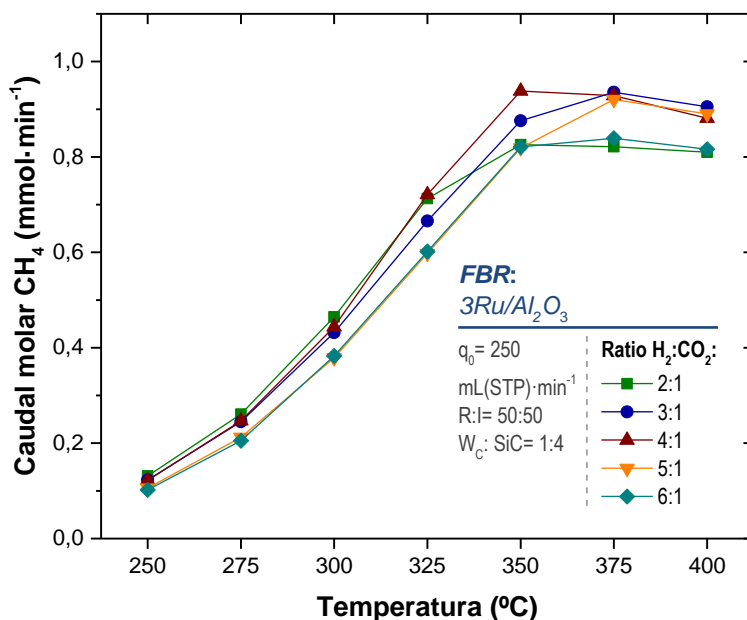


Figura 3. 25.- Flujo molar de CH_4 : influencia de la temperatura (400 – 250 °C) y de la relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1) con el catalizador $3Ru/Al_2O_3$.

En cuanto a la producción de CH_4 , expresada ésta en términos de flujo molar, su evolución con la temperatura se muestra en la **Figura 3. 25**. De igual manera, buscando la máxima producción de este hidrocarburo (producto de interés), se habría de operar a temperaturas elevadas (rango 375 – 400 °C) y relaciones comprendidas entre 4:1 y 6:1. Otra alternativa se presenta para la proporción $\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$ a la temperatura de 350 °C (menos costo energético). Finalmente, conviene señalar que, al igual que la conversión de reactivos, el caudal molar de CH_4 producido también se ha mantenido estable durante la hora que se mantiene cada temperatura de operación.

2.3.2 Estudio de la perdida de actividad del catalizador de rutenio

Atendiendo a la estabilidad del catalizador que contiene un 3wt.% de rutenio, el **ensayo de mayor duración** ha sido aquel en el que se valida la metodología de ‘experimento dinámico’ mediante la variación simultanea de la temperatura en sentido descendente y ascendente (**Figura 3. 22**). En dicho ensayo, se expuso al catalizador a 17 horas de reacción continuada (3 h de *activación reactiva* previa + 14 h de reacción), no mostrando síntoma alguno de la posible desactivación del mismo.

En el estudio relativo a los experimentos con **baja carga de catalizador** (0,1 g, frente a los 0,5 g que se vienen empleando habitualmente), aquí sí que se detecta una disminución clara del rendimiento a CH_4 con el tiempo (**Figura 3. 26. A**). Esto sucede a 400 °C y para todas las relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentadas. A partir de 375 °C, dicha disminución parece pausarse puesto que comienzan a observarse valores de rendimiento estables durante la hora que se mantiene cada temperatura. El efecto de la temperatura y de la presión parcial de reactivos es idéntico al ya informado en el apartado inmediatamente anterior.

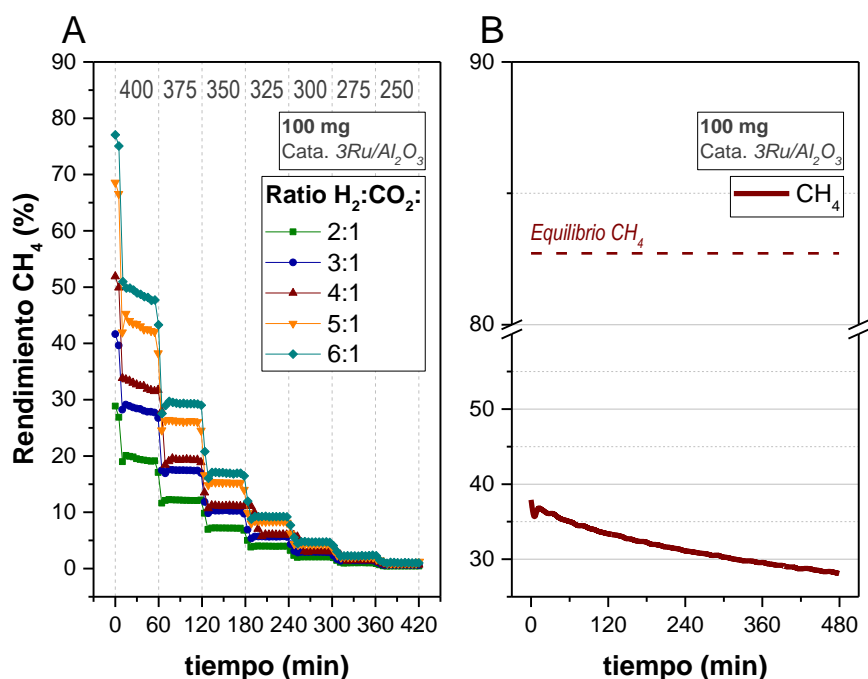


Figura 3. 26.- Estabilidad del catalizador 3Ru/Al₂O₃ mediante experimentos (A: dinámico, B: larga duración a 400 °C y relación H₂:CO₂= 4:1) con baja carga de sólido (0,1 g). COND. EXPERIMENTALES: q₀= 250 mL(STP)·min⁻¹, R:l= 90:10, W_C:SiC= 1:4, W_C/q₀= 4·10⁻⁴ g_C·min·mL(STP)⁻¹.

Con respecto al experimento de larga duración y baja cantidad de catalizador, realizado éste con una proporción H₂:CO₂= 4:1 y a 400 °C (**Figura 3. 26. B**), se intensifica el efecto ya observado anteriormente a esa misma temperatura (**Figura 3. 26. A**), con una disminución progresiva en el valor de rendimiento a CH₄ de en torno a un 25% de su valor inicial en 8 h.

2.3.3 Efecto de coalimentar CH₄ (*biogas upgrading*)

Como aspecto adicional con respecto al estudio con el catalizador de níquel, en este caso se ha evaluado el comportamiento experimentado por el catalizador en base Ru cuando la alimentación pasa a incorporar cierta cantidad de CH₄ en su composición. La aplicabilidad de este estudio se enmarca bajo el concepto de *biogas upgrading* (o enriquecimiento del metano presente en el biogás hasta proporciones similares a las encontradas en un gas natural). Al tratarse el CH₄ del producto principal de la reacción que se está estudiando, su presencia podría ejercer el efecto negativo de desplazar el equilibrio hacia la

formación de reactivos (disminuyendo de esta manera la conversión), o desencadenar otras reacciones de carácter secundario.

La composición del biogás sintético alimentado consiste en una mezcla $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ con una ratio molar 7 – 3, característica del biogás obtenido mediante la digestión anaerobia de residuos orgánicos (Angelidaki et al. 2018). Bajo la modalidad anteriormente justificada de experimentos dinámicos (400 a 250, en detrimentos de 25 °C), se han ensayado diferentes relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$. De esta manera, además del de la temperatura, también se estudia el efecto de la presión parcial de reactivos. El caudal total alimentado se mantiene en el valor de 250 $\text{mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, así como la masa de catalizador en 0,5 g ($W_c:\text{SiC} = 1:4$). La proporción reactivos – inertes utilizada en este caso es 90:10.

El resumen de experimentos que pasan a incorporar CH_4 en la mezcla reactiva se muestra en la **Figura 3. 27**:

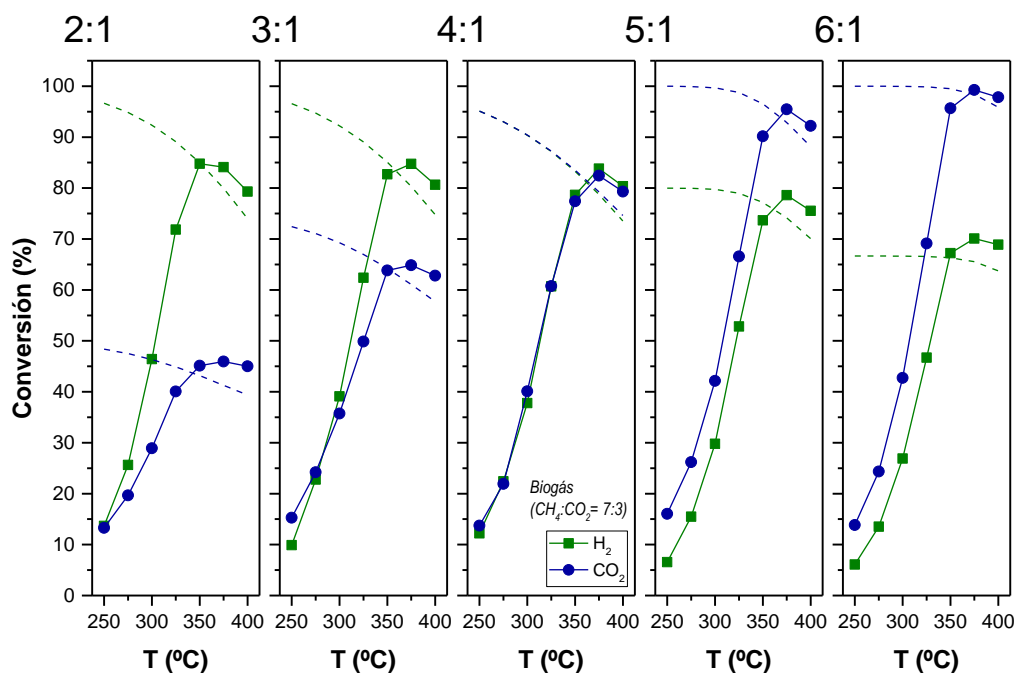


Figura 3. 27.- Efecto de coalimentar CH_4 : influencia de la temperatura (400 – 250 °C) y de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en la conversión de reactivos. Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 250 \text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I = 90:10$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 7:3$, $W_c:\text{SiC} = 1:4$, $W_c/q_0 = 20\cdot 10^{-4} \text{ gC}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.

Al igual que en comportamiento representado para una alimentación pura de $H_2 + CO_2$ (**Figura 3. 24**), la evolución temporal de conversión es estable. De forma preliminar a una comparación cuantitativa (que se hará posteriormente con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$), cualitativamente se las tendencias son similares a las de una alimentación sin CH_4 : aumento progresivo de la conversión con la temperatura, con un máximo a $375\text{ }^{\circ}C$ (a excepción de la relación $H_2:CO_2=2:1$, donde el máximo de conversión de H_2 se tiene a $350\text{ }^{\circ}C$: $84,8\%$). Para el caso estequiométrico ($H_2:CO_2=4:1$), existe solapamiento entre conversiones (inexistencia de subproductos). Para todas las relaciones $H_2:CO_2$ estudiadas, las conversiones a 375 y $400\text{ }^{\circ}C$ sobrepasan ligeramente el valor predicho por el equilibrio. Una mejor predicción del equilibrio se tiene cuando la comparación se realiza en términos de rendimiento a CH_4 (**Figura 3. 28**). Aún con todo, se mantienen ligeras diferencias a $400\text{ }^{\circ}C$ en el caso de alimentar las relaciones $4:1$, $5:1$ y $6:1$. Este fenómeno ya se ha interpretado como una desviación de los perfiles de temperatura reales respecto a la temperatura nominal.

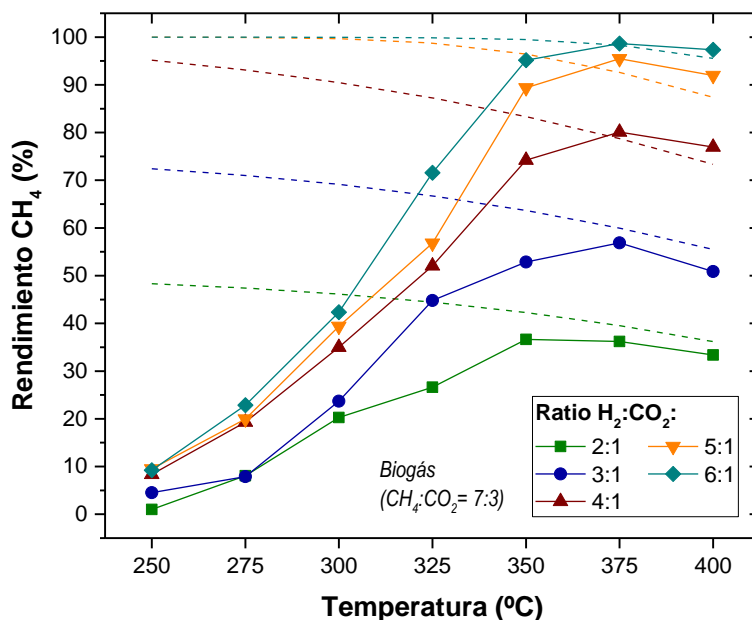


Figura 3. 28.- Efecto de coalimentar CH_4 : influencia de la temperatura ($400 - 250\text{ }^{\circ}C$) y la relación $H_2:CO_2$ alimentada ($2:1$ a $6:1$) en el rendimiento a CH_4 . Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=250\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=90:10$, $CH_4:CO_2=7:3$, $W_c:SiC=1:4$, $W_c/q_0=20\cdot 10^{-4}\text{ g}_c\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.

2.4 Catalizador basado en níquel – hierro: '7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃'

La última de las operaciones en reactor de lecho fijo convencional, se ha realizado empleando un catalizador bi-metálico basado en níquel y hierro como fase activa (7,5wt.% en Ni y 2,5wt.% en Fe). En consonancia con lo que se viene trabajando, se ha estudiado la influencia de las tres variables de operación más interesantes desde el punto de vista del proceso: la temperatura de reacción (400 a 250 °C), la relación molar H₂:CO₂ (2:1 a 6:1) y la sustitución del reactivo CO₂ por un biogás sintético (desulfurado) rico en metano (relación molar CH₄:CO₂ correspondiente a la ya trabajada con el catalizador en base Ru, es decir 7:3).

En todos los ensayos que se proponen en las siguiente líneas, se ha trabajado manteniendo una serie de parámetros de operación que se muestran en la **Tabla 3. 5**:

Tabla 3. 5.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ en FBR.

q₀	R:I	W_c*	Inerte**	d_p	W_c/q₀
mL(STP)·min ⁻¹	-	g	g	μm	g _c ·min·mL(STP) ⁻¹
250	90:10	0,5	10	160-200	20·10 ⁻⁴

* Activación del catalizador mediante el procedimiento de **activación tradicional**.

** Uso de Al₂O₃ como sólido diluyente.

Para todas las medidas se ha seguido el procedimiento de: **activación tradicional** (0,5 bar de H₂ a 500 °C, durante 2 h y caudal total de 250 mL(STP)·min⁻¹) + reacción (experimentos dinámicos). En cada ensayo, la carga de catalizador es renovada con el fin de no incluir la variable 'desactivación' en el estudio paramétrico.

2.4.1 Efecto de la temperatura de operación y de la relación H₂:CO₂ alimentada

Bajo la modalidad de experimentos dinámicos (validado su uso al comienzo del apartado Efecto de la temperatura de operación y de la relación H₂:CO₂ alimentada relativo al estudio para el Catalizador basado en rutenio:

‘ $3Ru/Al_2O_3$ ’), se han testeado las 7 temperaturas de metanación (400 a 250, en detrimentos de 25 °C) y las 5 relaciones molares $H_2:CO_2$ (2:1 a 6:1). La presión parcial de los reactivos vendrá determinada por la relación a la que se opere, teniéndose en cuenta que la presión total de operación se ha mantenido siempre en la atmosférica.

El resumen del conjunto de experimentos realizados en este apartado se muestra en la **Figura 3. 29**:

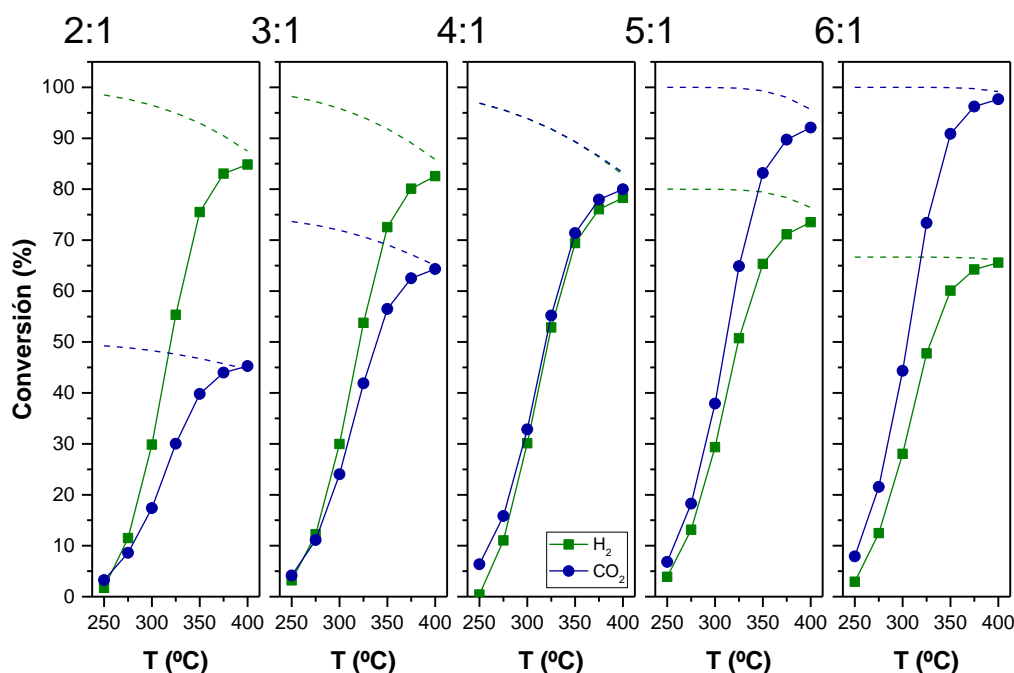


Figura 3. 29.- Efecto de la temperatura (400 – 250 °C) y de la relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en la conversión de reactivos. Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 5**.

Atendiendo a la influencia de la composición que presenta la alimentación (estudiada a partir de la relación $H_2:CO_2$ alimentada), se aprecia cómo las mayores conversiones se registran para aquellos reactivos que se alimentan en una concentración por debajo de la estequiométrica. Así, para una temperatura determinada (por ejemplo, 400 °C), la conversión más alta de H_2 se informa cuando el CO_2 es el reactivo que se alimenta en exceso (relaciones $H_2:CO_2 = 2:1$ o $3:1$). En el caso de la conversión de CO_2 , los máximos se aprecian cuando es el H_2 el que está en una relación superior a la estequiométrica ($H_2:CO_2 = 5:1$ o $6:1$). Para el caso estequiométrico ($H_2:CO_2 = 4:1$), los valores de

conversión son similares en todo el rango de temperaturas. Los valores de equilibrio están en todo momento por encima de los experimentales, siendo éstos más próximos entre sí en el rango de altas temperaturas. En línea con lo ya observado para los catalizadores de Ni y Ru, un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la conversión (reacción bajo control cinético). En último término, señalar que, aunque la dinámica (evolución con el tiempo) de las curvas de conversión no se haya mostrado, ésta mantuvo valores estables de conversión durante la hora de operación que se mantiene cada temperatura.

Según la **Figura 3. 30**, las curvas de rendimiento a CH_4 presentan un comportamiento equivalente al mostrado para la conversión de CO_2 :

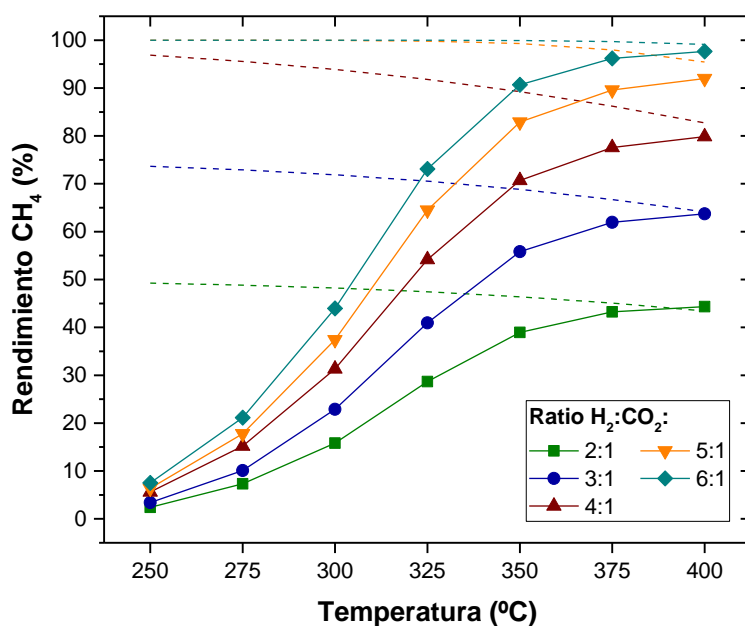


Figura 3. 30.- Efecto de la temperatura (400 – 250 °C) y la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1 a 6:1) en el rendimiento a CH_4 . Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 5**.

En todos los casos, un aumento de la temperatura se ve reflejado en un incremento del valor de rendimiento a CH_4 . Efecto contrario se tiene con la presión parcial de CO_2 , donde, para una temperatura determinada, cuanto mayor es la proporción $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (y por consiguiente, menor la presión parcial de CO_2), mayor es el rendimiento a CH_4 . Para explicar este comportamiento, se

ha de atender al parámetro ‘velocidad espacial másica’⁷ (*WHSV*, por sus siglas en inglés), así como al reactivo de referencia que se está considerando en la determinación de dicho rendimiento (en este trabajo, y según la ec. 2. 5, el CO₂). Así, un aumento en la relación H₂:CO₂, se traduce en una disminución del valor de *WHSV* (**Tabla 3. 6**), y, con ello, un aumento del tiempo de residencia del anteriormente citado CO₂. Con esta base, resulta comprensible relacionar el efecto positivo que sobre el rendimiento a CH₄ trae operar a elevadas relaciones H₂:CO₂ (Han et al. 2020). Este efecto se intensifica en el rango de media – alta temperatura (300 – 400 °C), donde la cinética de la reacción es mayor.

Tabla 3. 6.- Valor de *WHSV* para cada relación H₂:CO₂ alimentada (*q*₀= 250 mL(STP)·min⁻¹ y R:I= 90:10).

Relación H ₂ :CO ₂	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
<i>WHSV</i> (h ⁻¹)	1,04	0,86	0,75	0,67	0,62

La selectividad al producto de interés (CH₄), al igual que para los catalizadores mono-metálicos de Ni y Ru, se mantiene en valores cercanos al 100%. A modo de ejemplo, en la **Figura 3. 31** se presenta la comparativa ‘conversión CO₂’ vs. ‘rendimiento CH₄’ para la relación H₂:CO₂= 2:1, por ser esta la más favorable termodinámicamente hablando en lo que a formación del subproducto CO se refiere. En ella se observa como la correspondencia entre ambos parámetros es prácticamente máxima.

Otros posibles subproductos cuantificados con anterioridad (véase el etano con el catalizador de níquel en concentraciones minúsculas), no se han detectado mediante cromatografía.

⁷ Calculado como el cociente entre el ‘caudal másico total alimentado’ [$\frac{g}{h}$] y la ‘masa de catalizador empleada’ [g].

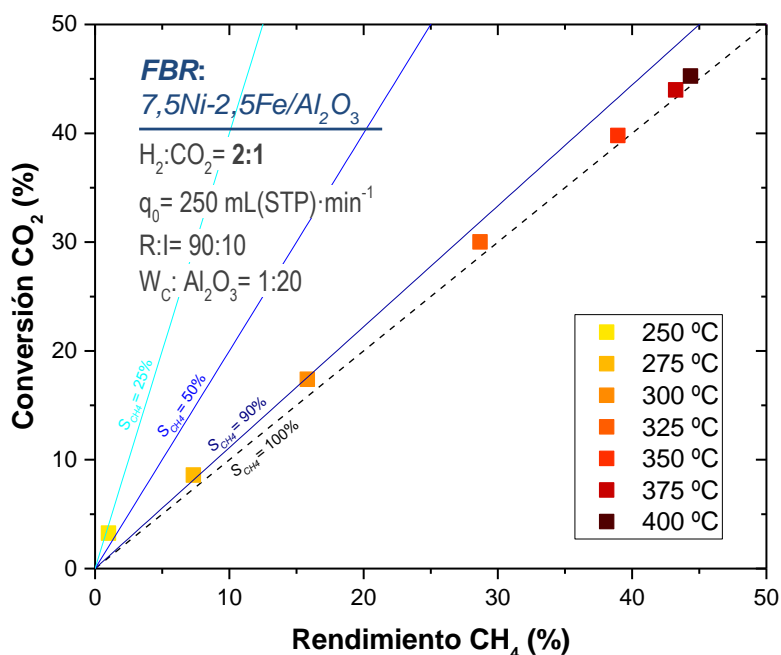


Figura 3. 31.- Comparativa 'conversión CO_2 ' vs. 'rendimiento a CH_4 ' con el catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$: operación correspondiente a una relación $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2:1$.

Recapitulando, los mayores valores de rendimiento a CH_4 (y conversión de CO_2) se alcanzan a la temperatura y relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ trabajadas más altas (400 °C y 6:1, respectivamente), condiciones de menor *WHSV*. En términos de producción de CH_4 (caudal molar), el máximo se consigue con la proporción 4:1 (estequiométrica para la reacción de *Sabatier*). En todos los casos, la selectividad es completa a metano.

2.4.2 Efecto de coalimentar CH_4 (*biogas upgrading*)

Con la misma finalidad que la ya presentada en el estudio con el catalizador de rutenio, en este apartado se muestra la forma en la que la adición de CH_4 (producto principal de la reacción esencia de estudio) influye sobre la distribución de especies. La composición del biogás simulado se mantiene en una relación molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 7:3, característica de un biogás obtenido fruto de la descomposición anaerobia de materia orgánica. En este caso, el estudio se ha centrado en la relación de reactivos correspondiente a la estequiométrica ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$).

En la **Figura 3. 32** se realiza la pertinente comparativa de conversiones y rendimiento para las dos alimentaciones: **convencional** (con H_2 y CO_2 como reactivos) y **basada en biogás** (adición añadida del CH_4):

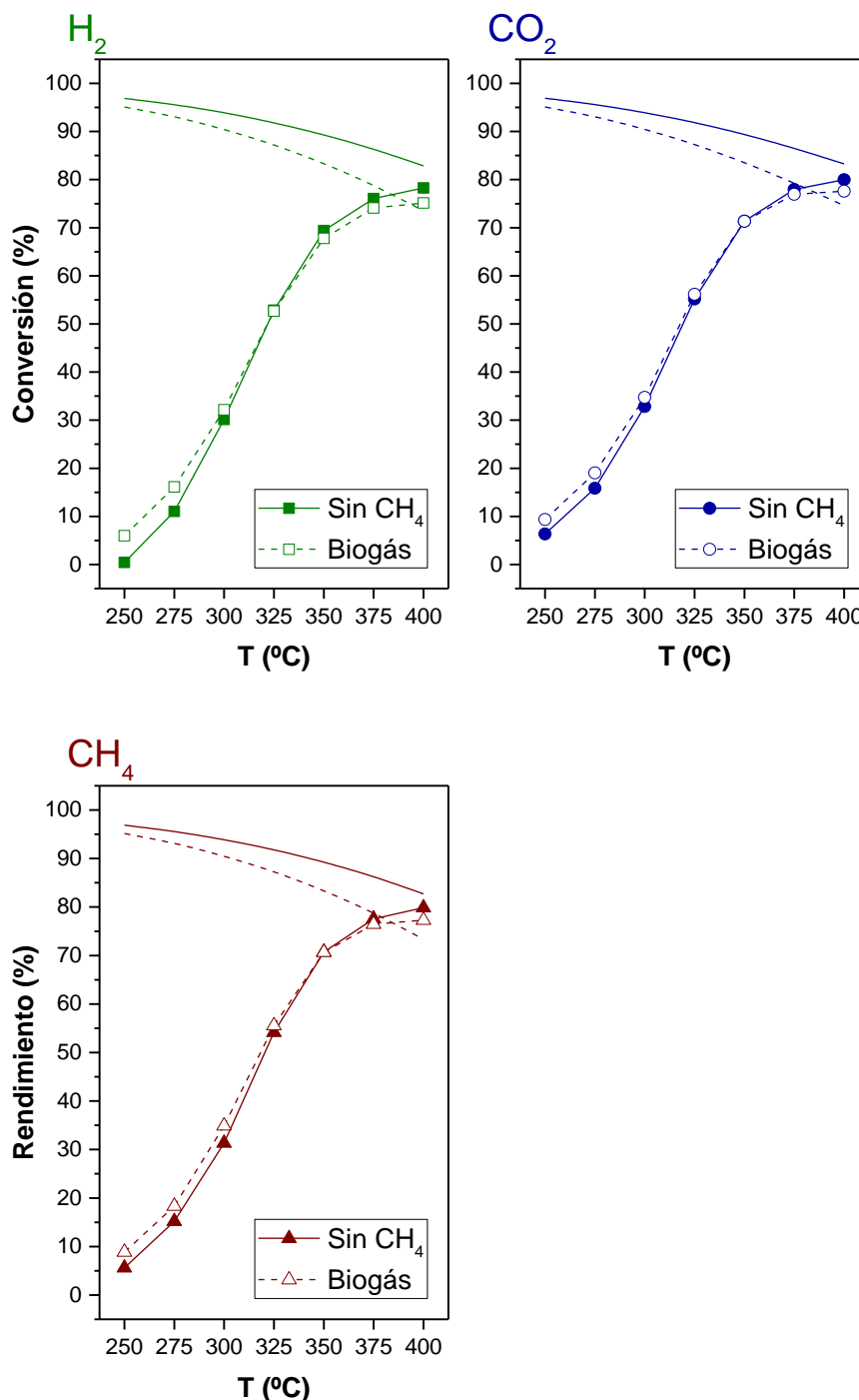


Figura 3. 32.- Efecto de coalimentar CH_4 con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$ en FBR: 'Sin CH_4 ' hace referencia a la alimentación convencional ($H_2:CO_2=4:1$) y 'Biogás' a aquella que pasa a incorporar CH_4 ($H_2:CO_2=4:1$, $CH_4:CO_2=7:3$). Experimental (símbolo) vs. equilibrio (sin símbolo). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 5**.

Los tres parámetros representados (conversiones de H_2 y CO_2 y rendimiento a CH_4) siguen tendencias iguales (tanto en términos cualitativos –en línea con lo ya presentado para el catalizador de Ru–, como cuantitativos). Atendiendo a sus valores, se pueden diferenciar dos zonas. La primera, se corresponde a la zona de media – alta temperatura ($> 325\text{ }^{\circ}C$), con conversiones y rendimiento ligeramente superiores para el caso de la alimentación convencional. En la segunda ($< 325\text{ }^{\circ}C$), el comportamiento se revierte (mayor rendimiento para una alimentación basada en biogás). Esta tendencia podría ser resultado del principio de *Le Chatétlier* o desplazamiento del equilibrio hacia la formación de reactivos por incorporación al sistema de un producto de la reacción (CH_4). A bajas temperaturas, donde las conversiones son bajas y se está lejos del equilibrio termodinámico, este efecto se atenúa. La distribución de productos no ha cambiado entre alimentaciones ('Sin CH_4 ' vs. 'Biogás'), informándose, en ambos casos, de valores de conversión de CO_2 equivalentes a los de rendimiento a CH_4 . En otros términos, la selectividad se mantiene total al producto de interés. Todas las moléculas de CO_2 reaccionadas, lo hacen para generar CH_4 y no otros posibles subproductos como pudieran ser el CO o etano.

Con esta base, se concluye que, incluir cierta cantidad de CH_4 en la mezcla reactiva $H_2 + CO_2$, no resulta negativo para el proceso (bajo las condiciones aquí ensayadas). Se abre con esto una interesante vía de valorización del biogás (p. ej., el producido en vertederos), mediante su transformación en biometano vía hidrogenación del CO_2 contenido, cuyo estudio se continuará en los apartados posteriores.

2.5 Comparativa de catalizadores en *FBR*

Antes de dar paso a la [Operación en reactor de lecho fluidizado \(FLBR\)](#) y finalizando con la correspondiente a la de lecho fijo (*FBR*), se presentan a continuación una serie de comparaciones de interés:

- **Comparativa 'propia' (Ni, Ru y Ni-Fe)**, referida a la actividad de los tres catalizadores ensayados en esta tesis.

- **Comparativa bibliográfica (Ni)**, referida a la actividad del catalizador en base Ni ensayado en esta tesis, con respecto a la publicada en bibliografía.

Con idea de que las comparaciones resulten plausibles, se ha tratado de seleccionar unas condiciones de operación similares en todos los casos. Si bien los detalles de las mismas serán indicados en su posterior discusión.

A este mismo respecto, los parámetros comparados son dos. Por un lado, se encuentra el **rendimiento a CH₄** y por otro, la **TOF** (*Turn-Over Frequency*) referida a los mili-moles de fase activa total (carga metálica –Ni, Ru o Ni+Fe- determinada mediante caracterización *XRF* en la **Tabla 3. 2**). Para la estimación del *TOF*, se considera el cociente entre: el caudal molar de CH₄ producido ($mmol_{CH_4}/min$) (calculado a su vez mediante el producto del caudal molar de CO₂ alimentado, por el rendimiento a CH₄) y la carga metálica del catalizador ($mmol$) (calculada a su vez mediante el producto de la masa de catalizador empleada, por el wt.% de fase metálica que éste presenta).

Con este último (*TOF*), se pretende normalizar la cantidad de fase activa presente en los diferentes catalizadores, reduciendo así el número de variables dependientes.

2.5.1 Comparativa ‘propia’ (Ni, Ru y Ni-Fe)

A partir de los resultados experimentales que derivan de la operación estequiométrica para la reacción de *Sabatier* (H₂:CO₂= 4:1) en *FBR*, se ha efectuado una primera comparativa de actividad entre los tres catalizadores ensayados en este trabajo. La presión de operación es en todos los casos la atmosférica y el caudal total alimentado de 250 mL(STP)·min⁻¹.

De forma general, la actividad (rendimiento o *TOF*) de los catalizadores aumenta con la temperatura (**Figura 3. 33**): para la relación ‘masa de catalizador – caudal total alimentado’ (W_c/q_0), mantenida en los tres casos en un valor de $20 \cdot 10^{-4}$ gc·min·mL(STP)⁻¹, el sistema se encuentra lejos de alcanzar el equilibrio termodinámico (únicamente a las mayores temperaturas de 375 y 400 °C, se

está en su proximidad) y es la cinética de la reacción la que determina la conversión alcanzada (reacción bajo control cinético).

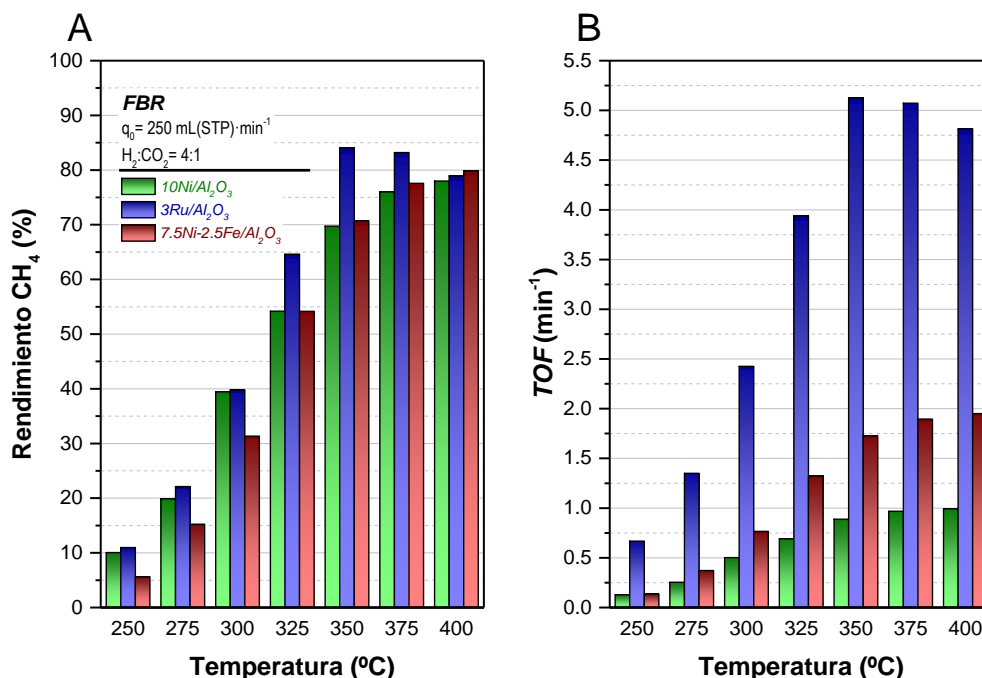


Figura 3. 33.- Comparativa de actividad (*FBR*) de los tres catalizadores ensayados, en términos de: **A)** rendimiento a CH₄ y **B)** *TOF* (referidos a mmol de fase activa total).

Sus **rendimientos a CH₄** (**Figura 3. 33. A**) son similares y, solo para el rango de temperaturas 325 – 375 °C, el catalizador de Ru sobresale del de Ni o Ni-Fe. A efectos de ***TOF*** (como se ha explicado, referida a mili-mol de fase activa total), la diferencia es sustancialmente mayor (**Figura 3. 33. B**). La menor carga metálica del catalizador en base Ru (3,7wt.%, según caracterización *XRF*) frente al de Ni (10,3wt.%) o Ni-Fe (7,4-2,1wt.%), implica valores de *TOF* que, a 350 °C, llegan a sextuplicar (×5,8) o triplicar (×3,0) los obtenidos con los de Ni y Ni-Fe, respectivamente. En términos promedio para todo el barrido de temperaturas (250 – 400 °C), dicha diferencia supone un factor de 5,3 para la comparativa ‘Ru vs. Ni’ y 3,3 para la ‘Ru vs. Ni-Fe’.

Con esta base, se puede establecer la siguiente clasificación de catalizadores basándose en su actividad en el proceso de metanación de CO₂:
3Ru/Al₂O₃ > 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ > 10Ni/Al₂O₃.

2.5.2 Comparativa bibliográfica (Ni)

Finalmente, y para el catalizador de níquel (por tratarse éste del más documentado al ofrecer una buena relación actividad / precio), se procede con el estudio comparativo de resultados experimentales que resultan en esta tesis, con respecto a los reportados en bibliografía (últimos 4 años).

Dicha comparativa se realiza en términos de *TOF* (igualmente, referida a mili-moles de níquel total) por el motivo ya explicado anteriormente.

La **Tabla 3. 7** recoge las condiciones experimentales empleadas por cada uno de los autores seleccionados (la primera fila, etiquetada como '*10Ni/Al₂O₃*', se corresponde con las propias de este trabajo):

Tabla 3. 7.- Condiciones de operación empleadas en los trabajos comparado (en todos los casos, se ha trabajado en reactor *FBR* atmosférico y una relación *H₂:CO₂* alimentada de 4:1).

ID	Ni*	Wc	CO ₂ alimentado (fco ₂)	Wc:fco ₂
	wt. %	gc	mmolco ₂ ·min ⁻¹	gc·min·mmolco ₂ ⁻¹
<i>10Ni/Al₂O₃</i>	10,3	0,5	1,12	0,45
<i>Mihet (2018)</i>	10	0,3	0,10	3,13
<i>Lin (2019)</i>	7,3	0,5	0,56	0,90
<i>Cárdenas (2020)</i>	9,4	0,4	1,43	0,28
<i>Chang-C₁ (2021)</i>	31,7	0,15	0,73	0,21
<i>Chang-C₂ (2021)</i>	30,4	0,5	0,67	0,75
<i>Liang (2019)</i>	20	0,5	0,67	0,75
<i>Shafiee (2021)</i>	10	0,2	0,33	0,60

* Carga metálica según caracterización de composición (típicamente, *XRF*).

Por su parte, en la **Figura 3. 34** se presenta el gráfico de paridad (*parity-plot*) en el que se confrontan los valores de *TOF* experimentales ('propios') a distintas temperaturas, frente a los informados en la bibliografía:

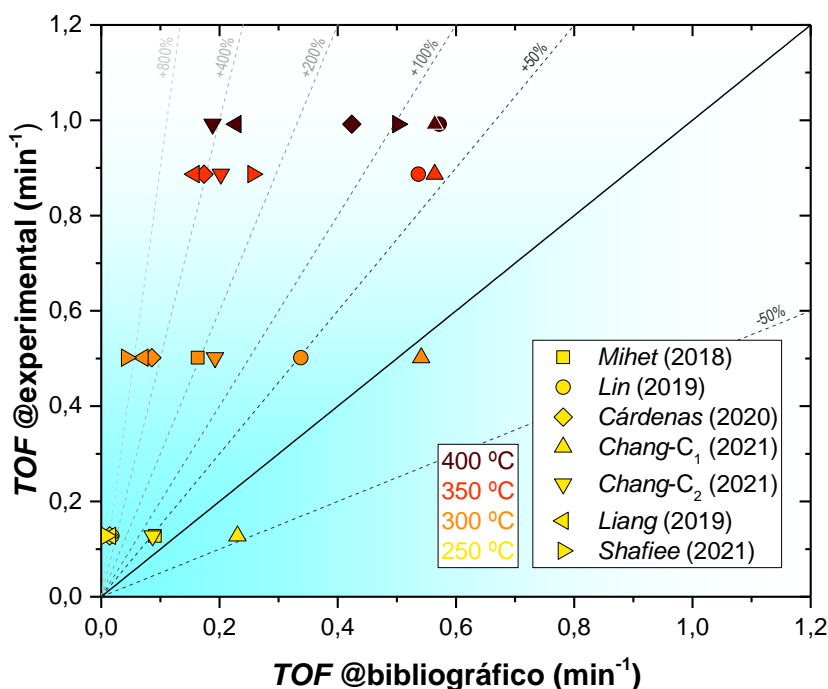


Figura 3. 34.- Parity-plot: comparativa de la *TOF* bibliográfica frente a la obtenida experimentalmente con catalizadores en base níquel a distintas temperaturas.

A excepción de con el primero de los catalizadores (‘-C₁’ en la **Figura 3. 34**) documentados por *Chang & cols.* (Chang et al. 2021), la *TOF* ‘propia’ se encuentra por encima de la bibliográfica, a las temperaturas de 250 y 300 °C. Atendiendo al novedoso método de preparación informado (‘*spray drying*’, combinado con coprecipitación asistida por ‘*high shear mixer*’), según el cual se consiguen nanopartículas de Ni de pequeño tamaño y altamente dispersas, que justifica esta mejora. *Mihet y Lazar* (Mihet and Lazar 2018) publican resultados a dos temperaturas (250 y 300 °C) y su actividad queda por debajo de la aquí obtenida (a pesar de trabajar con una relación ‘masa de catalizador – caudal de CO₂ alimentado’ cinco veces superior). La *TOF* publicada por *Lin & cols.* (Lin et al. 2019), mediante el uso de catalizadores mesoporosos preparados vía método sol-gel, no difiere mucho con respecto a la ‘propia’. Para el resto de los trabajos recopilados (Cárdenas-Arenas et al. 2020) (Liang et al. 2019) (Shafiee, Alavi, and Rezaei 2021), la actividad específica obtenida en *FBR* en este trabajo mejora la en ellos publicada.

3 Operación en reactor de lecho fluidizado (*FLBR*)

Este paquete de trabajo pretende determinar las mejores condiciones para la metanación de CO_2 en un reactor de lecho fluidizado (*FLBR*). Para ello, se va a hacer uso de los catalizadores empleados en el capítulo anterior relativo a la [Operación en reactor de lecho fijo \(*FBR*\)](#). A título de recordatorio, éstos son: $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Las distintas tareas están encaminadas a comprobar, en primer lugar, si la fluidización de los catalizadores es factible, y en caso de serlo, a verificar su validez en la reacción de metanación de CO_2 .

Así, se va a realizar una caracterización completa del sistema reaccionante mediante el estudio del efecto de la **temperatura de operación** (7 temperaturas, en el rango 400 – 250 °C) y de la **presión parcial de reactivos** (5 relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$, en el rango 2:1 – 6:1). La dilución reactivos – inertes de referencia va a ser la 90 – 10 y la presión de operación la atmosférica. En el caso de operar con el catalizador bi-metálico, dicha dilución pasa a ser 65 – 35 por cuestiones operacionales que serán debidamente explicadas con posterioridad en la sección ‘Catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ’ de [Análisis fluidodinámico de los catalizadores](#). También se van a llevar a cabo **experimentos de larga duración** con el objetivo de comprobar la eventual pérdida de actividad a lo largo del tiempo. En el caso del reactor de lecho fluidizado, se considera que la pérdida de fase activa por atrición o aglomeración puede ser más significativa que por cualquiera de las causas anteriormente enunciadas en el de lecho fijo.

Como trabajo previo a la operación en esta alternativa de reactor, se ha procedido a la **determinación de la velocidad de mínima fluidización (u_{mf})**. A partir de ésta, se establecerán los límites aptos de operación (masas de sólido, caudales de gas y relación reactivos – inertes). Atendiendo al catalizador Ni – Fe, dicha determinación se extenderá a un estudio paramétrico que defina el intervalo de posibles condiciones de trabajo (velocidad reducida y relación

reactivos – inertes) en base a los límites operacionales impuestos por el sistema experimental.

Para todo ello, se va a hacer uso de una instalación de ‘arquitectura’ semejante a la ya empleada en configuración *FBR* (manorreductores, medidores-controladores de flujo másico, valvulería, horno eléctrico, reactor, módulo *Peltier*, ...), con análisis cromatográfico ‘en línea’ (Micro GC) como medida de cuantificación.

3.1 Estudios previos

3.1.1 Análisis fluidodinámico de los catalizadores

El objetivo de este análisis pasa por determinar la cantidad de flujo mínima que es necesario introducir al reactor para mantener el lecho en condiciones de lecho fluidizado. Para ello, se realizaron varias medidas a diferentes temperaturas (25, 250 y 400 °C), según el procedimiento convencional de variación del caudal introducido (método gráfico). Se va a utilizar argón (Ar) como gas de trabajo. La representación de la pérdida de carga producida por el lecho de sólido (ΔP), frente a la velocidad superficial del gas (u_0), permitirá determinar la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}). Posteriormente, el valor de u_{mf} experimental será ajustado mediante la ecuación de *Wen y Yu*.

Se ha considerado diferenciar entre catalizadores (mono- y bi-metálico) puesto que, aunque el procedimiento experimental seguido haya sido el mismo, su realización en diferentes momentos de la cronología de la tesis hizo que tanto reactor, como sólido, fueran diferentes en ambos casos.

Catalizadores $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para establecer las condiciones de mínima fluidización de los dos primeros catalizadores, se han utilizado 20 g de Al_2O_3 ($d_p = 100\text{-}200\ \mu\text{m}$) como sólido (producto mayoritario de sus composiciones, pues actúa como soporte).

La variación del caudal de Ar introducido se realizó en los dos sentidos: ascendente (desde 0 hasta 500 mL(STP)·min⁻¹) y descendente (viceversa). Se observó que fluidizar primero el lecho, para luego disminuir progresivamente el

caudal, arrojaba resultados de presión más estables, por lo que se decidió efectuar las medidas de esta manera. Además, de forma previa a la carga del sólido en el reactor, se determinó la pérdida de presión generada por la placa porosa del recipiente *FLBR* ('**blanco**'). Si bien el detalle del proceso seguido (curvas pérdida de carga vs. velocidad espacial de gas, blancos y determinación gráfica de la u_{mf}) puede verse con mayor detalle en el estudio relativo al catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$.

En la **Tabla 3. 8** se recoge el resumen de los resultados obtenidos para los dos primeros catalizadores (los caudales son para una sección transversal de un reactor con un diámetro interno de 2,6 cm):

Tabla 3. 8.- Velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para los catalizadores $10Ni/Al_2O_3$ y $3Ru/Al_2O_3$: experimental (Ar como agente fluidizante) y ajustada (corrección mediante las ecuaciones de *Wen* y *Yu*). Sólido empleado: Al_2O_3 (100-200 μm).

T	Experimental (Ar)		Corrección <i>Wen</i> y <i>Yu</i> *
	u_{mf}	q_{mf}	q_{mf}
°C	$cm^3(STP) \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$	$mL(STP) \cdot min^{-1}$	$mL(STP) \cdot min^{-1}$
25	56,0	297,1	513,8
250	22,7	120,7	198,0
400	16,2	85,9	-

* La densidad y viscosidad empleadas, son las correspondientes al uso de una alimentación basada en la mezcla reactiva de referencia ($H_2:CO_2= 4:1$ y reactivos - inertes= 90 - 10).

Se puede observar como el valor de u_{mf} disminuye al aumentar la temperatura. Así, los valores de u_{mf} a 250 y 400 °C, que por simple corrección volumétrica por temperatura serían respectivamente de 31,9 y 24,7 $cm^3(STP) \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ pasan a tener un valor del 71% y 66% según se trabaja a temperaturas mayores. Esto es debido al incremento de la fuerza de fricción que el gas ejerce sobre el sólido (consecuencia de la mayor viscosidad del fluido). Teniendo presente aspectos como inestabilidades de flujo o posible contracción volumétrica ocasionada en la reacción de hidrogenación de CO_2 (r. 1. 1), típicamente se recomienda establecer un caudal de trabajo por encima del de mínima fluidización (q_{mf}). Dicho aumento, recibe el nombre de velocidad

reducida⁸ (u_r) y en este caso, se va a corresponder con un valor de 1,5. De esta manera, se establece el valor de **300 mL(STP)·min⁻¹** como caudal de operación que garantice la fluidización del lecho dentro del intervalo de temperaturas de trabajo (se ha seleccionado el q_{mf} correspondiente a la temperatura de 250 °C por ser éste el más restrictivo dentro del rango 250 – 400 °C).

Catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃

A diferencia del estudio anterior, en este segundo caso, el análisis fluidodinámico se ha realizado con 20 g del propio catalizador bi-metálico (d_p = 160-200 μ m) y un reactor diferente (aunque con las mismas dimensiones).

La diferencia entre las curvas experimentales de pérdida de carga con y sin sólido, suponen la caída de presión provocada únicamente por el lecho de catalizador (**Figura 3. 35**).

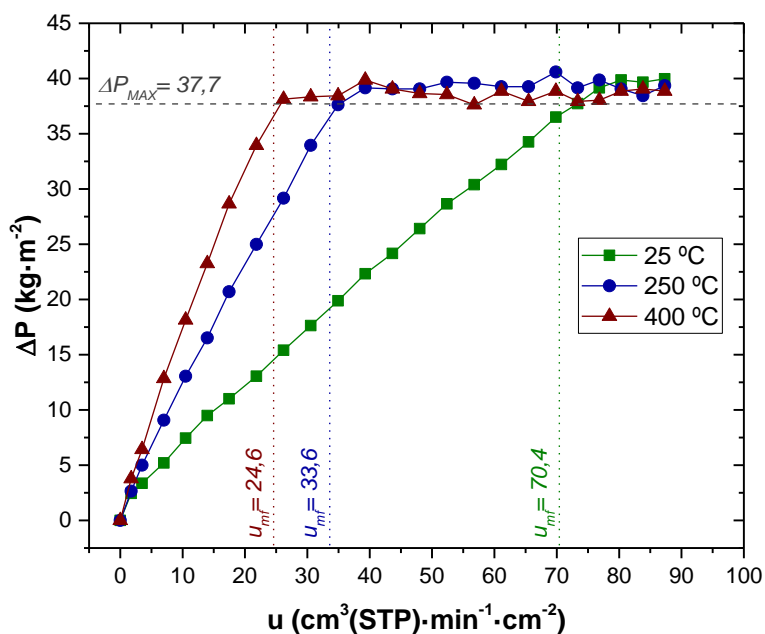


Figura 3. 35.- Velocidad de mínima fluidización del catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃: ensayos a diferentes temperaturas (25, 250 y 400 °C).

⁸ $u_r = q_0/q_{mf}$

Para la obtención de la u_{mf} , el tramo lineal de la curva de de-fluidización es ajustado a una recta y se calcula el punto de corte con la horizontal de pérdida de carga teórica máxima del lecho (W_c/A , correspondiéndose ' W_c ' a un valor de 20 g y ' A ' de 5,3 cm²).

En la **Tabla 3. 9** se presentan los valores correspondientes al caudal de mínima fluidización obtenidos experimentalmente para cada temperatura ensayada en la **Figura 3. 35**, así como las modificaciones sufridas tras aplicar la correspondiente corrección de *Wen* y *Yu* (los caudales son para una sección transversal de un reactor con un diámetro interno de 2,6 cm).

Tabla 3. 9.- Velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para el catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃: experimental (Ar como agente fluidizante) y ajustada (corrección mediante las ecuaciones de *Wen* y *Yu*). Sólido empleado: 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ (160-200 μm).

T °C	Experimental (Ar)		Corrección <i>Wen</i> y <i>Yu</i> *
	u_{mf} cm ³ (STP)·min ⁻¹ ·cm ⁻²	q_{mf} mL(STP)·min ⁻¹	q_{mf} mL(STP)·min ⁻¹
25	70,4	373,9	763,5
250	33,6	178,3	345,2
400	24,6	130,8	-

* La densidad y viscosidad empleadas, son las correspondientes al uso de una alimentación basada en la mezcla reactiva de referencia (H₂:CO₂= 4:1 y reactivos - inertes= 90 - 10).

La velocidad de fluidización más restrictiva en el intervalo de posibles temperaturas de operación (250 – 400 °C), se corresponde con 345,2 mL(STP)·min⁻¹. Sin embargo, el hecho de emplear una u_r suficiente como para garantizar que el lecho se encuentra fluidizado en todo el posible rango de relaciones H₂:CO₂ y conversiones trabajadas (p. ej. 1,5), llevaba consigo el uso de caudales de alimentación excesivos (~ 500 mL(STP)·min⁻¹). Esto suponía un problema operacional en la alimentación del reactivo CO₂, pues los caudales requeridos para bajas relaciones H₂:CO₂ (2:1 y 3:1) se encontraban por encima de los permitidos por su correspondiente medidor-controlador de flujo másico (límite operacional de 100 mL(STP)·min⁻¹). Como solución a este problema, se propuso la realización de un **estudio paramétrico** que definiera el intervalo de posibles condiciones de trabajo (velocidad reducida y relación reactivos –

inertes). Así, para cada proporción de reactivos (partiendo de 90% -balance inertes- y aumentado progresivamente el grado de dilución), se determinan las respectivas velocidades de mínima fluidización (de manera análoga al procedimiento seguido para la corrección de *Wen y Yu*) y con ello, los valores de caudal máximo y mínimo permisibles.

En la **Figura 3. 36** se enseñan los resultados que derivan de dicho estudio paramétrico. En ella se representa la velocidad reducida en función de la proporción de reactivos. Los citados caudales límite (máximo y mínimo), se muestran como líneas continuas y definen la región del plano donde los parámetros ' u_r ' y '*concentración de reactivos*' garantizan la fluidización del lecho para la totalidad de los experimentos (independientemente de cual se la relación $H_2:CO_2$ alimentada o la contracción volumétrica sufrida por reacción).

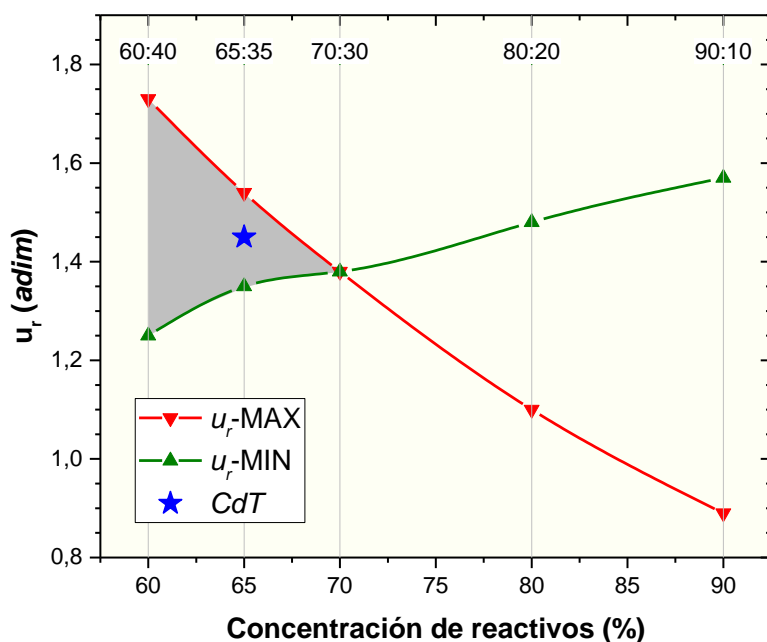


Figura 3. 36.- Estudio paramétrico: región de posibles Condiciones de Trabajo (*CdT*) que garantizan la fluidización del lecho con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$.

Finalmente, y limitándose a dicha región (sombreado gris), se seleccionan las Condiciones de Trabajo (*CdT*) relativas al punto señalado con una 'estrella' (☆). Éstas se corresponden con un caudal volumétrico total de **400 mL(STP)/min** ($u_r = 1,45$) y una relación reactivos – inertes de **63:35**.

3.2 Catalizador basado en níquel: '10Ni/Al₂O₃'

Con los caudales volumétricos de operación definidos, y en vistas a que la fluidización de los catalizadores resulta viable, se procede al estudio de variables utilizando el catalizador en base Ni. Concretamente, se va analizar el efecto de la temperatura (400 a 250 °C) y presión parcial de reactivos (H₂:CO₂= 2:1 a 6:1). En todos los casos se va a mantener la relación R:I en 90:10 y presión total en 1 bar. El catalizador de níquel (10wt.%) que se ha empleado, se corresponde al mismo lote de preparación que el utilizado en la configuración *FBR*.

El resto de las condiciones experimentales que derivan de esta operación se muestran en la **Tabla 3. 10**:

Tabla 3. 10.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador 10Ni/Al₂O₃ en *FLBR*.

q ₀ *	R:I	W _c **	Inerte***	d _p	W _c /q ₀
mL(STP)·min ⁻¹	-	g	g	μm	gc·min·mL(STP) ⁻¹
300	90:10	20	-	100-200	666,7·10 ⁻⁴

* Correspondiente a una *u_r* de 1,5.

** Activación del catalizador mediante el procedimiento de **activación tradicional**.

*** No se va a diluir el catalizador con ningún sólido inerte.

Primeramente, el estudio se realiza para una alimentación constituida únicamente por H₂ y CO₂ (e inertes). Posteriormente, se evaluarán las variaciones producidas al alterar la composición de la mezcla introducida por la incorporación de CH₄ (alimentación basada en biogás como fuente de CO₂). Dada la gran cantidad de catalizador empleada en estos casos (20 g), la carga se ha mantenido entre los diferentes experimentos. En este sentido, añadir que, tras la etapa de acondicionamiento del sólido (**activación tradicional**: 0,5 bar de H₂ a 500 °C, durante 8 h), no ha sido necesaria la realización de ningún tratamiento de regeneración o reactivación. Este planteamiento, fue acompañado de los correspondientes ensayos de repetibilidad para su validación. Éstos se muestran como un subapartado del siguiente punto relativo

al estudio del efecto de la temperatura de operación y de la relación $H_2:CO_2$ alimentada.

3.2.1 Efecto de la temperatura de operación y de la relación $H_2:CO_2$ alimentada

El estudio de la temperatura y la presión parcial de reactivos se ha llevado a cabo de manera simultánea. Para ello, se realizan ensayos de reacción alimentado un caudal total de $300 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ compuesto por una relación molar $H_2:CO_2$ comprendida entre 2:1 y 6:1. La temperatura de la que se parte es 400°C y su variación se realiza mediante descensos escalonados de 25°C cada hora, hasta llegar a la temperatura final de 250°C (modalidad de **experimento dinámico** previamente validada en la operación con el reactor de lecho fijo: **Figura 3. 22**).

De entrada, destacar la **ausencia de gradientes térmicos** para todos los experimentos. Si bien es cierto que, con esta alternativa de reactor, durante los primeros 5 minutos de cada ensayo, se producen incrementos de temperatura de aproximadamente 15°C (medidos éstos con un único termopar que además actúa como TC de control del horno), éstos andan muy por debajo de los obtenidos con el reactor de lecho fijo, donde se informaban máximos de hasta 60°C (**Figura 3. 17**). Consecuentemente, el tiempo de estabilización de la temperatura al valor de consigna también era mayor (25 min, aproximadamente). Esta mejora introducida, se debe a la isothermicidad inherente de los lechos fluidizados. De entrada, esto va a suponer una ventaja con respecto al lecho fijo en términos de posibles fenómenos de desactivación del catalizador por sinterización.

La dinámica que muestra la evolución de las conversiones de reactivos con el tiempo de reacción, para cada temperatura y relación $H_2:CO_2$ estudiada, puede verse en la **Figura 3. 37**:

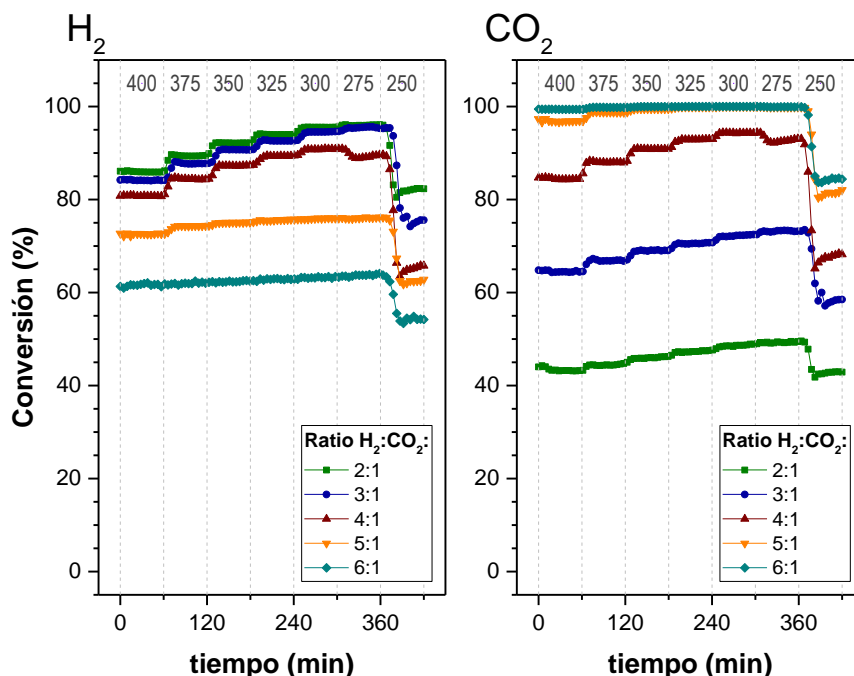


Figura 3. 37.- Ni-FLBR (@Sin CH_4): evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación $H_2:CO_2$ alimentada (2:1 a 6:1). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**.

Se observa un aumento progresivo de la conversión a medida que disminuye la temperatura, con un máximo a 275 °C para las relaciones $H_2:CO_2$ diferentes de la estequiométrica, produciéndose a 300 °C para esa relación. Solo al disminuir la temperatura a 250 °C se detecta una caída significativa de la conversión para todas las proporciones testeadas. Las conversiones de los dos reactivos se mantienen estables a lo largo del tiempo independientemente de la presión parcial o de la temperatura, no mostrando signos aparentes de desactivación.

Con objeto de disponer de una visión holística de los resultados, se muestra en la **Figura 3. 38** el resumen de los valores experimentales de conversión a cada temperatura (promedio en zona estabilizada) y los de equilibrio.

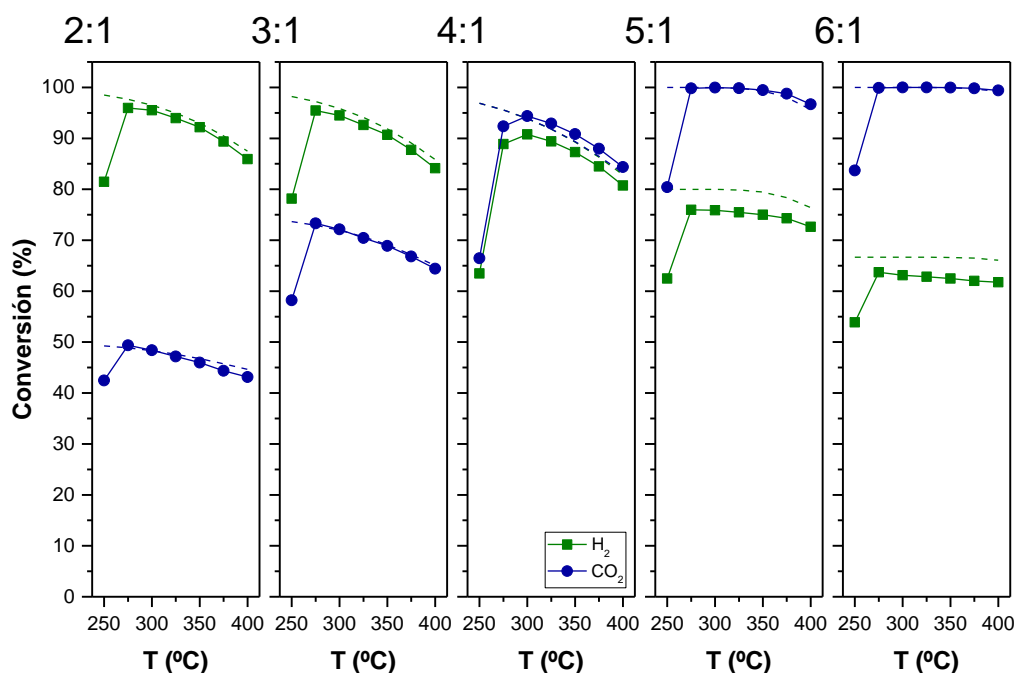


Figura 3. 38.- Ni-FLBR (@Sin CH_4): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**.

Para las relaciones subestequiométricas (2:1 y 3:1), el hidrógeno actúa como reactivo limitante, proporcionando las mayores conversiones de éste, con un máximo del 96% a 275 °C y relación $H_2:CO_2= 2:1$. Por su parte, para las superestequiométricas (5:1 y 6:1), ocurre lo contrario (CO_2 como reactivo limitante), con conversiones de CO_2 que llegan a alcanzar el 100% en el rango 275 – 350 °C. Para la condición estequiométrica (4:1), se esperaba obtener conversiones similares para los dos reactivos, sin embargo, la conversión de H_2 es ligeramente menor. Esto puede atribuirse a un error experimental en la medición del flujo de dicho gas (H_2), ya que esta diferencia con los valores de equilibrio, se incrementa proporcionalmente con la proporción $H_2:CO_2$ alimentada. También podría explicarse por un error en la calibración cromatográfica de esta especie. Sea como fuere, se disponen de errores experimentales en el balance atómico lo suficientemente bajos como para garantizar la validez de los resultados obtenidos en este estudio (p. ej. en el caso del 'C', la mayor diferencia se informa para la relación $H_2:CO_2= 5:1$ y temperatura de 400 °C, con un error promedio del 3,9 %).

Independientemente de cuál sea la relación $H_2:CO_2$, la correspondencia entre los valores experimentales y teóricos de equilibrio es clara (fundamentalmente para el CO_2), muy probablemente motivado por el exceso de catalizador con el que se está trabajando (20 g). Nótese que supone una relación W_C/q_0 de trabajo 33,3 veces superior a la utilizada en los experimentos en reactor de lecho fijo del apartado anterior. Solamente a la temperatura más baja, 250°C, la cinética es tan lenta que con esa alta ratio W_C/q_0 no se alcanza el equilibrio. Puede apreciarse también como, en el caso de utilizar níquel como fase activa (y en las condiciones experimentales ensayadas), no sería necesario trabajar en el rango de altas temperaturas, pues el máximo de conversión se tiene entre 275 y 300 °C (dependiendo de la proporción $H_2:CO_2$ alimentada).

Repetibilidad (y estabilidad) con el catalizador de níquel

Con el fin de asegurar la validez de los resultados experimentales, se ha realizado una repetición del ensayo dinámico que opera con una relación $H_2:CO_2 = 4:1$. Entre los dos ensayos, se efectuaron los experimentos correspondientes al barrido de diferentes relaciones molares (4 experimentos), así como los relativos al Efecto de coalimentar CH_4 (*biogas upgrading*) (5 experimentos). Tal acumulación de experimentos (9), va a permitir evaluar también la **estabilidad** del catalizador de níquel (TOS acumulado de 63 h).

Los resultados muestran un ligero incremento de la conversión de ambos reactivos (H_2 y CO_2) a la temperatura de 275 y 250 °C (**Figura 3. 39**). Dicho incremento se produce en el caso del experimento repetido (curvas '*i-REP*', siendo '*i*' la especie reactiva en cuestión), y en el rango de bajas temperaturas (donde la conversión experimental no llega a la de equilibrio). Esto podría sugerir que el catalizador precisara de un **periodo de estabilización** adquirido tras su uso. Sea como fuere, la mínima diferencia entre ambos ensayos, valida tanto la repetibilidad del sistema experimental, como la estabilidad del catalizador en base níquel en su operación en reactor de lecho fluidizado.

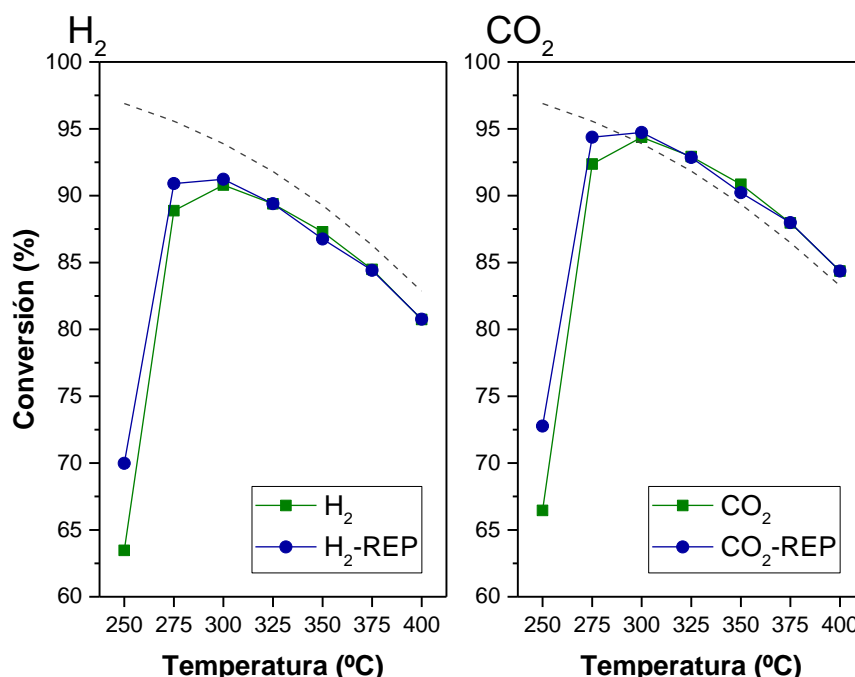


Figura 3. 39.- Repetibilidad (y estabilidad) del catalizador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en FLBR: comparativa entre conversiones de experimentos repetidos a una relación $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$. Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**.

3.2.2 Efecto de coalimentar CH_4 (*biogas upgrading*)

Determinado el comportamiento que ofrece el catalizador de níquel en condiciones de alimentación pura de H_2 y CO_2 , se muestra ahora el caso en el que el CO_2 es sustituido por una mezcla $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (biogás desulfurado sintético). Se mantiene una proporción volumétrica del 90% de reactivos ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$) y 10% inertes ($\text{N}_2 + \text{Ar}$). La relación molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de dicho biogás es de 7:3 (composición típica de un biogás obtenido por degradación anaerobia de residuos). Al igual que antes, se ha evaluado el efecto de la presión parcial de reactivos (relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2:1$ hasta $6:1$) y temperatura (400 hasta 250 °C, en intervalos de 25 °C) mediante la realización de experimentos dinámicos. Los resultados se muestran en la **Figura 3. 40**.

El punto de máxima conversión se tiene en todos los casos a 275 °C, si bien es cierto que éste se comparte con 300 °C para las relaciones más altas (en el caso del H_2) o más bajas (CO_2). Además, y como ya ocurría con una alimentación exenta de CH_4 , se observa una caída significativa de actividad a 250 °C. Independientemente de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada, tanto conversión

de H_2 , como de CO_2 , se muestran estables en su evolución con el tiempo (no mostrado en la gráfica).

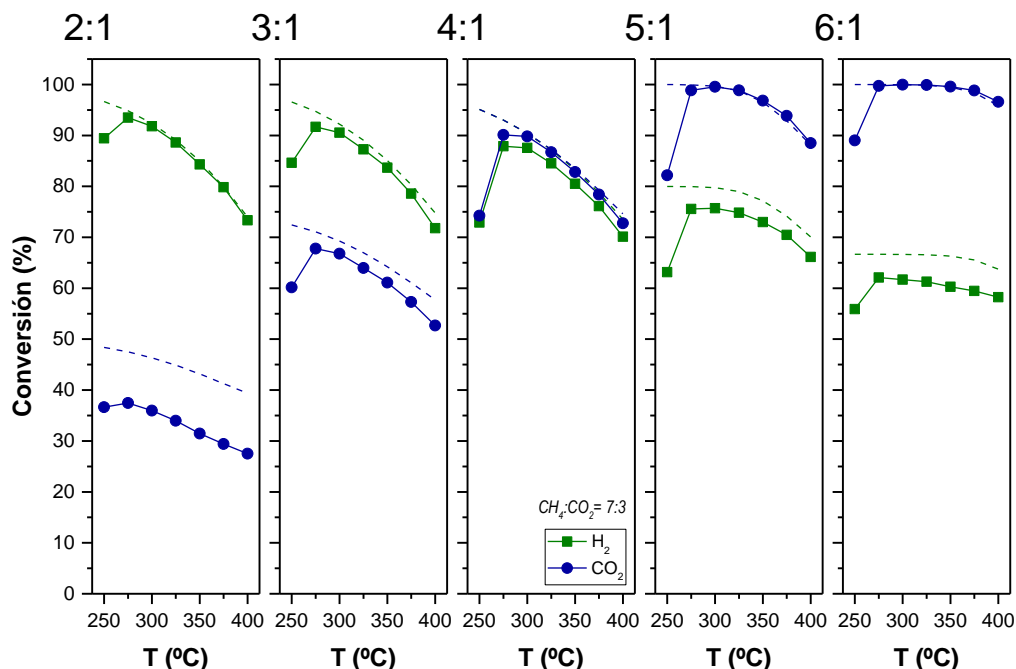


Figura 3. 40.- Ni-FLBR (@Biogás): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (---) cuando la alimentación pasa a incorporar CH_4 ($CH_4:CO_2=7:3$). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 10**.

Por su parte, los valores de conversión de equilibrio han disminuido con respecto a la introducción de una alimentación de $CO_2 + H_2$. Trabajando en condiciones subestequiométricas ($H_2:CO_2=2:1$ y $3:1$), la conversión de CO_2 no llega a alcanzar valores de equilibrio (comportamiento ya observado con anterioridad). Es a partir de la relación estequiométrica 4:1 cuando conversiones experimentales y teóricas de equilibrio coinciden.

3.3 Catalizador basado en rutenio: '3Ru/Al₂O₃'

El segundo catalizador ensayado en reactor FLBR, es aquel que presenta en su composición un 3% en peso (nominal) de rutenio como fase activa. Las variables estudiadas se corresponden con las recientemente documentadas para el catalizador de níquel (temperatura, relación $H_2:CO_2$ y coalimentación de CH_4). Las condiciones de operación de carácter más general

se muestran en la **Tabla 3. 11** (las particulares de cada estudio se irán detallando en sus correspondientes apartados).

Tabla 3. 11.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $3Ru/Al_2O_3$ en *FLBR*.

q_0^* mL(STP)·min ⁻¹	R:I -	W_c^{**} g	Inerte ^{***} g	d_p μm	W_c/q_0 gc·min·mL(STP) ⁻¹
300	90:10	20	-	100-200	$666,7 \cdot 10^{-4}$

* Correspondiente a una u_r de 1,5.

** Activación del catalizador mediante el procedimiento de **activación reactiva**.

*** No se va a diluir el catalizador con ningún sólido inerte.

El *batch* de catalizador cargado inicialmente se mantiene durante la realización de los diferentes experimentos. Por ello, también aquí, el análisis del catalizador $3Ru/Al_2O_3$ finaliza con una medida de repetibilidad que garantice que no ha perdido sus propiedades catalíticas. La activación inicial del catalizador se realizó mediante el método de **activación reactiva** (300 mL(STP)·min⁻¹ con una relación $H_2:CO_2= 4:1$ y reactivos – inertes= 90 – 10), demostrada eficientemente en su operación en *FBR* ([Activación del catalizador de rutenio](#)). En este sentido, y como aspecto novedoso, conviene destacar el tiempo que fue necesario mantener dicha activación hasta la completa activación del material (**34 h**). Esto es como consecuencia de la gran cantidad de catalizador que se utiliza (20 g).

3.3.1 Efecto de la temperatura de operación y la relación $H_2:CO_2$ alimentada

Se muestran a continuación los resultados obtenidos con el catalizador de rutenio, manteniendo las mismas condiciones que las empleadas en el apartado homólogo con el Catalizador basado en níquel: ' $10Ni/Al_2O_3$ '.

La **Figura 3. 41** sintetiza los resultados de conversión de H_2 y CO_2 que derivan del conjunto de experimentos dinámicos realizados. En ambos casos, cuanto menor es la relación $H_2:CO_2$ introducida, menor temperatura se requiere para alcanzar la conversión máxima, siendo ésta de 325 °C para la relación 2:1, 350 °C para la 3:1 y 375 °C para relaciones superiores. Por debajo de 300 °C, se detecta una caída importante en la actividad por cada detrimento de temperatura para todas las proporciones ensayadas. Además, con este catalizador (Ru), los

valores de conversión también se mantienen estables con el tiempo en todos los casos (no se ha mostrado por su similitud, en términos de estabilidad, con la dinámica referida al níquel). Al aumentar la relación $H_2:CO_2$, lo hace consigo la conversión de CO_2 (hasta alcanzar el 100% con la proporción 6:1 a 375 y 400 °C). En el caso de actuar el H_2 como reactivo limitante (relaciones $H_2:CO_2$ bajas), el máximo se tiene para la proporción 2:1 y temperatura de 350 °C, con un valor del 91,8%.

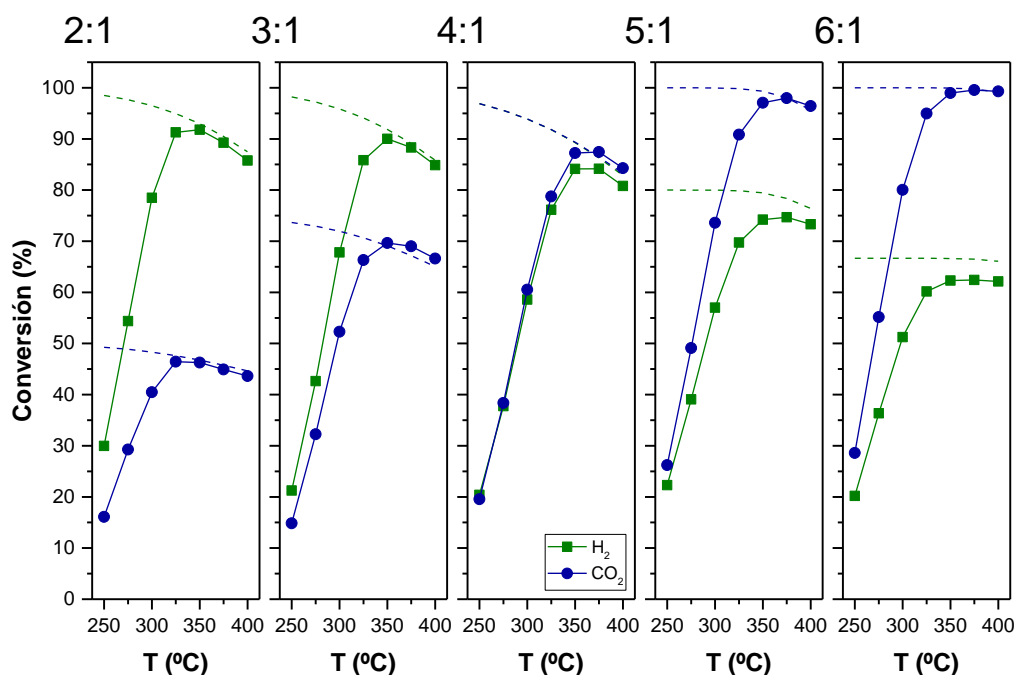


Figura 3. 41.- Ru-FLBR (@Sin CH_4): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 11**.

Para la mayoría de las alimentaciones, la concordancia entre las curvas de conversión de CO_2 experimental y de equilibrio es máxima. Existe un pequeño desajuste en la relación $H_2:CO_2 = 4:1$ que puede ser debido a un error experimental de análisis. En cuanto a las de conversión de H_2 , se observa similar *offset* al detectado para los experimentos con el catalizador de Ni. En este último caso, ya se ha visto que dicho desfase es proporcional al caudal de H_2 introducido y por ello, parece compatible con un posible error de calibración del medidor-controlador de flujo (o de la estimación cromatográfica). Acudiendo a los errores atómicos, éstos presentan valores que, generalmente, se muestran inferiores a los obtenidos con el catalizador de níquel y siempre inferiores al 10%

(el error máximo en el balance al 'C' se corresponde a un 6,1% y se da en condiciones de 250 °C y $H_2:CO_2= 3:1$).

Repetibilidad (y estabilidad) con el catalizador de rutenio

Se ha llevado a cabo una repetición del ensayo dinámico correspondiente a una proporción de reactivos estequiométrica para la reacción de *Sabatier* ($H_2:CO_2= 4:1$). Dicha repetición, se realiza habiendo acumulado el catalizador una carga experimental de **35 h** (aproximadamente). Al igual que en el estudio referido al catalizador de Ni, esto va a permitir estudiar tanto **repetibilidad**, como **estabilidad** (posible pérdida de actividad del catalizador con su uso en reacción), de manera conjunta. Ambos ensayos se muestran en la **Figura 3. 42**.

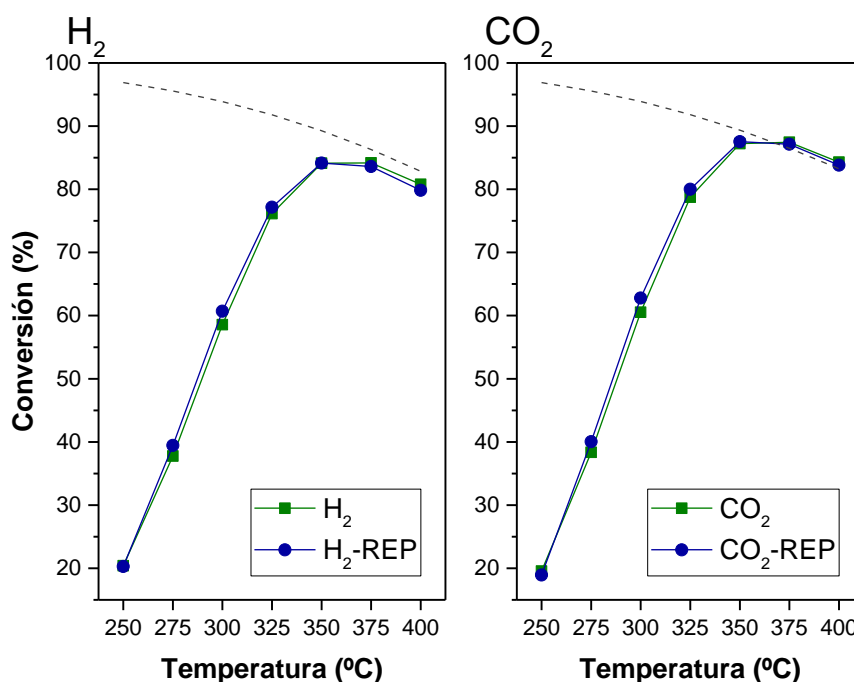


Figura 3. 42.- Repetibilidad (y estabilidad) del catalizador $10Ni/Al_2O_3$ en FLBR: comparativa entre conversiones de experimentos repetidos a una relación $H_2:CO_2= 4:1$. Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 11**.

La conversión en el nuevo ensayo (repetición) es esencialmente igual y, en todo caso, ligeramente superior para las temperaturas más bajas. Esto lleva a pensar que, dado que la **Activación del catalizador de rutenio** se ha demostrado en esta tesis, que se realiza mediante la mezcla de gases de reacción (*activación*

reactiva), el hecho de haber acumulado un total de 5 experimentos (*TOS* de 35 h), no ha hecho sino dotarle de esa actividad residual que tras la etapa de acondicionamiento todavía no habría adquirido. De su comparativa con las curvas teóricas de equilibrio (**Figura 3. 42**), se confirma que esta ligera mejora, sólo se aprecia para aquellas condiciones que más se alejan del equilibrio (bajas temperaturas).

Sea como fuere, lo exiguo de la diferencia permite garantizar la repetibilidad y estabilidad del catalizador. La estabilidad del conjunto 'Ru + Al₂O₃' en la reacción de metanación de CO₂, también ha sido informada por otros autores (Falbo et al. 2019).

3.3.2 Efecto de coalimentar CH₄ (*biogas upgrading*)

La estabilidad mostrada experimentos atrás por el catalizador 3Ru/Al₂O₃, sumado al hecho de que su acondicionamiento se realiza en las mismas condiciones (tanto de operación, como de alimentación) que las utilizadas en reacción, permite aprovechar el lote de catalizador proveniente del estudio anterior. La posible desactivación (coque o sinterización), ha sido descartada en la **Figura 3. 42**.

Bajo una operativa idéntica a la informada para el catalizador anterior (níquel), la **Figura 3. 43** muestra el resumen de resultados que derivan de emplear una alimentación basada en biogás. Para las relaciones H₂:CO₂ más bajas (2:1 y 3:1), el máximo de conversión de H₂ se alcanza a la temperatura de 325 °C (87 y 85%, respectivamente). Sin embargo, a medida que aumenta dicha relación, se precisan de mayores temperaturas (350 °C) para alcanzar los mejores resultados, lo cual concuerda con lo mostrado para el caso de una alimentación sin metano (**Figura 3. 41**). En lo que respecta a la de CO₂, ésta llega a estar muy próxima al 100% para la proporción 6:1 y temperaturas por encima de los 350 °C. Un aumento de la relación H₂:CO₂ alimentada, se traduce en un aumento de la conversión del reactivo que actúa como limitante (CO₂ en este caso). Lo contrario ocurre al disminuir dicha relación hasta niveles subestequiométricos para el CO₂, donde en ningún caso se ha llegado a alcanzar la conversión total del reactivo H₂.

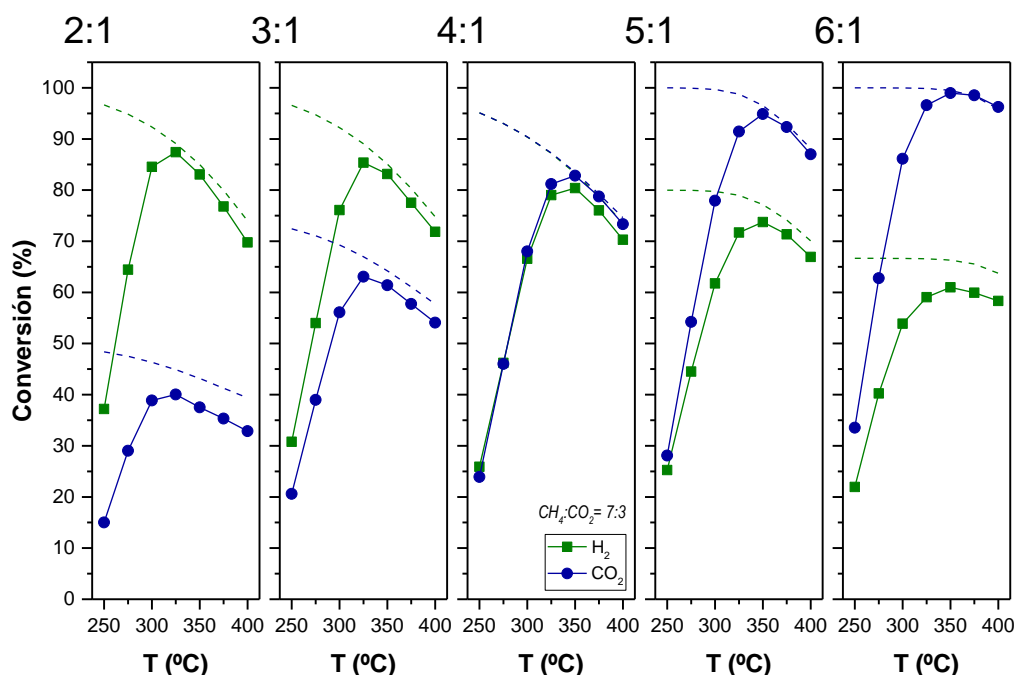


Figura 3. 43.- Ru-FLBR (@Biogás): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (– –) cuando la alimentación pasa a incorporar CH₄ (CH₄:CO₂= 7:3). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 11**.

En su comparativa con los resultados obtenidos para una alimentación exenta de metano, la presencia de éste parece hacer aumentar la temperatura (~ 25 °C) necesaria para alcanzar el máximo de conversión, coincidiendo éste siempre con el correspondiente a la temperatura más baja a la que se alcanza el equilibrio (para la relación W_c/q_0 de trabajo). Dicho de otra forma, evaluando una temperatura y relación H₂:CO₂ específica, las conversiones de reactivos son ligeramente menores en el caso de incorporar metano en la alimentación. Sirva de ejemplo el caso de la alimentación estequiométrica (H₂:CO₂= 4:1), donde la conversión máxima de CO₂ (350 °C) disminuye hasta 6 unidades porcentuales: 88 (**Figura 3. 41**) vs. 83% (**Figura 3. 43**). Con todo esto, la hipótesis ya planteada en el apartado referido a la [Operación en reactor de lecho fijo \(FBR\)](#), por la que el CH₄ estaría actuando como una **sustancia inerte** en el proceso de metanación de CO₂, se refuerza. La disminución de conversión que provoca su coalimentación, sería consecuencia de la menor cinética que supone diluir la mezcla reactiva. Este hecho también ha sido recientemente informado en la literatura (Pastor-Pérez et al. 2020).

3.4 Catalizador basado en níquel – hierro: ‘7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃’

En este apartado se enseñan los resultados más relevantes obtenidos durante el análisis de variables influyentes con el catalizador bi-metálico de níquel y hierro. Se presenta como el último de los sólidos ensayados en la configuración de lecho fluidizado (*FLBR*). Las primeras variables estudiadas han sido la temperatura (rango 400 – 250 °C, en intervalos de 25 °C) y la presión parcial de reactivos. Para este último caso, y según se viene haciendo a lo largo de esta tesis, se modifica la relación (molar) H₂:CO₂ alimentada (2:1, 4:1 y 6:1), manteniendo la presión total en la atmosférica. Posteriormente, se ha determinado la viabilidad de llevar a cabo el proceso de metanación con una alimentación basada en biogás desulfurado sintético. Esto es, incorporar CH₄ en la corriente de alimentación junto con el H₂ y el CO₂. La estabilidad del catalizador ha sido justificada mediante ensayos de larga duración (8 h), mientras que la confirmación de los resultados experimentales obtenidos, lo ha sido mediante ensayos de repetibilidad.

La **Tabla 3. 12** muestra las condiciones de operación empleadas con este catalizador en configuración de lecho fluidizado:

Tabla 3. 12.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador 7.5Ni-2.5Fe/Al₂O₃ en *FLBR*.

q₀*	R:I	W_c**	Inerte***	d_p	W_c/q₀
mL(STP)·min ⁻¹	-	g	g	μm	g _c ·min·mL(STP) ⁻¹
400	65:35	0,8	19,2	160-200	20·10 ⁻⁴

* Correspondiente a una u_r de 1,45.

** Activación del catalizador mediante el procedimiento de **activación tradicional**.

*** Uso de Al₂O₃ como sólido diluyente.

Según se ha indicado en el [Análisis fluidodinámico de los catalizadores](#), en el caso del material Ni – Fe, el caudal de trabajo se ha fijado en **400 mL(STP)·min⁻¹** (relación reactivos – inertes ajustada al valor de 65 – 35 por las limitaciones operacionales sufridas con la alimentación de la especie CO₂) (**Figura 3. 36**). A diferencia de los estudios realizados en *FLBR* con los

catalizadores de un solo metal (Ni o Ru), en este caso se consideró modificar la carga de catalizador a 0,8 g (diluyéndolo con la cantidad correspondiente de Al_2O_3 hasta completar los 20 g de lecho, de manera que la relación W_c/q_0 de trabajo sea la misma que la usada en los experimentos llevados a cabo en reactor de lecho fijo –véase apartados previos-). Para su [Comparativa de catalizadores en FLBR](#), se repetirán los ensayos con los dos sólidos mono-metálicos ajustando los parámetros W_c/q_0 y proporción R:I a los valores con los que aquí se van a trabajar ($20 \cdot 10^{-4} \text{ gc} \cdot \text{min} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$ y 65:35, respectivamente).

La activación de este sólido se realizó mediante la alimentación de una corriente de H_2 (presión parcial 0,5 bar) diluida en inerte (N_2), a 500 °C durante 2 h (**activación tradicional**).

3.4.1 Efecto de la temperatura de operación y la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada

El estudio del efecto de la temperatura y presión parcial de reactivos se realiza bajo la modalidad de ensayos dinámicos. Al igual que con los dos catalizadores anteriores, conviene señalar que, al comienzo de todos los experimentos, se observaron ligeros gradientes térmicos (máx. de 20 °C, medidos éstos con un único termopar que además actúa como TC de control del horno) consecuencia de la elevada exotermicidad de las reacciones involucradas en el proceso de metanación (conviene recordar que, en este caso, el termopar de control es único). Precisamente, el uso de un **lecho fluidizado**, sumado a un óptimo control PID del horno, permitieron una rápida estabilización (5 min) de la temperatura en el valor de consigna.

En la **Figura 3. 44** se presentan los resultados obtenidos para las diferentes relaciones molares $\text{H}_2:\text{CO}_2$ estudiadas en este caso. Si bien en este caso la evolución temporal de los experimentos no se ha mostrado, es preciso señalar que, para las tres relaciones, el catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ también se ha mostrado estable durante la hora de operación que se mantiene a cada temperatura.

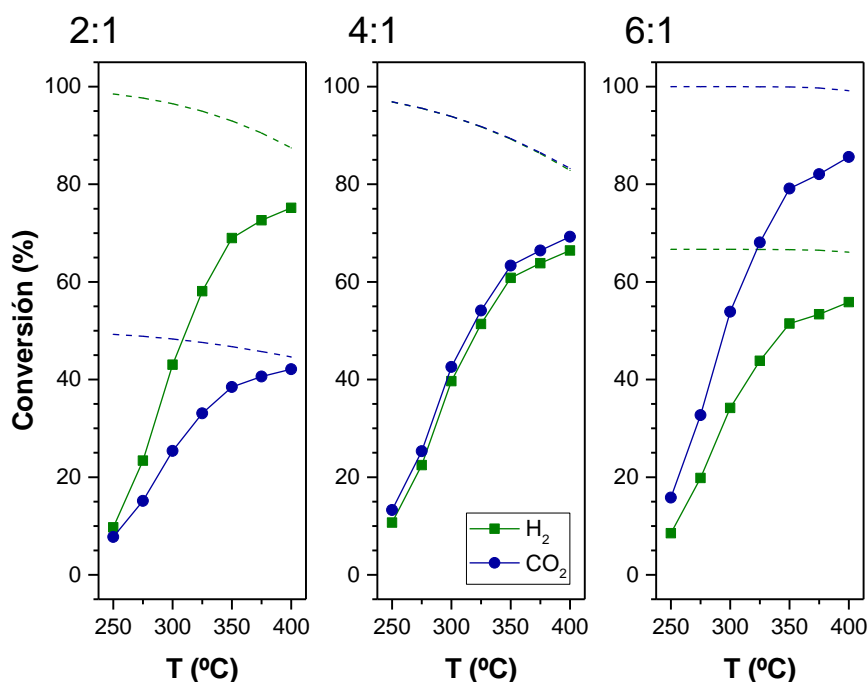


Figura 3. 44.- Ni + Fe-FLBR (@Sin CH₄): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12**.

En lo que a resultados de reacción se refiere, se observa una caída progresiva de la conversión de ambos reactivos a medida que desciende la temperatura de trabajo. Las curvas de rendimiento a metano, aunque no se muestran, siguen exactamente la misma tendencia, con valores muy próximos a los de la conversión de CO₂. Como ya se ha informado con anterioridad en los catalizadores mono-metálicos, esto es debido a la no detección de cantidades significativas de otros subproductos carbonosos como pudiera ser el CO. El máximo valor de conversión se encuentra a una temperatura de 400 °C, no observándose un descenso importante hasta por debajo de los 350 °C. La especie reactiva que se encuentra en defecto (H₂ para el caso 2:1 y CO₂ para la 6:1), presenta sus mayores conversiones. Éstas están lejos de los valores máximos que determina el equilibrio termodinámico y solamente se acercan a ellos a altas temperaturas (para la mucho menor relación W_c/q_0 a la que se está trabajando en este caso y a diferencia de lo que se ha presentado con los catalizadores de Ni y Ru).

Repetibilidad con el catalizador de níquel y hierro

Se han realizado repeticiones de los experimentos con una relación $H_2:CO_2$ de 4:1 y 2:1, con el fin de evaluar la repetibilidad (**Figura 3. 45**):

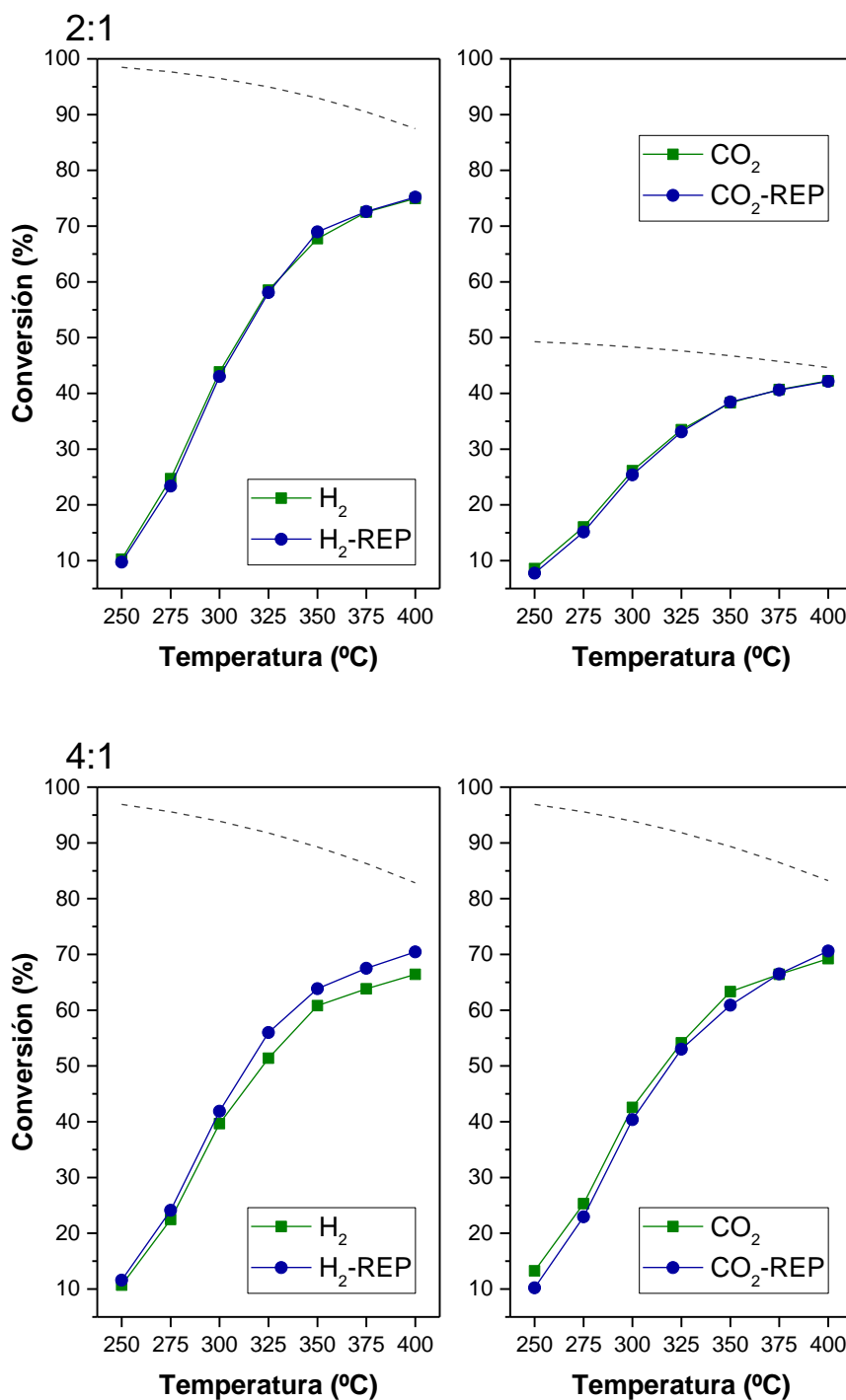


Figura 3. 45.- Repetibilidad con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$ en *FLBR*: comparativa entre conversiones de experimentos repetidos a una relación $H_2:CO_2 = 2:1$ y $4:1$. Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12**.

Para ambas alimentaciones, se pone de manifiesto el alto grado de concordancia entre medidas (**Figura 3. 45**), lo cual no hace sino volver a exhibir la validez de los resultados experimentales obtenidos en la instalación que da servicio al reactor *FLBR*. Solamente, para el caso de la relación 4:1, se observa cierta desviación para la zona de medias - altas temperaturas (325 y 400 °C).

3.4.2 Estudio de la perdida de actividad del catalizador de níquel y hierro

En lo relativo a la estabilidad del proceso en *FLBR*, y a diferencia de lo presentado con los catalizadores mono-metálicos, donde la estabilidad se había estudiado indirectamente mediante el propio ensayo de repetibilidad (el cual acumulaba una relativamente alta carga experimental), aquí se procede a su estudio a través de la realización de un experimento específico para ello. Éste, mantiene constante la temperatura de trabajo (400 °C, por presentarse ésta como la más favorable para potenciar la hipotética inestabilidad del catalizador) durante 8 h. Se pretende verificar de esta manera que el catalizador no sufre desactivación (coquización, sinterización o atrición de la fase activa), lo cual permitiría el desarrollo estable del proceso en una configuración de reactor que se muestra más isoterma que la de lecho fijo.

En la **Figura 3. 46** se muestra la estabilidad del catalizador Ni – Fe en condiciones de lecho fluidizado y para las tres proporciones H₂:CO₂ estudiadas. Atendiendo a los resultados que derivan de la alimentación estequiométrica, los valores de conversión se mantienen invariables a lo largo de las 8 horas que se mantiene de *TOS* de la reacción. Además, dichos valores son semejantes a los obtenidos en los experimentos dinámicos a la misma temperatura de 400 °C (**Figura 3. 44**). Para las otras dos relaciones ensayadas (2:1 y 6:1), también se confirma la no pérdida de actividad del catalizador, observándose en todo caso una muy ligera ganancia de conversión con el tiempo (**Figura 3. 46**).

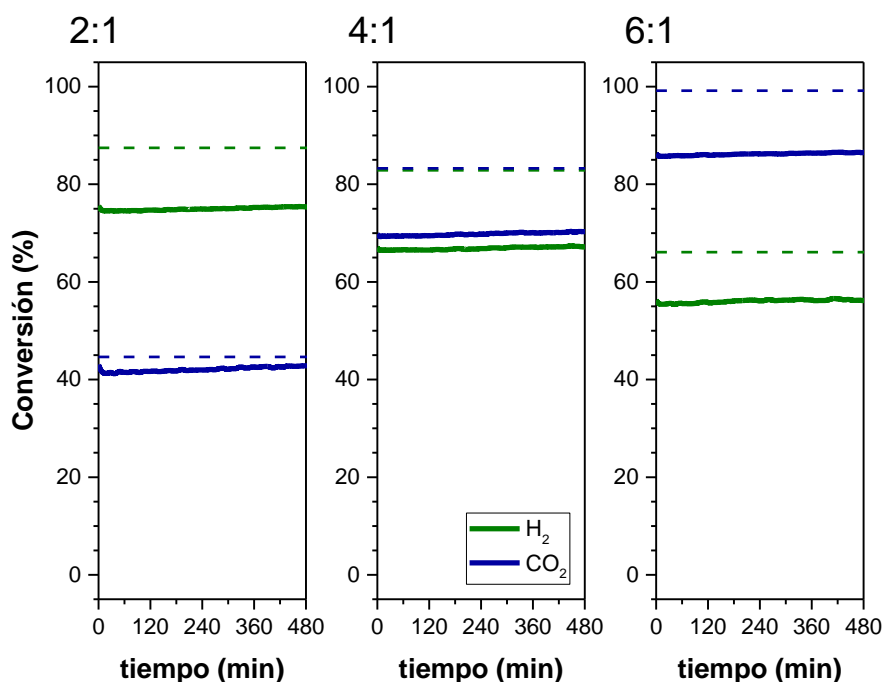


Figura 3. 46.- Estabilidad del catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en *FLBR* durante 8 h de operación a 400 °C y distintas relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentadas. Experimental (—) vs. equilibrio (---).
COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12**.

Por último, conviene destacar que, para la totalidad de experimentos realizados hasta el momento, no se han detectado indicios que pudieran suponer la pérdida de actividad del catalizador. Aunque se desconoce el tiempo exacto de vida útil de dicho catalizador, se puede confirmar que, hasta un tiempo de reacción acumulado de 70 h, el catalizador $7.5\text{Ni}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestra estable bajo las condiciones de operación testeadas en esta investigación.

3.4.3 Efecto de coalimentar CH_4 (*biogas upgrading*)

Finalizado el estudio de variables influyentes y estabilidad, resulta interesante analizar el comportamiento experimentado con el catalizador bi-metálico cuando la alimentación pasa a incorporar cierta cantidad de CH_4 en su composición. Para ello, se ha realizado un único experimento dinámico (400 – 250 °C), en las condiciones de alimentación de referencia (proporción de reactivos $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ y $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 7:3$). La relación reactivos – inertes se ha mantenido en 65:35 y la presión en la atmosférica.

La evolución de las conversiones de reactivos (H_2 y CO_2) y rendimiento a CH_4 , siguen dibujando la tendencia tipo ‘escalón’, por la que cuanto menor es la temperatura, menor es el valor de conversión o rendimiento. De igual forma, durante la hora que se mantiene cada temperatura, ambos parámetros (conversión y rendimiento) se mantuvieron en valores estables. De la representación conjunta (con y sin CH_4) (**Figura 3. 47**), se extrae que las conversiones de CO_2 son muy similares, detectándose alguna diferencia mayor para el H_2 .

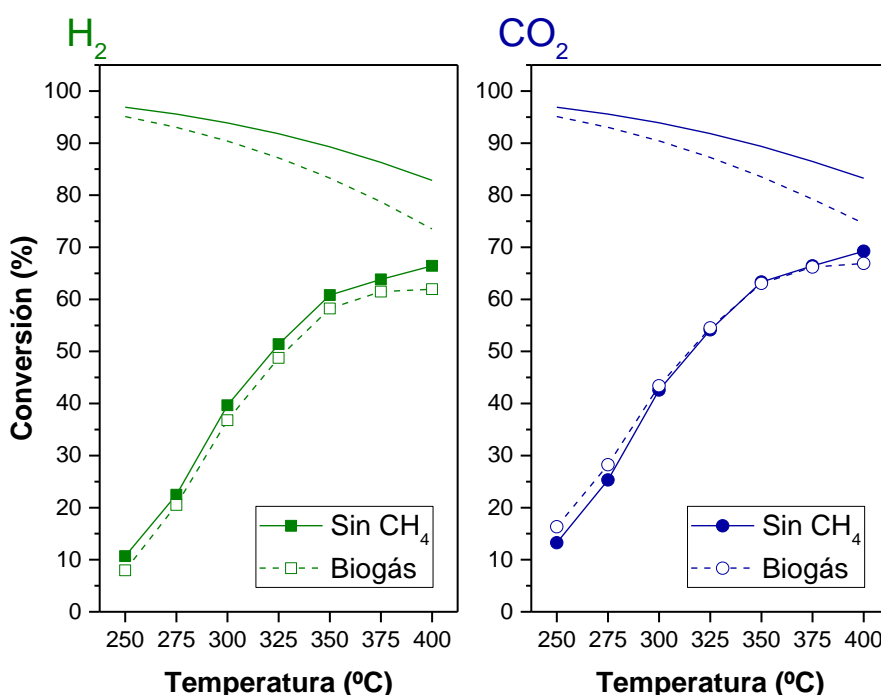


Figura 3. 47.- Efecto de coalimentar CH_4 con el catalizador $7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3$ en FLBR: ‘Sin CH_4 ’ hace referencia a la alimentación convencional ($H_2:CO_2= 4:1$) y ‘Biogás’ a aquella que pasa a incorporar CH_4 ($H_2:CO_2= 4:1$, $CH_4:CO_2= 7:3$). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 12**.

Acorde a lo que ya se venía observando en estudios anteriores con otros catalizadores ($10Ni/Al_2O_3$ y $3Ru/Al_2O_3$) y/o configuraciones de reactor (FBR), se confirma que el efecto de incluir CH_4 en la alimentación no es significativo, resultando la posibilidad de usar biogás como una alternativa muy positiva para enriquecer el mismo (concepto de *upgrading* de biogás), al no empobrecer la producción de metano su propia presencia en la corriente reactiva.

3.5 Comparativa de catalizadores en *FLBR*

Para concluir con el estudio planteado en este capítulo, en el que se pretende validar la reacción de metanación de CO₂ en una configuración de reactor alternativa a la de lecho fijo (reactor de lecho fluidizado –*FLBR*–), se presentan en este apartado una serie de comparativas de interés.

Su objetivo pasa por confrontar los resultados experimentales obtenidos con los diferentes sólidos. En primera instancia, y puesto que las condiciones experimentales⁹ son idénticas entre sí, se enfrentan los comportamientos relativos a los dos catalizadores mono-metálicos (Ni o Ru como fase activa). Posteriormente, se incluye en la comparativa el catalizador bi-metálico (aleación Ni – Fe como fase activa), para lo cual se han realizado una serie de nuevos experimentos con los catalizadores de Ni y Ru, en los que el parámetro W_C/q_0 ($20 \cdot 10^{-4}$ gc·min·mL(STP)⁻¹) y la proporción R:I (65:35) se igualan con respecto a la operación bi-metálica.

De forma previa a entrar con las comparativas, y puesto que es un comportamiento común para los tres catalizadores, indicar que **en ningún caso se ha observado pérdida de actividad** por deposición de coque, atrición o aglomeración de la fase activa. Además, al no haberse detectado compuestos de base carbonosa en fase gas diferentes al CO₂ o CH₄, salvo que se indique lo contrario, se pueden equiparar los valores de conversión de CO₂ a rendimiento a CH₄ (selectividades próximas a la unidad).

3.5.1 Comparativa de actividad entre catalizadores mono-metálicos

Para una alimentación sin metano

Tomando como base aquellos experimentos cuya alimentación está constituida exclusivamente por una mezcla de H₂ y CO₂ como especies reactivas, la **Figura 3. 48** muestra la comparativa que resulta de la operación con

⁹ Conviene recordar que, en el caso de trabajar con los catalizadores mono-metálicos, la masa de catalizador (W_C) empleada ha sido de 20 g y la proporción reactivos – inertes ($R:I$) de 90:10. Por su parte, para el catalizador bi-metálico, éstas fueron de 0,8 g y 65:35.

los catalizadores de Ni y Ru. Como se viene realizando, cada punto experimental de la gráfica representa el promedio de valores de conversión en zona estable que, a excepción de los primeros 10 min de reacción, donde por efecto térmico (gradientes térmicos de 15 – 20 °C, aprox.) se incurre en comportamiento no estacionario, ésta se mantiene durante la totalidad del experimento.

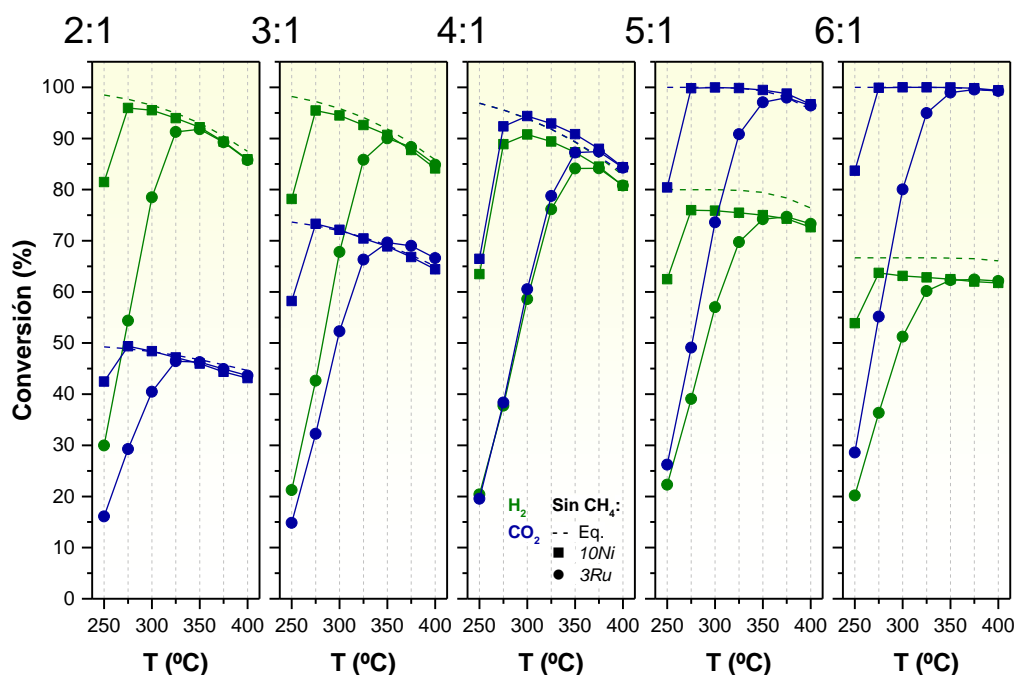


Figura 3. 48.- Alimentación sin metano: comparativa de actividad (*FLBR*) entre sólidos mono-metálicos (10wt.%Ni y 3wt.%Ru) en condiciones de alta carga de catalizador ($W_c = 20$ g).
COND. EXPERIMENTALES: $q_0 = 300$ mL(STP)·min⁻¹, $R:I = 90:10$, $W_c:SiC = 1:0$, $W_c/q_0 = 666,7 \cdot 10^{-4}$ g_c·min·mL(STP)⁻¹.

Se observa cómo, trabajando con la misma relación ‘masa de catalizador – caudal total alimentado’ (W_c/q_0) ($666,7 \cdot 10^{-4}$ g_c·min·mL(STP)⁻¹) y proporción reactivos – inertes (90:10), con el catalizador 10wt.%Ni se precisa de una temperatura más baja para alcanzar la zona de mayor conversión (con respecto al de 3wt.%Ru). Energéticamente hablando, esto supone una ventaja competitiva. Así, en el caso del níquel, el máximo de conversión tiende a alcanzarse entre 275 y 300 °C (dependiendo de cuál sea la relación H₂:CO₂ alimentada), mientras que con el de rutenio se necesita una temperatura mínima de 350 °C. Centrando el análisis en la **relación estequiométrica** para la reacción de *Sabatier* (H₂:CO₂= 4:1), el equilibrio con el catalizador en base Ru se consigue a partir de los 375 °C, con unas conversiones de H₂ y CO₂ correspondientes a

un 84 y 87%, respectivamente. Con el de base Ni, en todo el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 400 °C (máximo de conversión a 300 °C para el CO₂: 94%). A las temperaturas más bajas indicadas para cada catalizador, las respectivas cinéticas de reacción no son suficientes para alcanzar el equilibrio con el W_c/q_0 de trabajo, llegándose pues a conversiones menores a las de éste. Siendo claramente menor la cinética del catalizador $3Ru/Al_2O_3$, esa menor actividad lleva a conversiones menores que con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$ y/o necesidad de mayores temperaturas para alcanzar el equilibrio termodinámico. Se vuelve a poner de manifiesto el **control cinético** bajo el que se está operando. Éste se mantiene hasta que se alcanza el equilibrio que, dada la gran masa de catalizadores empleada (20 g), se produce a temperaturas relativamente bajas.

En vistas a los resultados mostrados, se puede concluir diciendo que, a igual velocidad espacial, el catalizador $10Ni/Al_2O_3$ resulta más activo que el $3Ru/Al_2O_3$. De ser la temperatura lo suficientemente alta como para que se alcance el equilibrio termodinámico, las conversiones de ambos catalizadores lógicamente se igualan a los valores determinados por el mismo.

Para una alimentación basada en biogás

Del mismo modo que se ha realizado en el apartado anterior, se procede con la comparativa para la secuencia de ensayos en los que, además de H₂ y CO₂, se incorpora cierta cantidad de CH₄ en la alimentación (concepto de *biogas upgrading*). Concretamente, la cantidad que resulta de trabajar con una relación molar CH₄:CO₂= 7:3 (composición característica del biogás obtenido mediante la digestión anaerobia de residuos orgánicos).

Los resultados de conversión de reactivos, para cada temperatura y relación H₂:CO₂ ensayada, son representados en la **Figura 3. 49**. Junto a ellos, los predichos por el equilibrio termodinámico en línea en discontinua.

Al igual que antes, el catalizador en base Ni muestra unos valores de conversiones más cercanos al equilibrio para un mayor rango de temperaturas (en su comparativa con el de Ru). Los máximos de conversión vuelven a obtenerse a 275 o 300 °C para el níquel y 325 o 350 °C para el rutenio (según

proporción $H_2:CO_2$). En condiciones de alimentación estequiométrica ($H_2:CO_2=4:1$), la igualdad de conversiones entre catalizadores en el rango de media – alta temperatura ($> 350\text{ }^{\circ}C$) es máxima. Por debajo de $350\text{ }^{\circ}C$, el catalizador de rutenio manifiesta un descenso más acentuado que el de níquel, llegándose a mínimos ($250\text{ }^{\circ}C$) de conversión del 24 y 74%, respectivamente.

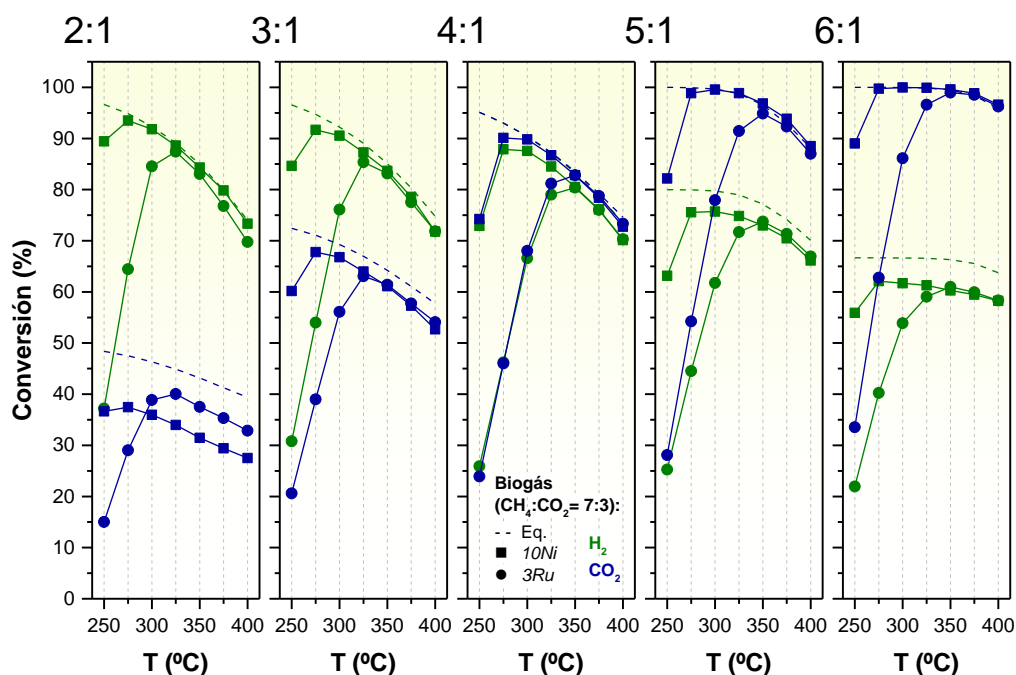


Figura 3. 49.- Alimentación basada en biogás ($CH_4:CO_2=7:3$): comparativa de actividad (FLBR) entre sólidos mono-metálicos (10wt.%Ni y 3wt.%Ru) en condiciones de alta carga de catalizador ($W_C=20\text{ g}$). COND. EXPERIMENTALES: $q_0=300\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$, $R:I=90:10$, $W_C:SiC=1:0$, $W_C/q_0=666,7\cdot 10^{-4}\text{ gC}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$.

Como lectura general, señalar que, el comportamiento de los catalizadores es similar para la metanación de una mezcla representativa de biogás, que para la de una corriente de CO_2 . Cuantitativamente, en el caso de incorporar CH_4 en la alimentación, es necesario trabajar a una temperatura $25\text{ }^{\circ}C$ superior para alcanzar la zona de máxima conversión. Este comportamiento posiciona al CH_4 como un inerte, de forma que su presencia en la alimentación no hace sino disminuir la presión parcial de reactivos (y por consiguiente, la velocidad de reacción), pero en ningún caso modificar el mecanismo de reacción.

3.5.2 Comparativa de actividad entre catalizadores mono- y bi-metálico

Después de los ensayos llevados a cabo con el catalizador basado en níquel – hierro (en los que las proporciones ‘masa de catalizador – caudal total alimentado’ y ‘reactivos – inertes’ fueron de $20 \cdot 10^{-4} \text{ gc} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}(\text{STP})^{-1}$ y 65:35, respectivamente), se realizaron las pertinentes repeticiones de los experimentos con los catalizadores de Ni y Ru, igualando las condiciones anteriormente citadas. El objetivo último pasaba por poder llevar a cabo una comparativa conjunta de los tres sólidos y hacerlo en unas condiciones de menor W_c/q_0 de forma que ni a las temperaturas más altas se alcance el equilibrio y así éste no enmascare la comparación de actividades.

En la **Figura 3. 50** se representa, para cada catalizador, el extracto de valores de rendimiento a CH_4 y CO que resulta de la operación estequiométrica ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$), y bajo condiciones de dilución de reactivos de 65:35, en reactor de lecho fluidizado (*FLBR*).

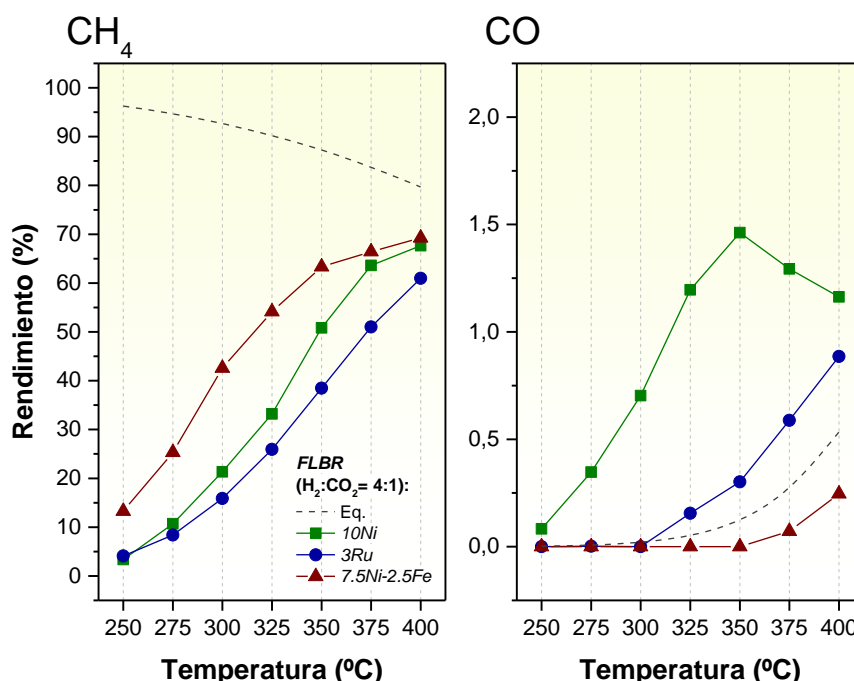


Figura 3. 50.- Comparativa de actividad (*FLBR*) entre los 3 catalizadores (10wt.%Ni, 3wt.%Ru y 7,5wt.%Ni-2,5wt.%Fe) para una alimentación sin metano. COND. EXPERIMENTALES: q_0 (10Ni o 3Ru)= 300 mL(STP)·min⁻¹, q_0 (7.5Ni-2.5Fe)= 400 mL(STP)·min⁻¹, R:I= 65:35, $\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$, $W_c/q_0= 20 \cdot 10^{-4} \text{ gc} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}(\text{STP})^{-1}$.

De la confrontación de sólidos con la misma carga metálica total (10wt.%), y mismo soporte (*gamma*-Al₂O₃), pero diferente fase activa (níquel o níquel – hierro), se observa que para el rango de media – baja temperatura (250 – 350 °C), la mejora introducida por el catalizador bi-metálico es sustancial, con valores de rendimiento a CH₄ que incluso llegan a duplicarse a 300 y 325 °C, denotando su mayor actividad. A temperaturas altas el acercamiento al equilibrio químico con ambos catalizadores, minimiza esa ventaja y así por ejemplo se observa cómo no existe una mejora clara en el rendimiento máximo a CH₄, obtenido éste a 400 °C.

Si bien la producción del subproducto CO es sumamente baja en todos los casos (aspecto ya informado en ocasiones anteriores), trabajando con un tiempo espacial menor (valores más bajos de W_C/q_0), y dado el carácter del CO de producto intermedio de un proceso reaccionante en serie (cómo se analizará más en detalle en el ajuste cinético presentado en el Capítulo 4), dicha producción es más apreciable pudiéndose obtener los datos de la **Figura 3. 50**. En ésta, se aprecia cómo el rendimiento a CO en el caso del catalizador Ni – Fe es prácticamente nulo (frente a rendimientos máximos del 1,5% para el catalizador de Ni a 350 °C). El catalizador de Ru (*'3Ru'* en la **Figura 3. 50**) exhibe los valores de rendimiento a CH₄ más bajo. Dicho lo cual, se ha de tener en cuenta la menor carga metálica por gramo de catalizador que presenta en su composición ya que, tal y como se ha visto en la [Comparativa de catalizadores en FBR](#), el rutenio se muestra como el metal más activo en términos de *TOF* (actividad específica por cantidad de fase activa total).

4 Operación en reactor de lecho politrópico (*PTR*)

Establecidos los límites de operación para las configuraciones de reactor más habituales (*FBR* y *FLBR*), se procede a ensayar la metanación de CO_2 en el **reactor de lecho politrópico (*PTR*)** (4 alimentaciones) (**Figura 2. 2**).

Este modelo alternativo de reactor se ha diseñado *ex-novo* aprovechando la información obtenida con los dos reactores anteriores y atendiendo a las limitaciones de la instalación experimental utilizada en el reactor *FBR*. De esta manera, haciendo uso de un mismo recipiente, el cual tiene contenido un lecho fijo de partículas, se va a poder trabajar con 2 configuraciones de entrada de reactivos. En la primera, se usa una alimentación única por la parte superior del mismo (**reactor de lecho fijo convencional, *FBR***). Por su parte, en la segunda, se añaden 3 alimentaciones laterales a diferentes alturas del lecho (además de la original anteriormente citada) (**reactor de lecho politrópico, *PTR***).

Así, el **objetivo principal** de este cuarto apartado, pasa por analizar el comportamiento de la configuración de reactor politrópica, buscando optimizar su funcionalidad en términos de isothermicidad del sistema. Ya se ha informado como en el caso de trabajar con un reactor de lecho fijo, llegan a alcanzarse gradientes térmicos de hasta 60 °C. La modificación en el modo de contacto de los reactivos que introduce como novedad el reactor *PTR*, podría suponer una diferente localización en el lecho de las zonas de reacción, lo que afectaría a los perfiles de temperatura que se pudieran producir en el lecho. Dicha mejora, será validada siempre y cuando no suponga una disminución drástica en la producción del producto de interés (CH_4). Con esta base, en los siguientes experimentos se va a prestar especial atención a la formación de puntos calientes generados en la dirección axial del lecho.

La experimentación en esta novedosa configuración de reactor se ha realizado empleando el catalizador de níquel (10wt.% nominal) soportado sobre alúmina hasta el momento trabajado: '**10Ni/Al₂O₃**'. Su buen comportamiento

(tanto de actividad catalítica, como de estabilidad y fluidodinámico) ya demostrado en apartados anteriores, sumado a la extensión de su uso para la reacción objeto de estudio, justifican su elección.

Es preciso señalar que, el grueso de experimentos realizados hasta aquí (con este catalizador $10Ni$ y en configuración de lecho fijo), se han efectuado con una mezcla compuesta por 0,5 g de catalizador y 2 g de inerte, lo cual suponía una altura de lecho de 2 cm (aproximadamente) ('dilución de referencia' en **Figura 3. 15**). Esto ha permitido demostrar la efectividad del catalizador, pero también la existencia de puntos calientes. En estas condiciones, el análisis del perfil longitudinal de temperaturas generado en el lecho de sólido resultaba tarea complicada. Por esta razón, se propone aquí aumentar la masa de inerte (Al_2O_3) a 10 g, manteniendo parámetros clave como la masa de catalizador (0,5 g). Con ello, se aumenta también la longitud del lecho hasta los 12 cm (máxima zona calefactada del horno que da servicio a la instalación). Eso va a permitir incorporar un total de **5 termopares** distribuidos de manera equidistante a lo largo del lecho, a partir de los cuales se favorece la medición y correcta representación del gradiente térmico producido durante la reacción. La representación esquemática de cómo resulta dicha distribución (tanto de termopares, como de reactivos en esta novedosa configuración *PTR*) puede consultarse en la **Figura 2. 2**.

La proporción de reactivos también se ha aumentado con respecto a [Operación en reactor de lecho fijo \(FBR\)](#) con el catalizador de níquel (de 0,5 bar, a 0,9 bar y resto inerte –en ambos casos sobre operación atmosférica-).

El resto de condiciones de operación se muestran en la **Tabla 3. 13**:

Tabla 3. 13.- Condiciones de operación utilizadas con el catalizador $10Ni/Al_2O_3$ en *PTR*.

q_0 mL(STP)·min ⁻¹	R:I -	W_c^* g	Inerte* g	d_p μm	W_c/q_0 gc·min·mL(STP) ⁻¹
250	90:10	0,5	10	160-200	$20 \cdot 10^{-4}$

* Activación del catalizador de Ni mediante el procedimiento de **activación tradicional**.

** Uso de Al_2O_3 como sólido diluyente.

Inicialmente, se procede con el estudio de la temperatura de operación y relación $H_2:CO_2$ en condiciones de **alimentación única** (lecho fijo convencional o *FBR*). Para ello, se plantean una serie de experimentos dinámicos modificando las condiciones de temperatura (400 – 250 °C, en intervalos de 25 °C) y presión parcial de reactivos ($H_2:CO_2 = 2:1$ a $6:1$), según se viene trabajando hasta el momento.

Después, se pasa a condiciones de **alimentación distribuida** para el hidrógeno (lecho politrópico o *PTR-H₂*). Se establece como referencia la distribución equimolar de H_2 por las diferentes alimentaciones laterales del reactor y la relación $H_2:CO_2 = 4:1$ (distribución $H_2-1:1:1:1$). Como ya se ha comentado, el principal objetivo de dicha distribución, pasa por reducir el efecto exotérmico del proceso mediante la adición de corrientes frescas laterales, a la vez que se reduce la presión parcial del reactivo localmente en defecto (limitación de la cinética de reacción). Al igual que para el caso de la alimentación única, se va a estudiar el efecto de la temperatura y de la relación $H_2:CO_2$ (400 a 250 °C y $2:1$ a $6:1$, respectivamente). Realizados los ensayos en la configuración convencional y la configuración politrópica $H_2-1:1:1:1$, y previo análisis de los diferentes perfiles de temperatura obtenidos, se procede a modificar las proporciones de las corrientes laterales en las zonas del lecho donde se observa mayor efecto de la exotermicidad de la reacción. Con esta base, se realiza un estudio similar, pero distribuyendo la alimentación del otro reactivo (*PTR-CO₂*).

Finalmente, se ha validado la **introducción de biogás** como alimentación rica en carbono, mediante una mezcla $CH_4:CO_2$ con relación molar $7:3$ y $H_2:CO_2$ de $4:1$. Las configuraciones probadas para este caso han sido la de alimentación única (*FBR*) y distribución equimolar del H_2 ($H_2-1:1:1:1$). La **estabilidad del catalizador en PTR** ($H_2-2:1:4:2$ y relación $H_2:CO_2 = 4:1$), también ha sido contrastada mediante un experimento de larga duración (7 h) en las condiciones de temperatura más desfavorables (400 °C).

La carga de catalizador fresco es activada siguiendo el procedimiento de **activación tradicional** que se ha venido utilizando con el níquel (0,5 bar a 500 °C, durante 2 h y caudal total de 250 mL(STP)·min⁻¹).

4.1 Alimentación única (*FBR*)

Efecto de la temperatura de operación y relación $H_2:CO_2$ alimentada

Los ensayos para la configuración de alimentación única (lecho fijo convencional o *FBR*) se han realizado para todo el rango de relaciones molares $H_2:CO_2$ propuestas (2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1) y temperaturas (400 – 250 °C , en detrimentos de 25 °C cada hora). Como ya se ha referenciado, esta configuración sería equivalente a la [Operación en reactor de lecho fijo \(*FBR*\)](#) ya mostrada. Se ha decidido presentarlas de manera independiente puesto que, si bien en ambos casos se trabaja con un lecho fijo de partículas, parámetros como la proporción reactivos – inertes, la longitud total del lecho o, sobre todo, el propio recipiente que actúa como reactor, son diferentes.

A título representativo del conjunto de la proporciones $H_2:CO_2$ ensayadas, en la **Figura 3. 51** se muestra la evolución de la conversión de H_2 y CO_2 durante el experimento dinámico en condiciones estequiométricas para la reacción de *Sabatier* (4:1).

Las tendencias son similares a las hasta ahora observadas. Para cada temperatura, se constata la estabilidad del ensayo durante la hora de operación que ésta se mantiene. En ausencia de reacciones laterales, y puesto que la relación $H_2:CO_2$ se alimenta en condiciones estequiométricas para la reacción de *Sabatier* (r. 1. 1), las conversiones obtenidas deberían ser las mismas. En este sentido, señalar cómo en el rango de alta temperatura (350 – 400 °C) las curvas de conversión comienzan a distanciarse ligeramente. Dicha diferencia se justifica atendiendo a la evolución que presenta el subproducto CO en estas condiciones (tal como se analizará más adelante mediante la curva '*FBR*' en la **Figura 3. 67**). Por otro lado, vuelve a ponerse de manifiesto la fuerte influencia de la temperatura en la conversión. La caída de conversión más abrupta entre temperaturas se produce en el paso de 375 a 350 °C, y posteriormente a 325 °C.

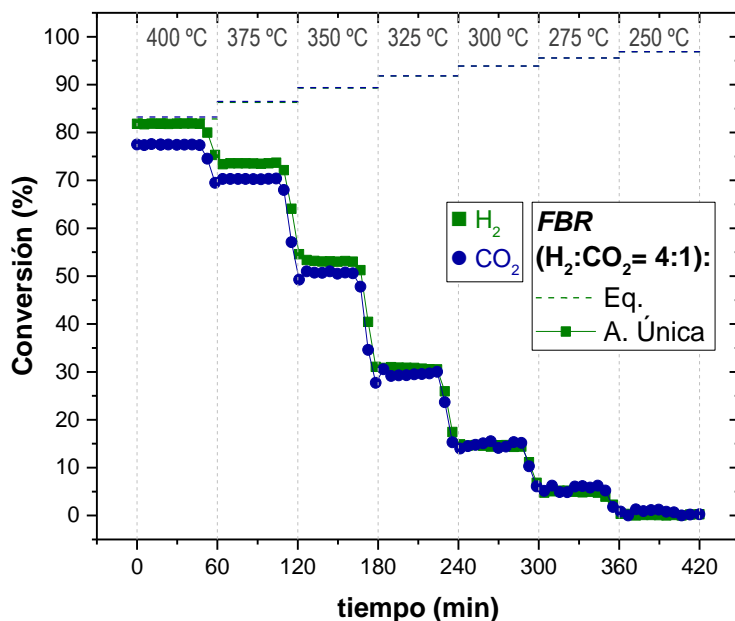


Figura 3. 51.- FBR (Alimentación única): evolución de la conversión de reactivos a diferente temperatura de operación (400 – 250 °C) y relación $H_2:CO_2= 4:1$. Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

Como se viene realizando, en la **Figura 3. 52** se representa el valor promedio (tramo estable para cada temperatura) de conversión para el conjunto de proporciones $H_2:CO_2$ estudiadas. Independientemente de la relación $H_2:CO_2$, se observa la evolución creciente de la conversión de reactantes con la temperatura (**reacción bajo control cinético**). Para la temperatura de 400 °C la cinética deja de controlar la reacción, pasando a estar limitada por el equilibrio. Los valores de conversión de H_2 que, en algunas relaciones a 400°C superan ligeramente a los de equilibrio, podrían estar bajo la influencia de error experimentales en la estimación de las áreas cromatográficas o temperaturas reales que difieren de las de consigna (a las que está determinado el equilibrio teórico).

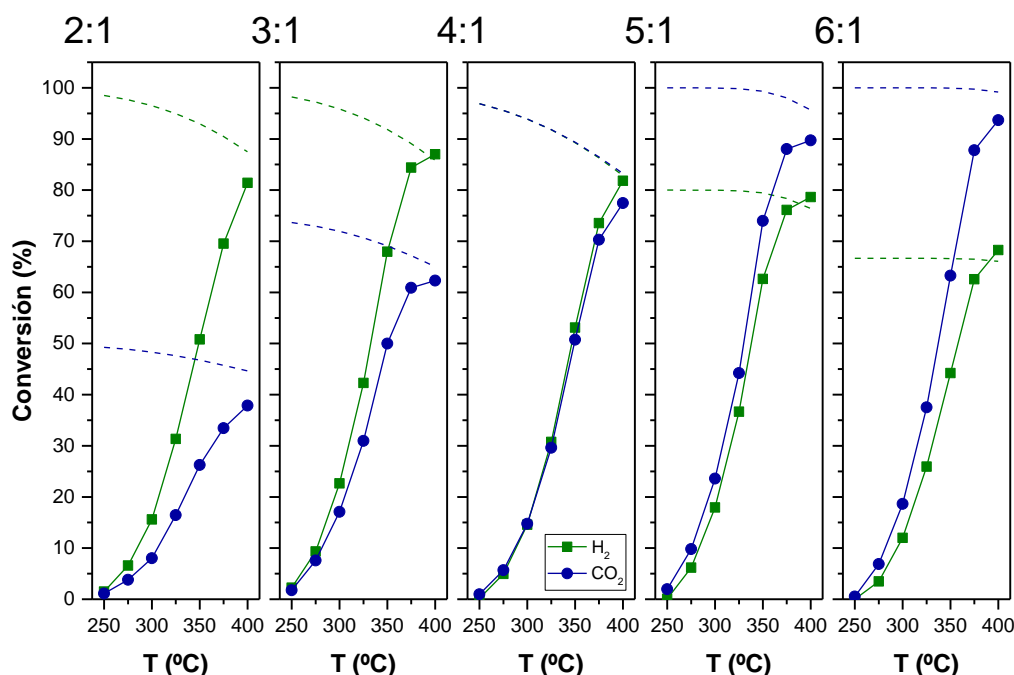


Figura 3. 52.- FBR (Alimentación única): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (---). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver [Tabla 3. 13](#).

Atendiendo a la influencia de la presión parcial de reactivos, se distinguen dos operaciones: la correspondiente a **relaciones subestequiométricas** (2:1 y 3:1) y la que se refiere a **relaciones superestequiométricas** (5:1 y 6:1). El reactivo que en cada una de ellas quede en defecto con respecto a la estequiometría (H_2 para las subestequiométricas y CO_2 para las superestequiométricas), presentará una mayor conversión. En la primera, se constata un aumento de conversión de H_2 al incrementar la relación de 2:1 a 3:1. A pesar de tener un menor defecto, la cantidad total de H_2 es mayor y, por tanto, se obtiene una mayor conversión del reactivo. Esta misma tendencia se observa para el CO_2 en las proporciones 5:1 y 6:1.

Las curvas de rendimiento a CH_4 siguen la misma tendencia: aumento con la temperatura, alcanzando un máximo, cercano al valor de equilibrio, a 400 °C (**Figura 3. 53**). Hasta 375 °C, los rendimientos correspondientes a las proporciones 3:1 y 4:1 son semejantes. No así a 400 °C, donde la operación con la relación 3:1 se encuentra limitada por la termodinámica (en contraposición con la 4:1). Precisamente a esta temperatura (400 °C), la similitud de rendimientos

se obtiene para las relaciones 5:1 y 6:1, con un valor correspondiente al 93,5%. A temperaturas inferiores, la ratio 5:1 genera mayor producción de CH_4 que la 6:1.

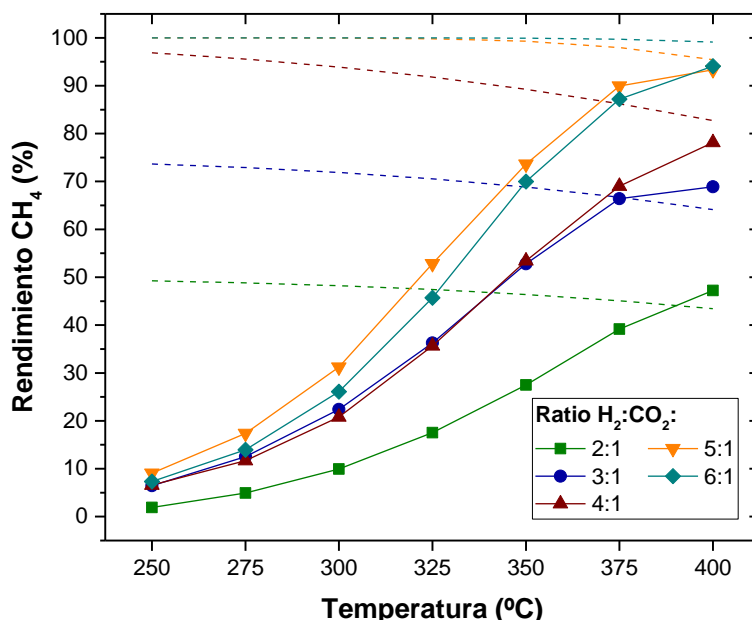


Figura 3. 53.- FBR (Alimentación única): comparación entre los rendimiento a CH_4 experimentales (—) y de equilibrio (---). Catalizador empleado: $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

Mapas de temperaturas

En lo que respecta a los **gradientes térmicos**, el aspecto que presenta el perfil longitudinal de temperaturas del lecho catalítico se presenta en la **Figura 3. 54**. Éste se corresponde al caso de alimentar la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ estequiométrica (4:1), en configuración *FBR* (alimentación única). El parámetro graficado (ΔT), se ha calculado como la diferencia, a cada altura de lecho (1, 3, 6, 9 y 12 cm) y temperatura de operación (400 – 250 °C), entre la temperatura medida por cada termopar (T_M) y la temperatura de referencia (T_{SP}).

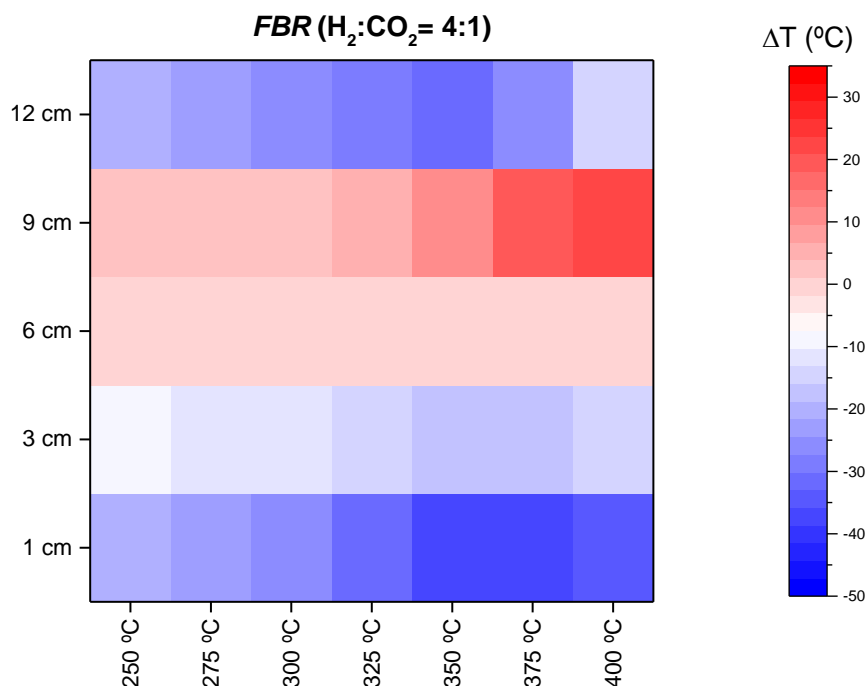


Figura 3. 54.- FBR (Alimentación única): mapa de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondiente a la relación estequiométrica (H₂:CO₂= 4:1).

La zona de mayor gradiente térmico se tiene para una altura de lecho (h_L) de 9 cm (altura respecto a la placa porosa del reactor). Esto es indicativo de un mayor efecto de reacción y, por ende, mayor liberación de calor. Por su parte, la altura de 12 cm se muestra como una zona más fría: comienzo del calentamiento de reactivos, a la par que inicio de la reacción. Para un valor de $h_L = 6$ cm, el gradiente es prácticamente nulo debido a que este termopar es el que se utiliza como elemento de control para el calentamiento del horno. Por último, en las zonas bajas, se muestran gradientes térmicos negativos, dada la menor cantidad de gas sin reaccionar disponible. Atendiendo a la **variación de ΔT con la temperatura de operación**, se observa cómo la diferencia con el valor de consigna aumenta conforme lo hace la temperatura de operación. Teniendo presente el régimen controlante de la reacción (cinético), se justifica este comportamiento: cuanto mayor sea la temperatura de operación, y por tanto la velocidad de reacción, mayor será la cantidad de calor generado.

El resto de relaciones $H_2:CO_2$ ensayadas, presentan un comportamiento térmico muy similar (**Figura 3. 55**):

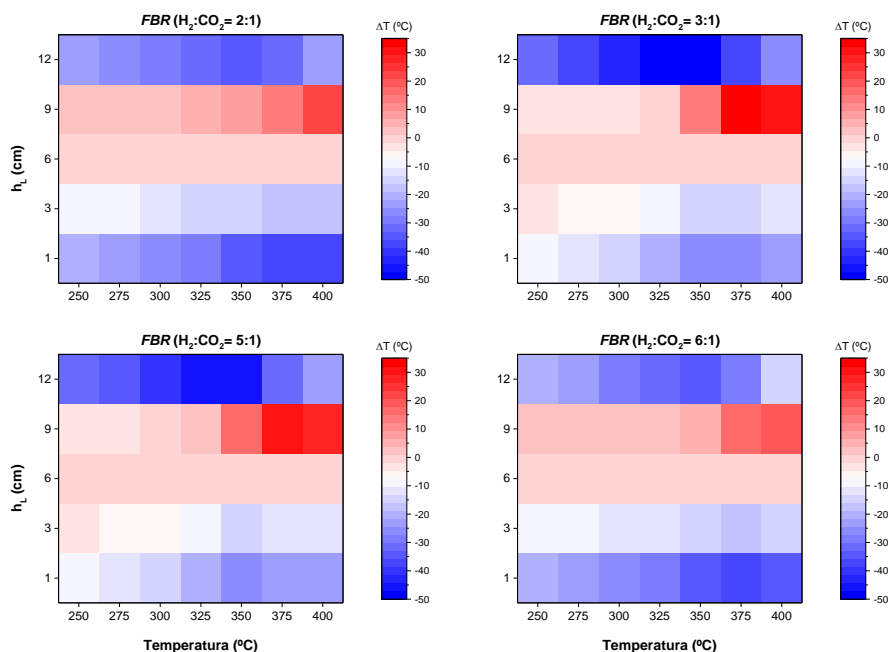


Figura 3. 55.- FBR (Alimentación única): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes al resto de relaciones ($H_2:CO_2 = 2:1, 3:1, 5:1$ y $6:1$).

La formación de puntos calientes (o *hot-spots*), se localiza siempre a una altura de 9 cm y una temperatura de operación de 400 °C (para la proporción 2:1 y 6:1) o 375 °C (en el caso de la 3:1 y 5:1), con máximos de 21,8, 18,9, 32,6 y 31,6 °C, respectivamente. Un exceso de reactivo no reaccionante provoca la retirada de calor del medio, generando enfriamientos ligeramente superiores en la zona de 12 cm.

4.2 Alimentación distribuida (*PTR*)

La distribución del caudal de reactivos a diferentes alturas del lecho da lugar a la operación en reactor de lecho politrópico (*PTR*) propiamente dicha. Para ello, se habilita el acceso de reactivos por las 3 alimentaciones laterales (además de la alimentación principal ya descrita en el apartado anterior). Si bien las condiciones de activación y reacción son iguales a las indicadas en el estudio anterior (alimentación única o *FBR*), la diferencia entre ambas configuraciones reside en la manera de distribuir uno de los reactivos, repartiéndose éste entre

la alimentación principal y las laterales en esta nueva disposición. De este modo, se busca suavizar el perfil de temperaturas en el lecho, lo que traería consigo disminuir el castigo térmico al catalizador, y por tanto la supresión de problemas relacionados con la sinterización y desactivación del sólido.

4.2.1 Distribución del hidrógeno (*PTR*-H₂)

Distribución *H₂*-1:1:1:1

Con el objetivo de etiquetar los experimentos en los que se varió el caudal de reactivos entre las distintas alimentaciones del reactor, se ha establecido un código según el cual se describe la proporción relativa de reactivo que se alimenta por cada una de las alimentaciones, comenzado con la principal a la que le corresponde el primer dígito, y siguiendo con las tres laterales en orden descendente. De este modo, una distribución *H₂*-1:1:1:1 implica que el CO₂ se distribuirá enteramente por la entrada principal (h_{12} , según **Figura 2. 2**) y el H₂ lo hará por igual a través de la principal y las tres entradas laterales, es decir, $\frac{1}{4}$ del caudal por cada una de las alimentaciones. Igualmente, una distribución *H₂*-1:2:4:2 implicará $\frac{1}{9}$ del caudal total de H₂ por la alimentación principal (h_{12}), $\frac{2}{9}$ por la primera lateral (h_9), $\frac{4}{9}$ por la segunda (h_6) y finalmente $\frac{2}{9}$ por la última (h_3).

La primera operación en reactor *PTR* se corresponde con la distribución del reactivo H₂ a partes iguales (equimolar): **distribución *H₂*-1:1:1:1**. Su estudio pasa por la realización de experimentos dinámicos a partir de los cuales se determine el efecto de la temperatura de operación y relación H₂:CO₂ en el intervalo que se viene trabajando (400 – 250 °C y 2:1 a 6:1, respectivamente). A título de recordatorio, señalar que, a lo largo de toda la operación en reactor de lecho politrópico, la relación reactivos – inertes se mantiene en 90 – 10 y la presión total en la atmosférica.

El resultado de modificar temperatura y presión parcial de reactivos, bajo una alimentación politrópica para el H₂, se presenta en la **Figura 3. 56**:

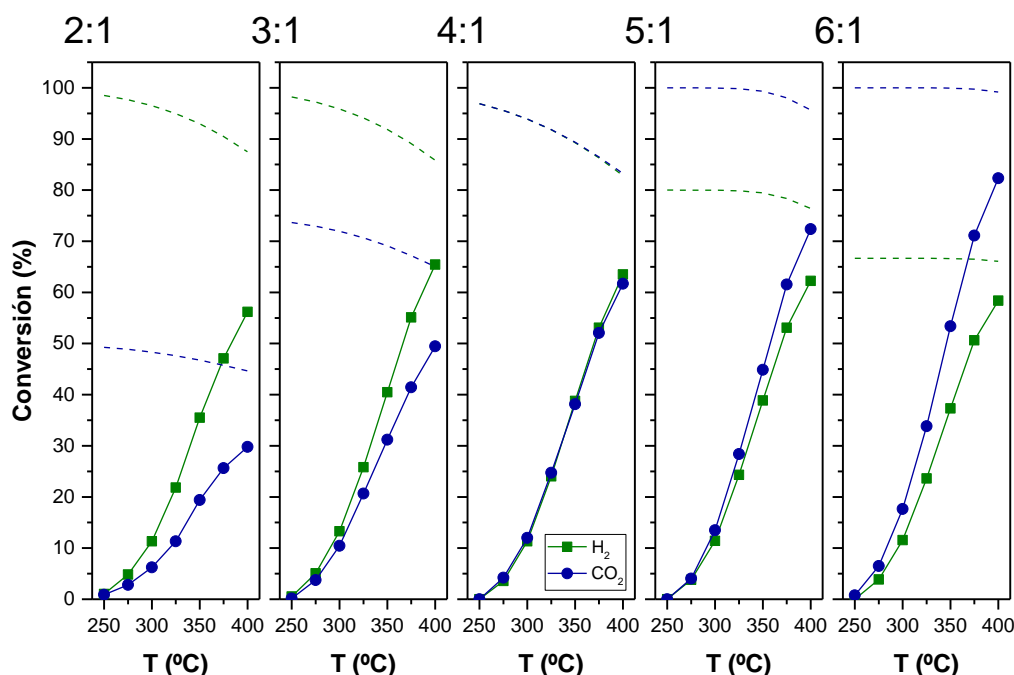


Figura 3. 56.- PTR- H_2 (H_2 -1:1:1:1): comparación entre las conversiones experimentales (—) y de equilibrio (---). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13.**

Se mantiene la evolución de la conversión con la temperatura, por la que un aumento de ésta última se traduce siempre en una mayor cantidad de reactivo convertido. La mayor disminución de conversión se produce en el paso de 375 a 350 °C y de 350 a 325 °C. Nótese también que a 250 °C se tienen conversiones muy cercanas a cero. Las conversiones de reactantes para la relación $H_2:CO_2= 2:1$, presentan una gran diferencia. Al distribuir el H_2 , el defecto de este reactante frente al CO_2 es mayor, por lo que sus conversiones quedan sustancialmente por debajo. Para la relación 3:1 este efecto se amortigua y en la estequiométrica, se igualan. Para las relaciones 5:1 y 6:1, el trabajar con un exceso de H_2 , lleva a comportamientos opuestos (mayor conversión de CO_2 que de H_2). Independientemente de la cual sea la relación $H_2:CO_2$, la similitud entre los valores de conversión experimentales y teóricos (equilibrio) ha disminuido con respecto al caso de la alimentación única (**Figura 3. 52**). Esto se debe al menor tiempo de residencia de las especies que se introducen lateralmente, lo cual se traduce en un menor tiempo de contacto entre reactivos y catalizador (y por consiguiente, menor conversión).

Con respecto a la estabilidad de la distribución aquí evaluada (H_2 -1:1:1:1), se ha observado experimentalmente cómo la conversión se mantiene en valores constantes una vez se ha alcanzado la temperatura de consigna (independientemente de la temperatura de operación o de la proporción $H_2:CO_2$ alimentada). Este comportamiento no se ha mostrado por su equivalencia, en términos cualitativos, con la relativa a la operación de alimentación única (*FBR*) (**Figura 3. 51**).

Las curvas de rendimiento a CH_4 dibujan una tendencia de aumento progresivo con la temperatura (**Figura 3. 57**). Vuelve a ponerse de manifiesto cómo un aumento de la presión parcial de H_2 en la corriente de alimentación, trae consigo un aumento en la tasa de producción de CH_4 . En todos los casos (incluso a altas temperaturas), dicho rendimiento en esta configuración de contacto queda por debajo del de equilibrio. Se aprecia además una evolución de las curvas de rendimiento según su relación $H_2:CO_2$ más progresiva y proporcional a esos valores de lo que se apreciaba para una alimentación única (**Figura 3. 53**).

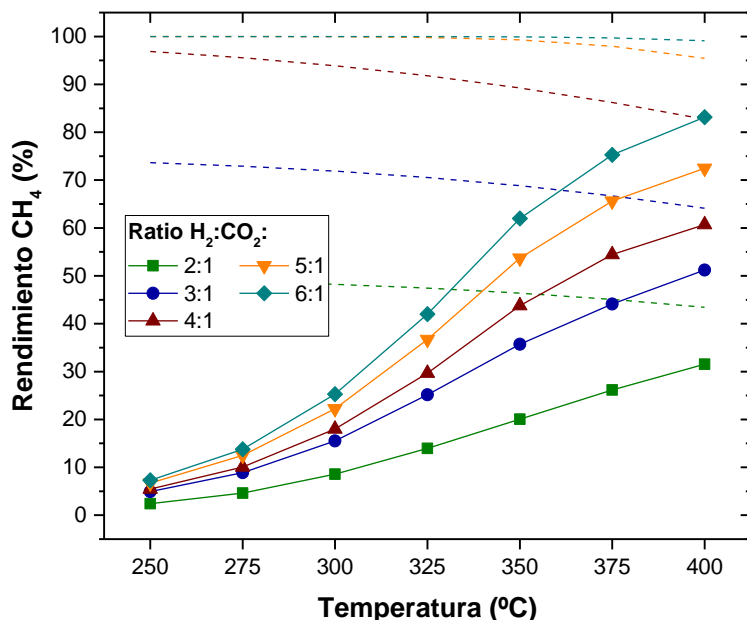


Figura 3. 57.- PTR- H_2 (H_2 -1:1:1:1): comparación entre los rendimiento a CH_4 experimentales (—) y de equilibrio (— —). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

Otras distribuciones (H_2 -1:2:4:2 y H_2 -2:1:4:2)

En base a los gradientes térmicos ya experimentados en los ensayos de alimentación única, y dado que la zona de mayor gradiente térmico positivo se ha localizado a una altura de lecho correspondiente a 9 cm, se ha modificado la distribución homogénea H_2 -1:1:1:1, por **distribuciones heterogéneas** (H_2 -1:2:4:2 y H_2 -2:1:4:2). Se pretende obtener una disminución de calor generado en la zona alta del lecho, sin reducir en exceso la tasa de producción de metano. Cabe destacar que, para las alturas de 6 y 3 cm, se alimenta la misma cantidad de reactivo en estas dos últimas distribuciones aquí propuestas. Estos ensayos se han llevado a cabo para la relación H_2 : CO_2 estequiométrica (4:1) y los extremos superior (6:1) e inferior (2:1) del rango que hasta ahora se viene trabajando.

El resumen de resultados de rendimientos está en la **Figura 3. 58**:

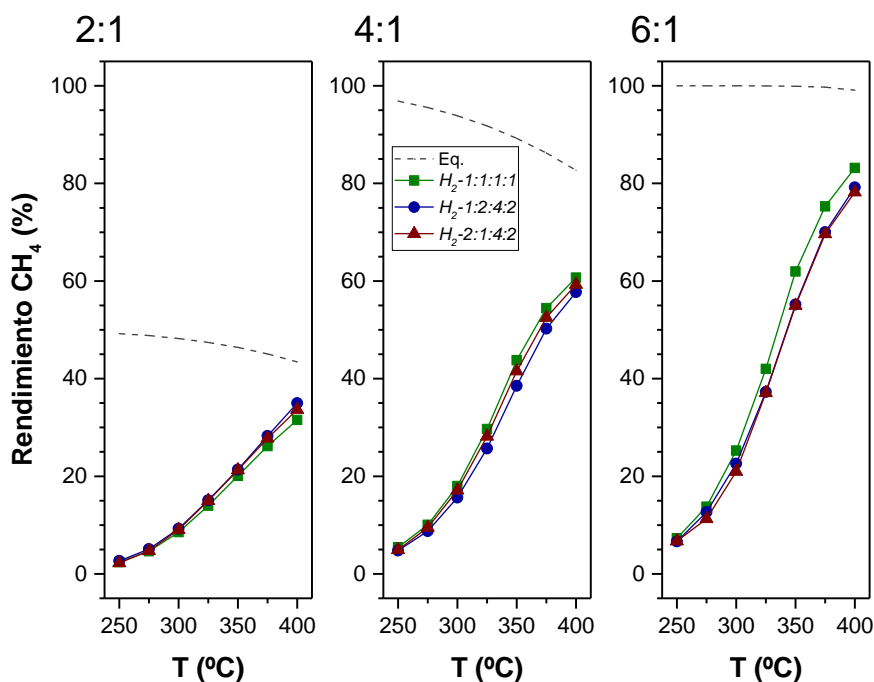


Figura 3. 58.- Distribución politrópica del H_2 (PTR - H_2): comparación entre la distribución homogénea (H_2 -1:1:1:1) y las heterogéneas (H_2 -1:2:4:2 y H_2 -2:1:4:2). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

De entrada, destaca la gran similitud de rendimientos entre las 3 distribuciones politrópicas de H_2 , con valores por debajo de los que determina el

equilibrio termodinámico (menor tiempo de residencia asociado a la distribución lateral de reactivos). Para la relación $H_2:CO_2 = 2:1$, los rendimientos obtenidos hasta la temperatura de 350 °C son similares, mientras que en el rango 350 – 400 °C se observa un ligero aumento para la distribución $H_2-1:2:4:2$ respecto a la $H_2-2:1:4:2$ (y de ésta respecto a la $H_2-1:1:1:1$). Esto puede deberse al mayor defecto de H_2 que suponen estas distribuciones (en el orden indicado) en la zona inicial del lecho (donde se produce mayor reacción), lo cual se traduce en más H_2 convertido y, por tanto, mayor rendimiento a CH_4 . Operar con una relación de 4:1, trae consigo un intercambio de comportamiento, presentando la distribución equimolar $H_2-1:1:1:1$ rendimientos ligeramente superiores a los obtenidos por las distribuciones heterogéneas. Lo mismo sucede para la relación superestequiométrica ($H_2:CO_2 = 6:1$), teniéndose en este caso un comportamiento idéntico para las distribuciones heterogéneas.

Mapas de temperaturas

Atendiendo al perfil de temperaturas que deriva de la operación en configuración politrópica para el H_2 ($PTR-H_2$), la **Figura 3. 59** representa el mapa térmico obtenido para las 3 distribuciones estudiadas ($H_2-1:1:1:1$, $H_2-1:2:4:2$ y $H_2-2:1:4:2$) y una alimentación estequiométrica ($H_2:CO_2 = 4:1$).

La metodología empleada para su realización es equivalente a la utilizada con anterioridad, en la que se relaciona la temperatura medida T_M ('real') con la de referencia T_{SP} (*set-point*). En líneas generales, se observa un perfil de temperaturas sustancialmente más frío al observado para el caso de una alimentación única (FBR) (**Figura 3. 54**), donde la altura de 9 cm con respecto a la placa porosa del reactor se presentaba como 'zona crítica', con puntos calientes de hasta 21,8 °C. Respecto a la zona baja del lecho (1 y 3 cm), todas las distribuciones presentan el mismo rango de temperaturas. Para una altura de 6 cm, se puede considerar gradiente térmico nulo (ΔT de $\pm 1,5$ °C como margen). Recordar que el termopar ubicado a esta altura es el que sirve como elemento de control para el calentamiento del horno. La distribución $H_2-1:1:1:1$ lleva a lechos ligeramente más calientes (9 y 12 cm). Esto se debe a una distribución más uniforme del reactante H_2 , favoreciéndose una mayor cantidad de reacción

en la zona inicial del lecho que las correspondientes a distribuciones en las que el H_2 se alimenta en mayores proporciones por las alimentaciones laterales alejadas de la entrada.

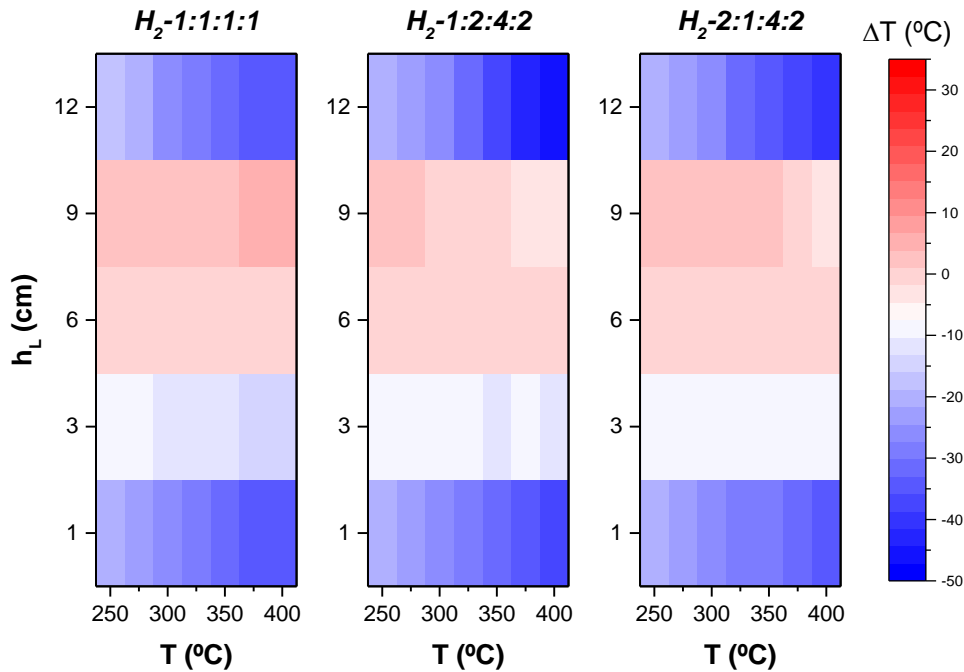


Figura 3. 59.- Distribución politrópica del H_2 ($PTR-H_2$): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes a las tres distribuciones ($H_2-1:1:1:1$, $H_2-1:2:4:2$ y $H_2-2:1:4:2$) y una relación $H_2:CO_2 = 4:1$.

Para las distribuciones heterogéneas ($H_2-1:2:4:2$ y $H_2-2:1:4:2$), la cantidad de H_2 alimentada en la zona inicial es menor. Esto se traduce en menor reacción y con ello, menor calor generado. Efecto contrario sucede en las zonas inferiores, donde la mayor cantidad de reactivo fresco alimentada contribuye a una mayor cantidad de reacción (a pesar de su menor tiempo de residencia). El gradiente térmico máximo alcanzado en configuración $PTR-H_2$ es de 4,8 °C (9 cm, 400 °C como temperatura de operación y relación 4:1), valor que difiere sustancialmente con el informado en condiciones análogas para el caso de una alimentación única que, como ya se ha dicho líneas arriba, fue de 21,8°C.

4.2.2 Distribución del dióxido de carbono (*PTR*-CO₂)

Se estudia ahora la influencia de distribuir politrópicamente el reactivo CO₂ (*PTR*-CO₂). De manera semejante a la configuración *PTR*-H₂, se ha comenzado con una alimentación equimolar por las distintas entradas (distribución CO₂-1:1:1:1). Posteriormente, se ha llevado a cabo el estudio para la distribución CO₂-2:1:1:2. Ambas distribuciones han sido ensayadas para las relaciones molares H₂:CO₂= 2:1, 4:1 y 6:1.

En la **Figura 3. 60** se muestran las curvas de conversión de reactivos, para la distribución homogénea CO₂-1:1:1:1 y las tres presiones parciales estudiadas. Independientemente de la distribución y relación H₂:CO₂ empleada, el control cinético, sobre el termodinámico, de la reacción se mantiene (cuanto más alta es la temperatura, mayor la conversión). A la temperatura más baja (250 °C), apenas existe conversión. Atendiendo a la alimentación estequiométrica, se observa cómo, para las temperaturas elevadas (375 y 400 °C), comienza a detectarse cierta separación entre curvas de conversión. La estabilidad de los tres ensayos es buena, con conversiones mantenidas durante cada hora que se ensayan las 7 temperaturas (no mostrado). Las diferencias en términos de conversión entre los dos tipos de distribuciones estudiadas son mínimas. Esto indica que la modificación de los caudales de CO₂ en las alimentaciones de 12 y 3 cm, no producen un cambio significativo.

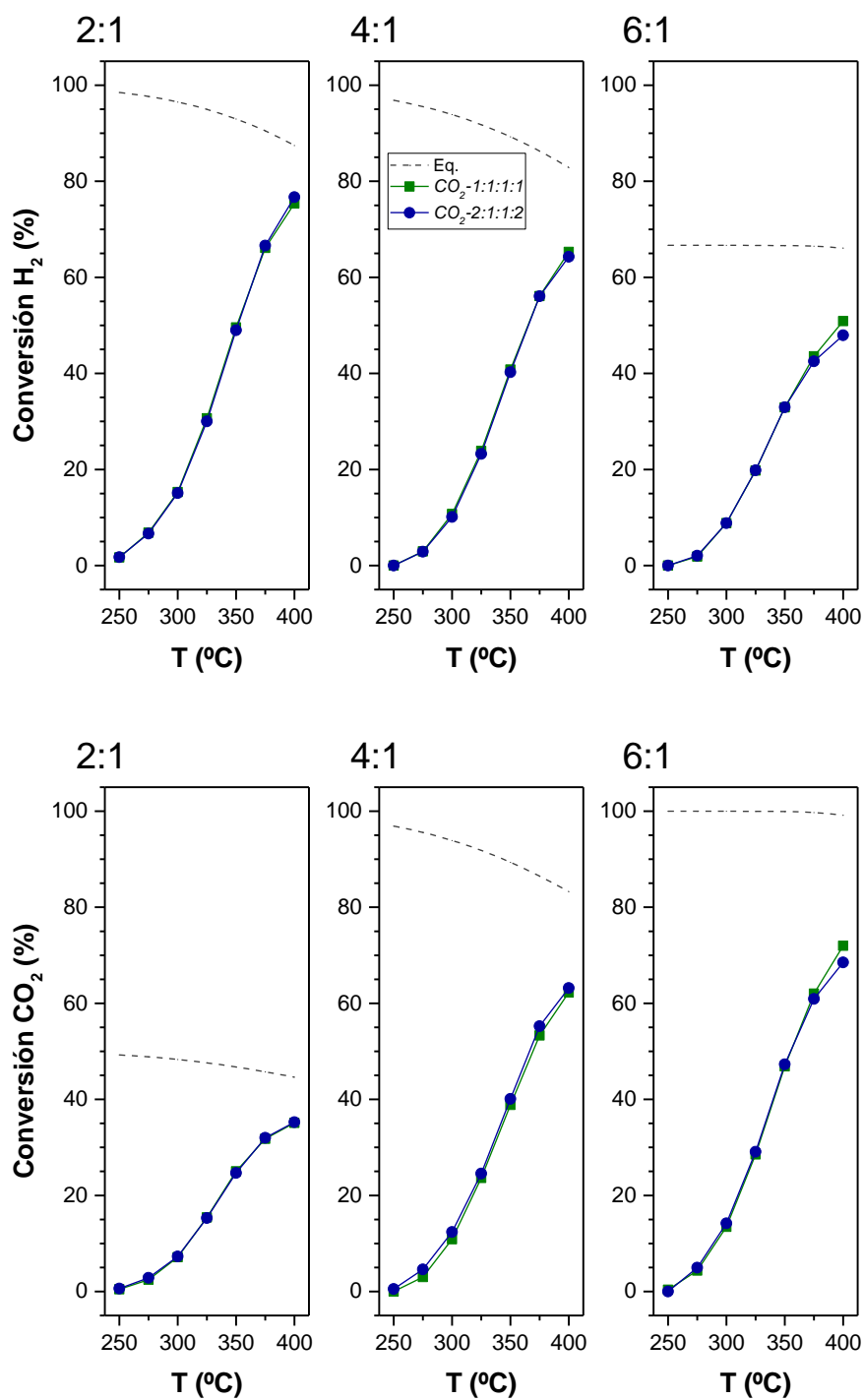


Figura 3. 60.- Distribución politrópica del CO_2 ($PTR-CO_2$): comparación (conversión) entre la distribución homogénea ($CO_2-1:1:1:1$) y heterogénea ($H_2-2:1:1:2$). Catalizador empleado: $10Ni/Al_2O_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

El estudio de perfiles de temperatura vuelve a señalar a la altura de 9 cm como la zona más caliente del lecho (consecuencia de una mayor cantidad de reacción producida). Por su parte, las zonas más frías se encuentran a 1 y 3 cm (**Figura 3. 61**).

Del análisis conjunto de los mapas térmicos se extrae que la distribución $\text{CO}_2\text{-}2\text{:}1\text{:}1\text{:}2$ produce un calentamiento de la zona inicial ligeramente superior que el de la distribución $\text{CO}_2\text{-}1\text{:}1\text{:}1\text{:}1$, con un gradiente térmico máximo de 7,5 °C (9 cm y 375 °C como temperatura de operación). Aún con todo, es de mérito destacar este bajo valor en comparación con los obtenidos para la misma proporción de reactivos (4:1) en alimentación convencional (**Figura 3. 54**). La mayor presión parcial de CO_2 introducida en el primer caso, lleva a mayor reacción inicial y con ello, mayor calor generado. A esto se le puede sumar el efecto de enfriamiento por la menor cantidad de reactivo fresco que se alimenta en $\text{CO}_2\text{-}2\text{:}1\text{:}1\text{:}2$ por la entrada situada a 9 cm.

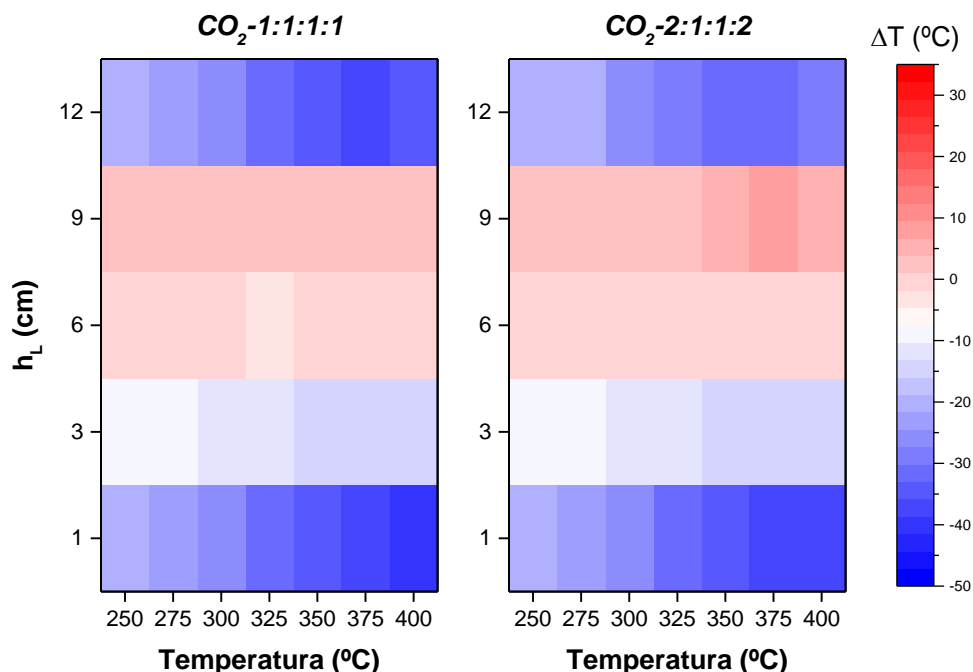


Figura 3. 61.- Distribución politrópica del CO_2 (PTR-CO_2): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes a las dos distribuciones ($\text{CO}_2\text{-}1\text{:}1\text{:}1\text{:}1$ y $\text{CO}_2\text{-}2\text{:}1\text{:}1\text{:}2$) y una relación $\text{H}_2\text{:CO}_2 = 4\text{:}1$.

4.2.3 Efecto de coalimentar CH_4 (*biogas upgrading*)

El concepto de *upgrading* de biogás, o enriquecimiento del metano presente en el biogás hasta proporciones similares a las presentes en el gas natural, se ha estudiado para el caso de alimentación única (*FBR*) y politrópica para el H_2 (*PTR-H₂*). En ambos casos, la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ trabajada ha sido la 4:1. La alimentación distribuida del H_2 se realiza en condiciones de equimolaridad ($\text{H}_2\text{-}1:1:1:1$). La **Figura 3. 62** pone de manifiesto lo que ya se había dejado entrever párrafos atrás para una alimentación pura de H_2 y CO_2 : a efectos de conversión de reactivos (o rendimiento a CH_4), la operación convencional (*FBR*) resulta más eficaz que la politrópica (*PTR-H₂*). Cuanto mayor es la temperatura de operación, mayor es la diferencia. Temperaturas por debajo de los 325 °C, traen consigo conversiones más próximas entre ambas configuraciones. Además, se observa cómo para configuración convencional (*FBR*) se llega a alcanzar el equilibrio con el W_c/q_0 concreto al que se está operando (en contraposición con la politrópica).

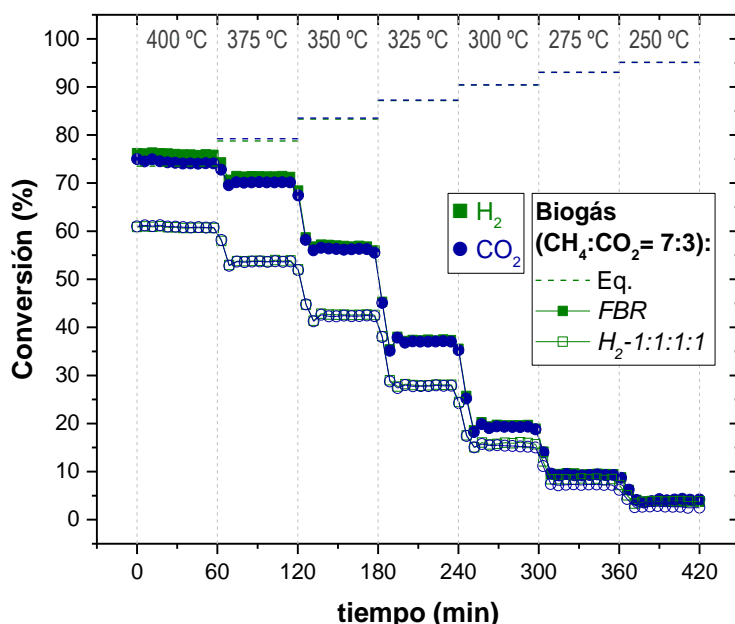


Figura 3. 62.- Alimentación basada en biogás ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 7:3$): comparación (conversión) entre la configuración de alimentación única (*FBR*) y la politrópica para el H_2 ($\text{H}_2\text{-}1:1:1:1$), utilizando una alimentación estequiométrica ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$). Catalizador empleado: $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

Por otra parte, las conversiones aquí obtenidas para el reactor convencional con alimentación basada en biogás desulfurado (curva '*FBR*' en **Figura 3. 62**), se reducen con respecto a su operación con solo CO₂ como especie carbonosa alimentada (**Figura 3. 51**). Atendiendo al equilibrio termodinámico, se justifica este comportamiento. Para el caso de la configuración politrópica, no se observa tal proceder, pues las conversiones para las alimentaciones con y sin alimentación de CH₄ son muy similares. La obtención de conversiones alejadas del equilibrio puede resultar en una ausencia de la influencia del mismo.

En base a estos resultados, cabe esperar que el rendimiento a CH₄ sea también mayor para la configuración convencional (**Figura 3. 63**). No sucede lo mismo con el rendimiento a CO (**Figura 3. 63**), el cual presenta rendimientos siempre inferiores (a excepción de 250 y 275 °C) en configuración convencional (*FBR*) que politrópica (*H₂-1:1:1:1*). Sea como fuere, vuelve a validarse la hidrogenación termocatalítica de biogás como alternativa para su revalorización.

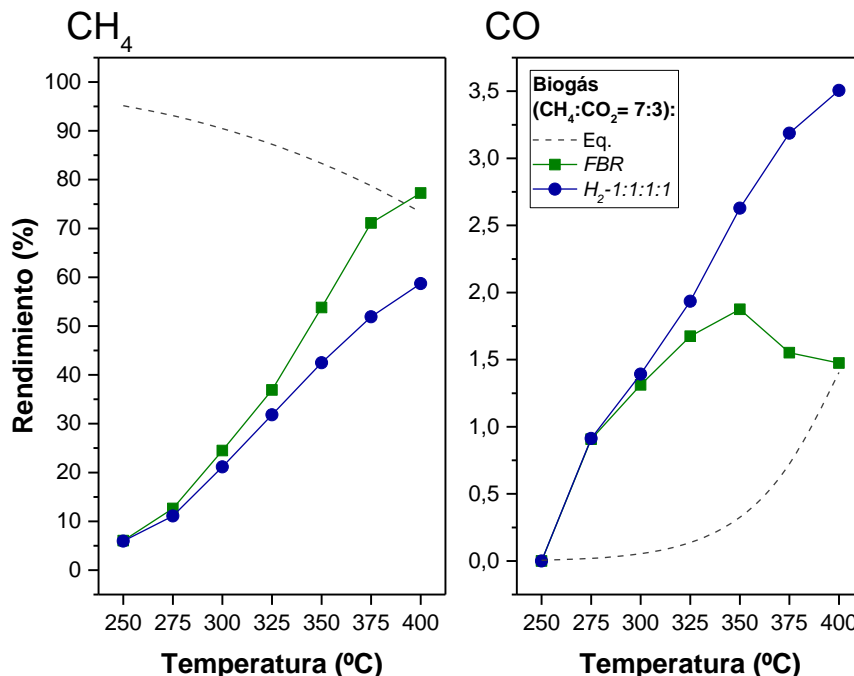


Figura 3. 63.- Alimentación basada en biogás (CH₄:CO₂= 7:3): comparación (rendimiento) entre la configuración de alimentación única (*FBR*) y la politrópica para el H₂ (*H₂-1:1:1:1*), utilizando una alimentación estequiométrica (H₂:CO₂= 4:1). Catalizador empleado: 10Ni/Al₂O₃. COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

En lo que respecta a la evolución del perfil de temperaturas en el lecho, destacar varios aspectos. El primero de ellos, se corresponde con el menor gradiente térmico que, en la zona que se ha manifestado hasta el momento como 'crítica' (9 cm), se consigue con la configuración politrópica (**Figura 3. 64**). Sirva de ejemplo la temperatura de 400 °C ($h_L = 9$ cm), donde la diferencia que se tiene al trabajar con una u otra configuración es de 15 °C. En contraposición, la zona baja del lecho (1 y 3 cm), la distribución del H_2 lleva a temperaturas levemente superiores. Al igual que para el resto de ensayos ya presentados, la altura de 6 cm supone una localización estable sin gradientes térmicos (TC control).

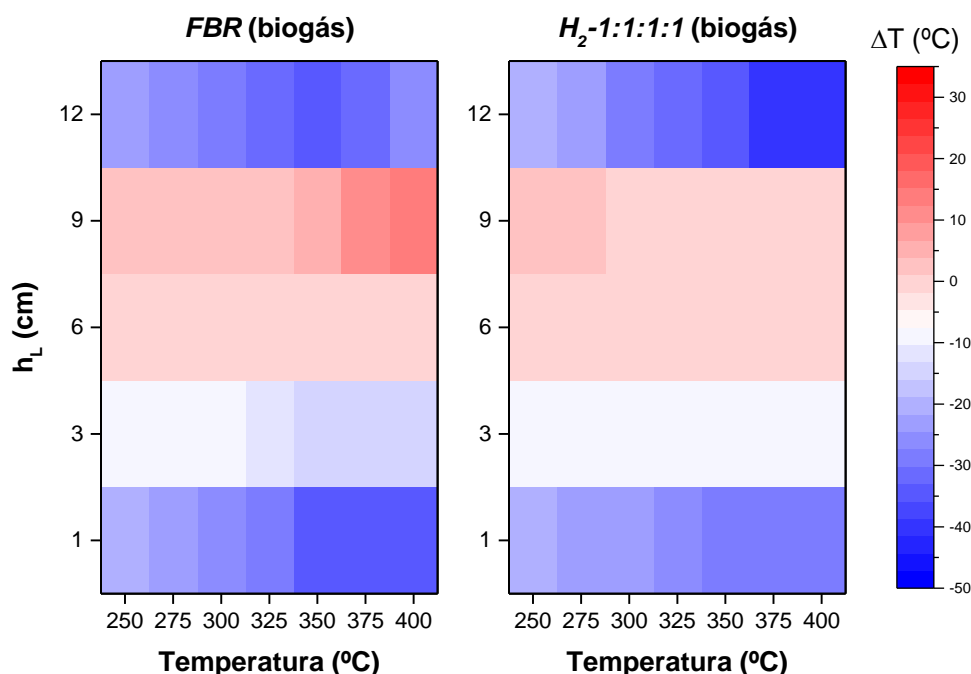


Figura 3. 64.- Alimentación basada en biogás ($CH_4:CO_2 = 7:3$): mapas de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_{SP}$) correspondientes a las distribuciones *FBR* y *H₂-1:1:1:1* y una relación $H_2:CO_2 = 4:1$.

De su comparativa directa con una alimentación sin biogás (**Figura 3. 54: FBR** o **Figura 3. 59: H₂-1:1:1:1**), se observa como la coalimentación de CH_4 conduce a gradientes térmicos más suavizados. Esto viene a confirmar el papel inerte del CH_4 en el proceso, el cual ya había sido informado con anterioridad, dada la similitud de parámetros de actividad (conversión y rendimiento) obtenida con ambas alimentaciones. De esta manera, el CH_4 contenido en el biogás simulado actuaría como diluyente térmico, retirando el calor del medio y dando lugar a lechos más isotermos.

4.2.4 Estabilidad del catalizador de níquel en *PTR*-H₂

Si bien durante el transcurso de los experimentos que hasta el momento se han informado, el catalizador de Ni se ha mostrado estable durante la hora que se ensaya cada temperatura, se ha realizado una medida específica de larga duración (7 h) con idea de contrastarlo a periodos de tiempo más largos (**Figura 3. 65**). Se utiliza la configuración politrópica para el H₂ (distribución H₂-2:1:4:2), una presión parcial de reactivos correspondiente a la relación H₂:CO₂= 6:1 (presión total atmosférica) y la temperatura de 400 °C.

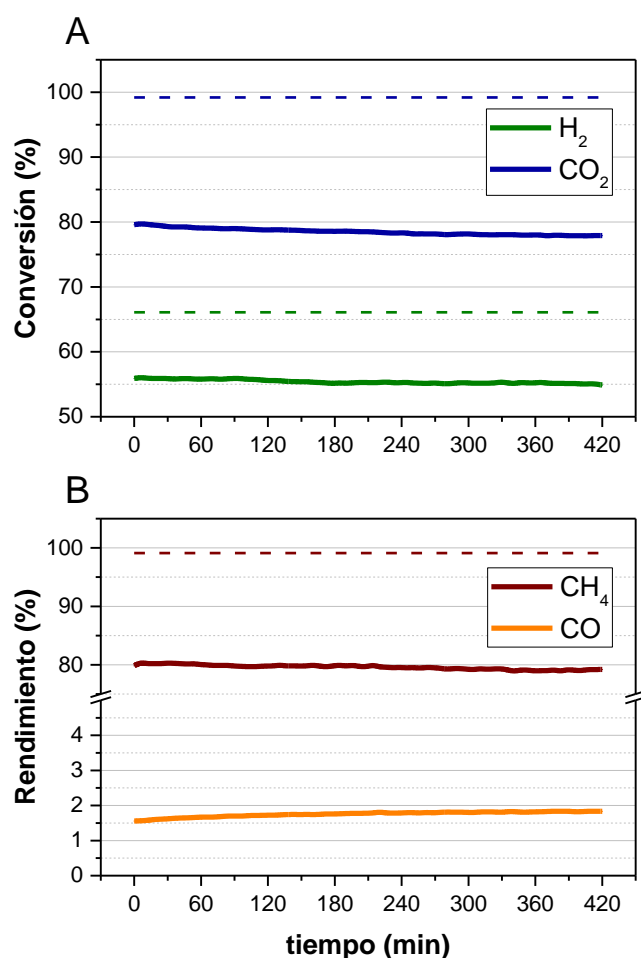


Figura 3. 65.- Estabilidad del catalizador 10Ni/Al₂O₃ en *PTR* (distribución H₂-1:1:1:1) durante 7 h de operación a 400 °C y relación H₂:CO₂= 6:1. Experimental (—) vs. equilibrio (---). COND. EXPERIMENTALES: ver **Tabla 3. 13**.

Tanto conversiones de reactivos (**Figura 3. 65. A**), como rendimiento al producto de interés CH₄ (**Figura 3. 65. B**), presentan una leve reducción

progresiva de su valor con el tiempo. En contraposición, el CO experimenta un ligero incremento de su rendimiento (**Figura 3. 65. B**). Esto es indicativo de que, a lo largo de las 7 h de reacción que se mantiene el experimento a temperatura constante, puede constatarse cierta desactivación del catalizador (reducción del rendimiento a CH₄ del 1,2% en 7 h).

4.3 Comparativa de alimentaciones en *PTR*

Hasta el momento, la influencia del tipo de distribución de reactivos empleada sobre el proceso de metanación de CO₂, se ha analizado de manera independiente. Este apartado nace con la necesidad de dar una visión general mediante el ‘enfrentamiento’ de las distintas configuraciones ensayadas: convencional o de alimentación única (*FBR*), politrópica para el H₂ (*PTR*-H₂) y politrópica para el CO₂ (*PTR*-CO₂).

Se han considerado los resultados experimentales correspondientes a una alimentación constituida exclusivamente por una mezcla de H₂ y CO₂ como especies reactivas. La comparativa relativa a una alimentación basada en biogás desulfurado, ya ha sido presentada en el apartado referido al Efecto de coalimentar CH₄ (*biogas upgrading*).

Con respecto al rendimiento a metano...

Con idea de dotarla de mayor claridad, se ha considerado como parámetro representativo el rendimiento a CH₄ (producto de interés). En cuanto a las conversiones de reactivos, ya se ha visto como éstas presentan valores muy similares a los de rendimiento, pues la formación de subproductos (véase CO) es prácticamente nula. Esto último, también va a poder ser corroborado mediante la representación de rendimiento a CO.

De manera genérica, mayores valores de la relación H₂:CO₂ (y por consiguiente, menores de la presión parcial de CO₂), conducen a rendimientos a CH₄ más altos (**Figura 3. 66**). Su justificación se encuentra atendiendo al valor que presenta el parámetro ‘velocidad espacial másica’ (*WHSV*) para cada proporción H₂:CO₂ ensayada (**Tabla 3. 6**). Cuanto mayor es esta proporción, menor su *WHSV* y por consiguiente, mayor el tiempo de contacto entre el

reactivo que se está considerando en el cálculo de dicho rendimiento (CO_2) y el catalizador. La configuración de alimentación única (*FBR*) resulta siempre más eficaz en lo que a producción de CH_4 se refiere y, salvo alguna particularidad, los valores experimentales quedan por debajo de los teóricos de equilibrio. Este hecho se corresponde con un tiempo de contacto insuficiente entre el catalizador y los reactivos alimentados para alcanzar dicho equilibrio.

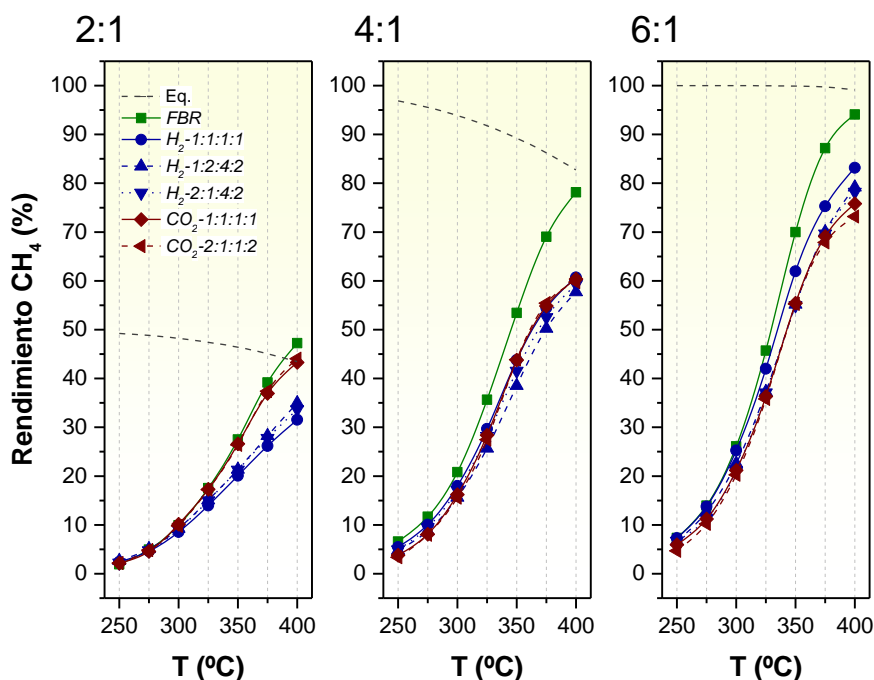


Figura 3. 66.- Rendimiento a CH_4 : comparativa de alimentaciones en *PTR* (alimentación única –*FBR*–, *PTR*- H_2 y *PTR*- CO_2) a diferente relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ alimentada (2:1, 4:1 y 6:1). Catalizador empleado: $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Del análisis de las distintas distribuciones politrópicas, y obviando la configuración *FBR* que, como ya se ha dicho, ofrece en todos los casos mayores rendimientos a CH_4 , se pueden extraer determinadas conclusiones. En el caso de trabajar en condición **subestequiométrica** ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2:1$), se observa cómo los mayores rendimientos a CH_4 se tienen para una distribución del CO_2 (CO_2 -1:1:1:1 o CO_2 -2:1:1:2). Así, el efecto negativo que supone operar con un exceso estequiométrico de CO_2 , se estaría viendo amortiguado al distribuir la alimentación de dicho CO_2 en distintos puntos. Por su parte, la operación **estequiométrica** ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$), conduce a rendimientos muy similares entre sí. Únicamente se observan mínimas mejoras, para las dos distribuciones de CO_2 o

la distribución H_2 -1:1:1:1. Por último, para la ratio **superestequiométrica** ($H_2:CO_2= 6:1$), los mayores rendimientos se tienen en el caso de repartir el reactivo H_2 , con un óptimo para la distribución homogénea (H_2 -1:1:1:1). Esto no hace sino confirmar el planteamiento presentado anteriormente para la ratio 2:1, por el que la distribución del reactivo en exceso supone una mejora en lo que a rendimiento a CH_4 se refiere.

Con respecto al rendimiento a CO...

Por otro lado, se tiene la posible formación del subproducto CO. A lo largo de la presente memoria se viene informando de la elevada selectividad al producto de interés (CH_4) que ostentan los catalizadores preparados. La operación en configuración politrópica (con el catalizador de Ni), no modifica este comportamiento y mantiene esa escasa (o nula) formación de subproductos tales como el CO. Sea como fuere, el sistema de análisis empleado (GC) en las medidas, fue específicamente preparado para su detección. Esto ha permitido poder llevar a cabo un seguimiento preciso del mismo en todo el rango de temperaturas y relaciones $H_2:CO_2$ aquí evaluadas.

Así, se informa de un comportamiento para el CO contrario al presentado para el CH_4 : donde antes el rendimiento a CH_4 era mayor, ahora el de CO lo es menor (y viceversa) (**Figura 3. 67**). Esto sugiere un esquema de reacción en serie, según el cual, el CO estaría actuando como un intermedio en la formación de CH_4 . Este aspecto, junto con la propuesta de un modelo cinético, serán tratados en el siguiente capítulo. Analizando la **relación estequiométrica**, se observa cómo, la menor formación de CO, se dispone para la alimentación convencional (*FBR*). Dentro de las politrópicas (*PTR*), se diferencian dos tramos. Operar en el rango de **alta temperatura (375 y 400 °C)**, supone que la producción de este subproducto se vea favorecida al distribuir la especie reactiva H_2 : H_2 -1:2:4:2 > H_2 -2:1:4:2 > H_2 -1:1:1:1. Para **temperaturas inferiores (250 – 350 °C)**, la distribución CO_2 -1:1:1:1 es la que posee un mayor rendimiento a monóxido. Por tanto, si lo que se pretende es minimizar la formación de CO, a una relación $H_2:CO_2$ de 4:1 y en configuración de alimentación politrópica, se habría de operar con la distribución CO_2 -2:1:1:2.

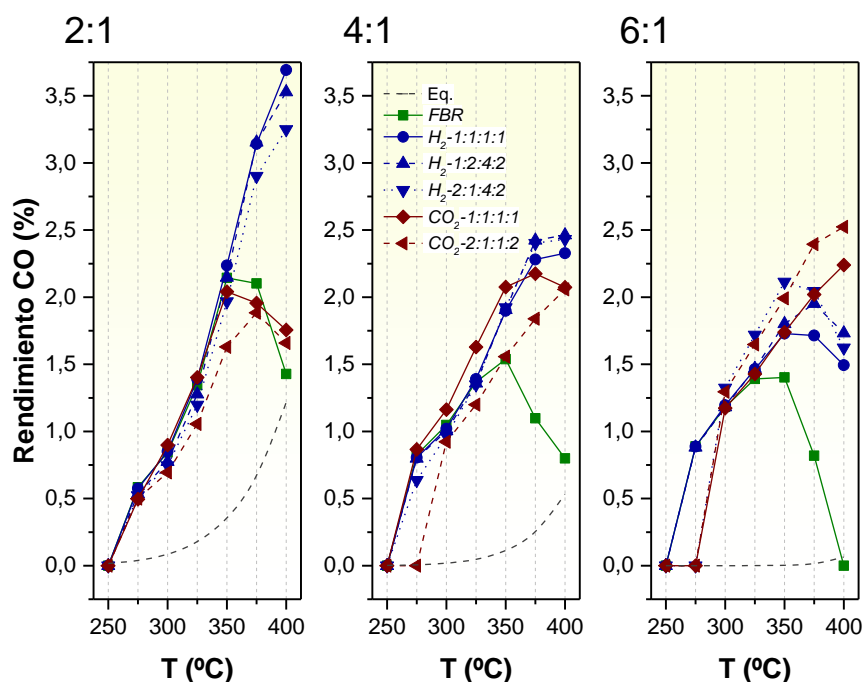


Figura 3. 67.- Rendimiento a CO: comparativa de alimentaciones en *PTR* (alimentación única – *FBR*-, *PTR*-H₂ y *PTR*-CO₂) a diferente relación H₂:CO₂ alimentada (2:1, 4:1 y 6:1). Catalizador empleado: 10Ni/Al₂O₃.

Con respecto al perfil de temperaturas...

La configuración tradicional de reactor (*FBR*), es la que mejor comportamiento (mayor rendimiento a CH₄ y menor a CO) ha mostrado a lo largo de todo el estudio. Se procede ahora a presentar la comparativa que resulta a efectos de generación de **gradientes térmicos** (dirección axial) en el lecho catalítico. A título general, se ha visto ya como la zona de 9 cm (altura con respecto a la placa porosa del reactor), se presenta como la más caliente del lecho: *hot-spots* que, en algunos casos (configuración *FBR* + temperatura de operación 375 °C + relación H₂:CO₂ de 3:1 o 5:1), han llegado a superar los 30 °C (**Figura 3. 55**). Resulta necesario señalar que aquí (**Figura 3. 68**), a diferencia de los mapas de temperaturas mostrados hasta el momento, la variable ‘ ΔT ’ representada hace referencia a la diferencia entre la temperatura registrada para las distintas configuraciones politrópicas (T_{PTR}) y la temperatura, en esas mismas condiciones de operación, en la configuración convencional de alimentación

única (T_{FBR})¹⁰. De forma que, cuanto más fría (azul) sea la zona, mayor habrá sido el amortiguamiento de puntos calientes provocado por la distribución de reactivos. La comparativa se va a centrar en la relación $H_2:CO_2 = 4:1$, dado que para las proporciones 2:1 y 6:1 ya se ha visto de manera clara que resulta mejor distribuir el reactante en exceso.

En vistas a la **Figura 3. 68**, la configuración politrópica presenta una mayor isothermicidad con respecto a la convencional. Nótese como, para la altura 'crítica' ($h_L = 9$ cm), se ha conseguido rebajar sustancialmente el gradiente térmico, operando en todos los casos en condiciones de 'zona azul' (ΔT negativos, o lo que es lo mismo: $T_{PTR} < T_{FBR}$) o blanca ($T_{PTR} \sim T_{FBR}$). El mayor enfriamiento informado como consecuencia de la distribución de reactivos se tiene para la distribución $H_2-1:2:4:2$ y una temperatura de operación de 400 °C, siendo éste de -25,2 °C (azul de mayor intensidad). Las zonas de 1 y 3 cm, son las únicas de gradiente positivo ($T_{PTR} > T_{FBR}$). Pero en este caso supone también una contribución favorable a la isothermicidad en la temperatura de consigna (T_{SP}), pues en estas zonas el valor de T_{FBR} era inferior a T_{SP} (**Figura 3. 54** y **Figura 3. 55**). Sea como fuere, estas diferencias son mínimas (sombreado rojo muy claro). Por otra parte, conviene señalar también que, atendiendo a las diferentes distribuciones politrópicas, el lecho presenta una mayor isothermicidad para las heterogéneas (vs. homogéneas), así como distribuyendo el reactivo H_2 (vs. CO_2): $H_2-1:2:4:2 > H_2-2:1:4:2 > CO_2-1:1:1:1 > H_2-1:1:1:1 > CO_2-2:1:1:2$.

En definitiva, se constata la hipótesis que da lugar a esta alternativa de reactor politrópico, por la que la **alimentación distribuida de reactivos supone un menor castigo térmico para el catalizador**. Cuando se opera con catalizadores metálicos soportados (como es el proceso aquí estudiado), este parámetro puede resultar crucial a la hora de seleccionar una configuración (u otra) de reactor.

¹⁰ Hasta el momento, el parámetro graficado (ΔT), se había estado calculado como la diferencia, a cada altura de lecho (1, 3, 6, 9 y 12 cm) y temperatura de operación (400 – 250 °C, en detrimentos de 25 °C), entre la temperatura medida por cada termopar (T_M) y la temperatura de referencia (T_{SP}).

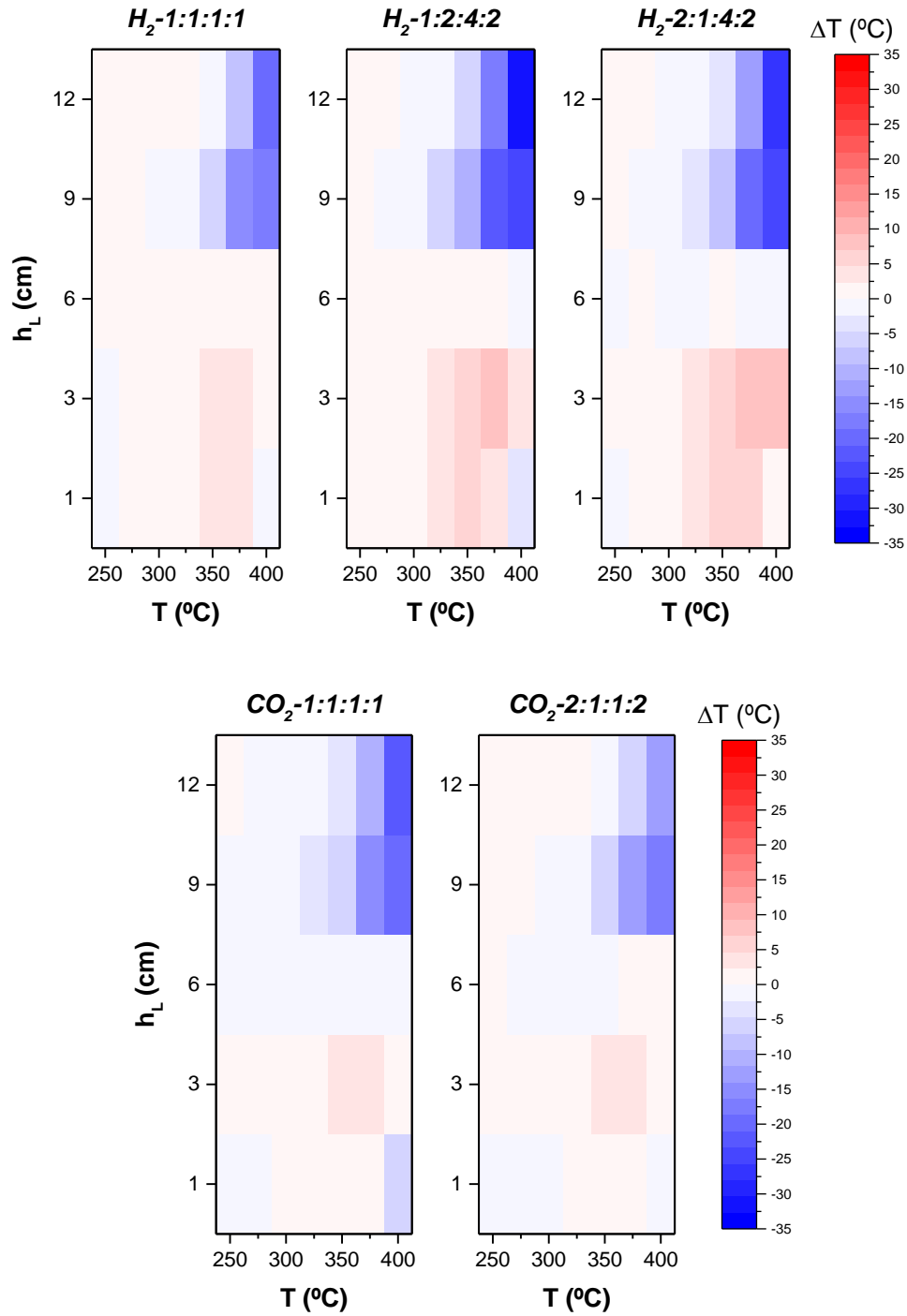


Figura 3. 68.- Mapas de temperaturas ($H_2:CO_2= 4:1$): enfriamiento ($\Delta T= T_{PTR} - T_{FBR}$) que supone la distribución politrópica de reactivos ($PTR-H_2$ y $PTR-CO_2$), con respecto a la alimentación única (FBR).

5 Bibliografía

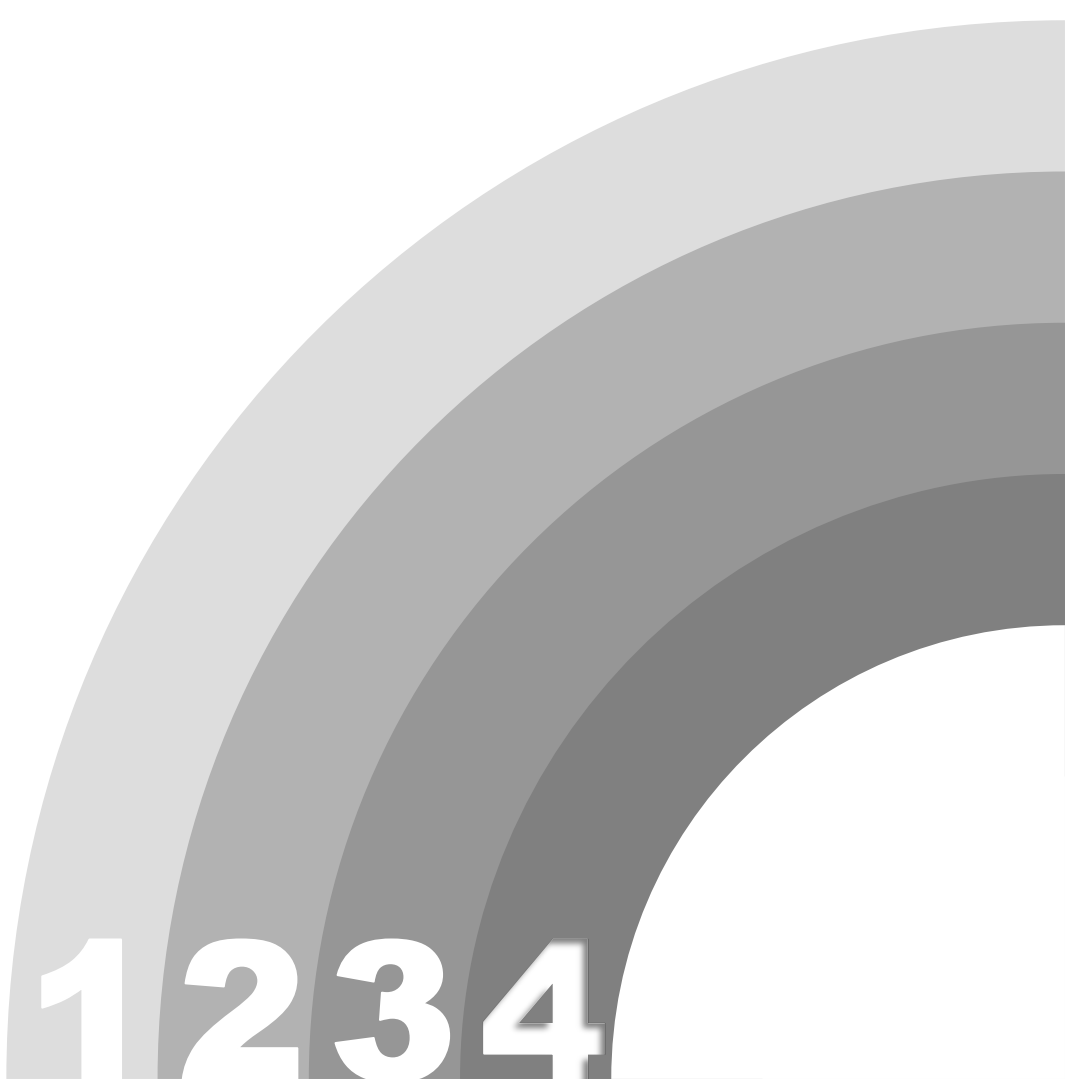
- Abelló, Sònia, César Berrueco, and Daniel Montané. 2013. "High-Loaded Nickel-Alumina Catalyst for Direct CO₂ Hydrogenation into Synthetic Natural Gas (SNG)." *Fuel* 113:598–609.
- Angelidaki, Irini, Laura Treu, Panagiotis Tsapekos, Gang Luo, Stefano Campanaro, Henrik Wenzel, and Panagiotis G. Kougias. 2018. "Biogas Upgrading and Utilization: Current Status and Perspectives." *Biotechnology Advances* 36(2):452–66.
- Beierlein, Dennis, Dorothea Häussermann, Mirko Pfeifer, Thomas Schwarz, Klaus Stöwe, Yvonne Traa, and Elias Klemm. 2019. "Is the CO₂ Methanation on Highly Loaded Ni-Al₂O₃ Catalysts Really Structure-Sensitive?" *Applied Catalysis B: Environmental* 247:200–219.
- Cárdenas-Arenas, A., A. Quindimil, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, and A. Bueno-López. 2020. "Isotopic and in Situ DRIFTS Study of the CO₂ Methanation Mechanism Using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 265:118538.
- Chang, Zhouxin, Feng Yu, Yongbin Yao, Jiangwei Li, Junming Zeng, Qiang Chen, Jiangbing Li, Bin Dai, and Jinli Zhang. 2021. "Enhanced Low-Temperature CO/CO₂ Methanation Performance of Ni/Al₂O₃ Microspheres Prepared by the Spray Drying Method Combined with High Shear Mixer-Assisted Coprecipitation." *Fuel* 291:120127.
- Danaci, Simge, Lidia Protasova, Jasper Lefevere, Laurent Bedel, Richard Guilet, and Philippe Marty. 2016. "Efficient CO₂ Methanation over Ni/Al₂O₃ Coated Structured Catalysts." *Catalysis Today* 273:234–43.
- Durán, Paul, Iván Esteban, Eva Francés, Javier Herguido, and José Angel Peña. 2018. "CO₂ Methanation Using Ru Based Catalysts for Storage and Distribution of Energy: Activation of Catalyst Strategies." *Book of Abstracts: European Hydrogen Energy Conference (EHEC)* 243–44.

- Falbo, Leonardo, Carlo G. Visconti, Luca Lietti, and János Szanyi. 2019. "The Effect of CO on CO₂ Methanation over Ru/Al₂O₃ Catalysts: A Combined Steady-State Reactivity and Transient DRIFT Spectroscopy Study." *Applied Catalysis B: Environmental* 256:117791.
- Feng, Rui, Songtao Liu, Peng Bai, Ke Qiao, Youhe Wang, Hamid A. Al-Megren, Mark J. Rood, and Zifeng Yan. 2014. "Preparation and Characterization of γ -Al₂O₃ with Rich Brønsted Acid Sites and Its Application in the Fluid Catalytic Cracking Process." *Journal of Physical Chemistry C* 118(12):6226–34.
- Garbarino, Gabriella, Daria Bellotti, Elisabetta Finocchio, Loredana Magistri, and Guido Busca. 2016. "Methanation of Carbon Dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic Activity and Infrared Study." *Catalysis Today* 277:21–28.
- Han, Danbee, Yunji Kim, Hyunseung Byun, Wonjun Cho, and Youngsoon Baek. 2020. "CO₂ Methanation of Biogas over 20 Wt% Ni-Mg-Al Catalyst: On the Effect of N₂, CH₄, and O₂ on CO₂ Conversion Rate." *Catalysts* (10):10.
- Liang, Chuanfei, Xun Hu, Tao Wei, Peng Jia, Zhanming Zhang, Dehua Dong, Shu Zhang, Qing Liu, and Guangzhi Hu. 2019. "Methanation of CO₂ over Ni/Al₂O₃ Modified with Alkaline Earth Metals: Impacts of Oxygen Vacancies on Catalytic Activity." *International Journal of Hydrogen Energy* 44(16):8197–8213.
- Lin, Jianghui, Caiping Ma, Qiong Wang, Yanfei Xu, Guangyuan Ma, Jie Wang, Hongtao Wang, Chenglong Dong, Chenghua Zhang, and Mingyue Ding. 2019. "Enhanced Low-Temperature Performance of CO₂ Methanation over Mesoporous Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 243:262–72.
- Mebrahtu, Chalachew, Salvatore Abate, Shiming Chen, Andrés Felipe Sierra Salazar, Siglinda Perathoner, Florian Krebs, Regina Palkovits, and Gabriele Centi. 2018. "Enhanced Catalytic Activity of Iron-Promoted Nickel on γ -Al₂O₃ Nanosheets for Carbon Dioxide Methanation." *Energy Technology* 6(6):1196–1207.

- Mihet, Maria and Mihaela D. Lazar. 2018. "Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh Promotion." *Catalysis Today* 306:294–99.
- Pandey, Dharmendra and Goutam Deo. 2016. "Effect of Support on the Catalytic Activity of Supported Ni-Fe Catalysts for CO₂ Methanation Reaction." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33:99–107.
- Pastor-Pérez, L., V. Patel, E. Le Saché, and T. R. Reina. 2020. "CO₂ Methanation in the Presence of Methane: Catalysts Design and Effect of Methane Concentration in the Reaction Mixture." *Journal of the Energy Institute* 93(1):415–24.
- Shafiee, Parisa, Seyed Mehdi Alavi, and Mehran Rezaei. 2021. "Mechanochemical Synthesis Method for the Preparation of Mesoporous Ni–Al₂O₃ Catalysts for Hydrogen Purification via CO₂ Methanation." *Journal of the Energy Institute* 96:1–10.
- Song, Fujiao, Qin Zhong, Yang Yu, Mengge Shi, Yehua Wu, Jiahao Hu, and Yang Song. 2017. "Obtaining Well-Dispersed Ni/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Methanation with a Microwave-Assisted Method." *International Journal of Hydrogen Energy* 42(7):4174–83.
- Stangeland, Kristian, Dori Yosef Kalai, Hailong Li, and Zhixin Yu. 2018. "Active and Stable Ni Based Catalysts and Processes for Biogas Upgrading: The Effect of Temperature and Initial Methane Concentration on CO₂ Methanation." *Applied Energy* 227:206–12.
- Wang, Xiang, Yongchun Hong, Hui Shi, and János Szanyi. 2016. "Kinetic Modeling and Transient DRIFTS–MS Studies of CO₂ Methanation over Ru/Al₂O₃ Catalysts." *Journal of Catalysis* 343:185–95.

Capítulo 4

Simulación y análisis tecnoeconómico



1 2 3 4

4

Simulación y análisis

tecnoeconómico

RESUMEN

El cuarto capítulo, lo conforman una serie de resultados de carácter manifiestamente computacional. En primer lugar, se va a realizar la **modelización cinética** de los datos experimentales obtenidos tras la operación en reactor de lecho fijo (*FBR*). Concretamente, aquellos que derivan de trabajar en condiciones de alimentación única en la configuración *PTR* (catalizador en base Ni). Para ello, se ha empleado un modelo cinético de pseudo-segundo orden (orden 1 para los reactivos) de tipo potencial, con una

dependencia de la constante cinética tipo *Arrhenius*. Tras esto, se da paso a la **simulación**, y posterior **análisis tecnoeconómico**, de una planta de producción de SNG a partir del biogás proveniente del vertedero de RSU de la ciudad de Huesca (núcleo de población de aproximadamente 150.000 habitantes). Se analizarán alternativas para los distintos procesos involucrados (electrolisis del H_2O , desulfuración del biogás, metanación del CO_2 , ...) y se establecerá un análisis de costes *CAPEX* y *OPEX* en función de los parámetros de operación y la topología del proceso seleccionado.

TITULARES

Los aspectos más destacados de este capítulo 4 son:

-
- #1. El modelo cinético obtenido muestra un mecanismo de reacción con el **CO como producto intermedio** en la formación final de CH_4 .
-
- #2. La **velocidad de formación de CH_4** a partir de CO (vía inversa de reformado con vapor), es mayor que la de obtención de CO a partir de la mezcla reaccionante (vía *Water-Gas Shift* inversa).
-

#3. El diagrama de flujo (*PFD*) de la planta de demostración ha requerido de 4 procesos clave: electrólisis del H₂O (producción del reactivo H₂), desulfuración del biogás (adecuación del reactivo CO₂), cogeneración (suministro energético) y metanación del CO₂ (obtención del SNG).

#4. Técnicamente es posible alcanzar un grado de calidad en el producto obtenido (SNG) similar al de gas natural convencional, permitiéndose su introducción en el Sistema Gasista (según legislación española).

#5. Respecto al análisis económico, los costes de capital (*CAPEX*), tienen una influencia directa sobre los costes operacionales (*OPEX*). De acuerdo a los precios actuales del mercado español (19,5 €/MWh de gas natural importado), el SNG producido no resulta competitivo.

#6. Dicha viabilidad económica, sería posible de alcanzarse un precio de venta de 53,5 €/MWh, de acuerdo al estudio del umbral de rentabilidad efectuado.

Contenidos del capítulo

1	Metanación de CO₂: mecanismo de reacción y cinética	223
1.1	Mecanismo de reacción	224
1.2	Cinética	225
2	Análisis tecnoeconómico.....	231
2.1	Aspectos previos.....	232
2.1.1	Producción de hidrógeno vía electrólisis del agua	232
2.1.2	Fuentes de suministro del CO ₂	234
2.1.3	Desulfuración del biogás	235
2.1.4	Metanación del CO ₂	237
2.1.5	Corrientes de servicio e integración energética	241
2.2	Diagrama de flujo	243
2.2.1	Diagrama de bloques previo	243
2.2.2	Diagrama de flujo del proceso (<i>PFD</i>)	245
2.3	Análisis técnico: gas natural sintético obtenido	265
2.4	Análisis económico: <i>CAPEX</i> y <i>OPEX</i>	267
2.4.1	Costes de capital (<i>CAPEX</i>)	268
2.4.2	Costes operacionales (<i>OPEX</i>)	273
2.4.3	Estimación de ingresos y viabilidad económica	279
3	Bibliografía	282

Índice de figuras

Figura 4. 1.- Esquema de reacción propuesto para la producción de CH ₄ a partir de CO ₂ y H ₂ , siendo $x=2$ para la reacción (r. 4. 1) y $x=1$ para la reacción (r. 4. 3). Los acrónimos ' <i>r-WGS</i> ' y ' <i>r-MSR</i> ' responden a las siglas (en inglés) de las reacciones ' <i>Water-Gas Shift</i> inversa' e ' <i>inversa de reformado con vapor de agua</i> ', respectivamente.	224
Figura 4. 2.- Linealización de la ec. de <i>Arrhenius</i> para las constantes cinéticas k_2 (<i>r-WGS</i>) y k_3 (<i>r-MSR</i>) (en ambos casos se ha omitido el valor a 250 °C por quedar fuera del conjunto).....	229
Figura 4. 3.- Bondad del ajuste del modelo cinético planteado (mecanismo de reacción en serie): curva de conversión ajustada vs. experimental (H ₂ :CO ₂ = 4:1).	230
Figura 4. 4.- Localización del vertedero municipal de Huesca. Fuente: Google Maps (última consulta: 20/03/2021).	234
Figura 4. 5.- Bloques básicos y sus corrientes materiales (<i>E</i> : Electrólisis, <i>D</i> : Desulfuración, <i>M</i> : Metanación y <i>C</i> : Cogeneración).	244
Figura 4. 6.- Diagrama de bloques de la planta de demostración: correlación entre los diferentes bloques básicos presentados en la Figura 4. 5	245
Figura 4. 7.- <i>PFD</i> del proceso de electrólisis del H ₂ O (<i>E</i>).	247
Figura 4. 8.- <i>PFD</i> del proceso de desulfuración del biogás (<i>D</i>).	248
Figura 4. 9.- <i>PFD</i> del proceso de metanación del CO ₂ (<i>M</i>).	256
Figura 4. 10.- Variación en la composición de H ₂ , CO ₂ , CH ₄ y otros (N ₂) de la corriente reactiva a su paso por los reactores 01 y 02 (composición expresada en base seca).....	261
Figura 4. 11.- <i>PFD</i> del proceso de cogeneración (<i>C</i>).	263

Figura 4. 12.- Variación de parámetros (presión y temperatura) de la corriente de los productos de combustión a su paso por: la turbina '*TURB-01*', el intercambiado de calor '*INT-08*' y el intercambiador aire – gas de chimenea '*INT-AG*'. 264

Figura 4. 13.- Distribución porcentual de las inversiones fijas de capital (*FCIs*) según bloques básicos. 272

Figura 4. 14.- Umbral de rentabilidad: '*OPEX*' (**Tabla 4. 18**) vs. '*Ingresos*' (obtenidos a partir de los datos de la **Tabla 4. 19**, mediante variaciones en el precio de importación del *NG*). 280

Índice de tablas

Tabla 4. 1.- Condiciones de operación utilizadas para el modelado cinético del proceso.	227
Tabla 4. 2.- Valores ajustados de la constante cinética en régimen isoterma para cada una de las temperaturas (250 – 400 °C) y reacciones implicadas (<i>r</i> -WGS y <i>r</i> -MSR).....	228
Tabla 4. 3.- Parámetros cinéticos del proceso de metanación de CO ₂ : factor pre-exponencial (<i>A_i</i>) y energía de activación (<i>E_{a,i}</i>) de las reacciones <i>r</i> -WGS (r. 4. 2) y <i>r</i> -MSR (r. 4. 3). Ajuste isoterma y, posteriormente, multiparamétrico (temperatura variable).....	229
Tabla 4. 4.- Composición promedio biogás empleado como materia prima (VERTEGAS 2018).	235
Tabla 4. 5.- Especificaciones de calidad del gas introducido en el Sistema Gasista español (Ministerio de Industria 2013).	240
Tabla 4. 6.- Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el Sistema Gasista español (Ministerio para la Transición Ecológica 2018).	240
Tabla 4. 7.- Parámetros de operación típicos de un electrolizador basado en la tecnología AEL y valores seleccionados (Buttler and Spliethoff 2018).....	248
Tabla 4. 8.- Características de la columna de absorción del proceso de desulfuración.....	249
Tabla 4. 9.- Características de la columna de rectificación del proceso de desulfuración.....	252
Tabla 4. 10.- Características de los reactores 01 y 02 del proceso de metanación.....	259
Tabla 4. 11.- Conversiones de H ₂ y CO ₂ en los reactores 01 y 02 del proceso de metanación.....	260
Tabla 4. 12.- Especificaciones de calidad del SNG producido en esta simulación y su comparativa con los límites legales según Tabla 4. 5.	265
Tabla 4. 13.- Evaluación de la composición del gas natural sintético obtenido en esta simulación y su comparativa con los límites legales según Tabla 4. 6. ...	266

Tabla 4. 14.- Análisis de costes de capital (<i>CAPEX</i>) para la planta de demostración.....	270
Tabla 4. 15.- Procedimiento de cálculo para los costes operacionales (<i>OPEX</i>) de la planta de demostración, según (Peters et al. 2003).	273
Tabla 4. 16.- Necesidades y coste de las materias primas de la planta de demostración.	275
Tabla 4. 17.- Costes asociados al servicio de agua de refrigeración (Peters et al. 2003).	276
Tabla 4. 18.- Análisis de costes operacionales (<i>OPEX</i>) para la planta de demostración.....	278
Tabla 4. 19.- Estimación de ingresos por venta del gas natural sintético (<i>SNG</i>) producido.....	279

1 Metanación de CO₂: mecanismo de reacción y cinética

En el capítulo anterior, se ha caracterizado la actividad de los diferentes catalizadores preparados mediante la realización de medidas de actividad catalítica. Derivado de éstas últimas, se dispone de un 'paquete experimental' de datos que permiten conocer la distribución de productos de reacción en función de la temperatura y presión parcial de reactivos. De esta manera, en esta primera sección, se procede a ajustar numéricamente dicho comportamiento a un modelo cinético empírico.

Se va a hacer uso de una **cinética de pseudo-segundo orden** (orden 1 para los reactivos). Conviene señalar que, además de éste, fueron propuestos otros modelos (exponentes de la presión parcial variables o coincidentes con reacciones elementales: exponente igual al coeficiente estequiométrico), que no resultaron de éxito. Una inadecuada estimación inicial de los parámetros, agravada por el elevado número de parámetros ajustables (hasta 8), podría ser el motivo.

Los datos experimentales a partir de los cuales se va a realizar el ajuste se corresponden a los obtenidos con el **catalizador de níquel (10wt.% nominal) soportado sobre alúmina: '10Ni/Al₂O₃'**. Concretamente, los que derivan de la operación en el reactor de lecho politrópico en condiciones de alimentación única (equivalente al **lecho fijo convencional**). El motivo para escoger esta configuración de reactor es la posibilidad que brinda disponer de perfiles de temperatura reales para las posiciones 12, 9, 6, 3 y 1 cm respecto de la placa base. Este hecho, facilita adecuar el comportamiento de cada segmento de reactor a la temperatura real a la que ha estado sometido, favoreciendo la verosimilitud del modelo a los resultados reales.

1.1 Mecanismo de reacción

Inicialmente, se propusieron diferentes mecanismos de reacción basados todos ellos en el esquema planteado en la **Figura 4. 1**:

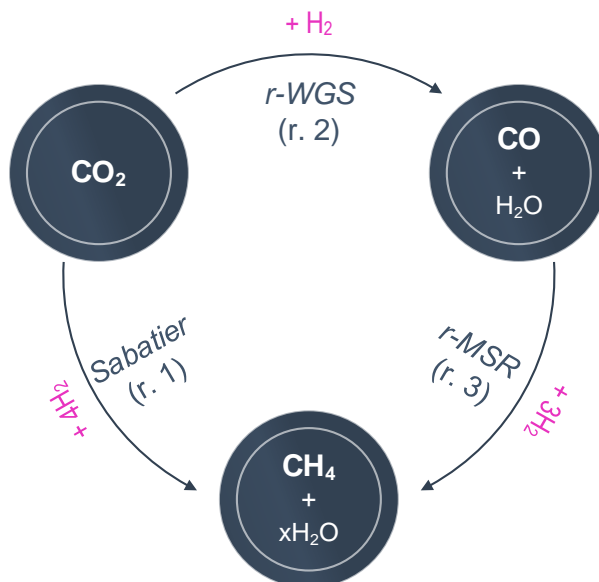
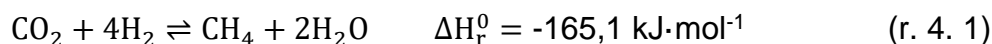
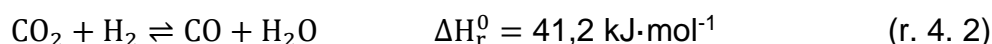


Figura 4. 1.- Esquema de reacción propuesto para la producción de CH₄ a partir de CO₂ y H₂, siendo x= 2 para la reacción (r. 4. 1) y x= 1 para la reacción (r. 4. 3). Los acrónimos 'r-WGS' y 'r-MSR' responden a las siglas (en inglés) de las reacciones 'Water-Gas Shift inversa' e 'inversa de reformado con vapor de agua', respectivamente.

Según el esquema de reacción planteado en la **Figura 4. 1**, la formación de CH₄ puede producirse por dos vías no excluyentes. Una primera posibilidad, pasa por la **hidrogenación directa del CO₂ a CH₄** (r. 4. 1 o reacción de *Sabatier*):

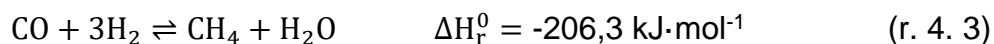


Otra alternativa, asume que dicha hidrogenación se lleva a cabo por medio de un **mecanismo de reacción en serie** compuesto por dos reacciones. La primera reacción o reacción *Water-Gas Shift* inversa (r. 4. 2), constituiría una hidrogenación parcial del CO₂ para dar el producto intermedio CO:



La segunda reacción, se trataría de la reacción inversa de reformado con vapor de agua (r. 4. 3) y en ella se consumirían 3 moléculas de hidrógeno

(por cada molécula de CO) para completar la hidrogenación y dar lugar al producto CH₄:



Cabe señalar que la reacción (r. 4. 1) no deja de ser una combinación de las (r. 4. 2) y (r. 4. 3). Del mismo modo, lo es su calor de reacción, con la particularidad que la primera de éstas (r. 4. 2) es endotérmica y la segunda (r. 4. 3) muy exotérmica.

La tercera y última alternativa consistiría en un **mecanismo serie-paralelo** en el que coexistieran las tres reacciones anteriormente descritas de manera simultánea.

1.2 Cinética

Con el objetivo de definir cuál de los esquemas de reacción presenta un mejor ajuste a los datos experimentales de concentración de las distintas especies a la salida del reactor obtenidos en los ensayos de laboratorio, se ha recurrido a la utilización del módulo '*data fit*' del *software* comercial *Aspen Plus* (v10). Éste se ha implementado sobre un modelo de reactor de lecho fijo catalítico (*FBR*). Así, conocidas las alimentaciones, se procede a llevar un ajuste por mínimo cuadrados respecto a los resultados empíricos. Los parámetros cinéticos van siendo estimados por el *software* hasta conseguir el mejor ajuste posible.

Una de las particularidades a considerar, es la elevada exotermicidad de las reacciones involucradas en el proceso y con ella, la generación de puntos calientes (o *hot-spots*) en el lecho. La modelización mediante *Aspen Plus* permite la inclusión de los perfiles de temperatura que, en el anterior capítulo, se han podido registrar a cinco alturas de lecho (1, 3, 6, 9 y 12 cm respecto a la placa porosa, según **Figura 2. 2**). Dicha información, también se ha considerado a la hora de determinar los mejores parámetros, atenuándose de esta manera los

posibles efectos de divergencia entre la temperatura ‘real’ en un punto del lecho y su temperatura de operación teórica¹.

Tras un primer tanteo con los tres posibles esquemas de reacción anteriormente planteados (serie, paralelo y serie – paralelo), se llegó a la conclusión que **el mejor ajuste se obtiene para el mecanismo de reacción en serie (r. 4. 2 + r. 4. 3)**. Cualquiera de los otros dos esquemas, o no convergía numéricamente, o de hacerlo, era para ajustes isotermos y modificando específicamente los valores de los parámetros de ajuste para aquellas condiciones que experimentalmente se mostraron más alejadas de esa condición. Otros autores, también publican este mecanismo de reacción en dos pasos para sistemas basados en catalizadores de níquel (Schaaf et al. 2014) (Stangeland et al. 2017) (Miguel, Mendes, and Madeira 2018).

Así, conocido el mecanismo de reacción preponderante (serie), es pertinente dotarlo de las correspondientes expresiones cinéticas necesarias para poder trasladarlo a la simulación. Éstas se basan en un **modelo cinético empírico potencial**, con una dependencia de la constante cinética tipo *Arrhenius*, como el descrito en las siguientes ecuaciones:

$$(-r_1) = A_1 \cdot \exp\left(-E_{a1}/R \cdot T\right) \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \quad (\text{ec. 4. 1})$$

$$(-r_2) = A_2 \cdot \exp\left(-E_{a2}/R \cdot T\right) \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \quad (\text{ec. 4. 2})$$

$$(-r_3) = A_3 \cdot \exp\left(-E_{a3}/R \cdot T\right) \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2} \quad (\text{ec. 4. 3})$$

donde:

$(-r_1)$, $(-r_2)$ y $(-r_3)$: velocidades de desaparición de CO_2 y CO respectivamente para las reacciones (r. 4. 1), (r. 4. 2) y (r. 4. 3), en $\left[kmol/s \cdot kg_c\right]$.

¹ En el capítulo anterior, se ha visto como, en algunos casos (véase p. ej.: a 9 cm de altura de lecho, 400 °C de temperatura de operación y 4:1 de relación $H_2:CO_2$), la diferencia entre la temperatura de consigna (@6 cm) y la real (@9 cm) llegaba a suponer gradientes térmicos de hasta 21,8 °C.

A_1 , A_2 y A_3 : factores pre-exponenciales de la ecuación de *Arrhenius* para las reacciones (r. 4. 1), (r. 4. 2) y (r. 4. 3), en $\left[\frac{kmol}{s \cdot kg_c \cdot Pa^2} \right]$.

E_{a_1} , E_{a_2} y E_{a_3} : energías de activación para las reacciones (r. 4. 1), (r. 4. 2) y (r. 4. 3), en $\left[\frac{cal}{mol} \right]$.

R: constante de los gases ideales, en $\left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right]$.

T: temperatura de reacción, en $[K]$.

p_{CO_2} , p_{CO} y p_{H_2} : presiones parciales de CO_2 , CO y H_2 , en $[Pa]$.

Un resumen de las condiciones de operación empleadas en la simulación (dimensiones características del lecho, masa de catalizador y parámetros ensayados), se encuentra recogido en la **Tabla 4. 1**:

Tabla 4. 1.- Condiciones de operación utilizadas para el modelado cinético del proceso.

Condiciones de operación en <i>FBR</i>			
Descripción	Variable	Unidades	Valor
Diámetro del lecho	D	mm	13
Longitud del lecho	L	mm	120
Masa de catalizador	W_c	kg	$5 \cdot 10^{-4}$
Fracción hueca del lecho	ϕ	-	0,5
Caudal volumétrico total alimentado	q_0	$mL(STP) \cdot min^{-1}$	250
Proporción de reactivos	R	vol. %	90
Proporción de inertes (N_2 y Ar, respectivamente)	I	vol. %	5
			5
			2:1
			3:1
			4:1
			5:1
Relaciones molares de reactivos alimentadas	$H_2:CO_2$	-	6:1

Condiciones de operación en <i>FBR</i>			
Descripción	Variable	Unidades	Valor
Alturas del lecho a las que se dispone de medida de temperatura	h_{T-M}	mm	30
			60
			90
			120
Altura del lecho a la que se dispone del termopar de control	h_{T-SP}	mm	60

A partir de los valores experimentales en régimen isoterma (temperaturas de operación comprendidas entre 250 y 400 °C, en intervalos de 25 °C), se han determinado los valores de la constante cinética para las dos reacciones involucradas: *r*-WGS (r. 4. 2) y *r*-MSR (r. 4. 3) (**Tabla 4. 2**).

Tabla 4. 2.- Valores ajustados de la constante cinética en régimen isoterma para cada una de las temperaturas (250 – 400 °C) y reacciones implicadas (*r*-WGS y *r*-MSR).

<i>r</i> -WGS		<i>r</i> -MSR	
T	k_2	T	k_3
°C	$\text{kmol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kgC}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}$	°C	$\text{kmol}_{\text{CO}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kgC}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}$
250	$3,24\text{E-}16 \pm 8,81\text{E-}18$	250	$2,61\text{E-}14 \pm 4,16\text{E-}15$
275	$2,64\text{E-}15 \pm 3,62\text{E-}17$	275	$3,35\text{E-}13 \pm 7,19\text{E-}15$
300	$7,48\text{E-}15 \pm 1,07\text{E-}16$	300	$6,30\text{E-}13 \pm 1,33\text{E-}14$
325	$1,78\text{E-}14 \pm 2,64\text{E-}16$	325	$9,11\text{E-}13 \pm 1,82\text{E-}14$
350	$4,55\text{E-}14 \pm 6,22\text{E-}16$	350	$1,44\text{E-}12 \pm 2,63\text{E-}14$
375	$1,02\text{E-}13 \pm 1,14\text{E-}15$	375	$3,87\text{E-}12 \pm 5,60\text{E-}14$
400	$1,31\text{E-}13 \pm 1,24\text{E-}15$	400	$3,75\text{E-}12 \pm 6,76\text{E-}14$

La linealización de la ecuación de *Arrhenius*² (**Figura 4. 2**) permite, para cada una de las constantes cinéticas descritas (k_2 y k_3), determinar sus parámetros cinéticos (factor pre-exponencial, A_i y energía de activación, E_{a_i}).

² $\ln(k_i) = \ln(A_i) - \left(\frac{E_{a_i}}{R}\right) \cdot 1/T$, siendo $i=2$ o 3 , dependiendo de la reacción que se trate.

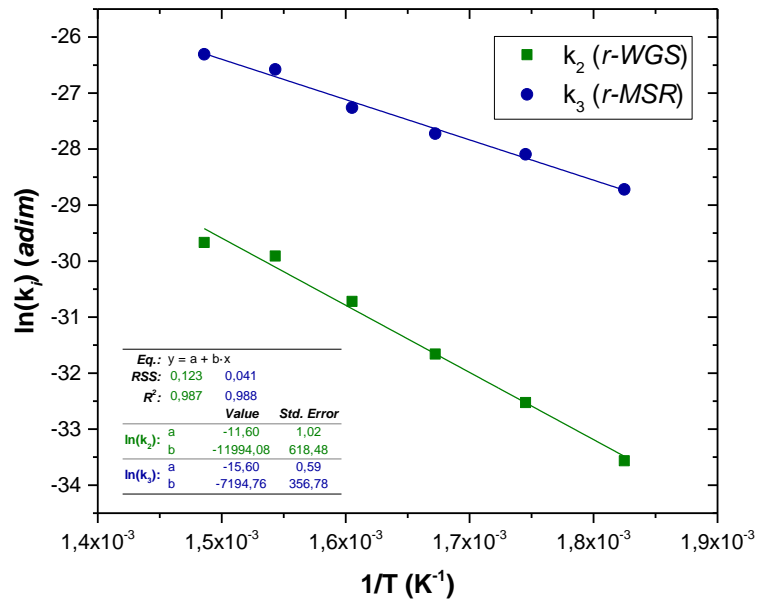


Figura 4. 2.- Linealización de la ec. de Arrhenius para las constantes cinéticas k_2 (*r*-WGS) y k_3 (*r*-MSR) (en ambos casos se ha omitido el valor a 250 °C por quedar fuera del conjunto).

Por su parte, en la **Tabla 4. 3** se registran los parámetros cinéticos que, a partir de la ordenada en el origen (*a* en la **Figura 4. 2**) y de la pendiente (*b*), resultan de la linealización anterior:

Tabla 4. 3.- Parámetros cinéticos del proceso de metanación de CO₂: factor pre-exponencial (*A_i*) y energía de activación (*E_{a,i}*) de las reacciones *r*-WGS (r. 4. 2) y *r*-MSR (r. 4. 3). Ajuste isoterma y, posteriormente, multiparamétrico (temperatura variable).

Parámetros cinéticos				
Reacción	Parámetro	Unidades	Isoterma	Multi-paramétrico
<i>r</i> -WGS	A_2	$\text{kmolCO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kgC}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$9,19 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$ $\pm 3,00 \cdot 10^{-7}$
	$E_{a,2}$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$	23835	24541 ± 27
<i>r</i> -MSR	A_3	$\text{kmolCO} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kgC}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$ $\pm 9,44 \cdot 10^{-9}$
	$E_{a,3}$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$	14297	15303 ± 38

Los valores obtenidos mediante el **ajuste isoterma** (columna '*Isoterma*') en la **Tabla 4. 3**), fueron introducidos como primeras estimaciones del módulo '*data fit*' de *Aspen Plus* (v10) indicado anteriormente. De esta manera, se consigue un **ajuste multiparamétrico** (columna '*Multi-paramétrico*') que pretende amortiguar los posibles efectos de divergencia entre la temperatura 'real' en un punto del lecho y su temperatura de operación teórica.

A raíz de los valores de los factores pre-exponenciales (A_i) y energías de activación ($E_{a,i}$), se puede concluir señalando que la velocidad de formación de CH_4 vía CO (reacción *r-MSR* o r. 4. 3), es mayor que la de obtención de CO a partir de la mezcla reaccionante (reacción *r-WGS* o r. 4. 2).

Finalmente, la **Figura 4. 3** ilustra el buen grado de ajuste alcanzado con el esquema de reacción seleccionado, mediante la comparación de los resultados experimentales³ con los obtenidos a través de la simulación:

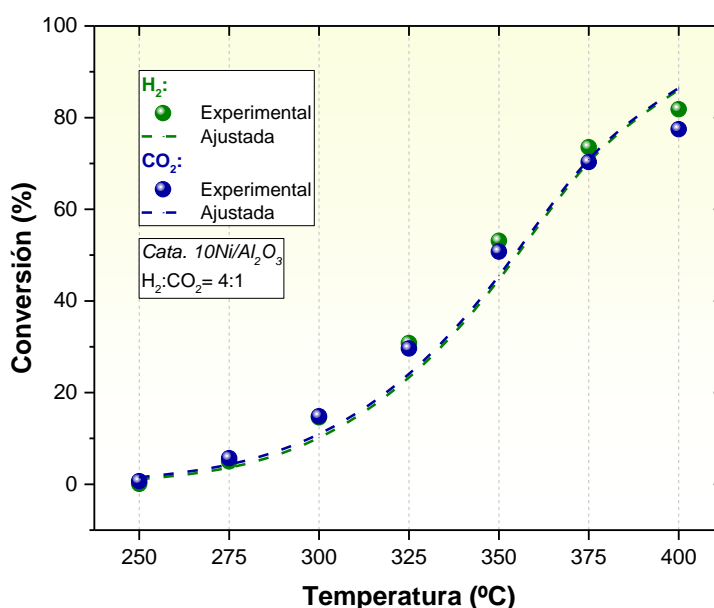


Figura 4. 3.- Bondad del ajuste del modelo cinético planteado (mecanismo de reacción en serie): curva de conversión ajustada vs. experimental ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$).

³ Correspondientes a la operación estequiométrica ($\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$), con el catalizador de Ni y el reactor de lecho politrópico en condiciones de alimentación única (equivalente al lecho fijo).

2 Análisis tecnoeconómico

Este segundo gran apartado, se plantea con el **objetivo general** de llevar a cabo un estudio de viabilidad (tanto técnica, como económica) del proceso de producción de gas natural sintético (*SNG*, por sus siglas en inglés), a partir de biogás, para una planta de demostración. Para ello, se ha escogido como materia prima el biogás generado a capacidad de producción plena en el vertedero de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) de la ciudad de Huesca⁴ (370,3 kg·h⁻¹) (VERTEGAS 2018).

La consecución del objetivo general descrito, pasa por su disgregación en una serie de **objetivos secundarios**, llevados a cabo en el orden que se expone a continuación. En primer lugar, se ha realizado un **análisis del estado de la técnica**, entendiéndose como tal la revisión de las diferentes tecnologías que a día de hoy se encuentran disponibles para el desarrollo de los procesos implicados (electrólisis del H₂O, desulfuración del biogás, metanación del CO₂, ...). Posteriormente, se procederá con el diseño del **diagrama de flujo del proceso** (*PFD*, por sus siglas en inglés), incluyéndose en éste las unidades auxiliares necesarias (cambiadores de calor, equipos de impulsión, valvulería, ...). Su elaboración va a contener también el dimensionamiento de los equipos, así como la cuantificación de las corrientes involucradas. La **Cinética** empleada va a ser la propuesta en el apartado anterior. Tras un primer diseño, se seleccionará una matriz de indicadores de proceso con el objetivo de ser optimizados desde el punto de vista técnico y económico. Se va a utilizar el *software* comercial *Aspen HYSYS* (v10). El diagrama de flujo del proceso optimizado va a servir para hacer una estimación de los **costes de capital** (*CAPital EXpenditures* o *CAPEX*), aplicado a un escenario real como es el de la planta de RSU de Huesca. De forma análoga, se procederá al cálculo de los **costes de operación** (*OPerational EXpenditures* u *OPEX*).

⁴ Aunque se trate del vertedero de Huesca (gestionado por la empresa pública 'Gestión de Residuos de Huesca S. A.' –GRHUSA–), acomoda los residuos de Jacetania, Hoya de Huesca y Alto Gállego.

2.1 Aspectos previos

Con carácter previo al desarrollo del diagrama de flujo del proceso, resulta necesario exponer, desde un punto de vista técnico, el conjunto de tecnologías que se van a proponer para la planta de demostración.

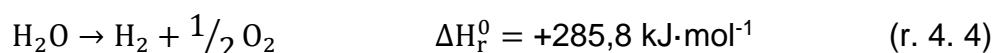
Dadas las razones expuestas en el apartado '*Vectores energéticos alternativos*' del Capítulo 1, referidas a las limitaciones impuestas por la infraestructura, se excluye el caso de considerar el hidrógeno como producto final o vector energético del concepto *Power-to-Gas (PtG)*. Únicamente se va a tener en cuenta el proceso *PtG* para dar lugar a hidrocarburos gaseosos (como es el CH₄), empleando H₂ (electrolítico) y CO₂ (contenido en el biogás) como reactivos.

La consecución de este objetivo implica un conjunto de procesos (electrólisis del H₂O, fuentes de suministro y limpieza del biogás, metanación del CO₂ y producción de corrientes de servicio) los cuales presentan un amplio abanico de alternativas técnicas. En las siguientes líneas, se procede a su acotación.

2.1.1 Producción de hidrógeno vía electrólisis del agua

En el contexto del proceso de estudio que se está considerando (*PtG*), es frecuente encontrar la electrólisis del agua como fuente de H₂. La energía eléctrica necesaria para alimentar el electrolizador sería aquella que deriva de excedentes (mayor producción que demanda) de cualquier fuente renovable (por la localización estudiada, fundamentalmente eólica o fotovoltaica). Si bien esta no constituye la única alternativa renovable, ya que dicho H₂ también puede ser producido a partir de ruptura fotocatalítico térmica (electrólisis de alta T^a) del agua, o como producto de la gasificación o pirolisis de biomasa (Leonzio 2017).

La transformación electroquímica que tiene lugar en el proceso de electrólisis del agua puede expresarse mediante la reacción (r. 4. 4):



De entre las dos tecnologías disponibles para llevar a cabo el proceso de electrólisis del agua (*AEL*⁵ y *PEMEL*⁶), la electrólisis a través de membranas poliméricas de intercambio de protones (*PEMEL*), podría resultar más idónea dentro del esquema *PtG*, donde el suministro de electricidad se asume fluctuante. Ésta, ofrece mayor flexibilidad respecto a la electrólisis alcalina (*AEL*), admitiendo cargas parciales mínimas del 0% (*AEL*, 20%), tiempos de arranque en frío de entre 5 y 10 minutos (*AEL*, 1 – 2 h) y tiempos de calentamiento hasta la temperatura de operación inferiores a los 10 s (*AEL*, 1 – 5 min) (Buttler and Spliethoff 2018). Sin embargo, sus mayores costes de inversión y de mantenimiento, sumado a una vida de operación más corta, hacen que su elección se vea desfavorecida (Ghaib and Ben-Fares 2018). Por todo lo anterior, en este trabajo se va a considerar la tecnología de **electrólisis alcalina (*AEL*)** para el electrolizador encargado de la producción de H₂. Dicha selección, se encuentra en línea con lo propuesto por otros autores (Collet et al. 2017).

La producción de H₂ mediante el empleo de combustibles fósiles (véase mediante el reformado húmedo de metano) no se ha considerado, pues no discurre dentro de un esquema de almacenamiento de energía a partir de fuentes renovables (Dawood, Anda, and Shafiullah 2020).

Finalmente, cabe señalar que el O₂ generado durante la electrólisis del agua (r. 4. 4), presenta varias opciones de valorización (procesos de oxidación de biomasa (Bailera et al. 2016), empleo en hospitales o centros médicos (Gómez-Chaparro, García-Sanz-Calcedo, and Márquez 2018), ...). No obstante, su transporte generalmente implica un paso previo de licuefacción, lo cual representaría un coste añadido al proceso. Esto último lleva a tomar la decisión de emplearlo directamente en el emplazamiento de la planta de demostración. En último término, y si no se encuentra una opción más atractiva en términos económicos, se emitirá a la atmósfera.

⁵ *Alkaline Water Electrolysis.*

⁶ *Proton Exchange Membrane Water Electrolysis.*

2.1.2 Fuentes de suministro del CO₂

Respecto a las fuentes de aprovisionamiento del dióxido de carbono (el otro reactivo), su procedencia puede ser muy variada: CO₂ producto de la gasificación (Gassner and Maréchal 2008) o la oxidación de biomasa (Bailera, Lisbona, and Romeo 2015), industrias del acero y cemento, sistemas de captura y secuestro de CO₂ (d'Amore, Romano, and Bezzo 2021), etc.

Sin embargo, una de las fuentes de CO₂ más atractivas desde un punto de vista renovable y sostenible, es el **biogás producido por la degradación anaerobia de la materia orgánica** de las plantas de tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) o de los residuos agropecuarios o derivados de la industria alimentaria (Korberg, Skov, and Mathiesen 2020). Concretamente, en este trabajo se va a considerar el biogás producido en el vertedero municipal de Huesca, cuyo emplazamiento se presenta en la **Figura 4. 4**.



Figura 4. 4.- Localización del vertedero municipal de Huesca. Fuente: [Google Maps](#) (última consulta: 20/03/2021).

De acuerdo a la información disponible (VERTEGAS 2018), este vertedero tiene una capacidad de producción aproximada de $370,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de biogás. Se va a emplear dicho caudal másico como base de cálculo para el dimensionado de la planta de producción simulada. Se asumirán unas condiciones estándar de presión y temperatura (101325 Pa y 298 K , respectivamente) para esta corriente. La composición que presenta dicho biogás se muestra en la **Tabla 4. 4**:

Tabla 4. 4.- Composición promedio biogás empleado como materia prima (VERTEGAS 2018).

Biogás	
Especie	Composición
-	vol.%
CH ₄	61,66
CO ₂	36,81
N ₂	1,03
O ₂	0,44
H ₂ S	0,06

El biogás se encuentra constituido principalmente por CH₄ (~ 60vol.%) y CO₂ (~ 35vol.%). Además de estos dos componentes mayoritarios, presenta otras especies como pueden ser el N₂, O₂ y H₂S. Las dos primeras (N₂ y O₂), se incorporan al biogás cuando se realiza la aspiración del mismo en el pozo de captación: durante este proceso, el aire permea a través del firme y termina mezclándose, en pequeña proporción, con el biogás formado. Con respecto al sulfuro de hidrógeno (H₂S), éste constituye uno de los componentes minoritarios típicos del biogás y, junto con el amoníaco (NH₃) y siloxanos, se presenta como uno de los productos más perjudiciales en el tratamiento *downstream* del biogás (Muñoz et al. 2015). En el siguiente punto, se aborda dónde reside su problemática y las soluciones que a tal efecto se van a adoptar.

2.1.3 Desulfuración del biogás

En una instalación como la que en este trabajo se pretende evaluar, los procesos en los que se imponen límites en la concentración de compuestos

sulfurados son tres: metanación termo-catalítica, inyección del *SNG* producido en la red gasista y uso del biogás en sistemas de combustión.

De entre todos ellos, el proceso de metanación termo-catalítica resulta el más restrictivo. En los catalizadores basados en níquel (como es el seleccionado para este estudio), la sola presencia de impurezas sulfuradas produce un envenenamiento paulatino (e irreversible) del catalizador por medio de su adsorción química sobre los centros activos del mismo. Algunos estudios sugieren un contenido máximo permisible de 1 ppm en compuestos que contengan azufre (Götz et al. 2016). Otros, señalan límites más exigentes, con contenidos máximos de 0,1 ppm (Calbry-Muzyka et al. 2019). Por ser la más restrictiva, en este trabajo se va a emplear esta última limitación: **0,1 ppm como composición máxima de H₂S en el biogás a procesar**. Aunque suponga un mayor esfuerzo en la limpieza del biogás, promueve una mayor vida de operación para el catalizador.

Dicho lo cual, el interés de este apartado reside en eliminar (o reducir su contenido por debajo del límite establecido) el H₂S de la corriente de biogás aguas abajo del proceso (entrada a la planta), para posteriormente emplearlo, junto con el H₂ electrolítico, en la zona de metanación. Esta operación de purificación ha de ser lo más selectiva posible al H₂S, puesto que no sería deseable la retirada ni del CO₂ (uno de los reactivos principales), ni del CH₄ (producto de interés y del que se desea aumentar su contenido por reacción del CO₂ con el H₂).

Acudiendo a la literatura, existe un amplio abanico de técnicas para retirar el sulfuro de hidrógeno, las cuales pueden dividirse, entre otros criterios, en:

- Técnicas de **adsorción**, bien física o con reacción química, del H₂S sobre una serie de lechos de materiales adsorbentes, tales como zeolitas, carbones activados u óxidos metálicos, pudiendo estos regenerarse total o parcialmente mediante tratamientos térmicos (Hervy et al. 2018).

- Técnicas de **absorción**, en las cuales, y en línea con lo descrito en el párrafo anterior, es necesario identificar aquellas que sean lo más selectivas posible al H_2S (p. ej. sistemas de absorción física mediante agua a alta presión o sistemas de absorción química mediante el empleo de soluciones alcalinas, no pueden ser tenidos en cuenta, puesto que también promueven la absorción del CO_2 (Tippayawong and Thanompongchart 2010) (Rasi, Läntelä, and Rintala 2014).

La integración de las primeras (adsorción) en una planta destinada a la producción continua (como es la que aquí se plantea), no resulta imposible, pero necesariamente implica la existencia de sistemas de desulfuración en paralelo (óxidos de hierro, principalmente) para su operación alterna. Esto, junto con la necesidad de un sistema de regeneración a altas temperaturas, hace que se descarten como alternativa. Así, se plantea el uso de un **sistema de absorción química** por medio de aminas: concretamente, la **metildietanolamina (MDEA)**. La MDEA, en comparación con otras aminas como la monoetanolamina (MEA) o la dietanolamina (DEA), posee alta selectividad a H_2S , tiene mayor capacidad de absorción, requiere menor energía para su regeneración, es menos corrosiva y su degradación por altas temperaturas es mínima (Lu, Zheng, and He 2006). Las necesidades energéticas de temperatura para su regeneración, se plantea suplirlas total (o parcialmente) mediante la integración energética con el calor generado en la reacción de hidrogenación del CO_2 (ver [Corrientes de servicio e integración energética](#)).

Por último, señalar que no se van a considerar otros procesos de limpieza del biogás, como pudiera ser la desnitrificación, al no hallarse compuestos nitrogenados en dicho biogás (**Tabla 4. 4**).

2.1.4 Metanación del CO_2

El CO_2 contenido en el biogás purificado requiere de una posterior conversión, a través de su reacción con el H_2 generado en el proceso de electrólisis del agua, para producir finalmente CH_4 (reacción de *Sabatier*, representada anteriormente en r. 4. 1).

Atendiendo a la información expuesta en la Introducción de este trabajo, dentro de las tecnologías disponibles para llevar a cabo la metanación del CO₂, se encuentran la **metanación biológica** y la **catalítica**. Si bien la primera presenta ciertas ventajas (permite el apagado de los reactores –sin consecuencias negativas–, presenta mayor tolerancia a compuestos sulfurados y posee mayor amortiguamiento térmico –la presencia de una fase líquida actúa como sumidero del calor desprendido), ésta aún se encuentra en fase de desarrollo (Voelklein, Rusmanis, and Murphy 2019). Esto contrasta con la metanación catalítica, bien establecida comercialmente a nivel industrial (Thema, Bauer, and Sterner 2019). El hecho de que permita operar a mayores temperaturas que la metanación biológica (250 – 500 °C, frente a los 30 – 90 °C que limitan los microorganismos metanógenos), hace que, para una misma conversión, el volumen de reacción necesario disminuya, al mismo tiempo que da más posibilidades para un mayor aprovechamiento e integración del calor generado en la reacción con otros procesos de planta (Muñoz et al. 2015). Con esta base, **en el presente estudio se tendrá en consideración únicamente la metanación catalítica**.

Centrando la atención en el proceso termo-catalítico, su operación se realiza haciendo empleo de una batería de reactores en serie de lecho fijo (Ghaib and Ben-Fares 2018). Dentro de éstos, se diferencian dos tipos de operación: **adiabática** o **isoterma**. Los primeros, resultan relativamente simples y con un precio unitario más barato. Por el contrario, se ha de tener en cuenta la posible formación de los ya mencionados puntos calientes (o *hot-spots*) que pueden resultar en la desactivación irreversible del catalizador por sinterización. Respecto a los reactores de lecho fijo isoterms, su configuración es más compleja (integración de sistemas de refrigeración) y como consecuencia, más caros. Sin embargo, aseguran una mayor vida útil del catalizador (menor estrés térmico junto con la eliminación de puntos calientes). Estos factores, sumado al hecho de que su número de unidades resulte menor para alcanzar una conversión requerida (**1-2 reactores isoterms en serie**, frente a 2-7 adiabáticos) (Buchholz et al. 2014), **hacen que resulte la opción seleccionada en este estudio**.

Otro tipo de configuraciones de reactor, como pueden ser las experimentadas en esta tesis (reactor de lecho fluidizado o de lecho fijo con alimentación distribuida de reactivos –politrópico-), no se han considerado por su bajo grado de implantación industrial.

Como catalizador, se selecciona el **níquel** como fase activa (alta actividad, elevada selectividad a metano y fácil disponibilidad) y la alúmina (buena dispersión de la fase activa metálica) como soporte (Gao et al. 2015). Además, la obtención de su **Cinética**, va a permitir el implementación de la misma en los reactores de metanación de la planta de demostración.

Especificaciones del gas natural sintético (SNG) obtenido

El producto final del proceso de metanación, recibe la denominación de gas natural sintético (SNG). Tal y como indica su propio nombre, se trata de una mezcla gaseosa de composición y usos asimilable al gas natural convencional, apta también para su almacenamiento y transporte a través de las infraestructuras ya provistas para este último.

En este sentido, son de especial relevancia para el proceso las **especificaciones técnicas** que dicho SNG ha de cumplir, reguladas mediante normas de obligado cumplimiento. Atendiendo a la legislación española (Ministerio de Industria 2013), éstas se indican de manera genérica (tanto para el gas natural obtenido a través de fuentes fósiles, como para el SNG) a través de una serie de parámetros especificados en la **Tabla 4. 5**.

De forma adicional, existe una resolución que recoge las concentraciones mínimas y máximas de determinadas especies en gases procedentes de fuentes no convencionales, como es el caso del biogás que en este trabajo se está considerando como materia prima (Ministerio para la Transición Ecológica 2018) (**Tabla 4. 6**).

Tabla 4. 5.- Especificaciones de calidad del gas introducido en el Sistema Gasista español (Ministerio de Industria 2013).

Calidad del gas introducido en el Sistema Gasista			
Parámetro	Unidades	Valor*	
		MÍN.	MÁX.
Índice de <i>Wobbe</i> **	kWh/m ³	13,403	16,058
PCS	kWh/m ³	10,26	13,26
Densidad relativa (D)	m ³ /m ³	0,555	0,7
Azufre total (S)	mg/m ³	-	50
H ₂ S + COS (<i>como S</i>)	mg/m ³	-	15
Mercaptanos (RSH) (<i>como S</i>)	mg/m ³	-	17
O ₂	vol. %	-	0,01
CO ₂	vol. %	-	2,5
H ₂ O (<i>punto de rocío</i>)	°C (70 bar-a)	-	2
HC (<i>punto de rocío</i>)	°C (70 bar-a)	-	5

* Valores expresados en condiciones *STP* (0 °C, 1,01325 bar).

** Definido como el cociente entre el PCS y la raíz cuadrada de la densidad relativa (D) del SNG (0,7163 kg·m⁻³(STP)), con respecto al aire (1,288 kg·m⁻³(STP)).

Tabla 4. 6.- Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el Sistema Gasista español (Ministerio para la Transición Ecológica 2018).

Calidad del gas procedente de fuentes no convencionales			
Parámetro	Unidades	Valor*	
		MÍN.	MÁX.
CH ₄	vol. %	90	-
CO	vol. %	-	2
H ₂	vol. %	-	5
Halogenados (F / Cl)	mg/m ³	-	10 / 1
Amoníaco	mg/m ³	-	3
Mercurio	μg/m ³	-	1
Siloxanos	mg/m ³	-	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg/m ³	-	500
Microorganismos	-	<i>Técnicamente puro</i>	
Polvo / Partículas	-	<i>Técnicamente puro</i>	

* Valores expresados en condiciones *STP* (0 °C, 1,01325 bar).

Este estudio, empleará las pautas descritas por la legislación española en lo referente a esta materia (**Tabla 4. 5** y **Tabla 4. 6**), por lo que será necesario comprobar que finalmente el producto obtenido cumple con dichas especificaciones ([Análisis técnico: gas natural sintético obtenido](#)).

2.1.5 Corrientes de servicio e integración energética

El correcto funcionamiento de la planta que se va a simular no sería posible sin suministro energético. Por ello, se ha decidido plantear un sistema auxiliar que lleve a cabo las funciones de **suministro de calor** (p. ej., para la regeneración de la amina) y de **electricidad** (p. ej., para el bombeo de líquidos, compresión de gases, funcionamiento de los equipos, ...).

Otra alternativa contemplaría obviar dicho sistema auxiliar y adquirir directamente la electricidad a través de un proveedor. Muy probablemente, si las necesidades fueran exclusivamente eléctricas, ésta resultaría más adecuada. Pero dado que también hay necesidades de suministro de calor, y puesto que se dispone de corrientes con material combustible en la planta (ver '*Combustible y comburente*'), se ha optado por la producción *in-situ* de ambos suministros.

El estado gaseoso en el que se encuentran las anteriormente citadas corrientes con material combustible, lleva a plantear un sistema de cogeneración⁷ constituido por una **turbina de gas** (encargada de generar electricidad) y un **intercambiador de calor** (recuperar parte del calor de los gases de escape y generar así vapor de calefacción a alta presión) (Towler and Sinnott 2012b).

Combustible y comburente

Para la planta de demostración que se pretende simular, se disponen de 4 posibles corrientes **combustibles**:

- Biogás materia prima (sin desulfurar)

⁷ Producción conjunta, en un proceso secuencial, de energía mecánica y/o eléctrica y energía térmica útil.

- Biogás purificado (desulfurado)
- Gas natural sintético (SNG) producido
- Hidrógeno (procedente del electrolizador)

De entre ellas, las dos últimas (SNG producido y H₂ procedente del electrolizador) se descartan para su uso como combustibles. Desde un punto de vista energético (producción de H₂ a partir de energía eléctrica, para posteriormente generar electricidad y calor) y económico (empleo de parte del producto de venta –SNG- para la generación de dichos servicios), no resultan alternativas adecuadas. Restarían como opciones plausibles, el biogás materia prima (sin desulfurar) y el biogás purificado (desulfurado). Aunque la cantidad de H₂S presente en la primera corriente está por debajo del límite que se considera para los equipos de turbinaje (< 10000 ppm) (Calbry-Muzyka et al. 2019), el empleo de biogás ya desulfurado, presenta algunas ventajas:

1. Resulta más adecuado para cumplir con las regulaciones en materia de emisiones atmosféricas de compuesto sulfurados (Lu et al. 2006).
2. La menor concentración de H₂S en la corriente combustible implica, necesariamente, una menor corrosión de los equipos involucrados en el proceso.

Con esta base, se propone el uso del **biogás purificado (desulfurado) como combustible a emplear en el sistema de cogeneración**.

Respecto a los **comburentes**, cabe plantear el uso de aire y/o el propio O₂ generado durante el proceso de electrólisis del agua. Tal y como se ha indicado en el último párrafo de la sección correspondiente a la [Producción de hidrógeno vía electrólisis del agua](#), dicho O₂ no plantea otras opciones de valorización más atractivas (elevados costes asociados a su licuefacción para su posterior transporte): bien se emplea en el sistema de cogeneración mediante oxicomustión, bien se emite directamente a la atmósfera.

En este sentido, se ha de tener en cuenta que, aunque el O₂ procedente del electrolizador pudiera garantizar la demanda requerida para la combustión

completa del biogás empleado en el sistema de cogeneración, la aportación de aire se presupone necesaria por:

1. Las elevadas temperaturas de llama alcanzadas como resultado de la combustión con O_2 puro (oxicombustión), podrían dañar de manera irreversible el material de la turbina.
2. La producción intermitente, tanto de H_2 , como de O_2 , por parte del electrolizador (consecuencia de la naturaleza fluctuante de electricidad renovable que lo alimenta).

Con arreglo a los razonamientos anteriores, se propone el uso de **O_2 electrolítico como material comburente**. Adicionalmente, se deberá contar con un **sistema auxiliar de suministro de aire** que permita reducir las temperaturas de combustión, así como mantener la operación continua.

2.2 Diagrama de flujo

2.2.1 Diagrama de bloques previo

De manera preliminar a la construcción del diagrama de flujo que desarrolla en mayor detalle la solución adoptada, se expone en este apartado el diagrama de bloques sobre el cual se basa. Se presenta con la intención de aportar un nivel de abstracción superior y establecer de antemano unos razonamientos con carácter más general.

En primera instancia, se han de definir el conjunto de **bloques básicos** a partir de los cuales se construyen los diagramas de bloques subsiguientes. Tal y como se puede apreciar en la **Figura 4. 5**, éstos están en relación con los procesos ya detallados de: [Producción de hidrógeno vía electrólisis del agua](#), [Desulfuración del biogás](#), [Metanación del \$CO_2\$](#) y [Corrientes de servicio e integración energética](#).

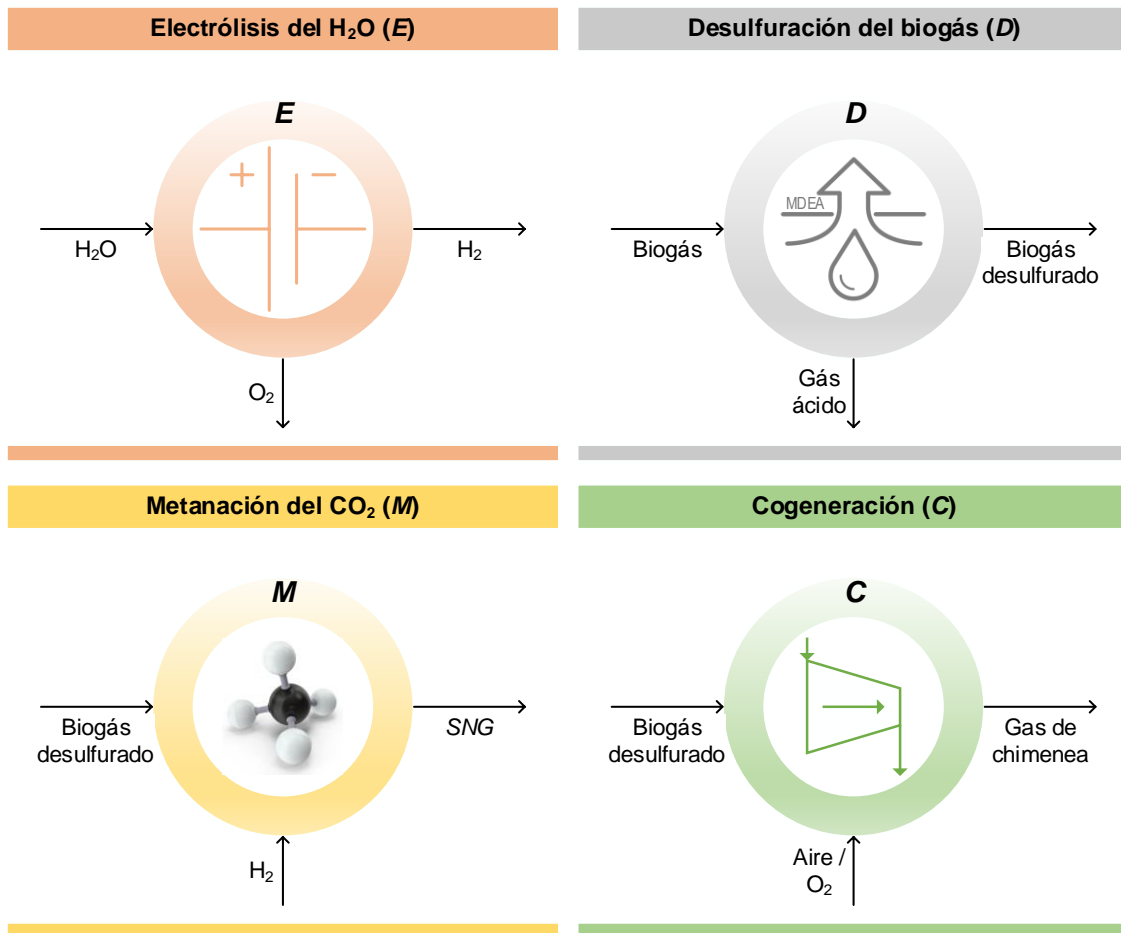


Figura 4. 5.- Bloques básicos y sus corrientes materiales (*E*: Electrólisis, *D*: Desulfuración, *M*: Metanación y *C*: Cogeneración).

A partir de los bloques básicos mostrados en la **Figura 4. 5**, pueden deducirse algunos puntos a considerar:

- La obtención del producto de interés (CH₄, o en su forma más genérica, *SNG*), mediante el proceso de metanación (bloque básico *M*), necesariamente implica los procesos de *electrólisis* (*E*) y *desulfuración* (*D*). Por lo tanto, como configuración básica, se va a partir de los bloques básicos *E* y *D*, cada uno de ellos seguido en serie por el bloque básico *M*.
- Para la correcta implementación del sistema de cogeneración, y de acuerdo con lo justificado en la sección correspondiente a **Corrientes de servicio e integración energética**, la corriente de combustible se correspondería con parte del biogás desulfurado a la salida del

bloque básico *D*, mientras que el comburente, quedaría constituido a partir del O_2 proveniente del bloque básico *E* y/o de un suministro auxiliar de aire.

Resueltas las interconexiones descritas líneas atrás, es posible construir un diagrama de bloques definido, el cual queda lustrado en la **Figura 4. 6**. Éste constituye la base sobre la que se va a desarrollar el **Diagrama de flujo del proceso (PFD)**.

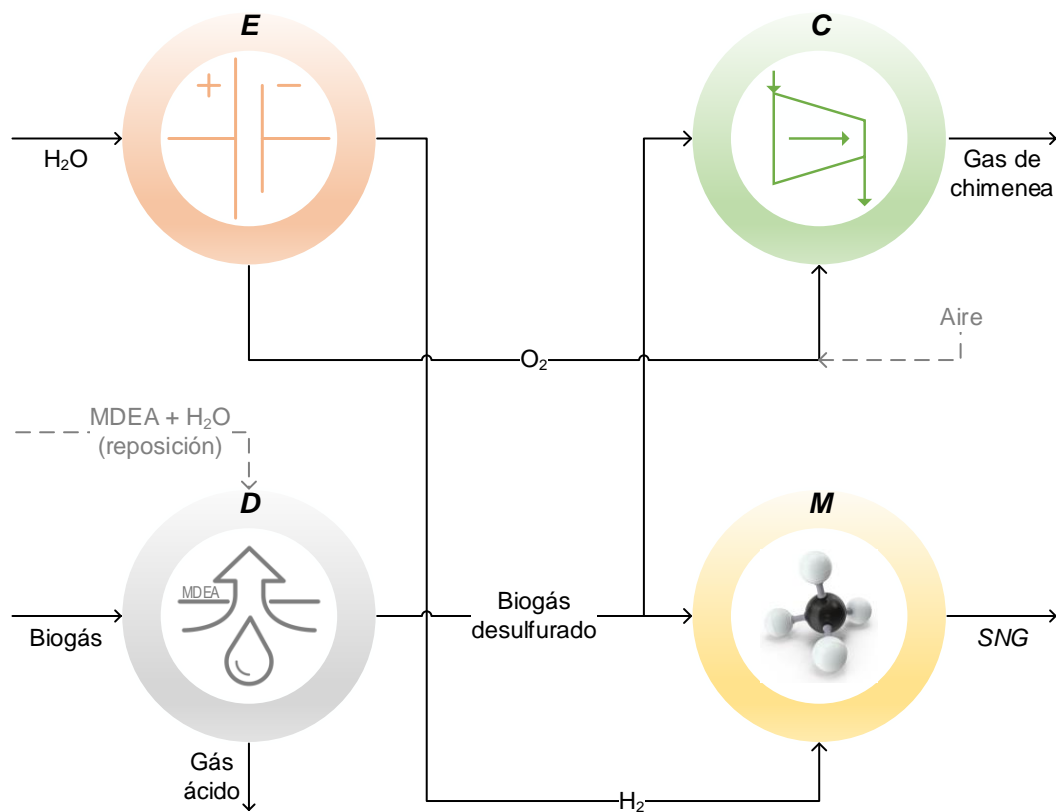


Figura 4. 6.- Diagrama de bloques de la planta de demostración: correlación entre los diferentes bloques básicos presentados en la **Figura 4. 5**.

2.2.2 Diagrama de flujo del proceso (PFD)

El primer paso dentro de la configuración de este apartado, va a ser la visualización del **diagrama de flujo (PFD)** completo de la planta de demostración, el cual está basado en el diagrama de bloques anteriormente expuesto (**Figura 4. 6**). Posteriormente, dicho *PFD* va a ser desglosado en cada uno de los procesos constituyentes de la planta, en analogía con los bloques

básicos de la **Figura 4. 5**. Para cada uno de ellos, se va a entrar en la justificación de los equipos más relevantes que los constituyen.

Adicionalmente, se hace necesaria la compresión de corrientes en estado gaseoso en determinados puntos del proceso. Dicha compresión, se lleva a cabo por medio de **trenes de compresión**, identificados en los diagramas de flujo individuales de cada proceso como bloques con la siguiente nomenclatura: '**TREN_COMPRESIÓN_0#**', donde '#' representa un número. Se encuentran constituidos por un conjunto de etapas de compresión con enfriamiento intermedio y han sido sometidos a un proceso de optimización, de forma que la potencia combinada de las etapas de compresión sea mínima (atendiendo a criterios técnicos y económicos).

Otra consideración importante en el diseño del proceso, ha sido la incorporación de **pérdidas de carga** para diferentes equipos (intercambiadores de calor, columnas de absorción y reactores). Se pretende con esta actuación dotar de mayor verosimilitud a la simulación desarrollada.

Finalmente, a medida que se vayan presentando los diferentes diagramas de flujo, podrán observarse elementos lógicos, tales como **hojas de cálculo** (*spreadsheet*) o **bloques de ajuste** (*adjust*). Las hojas de cálculo se encuentran identificadas con nombres descriptivos que ayudan a la comprensión de su función, mientras que, para los bloques de ajuste, su nomenclatura es '**AJ-0#**', donde al igual que antes, '#' representa un número. Los elementos lógicos son necesarios para tener en cuenta la interconexión existente entre los diferentes equipos y corrientes del proceso, así como la lógica que siguen.

Electrólisis del H₂O (E)

De acuerdo a lo indicado en el [Diagrama de bloques previo](#), se procede al modelado del diagrama de flujo que representa el bloque básico de *electrólisis (E)* (**Figura 4. 7**):

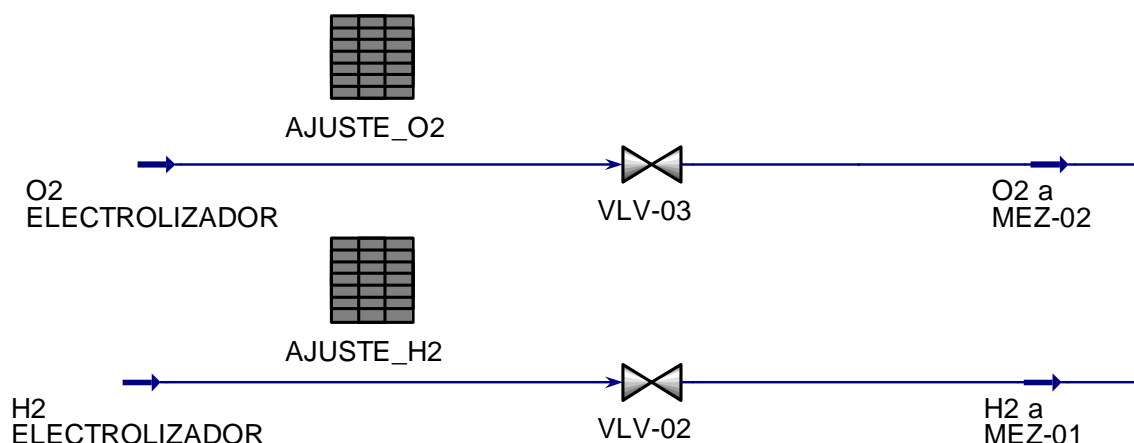


Figura 4. 7.- PFD del proceso de electrólisis del H₂O (E).

Este proceso se configura de forma sencilla, teniendo en cuenta únicamente las corrientes materiales a la salida del electrolizador (previo paso por un **‘tanque pulmón’** que amortigüe previsibles fluctuaciones del caudal procedente del electrolizador). Esto va a permitir, en primer lugar, la determinación del caudal de H₂O necesario para llevar a cabo dicho proceso (considerado dentro del apartado de **Costes operacionales (OPEX)**) y, en segundo, la estimación del suministro eléctrico necesario para operar el electrolizador (y así obtener los **Costes de capital (CAPEX)** de este último).

El **caudal de hidrógeno** se determina teniendo en cuenta su relación estequiométrica ($H_2:CO_2 = 4:1$) con el CO₂ en la reacción de *Sabatier* (r. 4. 1). Por su parte, el caudal de O₂, se supedita al de H₂ según la relación estequiométrica ($H_2:O_2 = 2:1$) del proceso de electrólisis (r. 4. 4). Las **presiones de las corrientes** anteriores se regulan por medio de las estrangulaciones impuestas en las válvulas ‘VLV-02’ y ‘VLV-03’, de forma que sean coincidentes con las de las corrientes con las que vayan a mezclarse posteriormente (~ 7 bar-a). Asimismo, estas **estrangulaciones** pretenden trasladar a la simulación las posibles pérdidas de carga que pudieran darse entre la salida de productos del electrolizador y su acoplamiento a los equipos dispuestos en planta.

En la **Tabla 4. 7**, se indican los parámetros operacionales típicos de un electrolizador basado en la tecnología de electrólisis alcalina (AEL), a partir de los cuales se ha modelado el electrolizador de la planta de demostración. De

entre ellos, se han seleccionado los valores promedio de los rangos que se exponen, a excepción de la presión, para la cual se ha escogido el valor más bajo (un aumento de presión desfavorece termodinámicamente el proceso de Producción de hidrógeno vía electrólisis del agua).

Tabla 4. 7.- Parámetros de operación típicos de un electrolizador basado en la tecnología *AEL* y valores seleccionados (Buttler and Spliethoff 2018).

Electrolizador			
Parámetro	Unidades	Valor	
		Típicos	Seleccionado
Temperatura	°C	60-90	75
Presión	bar	10-30	10
Consumo específico de energía	kWh/m ³ (STP)	800-1500	1150

Desulfuración del biogás (D)

Siguiendo con el desarrollo de los bloques básicos presentados en la **Figura 4. 5**, se procede con el diagrama de flujo correspondiente al proceso de *desulfuración (D)* (**Figura 4. 8**):

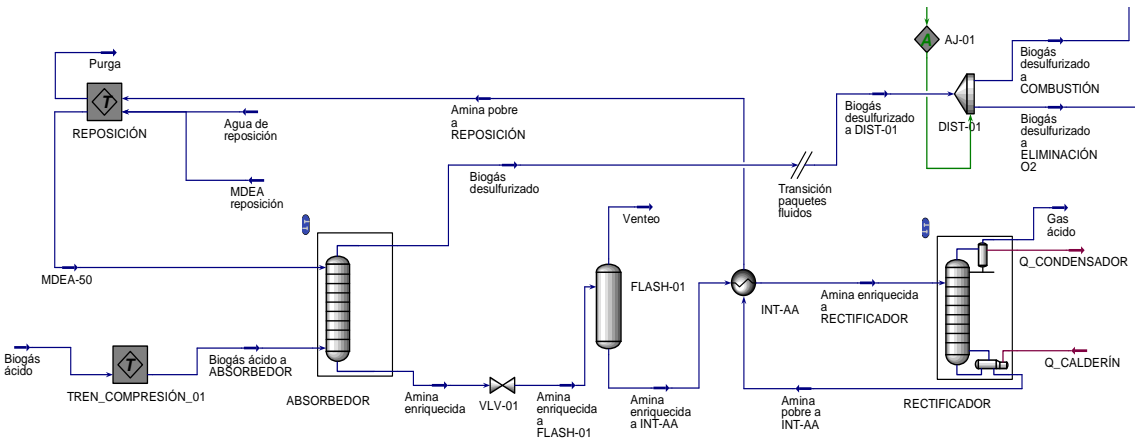


Figura 4. 8.- PFD del proceso de desulfuración del biogás (D).

Dada su relevancia dentro del proceso, se han de diferenciar dos equipos:

- **Columna de Absorción** ('*ABSORBEDOR*' en **Figura 4. 8**) en el que, mediante un sistema de absorción química con metildietanolamina

(MDEA), se lleva a cabo el acondicionamiento del biogás materia prima (reducción del contenido en H_2S por debajo del límite establecido de 0,1 ppm).

- **Columna de Rectificación** (*'RECTIFICADOR'* en **Figura 4. 8**) cuya función pasa por regenerar la MDEA que previamente ha quedado enriquecida en H_2S (y CO_2) en el absorbedor.

Absorbedor

Se exponen en la **Tabla 4. 8** los parámetros de operación del absorbedor seleccionados, para posteriormente proceder a su justificación:

Tabla 4. 8.- Características de la columna de absorción del proceso de desulfuración.

Absorbedor			
Corriente	Parámetro	Unidades	Valor
BIOGÁS ÁCIDO	H_2S	ppm	600
	CO_2	vol. %	36,8
MDEA-50	Caudal total (MDEA + H_2O)	kg/h	2100
	MDEA	wt. %	50
	T_{IN}	°C	35
ABSORBEDOR	Nº de platos	-	20
	Tipo de plato	-	<i>Rejilla</i>
	Altura total	m	12,7
	Diámetro (interno)	m	0,16
	$T_{OPERACIÓN}$	°C	38,8-65,0
	$P_{OPERACIÓN}$	kPa	686,9-700,0
	Altura (platos)	m	12,2
	Espaciado (platos)	m	0,61
	Inundación	%	80,0
	Gas Ácido / Amina	mol/mol	0,44
BIOGÁS DESULFURADO	H_2S	ppm	0,11
	CO_2	vol. %	12,3

Estos parámetros, pueden dividirse en aquellos que han sido introducidos para ejecutar la simulación de la columna de absorción (**parámetros de diseño** –fijados-) y los que se obtienen tras el proceso de simulación (**parámetros calculados**). Dentro del primer grupo, se encuentran siete el número de platos, su tipo, el espaciado entre ellos, el caudal de solución MDEA + H₂O, la composición de esta corriente, su temperatura de entrada al absorbedor y, finalmente, la presión de operación.

La primera justificación, atiende al tipo de columna que se ha decidido emplear. Según las indicaciones realizadas por otros autores (Kohl and Nielsen 1997), cuando la corriente de gas a tratar presenta O₂ en su composición, se recomienda el uso de una **columna de platos** (y no de relleno). Acorde a lo mostrado en la **Tabla 4. 4**, el biogás empleado como materia prima contiene cierta cantidad de O₂ gas (0,44vol.%). Los mismos autores ofrecen una regla heurística de **20 platos** (de rejilla), tanto para el absorbedor, como para el rectificador. Esto coincide con lo señalado por otras fuentes (Gary, Handwerk, and Kaiser 2007) (Mokhatab, Poe, and Mak 2015). Si bien existen otros tipos de platos con los que poder configurar el absorbedor, se seleccionan de **rejilla (platos perforados)** por presentarse como la alternativa más económica (Peters, Timmerhaus, and West 2003) y cumplir con la función requerida (ver más adelante). Por último, en lo referente al **espaciado entre platos**, se establece el estándar de 24 pulgadas (0,61 m) para columnas de platos, por ser el espaciado más frecuente (Perry and Green 2007).

Se establece la **composición de la solución MDEA + H₂O** en 50wt.% para cada una de las especies que las constituyen. Es habitual que, en soluciones amínicas basadas en MDEA, dicho porcentaje se sitúe entre el 20 y el 50%. El empleo de soluciones más concentradas contribuye a una disminución del caudal que ha de emplearse, lo cual se traduce en una menor necesidad de calefacción en el calderín del rectificador (Polasek and Bullin 1994). Por su parte, la **temperatura a la entrada al absorbedor** se fija en 35 °C (óptima para estos equipos) (Shang, Qiu, and Ji 2019).

La determinación del **caudal total (MDEA + H₂O)**, se basa en la siguiente estimación (MacKenzie et al. 1987):

$$GPM = \frac{0,206 \cdot MM \cdot (H_2S + CO_2) \cdot MWT}{ML \cdot WT} \quad (\text{ec. 4. 4})$$

donde:

GPM: caudal de solución, en $[Gal/min]$.

MM: caudal de gas a tratar, en $[MMscfd]^8$.

H₂S: composición H₂S a retirar de la corriente, en $[vol. \%]$.

CO₂: composición CO₂ a retirar de la corriente, en $[vol. \%]$.

MWT: peso molecular MDEA (119 g·mol⁻¹).

ML: relación ‘gas ácido’ vs. ‘amina’, en $[mol/mol]$.

WT: concentración de la solución de amina, en $[mol\%]$.

Estos mismos autores (MacKenzie et al. 1987), proponen utilizar como primeras estimaciones en la (ec. 4. 4), la composición de H₂S correspondiente al total de la corriente de gas a tratar (0,06vol.%) y la mitad de la de CO₂ (18,4vol.%), de acuerdo a los datos presentados en la **Tabla 4. 4**. Respecto al parámetro ‘ML’, plantean un valor inicial de 0,45 moles de gas ácido / mol de amina. Tras efectuar los cálculos y las pertinentes conversiones de unidades, se llega a una primera aproximación del caudal inicial de la solución amínica (MDEA + H₂O) de 1,27 m³·h⁻¹. Tras un proceso iterativo, en conjunción con la variación de la presión de operación (ver más adelante), éste se incrementa hasta 2,06 m³·h⁻¹ (ambos caudales expresados a 15 °C y 1 atmósfera). Esto equivale a un caudal másico de 2100 kg·h⁻¹ a la temperatura de 35 °C seleccionada anteriormente.

⁸ Millones de pies cúbicos estándar por día.

La **presión de operación**, de aproximadamente 7 bar-a⁹, se obtiene empíricamente, partiendo de 2 bar-a y llevando a cabo incrementos sucesivos. A partir de ese valor de 7 bar-a, y dado el caudal MDEA + H₂O fijado anteriormente, se constata que la carga de la solución amínica supera el valor máximo establecido (0,45 moles de gas ácido / mol de amina) para evitar problemas de corrosión en el interior de la instalación del proceso de desulfuración (Slagle 2013). A la presión finalmente escogida (7 bar-a), dicho valor es de 0,44 (inferior al límite).

La justificación de la **altura total de la columna** (12,7 m), se realiza de manera conjunta con la del rectificador, antes de dar paso al siguiente bloque básico de *metanación (M)*.

Tras la simulación del absorbedor, se dispone de una corriente de biogás con un contenido en H₂S de 0,11 ppm. Esta concentración, junto con la dilución a la que es sometida posteriormente (mezcla con el H₂ procedente del electrolizador), garantiza que la corriente de reactivos (biogás desulfurado + H₂ electrolítico) que alimenta a la zona de metanación, cumple el límite establecido de 0,1 ppm de H₂S (concretamente, su contenido es de 0,074 ppm).

Rectificador

Siguiendo con el análisis del segundo de los equipos de mayor relevancia dentro del proceso de desulfuración, pasan a mostrarse en la **Tabla 4. 9** los datos relativos al rectificador:

Tabla 4. 9.- Características de la columna de rectificación del proceso de desulfuración.

Rectificador		
Parámetro	Unidades	Valor
T _{IN}	°C	80
Nº de platos	-	20
Tipo de plato	-	Rejilla
Plato de entrada alimentación*	-	1

⁹ El rango mostrado en la **Tabla 4. 8** (686,9 – 700,0 kPa), se corresponde con la diferencia entre las presiones de cabeza y cola, la cual se debe a pérdidas de presión asumidas por los platos.

Rectificador		
Parámetro	Unidades	Valor
Altura total	m	12,972
Diámetro (interno)	m	0,2341
T _{OPERACIÓN}	°C	45-117,6
P _{OPERACIÓN}	kPa	101,3-166,1
Altura (apilamiento de platos)	m	12,192
Espaciado (platos) (24")	m	0,6096
Inundación	%	89,8
Calefacción del calderín	lb vapor/Gal amina	1,6
	kJ/h	7,6·10 ⁵

* Numerados de arriba abajo.

Del mismo modo que el absorbedor, el rectificador requiere de un conjunto de **parámetros de diseño** (fijados) previo a la ejecución de su simulación. En este caso, se fijan también siete: el número de platos, su tipo, el espaciado entre ellos, el plato de entrada de la alimentación, la presión de operación, la temperatura del condensador y, finalmente, las necesidades de calefacción del calderín. Mención especial recibe el parámetro ' T_{IN} ', correspondiente a la **temperatura de entrada al rectificador** de la solución amínica a tratar (enriquecida en H₂S y CO₂), y fijado en un valor de **80 °C**. Ésta difiere ligeramente de la establecida como óptima (99 °C) en bibliografía (Addington and Ness 2010). El motivo de dicha diferencia reside en el problema de cruce de temperaturas en el intercambiador amina – amina ('*INT-AA*' en **Figura 4. 8**) en el que se incurría.

En lo que respecta al **número de platos** (20), su **tipo** (rejilla) y su **espaciado** (0,6096 m), su justificación se apoya en la realizada anteriormente para el absorbedor. El **plato de entrada** de la alimentación se establece en el primer plato ya que, para cualquiera de los otros, la solución de amina purificada ('*Amina pobre a INT-AA*' en **Figura 4. 8**) presentaba un mayor contenido en H₂S.

Otro parámetro introducido en la simulación es la **presión de operación** del rectificador. La presión más baja (101,3 kPa), correspondiente a la de salida del gas ácido, se establece en la atmosférica. Por su parte, la presión más alta

(166,1 kPa), es el resultado de las diferentes contribuciones de pérdida de carga del rectificador. Éstas son, en orden descendente de la columna, las relativas a: el condensador, cada uno de los platos y el calderín. La asignación de la presión del producto de cabeza (gas ácido) a la atmosférica (101,3 kPa), se realiza en base a las siguientes premisas:

1. **Uso habitual.** La presión de operación típica de este tipo de rectificadores se encuentra en un rango comprendido entre 1 y 2 bar (Slagle 2013).
2. **Termodinámica.** A diferencia de la absorción, donde el proceso se veía termodinámicamente favorecido a altas presiones y bajas temperaturas, en la rectificación sucede precisamente lo contrario (Addington and Ness 2010).
3. **Integridad de la amina.** La elección de esta presión, en consideración con las pérdidas de carga anteriormente mencionadas, determina la presión del producto de cola (amina pobre). Dado que se trata de un líquido saturado en equilibrio con su correspondiente vapor, su temperatura depende de la presión (y viceversa). Se ha de tener este aspecto en consideración pues, según lo informado, la solución amínica empobrecida, no debe superar los 127 °C para evitar la degradación térmica de la MDEA (Addington and Ness 2010). Para el caso simulado (presión atmosférica en cabeza), la temperatura de salida de dicha corriente es de 117,6 °C (extremo superior del rango de 'T_{OPERACIÓN}' presentado en la **Tabla 4. 9**).

Un valor de presión en cabeza (gas ácido) superior a la atmosférica, hubiera resultado necesariamente en una presión de la corriente de cola (amina pobre), mayor a la actualmente establecida de 166,1 kPa (a consideración de la pérdida de carga del rectificador), y con ella, de su temperatura de burbuja, pudiendo llegar a superar el límite de los 127 °C.

Fijados los parámetros anteriores, los dos grados de libertad que restan para poder determinar la operación correcta del rectificador se cubren con la temperatura del condensador y las necesidades de calefacción del calderín. En procesos de desulfuración basados en el empleo de soluciones amínicas, la **temperatura del condensador** de la columna de rectificación, suele estar comprendida entre 100 y 130 °F (37,8 y 54,4 °C) (Manning and Thompson 1991). Se propone emplear el valor intermedio entre ambos extremos (45 °C). Respecto a las **necesidades de calefacción del calderín**, es frecuente encontrar este valor expresado en 'libras de vapor / galones de solución amínica' (Kohl and Nielsen 1997), con un valor típico de 1 lb vapor/Gal amina. Dadas las exigencias de limpieza impuestas (0,1 ppm como composición máxima de H₂S en el biogás a procesar en metanación), este valor resultó insuficiente, siendo necesario elevarlo a 1,6 lb vapor/Gal amina (valor equivalente a $7,6 \cdot 10^5$ kJ/h)¹⁰.

Generalidades

Es de aplicación para ambas columnas (absorbedor y rectificador), el procedimiento seguido para determinar la **altura total**. Ésta es el resultado de añadir a la altura de los platos ('Nº de platos' × 'Espaciado (platos) (24")'), una altura suficiente para el desnebulizador (*demister*) y el repositorio de líquido inferior que alimenta al calderín. Dicha altura adicional, se calcula mediante el producto del diámetro (interno) de cada columna y una fracción de 10/3, que, a su vez, se ha determinado a partir de la siguiente regla heurística (Couper et al. 2012): 4 pies correspondientes al desnebulizador, más 6 pies correspondientes al nivel de líquido inferior, por cada 3 pies de diámetro. El **diámetro (interno)** de ambas columnas, lo establece el propio simulador, con la restricción de que el **porcentaje de inundación** esté comprendido entre un 80 y 90 % para cada una de ellas (rango de operación recomendado según (Perry and Green 2007)).

Finalmente, cabe señalar de forma adicional que, como resultado del proceso de desulfuración, se genera una corriente de gas con alto contenido en H₂S ('Gas ácido' en **Figura 4. 8**), cuyo tratamiento no se ha considerado en la

¹⁰ Habitualmente, el proceso de desulfuración con aminas tiene límites menos exigentes (~ 4 ppm) (Gary et al. 2007), por lo que parece razonable que las necesidades de calefacción del calderín resulten más elevadas con respecto a los valores típicos.

reacción), mediante su combustión completa con una parte del contenido en CH_4 de dicha corriente (simulada mediante el reactor de *Gibbs* etiquetado como 'ELIMINACIÓN O_2 ' en **Figura 4. 9**).

Las razones por las que se lleva a combustión este contenido en O_2 de la corriente de biogás desulfurado, y la ubicación de este proceso dentro de la planta, guardan una estrecha relación. Desde el **punto de vista operacional**, su eliminación atiende a razones de especificación técnica (límite de 0,01 vol.% de O_2 en el SNG producido para su inyección en la red gasista, según **Tabla 4. 5**). Respecto a su **localización**, puede llevarse a cabo hasta en 3 puntos: antes del proceso de desulfuración (pre-desulfuración), tras el proceso de desulfuración (pre-metanación) y tras el proceso de metanación (post-metanación). Según lo mostrado en la **Figura 4. 9**, se ha seleccionado la segunda de las alternativas, más concretamente, previo a la mezcla de la corriente de biogás desulfurado con la de H_2 procedente del electrolizador. Los *pros* y *contras* de cada una de ellas se exponen a continuación:

- **Pre-desulfuración:**

Atendiendo exclusivamente al proceso de desulfuración, lo más conveniente hubiera sido eliminar el O_2 presente en la corriente de biogás ácido (materia prima) a la entrada de la planta. El O_2 posee un efecto degradante sobre la amina empleada (MDEA), ya que puede llegar a reaccionar con esta y dar lugar a compuestos corrosivos que dañen los equipos. Sin embargo, su eliminación generaría **dióxido de azufre (SO_2)** (por reacción con el H_2S contenido en el biogás ácido), el cual también presenta cierto efecto degradante sobre la MDEA (aunque en menor medida que el O_2 pues prácticamente no llega a absorberse) (Liu et al. 2016).

Relacionado con lo anterior, conviene señalar que el SO_2 constituye un veneno para el catalizador en base níquel, pero a diferencia del H_2S , y según se ha comentado, éste no se absorbe prácticamente en la MDEA. Su no retención, implicaría necesariamente un tratamiento ulterior para la corriente de biogás desulfurado, previo a

la entrada al proceso de metanación, para prevenir el **envenenamiento del catalizador de Ni** (Argyle and Bartholomew 2015).

Adicionalmente, la eliminación de O_2 de corrientes de biogás suele llevarse a cabo sobre catalizadores de platino soportados sobre alúmina (**catalizadores ‘deoxo’**) (Peppel et al. 2017) (BASF n.d.), lo cual limitaría también la ubicación de este proceso: no podría efectuarse en la corriente de biogás ácido, pues el H_2S también constituye un veneno para estos catalizadores de Pt.

- **Post-desulfuración (pre-metanación):**

Con el objetivo de preservar la relación estequiométrica del H_2 con el CO_2 (4:1), y de minimizar la cantidad necesaria para alcanzar dicha relación, es conveniente que la eliminación del O_2 se produzca únicamente por reacción con parte del CH_4 contenido en la corriente de biogás desulfurado (y no con la mezcla biogás desulfurado + H_2 , para evitar así la disminución de composición de este último). Por supuesto, esta localización minimiza la posible formación de SO_2 , pues llegados a este punto, la corriente de biogás presentará un máximo de 0,1 ppm de H_2S .

Añadido, esta localización contempla como ventaja la posibilidad de someter a metanación el CO_2 formado como producto de eliminación del O_2 con CH_4 .

- **Post-metanación:**

Disminuir el contenido en CH_4 de la corriente de productos (consecuencia de la combustión que eliminaría el O_2), **disminuiría la calidad del SNG producido** (CH_4 como producto principal).

De acuerdo con las razones expuestas anteriormente, la ubicación seleccionada para eliminar el O_2 (ésta es, tras el proceso de desulfuración de la corriente de biogás, y antes de su mezcla con el H_2 electrolítico), se presenta como la más adecuada. Se ha de tener en cuenta que, en una aplicación real, la

posible degradación (y consiguiente reposición) de la amina por reacción con dicho O₂, constituiría una operación de continua revisión la cual se ha considerado en la posterior determinación de los **Costes operacionales (OPEX)**.

Reactores 01 y 02

Siguiendo con los elementos clave señalados al comienzo de este apartado, se procede con la parte central del proceso de metanación, la cual tiene lugar en los reactores 01 y 02. En la **Tabla 4. 10**, se exponen sus dimensiones más relevantes, así como las condiciones a las que operan:

Tabla 4. 10.- Características de los reactores 01 y 02 del proceso de metanación.

Reactores 01 y 02			
Parámetro	Unidades	Valor	
		'REACTOR-01'	'REACTOR-02'
Longitud	m	4	4
Nº de tubos	-	31	91
Diámetro tubo (interno)	m	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$
Volumen	m ³	0,031	0,19
Caudal másico / tubo	kg/s	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$
T _{OPERACIÓN}	°C	250	250
P _{OPERACIÓN}	kPa	~ 6000	~ 6000
Fracción hueca	-	0,5	0,5
d _p	m	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
ΔP (Ergun)	kPa	8,51	0,25

Ambos reactores comparten ciertas características, tales como su temperatura (250 °C –reactores isotermos-) y presión (6000 kPa) de operación, su longitud (4 m), el diámetro de partícula del catalizador (5 mm) y la fracción hueca (0,5).

Adicionalmente, ambos se configuran como **reactores multitubulares**. Las dimensiones y el número de tubos de cada reactor no son comunes (el 'REACTOR-02' presenta un volumen superior, habilitando así un mayor tiempo

de residencia para alcanzar el grado final de conversión requerido). En la **Tabla 4. 11** se muestran las respectivas conversiones de cada reactor:

Tabla 4. 11.- Conversiones de H₂ y CO₂ en los reactores 01 y 02 del proceso de metanación.

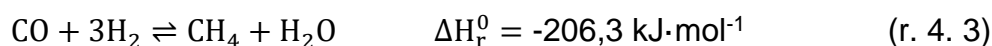
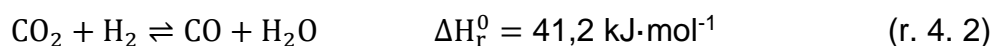
Reactores 01 y 02			
Conversión*	Unidades	Valor	
		'REACTOR-01'	'REACTOR-02'
H ₂	%	68,1	82,2
CO ₂	%	68,3	82,3

* Conversiones referidas a la corriente de entrada de cada reactor.

La **disposición de los reactores** (serie), así como el **número de unidades** (2), se realiza en base a lo señalado en el apartado 2.1.4. Por otro lado, las dimensiones características (**diámetro interno** y **longitud**) de cada tubo, la **temperatura de operación** y el **caudal másico por tubo**, se han fundamentado en los parámetros seleccionados por la simulación llevada a cabo por *Buchholz & cols.* (Buchholz et al. 2014). Como diferencias con respecto a este estudio, cabe señalar la utilización de un catalizador en base rutenio (aquí: **níquel**) y una **presión de operación** de en torno a 3000 kPa (aquí: 6000 kPa – presión máxima recomendada en la anterior referencia para evitar la condensación del H₂O subproducto de la reacción principal-). Dicho aumento de presión aquí realizado, responde a cuestiones termodinámicas (cuanto mayor es la presión de operación, mayor la producción de CH₄) y operacionales (producir un *SNG* a una presión intermedia entre las presiones mínimas y máximas habituales en los gaseoductos del territorio español: 40 – 80 bar) (Enagás 2020). El **diámetro de partícula** (d_p) de 5 mm, se ha basado en la publicación de *Giglio & cols.* (Giglio et al. 2018), la cual referencia la operación de metanación con un catalizador de níquel. Este parámetro, junto con el valor de **fracción hueca** de 0,5 (establecido por defecto), habilita el cálculo por parte del simulador de las correspondientes **pérdidas de carga** de ambos reactores (según ecuación de *Ergun*).

Respecto a la **Cinética** implementada en los dos reactores, se ha considerado el **mecanismo de reacción en serie** validado con anterioridad en

este trabajo, constituido por una primera hidrogenación parcial del CO_2 para dar CO (y H_2O) mediante la reacción '*Water-Gas Shift*' inversa (r. 4. 2), seguida de otra segunda (hidrogenación) del CO para producir CH_4 (y H_2O) mediante la reacción inversa de reformado con vapor de agua (r. 4. 3). Se procede a recordar dichas reacciones:



Establecido el conjunto de condiciones anteriores, y una vez efectuada la simulación, en la **Figura 4. 10** se muestran las modificaciones que experimenta, en términos de composición (base seca), la corriente reactiva a su paso por los dos reactores de metanación.

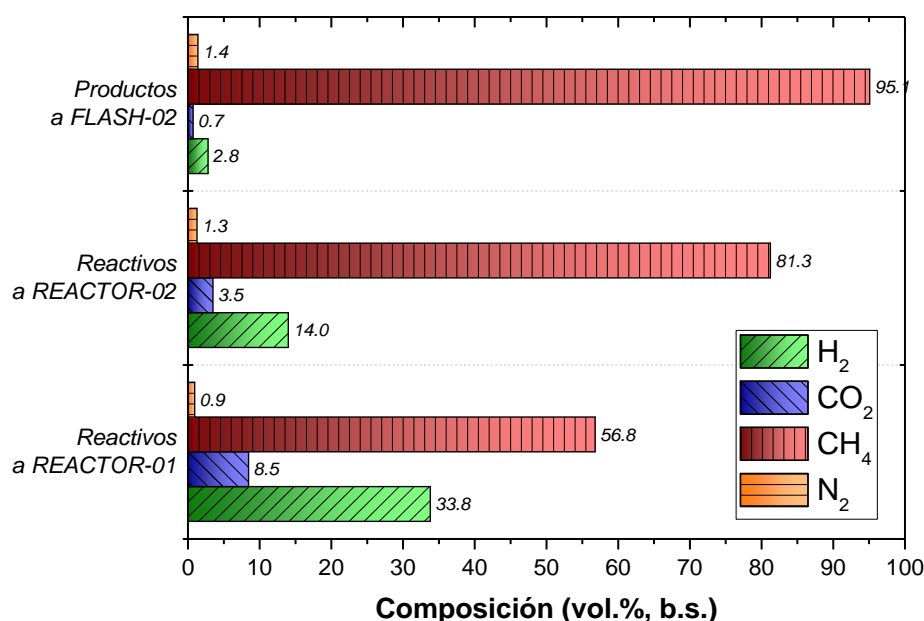


Figura 4. 10.- Variación en la composición de H_2 , CO_2 , CH_4 y otros (N_2) de la corriente reactiva a su paso por los reactores 01 y 02 (composición expresada en base seca).

Deshidratación del SNG

Si bien la transformación de reactivos (H_2 y CO_2) al producto de interés (CH_4) mostrada en la **Figura 4. 10**, resulta satisfactoria (más adelante se entrará en el detalle del [Análisis técnico: gas natural sintético obtenido](#)), la corriente de

productos que se obtiene, presenta todavía cierto contenido en H_2O que es necesario reducir para cumplir con las especificaciones impuestas por la ley (**Tabla 4. 5**). Para ello, la corriente que abandona el segundo reactor de metanación, se destina, en primer lugar, a un **separador flash** ('FLASH-02' en **Figura 4. 9**), donde se reduce sustancialmente su contenido en H_2O . Posteriormente, se implementa una **unidad de deshidratación** ('DESHIDRATACIÓN' en **Figura 4. 9**), la cual constituye el tercer elemento clave dentro del bloque básico de *metanación* (M).

Esta unidad de deshidratación se configura de manera sencilla mediante un **separador de componentes** (*component splitter*), basado en el empleo de **trietilenglicol (TEG)**. Este compuesto es el predominante para este tipo de aplicaciones, y su empleo resulta más apropiado y económico que el uso de adsorbentes sólidos, como los basados en gel de sílice (Kohl and Nielsen 1997). Esta unidad representa un conjunto análogo al del proceso de desulfuración: absorbedor (ajuste del contenido en H_2O de la corriente de SNG) + rectificador (regeneración de la solución de TEG agotada). A efectos de simulación, es necesario determinar la cantidad de H_2O que se ha de remover de la corriente de gas natural sintético a la salida del separador *flash* ('SNG-H' en **Figura 4. 9**), para cumplir con los límites marcados en la **Tabla 4. 5** (punto de rocío de 2 °C a 70 bar-a). Con esto, y el caudal de SNG a deshidratar, es posible determinar sus necesidades energéticas y costes.

Cogeneración (C)

Finalizando con el desarrollo de las unidades básicas que conforman el **Diagrama de bloques previo**, se muestra en la **Figura 4. 11** el esquema correspondiente al proceso de *cogeneración* (C). En vistas a lo expuesto, se puede inferir que, finalmente, el suministro auxiliar de aire ha de incorporarse a la planta: el O_2 aportado por el electrolizador, resulta insuficiente para garantizar la combustión completa del total de biogás desulfurado requerido en la etapa de cogeneración.

- **'INT-08'**: El intercambiador de calor a su salida, se configura de tal forma que, el calor intercambiado con la corriente de salida de la turbina (*'Productos combustión a INT-08'* en **Figura 4. 11**), sea equivalente a las necesidades de calefacción de la planta que resulta de tomar en cuenta el calor generado en los reactores de metanación.
- **'INT-AG'**: Su finalidad es la de incrementar la eficiencia del sistema en conjunto, mediante la transmisión del calor de la corriente de salida del **'INT-08'** (*'Productos combustión a INT-AG'* en **Figura 4. 11**), la cual presenta todavía una temperatura elevada (730 °C, según **Figura 4. 12**), hacia el aire empleado como comburente. Como resultado, la demanda de combustible (biogás desulfurado) para alcanzar la temperatura deseada de los productos de combustión a la entrada de la turbina, es menor.

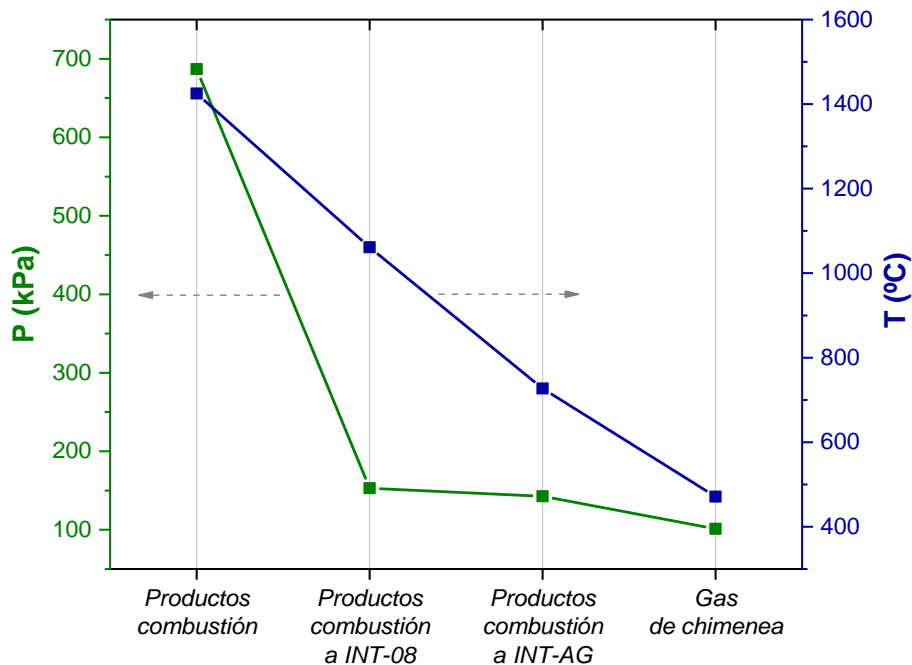


Figura 4. 12.- Variación de parámetros (presión y temperatura) de la corriente de los productos de combustión a su paso por: la turbina *'TURB-01'*, el intercambiador de calor *'INT-08'* y el intercambiador aire – gas de chimenea *'INT-AG'*.

2.3 Análisis técnico: gas natural sintético obtenido

Finalizado el proceso de simulación, se está en condiciones de realizar el análisis técnico del gas natural sintético (SNG) que se ha obtenido. Primero de nada, señalar que el caudal másico producido es de 120 kg/h, equivalente a un **caudal volumétrico de 167,5 m³(STP)/h** ($\rho_{SNG} = 0,72 \text{ kg/m}^3(\text{STP})$).

De acuerdo a lo indicado en la subsección '*Especificaciones del gas natural sintético (SNG) obtenido*' del apartado 2.1.4, el primer paso consiste en determinar la **calidad del SNG obtenido**, para lo cual se ha de atender a las especificaciones impuestas por la legislación española en su *Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 "Medición, Calidad y Odorización de Gas" de las normas de gestión técnica del sistema gasista* (Ministerio de Industria 2013), las cuales han sido resumidas con anterioridad en la **Tabla 4. 5**. Así, en la **Tabla 4. 12** se muestra la correspondiente evaluación:

Tabla 4. 12.- Especificaciones de calidad del SNG producido en esta simulación y su comparativa con los límites legales según **Tabla 4. 5**.

Calidad del SNG producido				
Parámetro	Unidades	Valor*		
		MÍN.	Obtenido	MÁX.
Índice de Wobbe**	kWh/m ³	13,403	14,111	16,058
PCS	kWh/m ³	10,26	10,52	13,26
Densidad relativa (D)	m ³ /m ³	0,555	0,556	0,7
Azufre total (H ₂ S)	mg/m ³	-	1,7·10 ⁻⁴	15
O ₂	vol. %	-	0	0,01
CO ₂	vol. %	-	0,7	2,5
H ₂ O (punto de rocío)	°C (70 bar-a)	-	2	2

* Valores expresados en condiciones STP (0 °C, 1,01325 bar).

** Definido como el cociente entre el PCS y la raíz cuadrada de la densidad relativa (D) del SNG (0,7163 kg·m⁻³(STP)), con respecto al aire (1,288 kg·m⁻³(STP)).

Además de lo anterior, también es preciso evaluar la **composición** de dicho SNG, contraponiéndola con las composiciones marcadas anteriormente en la **Tabla 4. 6**. En este caso, se atiende a la *Resolución de 8 de octubre de 2018, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifican las normas de gestión técnica del sistema NGTS-06, NGTS-07 y los protocolos de detalle PD-01 y PD-02* (Ministerio para la Transición Ecológica 2018). Esta normativa es de aplicación para gases procedentes de fuentes no convencionales, como es el caso que aquí se expone.

Su comparativa se muestra seguidamente en la **Tabla 4. 13**:

Tabla 4. 13.- Evaluación de la composición del gas natural sintético obtenido en esta simulación y su comparativa con los límites legales según **Tabla 4. 6**.

Composición del SNG producido				
Parámetro	Unidades	Valor*		
		MÍN.	Obtenido	MÁX.
CH ₄	vol. %	90	95,1	-
CO	vol. %	-	0	2
H ₂	vol. %	-	2,8	5

* Valores expresados en condiciones STP (0 °C, 1,01325 bar).

Conviene señalar la no inclusión en la **Tabla 4. 12**, de las filas relativas a las especificaciones para especies como el sulfuro de carbonilo (COS) o mercaptanos (RSH), al no hallarse presentes en el biogás de partida (**Tabla 4. 4**) (y por supuesto, no haberse considerado su formación en ninguna de las etapas del proceso simulado). Por el mismo razonamiento, la especificación del punto de rocío de 5 °C (a 70 bar-a) para hidrocarburos (HC) condensables también se ha omitido. Extensible a la **Tabla 4. 13**, las composiciones concernientes a compuestos halogenados (F / Cl), amoníaco, mercurio, siloxanos, BTX, microorganismos y polvo / partículas, tampoco se han considerado.

Del análisis de resultados, destaca el **bajo contenido en azufre total** (asimilable al contenido en H₂S) que presenta la corriente obtenida de SNG. El valor obtenido para este parámetro ($1,7 \cdot 10^{-4}$ mg·m⁻³, equivalentes a 0,11 ppm),

supone una reducción de más del 99,99 % con respecto al valor máximo de 15 mg·m⁻³. Si bien desde el punto de vista legal, esta reducción tan amplia no es necesaria, supone un requisito para garantizar una mayor vida de operación del catalizador (ver [Desulfuración del biogás](#)), así como un producto de menor impacto medioambiental ya que, si el destino final del SNG producido fuera su combustión, la generación de compuestos sulfurados sería mínima (ver [Corrientes de servicio e integración energética](#)). Éste bajo contenido en H₂S, también reduce el potencial de corrosión de equipos y tuberías de canalización. Otro aspecto que puede resultar llamativo es la **nula concentración de O₂**, dada su conversión completa en el reactor de combustión establecido para su eliminación.

Relativo a los valores mostrados en la **Tabla 4. 13** (y también al del contenido de CO₂ de la **Tabla 4. 12**), se pone de manifiesto la valorización, en términos de variación de su composición, que ha experimentado la corriente de biogás (materia prima) tras el proceso *PtG* simulado. Su **contenido en CH₄ se ha incrementado en un 54,2%** con respecto al que presentaba inicialmente (61,7vol.%, según **Tabla 4. 4**). Consecuente, **el de CO₂ disminuye entorno a un 98,1%** (de: 36,8vol.%, a: 0,7vol.%). No se ha planteado la obtención de un SNG de mayor pureza (más contenido en CH₄), pues con esta simulación, **se ha conseguido el objetivo inicialmente planteado**: obtener un producto con una composición asimilable a la del gas natural convencional y que, además, fuera apto para su almacenamiento y transporte a través de la infraestructura gasista del territorio español.

2.4 Análisis económico: CAPEX y OPEX

A título informativo, señalar que, para la realización del análisis de costes (tanto de capital –CAPEX–, como operacionales –OPEX–) de la planta de demostración planteada, se ha tomado en consideración la información ofrecida por *Peters, Timmerhaus y West*, en su libro '*Plant Design and Economics for Chemical Engineers*' (5ª Ed., 2003) (Peters et al. 2003).

2.4.1 Costes de capital (CAPEX)

De acuerdo a lo expuesto en (Peters et al. 2003), la determinación de los **costes de capital** (*CAPEX*, *CAPital EXpenditures*), pasa por conocer la **inversión total de capital** (*TCI*, *Total Capital Investment*) necesaria para la planta de demostración sometida a estudio. Dicha inversión total de capital se obtiene mediante la contribución (+) de dos parámetros: la **inversión fija de capital** (*FCI*, *Fixed Capital Investment*) y el **capital de trabajo** (*WC*, *Working Capital*). El primero de ellos (*FCI*), hace referencia al capital requerido para las instalaciones destinadas a la producción y al resto de la planta, mientras que el segundo (*WC*), al capital necesario para la operación normal de la planta (capital disponible 'en mano', p. ej. para cubrir mensualmente los gastos operacionales). Por norma general, el capital de trabajo (*WC*) representa entre un 10 y un 20% de la inversión total (*TCI*). Para el caso que aquí se presenta, se ha empleado el valor promedio situado entre ambos extremos (15%). Por su parte, el 85% restante representará la inversión fija (*FCI*) y para su estimación, se ha empleado la siguiente metodología:

Método de estimación definitivo

Salvo particularidades expuestas aparte, la inversión fija de capital de todos los equipos de planta, puede realizarse mediante un **método de estimación definitivo** (precisión $\pm 10\%$). Esto es así ya que pueden conocerse sus dimensiones u otros parámetros característicos (caudal volumétrico en el caso de bombas, potencia suministrada por turbinas y motores eléctricos, peso de columnas y otros recipientes a presión, números de platos, ...). Para ello, el primer paso consiste en calcular sus **costes base o costes sin entregar** (*FOB*, *Free-On-Board*), para lo cual se va a hacer uso de las correlaciones propuestas por (Towler and Sinnott 2012a) (a excepción de la turbina del proceso de cogeneración, cuyo coste base se ha obtenido directamente de las gráficas expuestas para turbinas de gas axiales (Peters et al. 2003)). Seguidamente, se aplica un procedimiento de factores de módulo (**factores de módulo de Garrett**), donde mediante el producto (\times) del coste base por una serie de factores característicos de cada equipo, se determina su **coste de entrega**. Estos

factores incluyen indirectamente los costes relacionados con la ingeniería, localización de la planta, terreno, contingencias, edificios, conexiones entre equipos, instrumentación y materiales de construcción (Perry and Green 2007).

Electrolizador

En el caso del **electrolizador**, dado que se dispone del valor de caudal volumétrico de H_2 necesario, es posible obtener su inversión total de capital (*TCI*) (Buttler and Spliethoff 2018). El 15% de ésta, representará el capital de trabajo (*WC*), y el balance (85%), la inversión fija de capital (*FCI*).

Unidad de deshidratación

Comentario aparte merece también la **unidad de deshidratación** utilizada para eliminar el contenido de H_2O del *SNG* producto final. Para la determinación de la *FCI* de este dispositivo, se ha empleado conjuntamente el dato de caudal volumétrico de *SNG* a tratar y el coste base de la misma, obtenido de las gráficas expuestas por (Kohl and Nielsen 1997). Esto, junto con los factores de *Lang*, y asumiendo que los costes de entrega representan aproximadamente un 10% de los costes base (Peters et al. 2003), permite la determinación de su inversión fija de capital.

Inflación

Para todos los casos anteriores, es necesario actualizar la *FCI*, ya que generalmente, dicha inversión se obtiene para años previos al momento actual, por lo que resulta pertinente tener en cuenta el **efecto de la inflación sobre los costes calculados**. La manera de proceder consiste en multiplicar (\times) cada una de las *FCIs* calculadas, por la ratio resultante de dividir (\div) el *CEPCI* (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) más reciente (2018) entre el correspondiente al año para el cual se ha obtenido la *FCI*. Tales índices se encuentran disponibles en: (Kaiser et al. 2019) y (Vatavuk 2002).

Conversión de unidades (monetarias)

Finalmente, y con el objetivo de emplear las **mismas unidades monetarias**, aquellos costes obtenidos en dólares, son convertidos a euros.

Para ello se aplica el cambio histórico mensual promedio comprendido entre diciembre de 2003 y mayo de 2020 (1,26 \$/€), según (Finance 2020).

En base a estas consideraciones, se procede en primer lugar con el cálculo de la inversión fija de capital (*FCI*), para seguidamente hacerlo con el capital de trabajo (*WC*) y la inversión total (*TCI*). Los resultados se muestran en la **Tabla 4. 14**:

Tabla 4. 14.- Análisis de costes de capital (*CAPEX*) para la planta de demostración.

Inversión fija de capital (<i>FCI</i>)		
Equipos	<i>FCI</i>	
	€, 2018	%, total
Etapas de compresión	497.837 €	25,1%
Electrolizador	444.047 €	22,4%
Intercambiadores de calor	401.891 €	20,3%
Turbina de gas	308.274 €	15,6%
Columnas	164.203 €	8,3%
Motores eléctricos y generadores	70.968 €	3,6%
Reactores	68.981 €	3,5%
Bombas	15.461 €	0,8%
Unidad de deshidratación	10.616 €	0,5%
TOTAL	1.982.278 €	100,0%

Costes de capital (<i>CAPEX</i>)	
Parámetro	Valor
	€, 2018
Inversión fija de capital (<i>FCI</i>)	1.982.278 €
Capital de trabajo (<i>WC</i>)	349.814 €
Inversión total de capital (<i>TCI</i>)	2.332.091 €

Cabe mencionar que el conjunto de equipos mostrados en **Tabla 4. 14**, no ha sido necesario aplicar ninguna corrección que tuviera en cuenta otros materiales que no fuera **acero al carbono (CS, Carbon Steel)**. Aunque en el proceso de desulfuración se hallen presentes corrientes con cierta acidez (consecuencia del H₂S contenido), ésta no es muy elevada. Asimismo, en

equipos como el absorbedor, el separador flash a su salida y el rectificador, el posible efecto corrosivo de las corrientes a su paso ha sido considerado aumentando el espesor de dichas columnas (lo cual tiene un impacto en su peso y, por tanto, en su coste).

Atendiendo a los valores correspondientes a la inversión fija de capital (*FCI*) de la planta de proceso simulada, los mayores costes recaen en (ordenados de mayor a menor porcentaje sobre el total): la compresión de las corrientes gaseosas, el proceso de electrólisis, los intercambiadores de calor y la turbina de gas. El montante de estos equipos, representa algo más del **83% del total de la *FCI***, lo cual resulta llamativo, dado que, excluyendo el electrolizador, el resto de equipos que integran este porcentaje están relacionados con **procesos de carácter más auxiliar**. Necesarios para el correcto funcionamiento de la planta, pero con una función que no está explícitamente encaminada a alterar la composición química de las corrientes, sino a variar sus condiciones físicas (presión y temperatura) y a suministrar energía eléctrica (turbina de gas).

Precisamente, aquellos dispositivos cuya finalidad sí que pasa por la realización de transformaciones químicas, no superan el **12% del total de inversión fija**. Estos dispositivos a los que se hace alusión son: los **reactores 01 y 02 de metanación** (sin considerar el catalizador, puesto que se incluirá más adelante como un coste operacional –**Tabla 4. 15-**) y las **columnas**, que incluyen el absorbedor y rectificador del proceso de desulfuración del biogás, y los separadores *flash*. En relación a las inversiones fijas de capital más pequeñas (~ 5% del total de *FCIs*), de nuevo ordenadas de mayor a menor, estas se corresponden con: los motores eléctricos (encargados de mover los equipos de compresión¹² y bombeo), el generador (encargado de transformar la potencia mecánica restante de la turbina, en suministro eléctrico para los motores eléctricos), la bomba (bloque '*REPOSICIÓN*' en **Figura 4. 8**) y la unidad de deshidratación basada en el empleo de TEG (trietilenglicol).

¹² A excepción del tren de compresión del sistema de cogeneración ('*TREN_COMPRESIÓN_03*' en **Figura 4. 11**), cuya potencia mecánica se obtiene directamente de la turbina ('*TURB-01*' en **Figura 4. 11**).

Por otro lado, resulta interesante agrupar las inversiones fijas de capital expuestas en la **Tabla 4. 14**, en lugar de por los equipos necesarios en la instalación, por los cuatro procesos principales (bloques básicos) que la componen. Esto se hace en la **Figura 4. 13**:

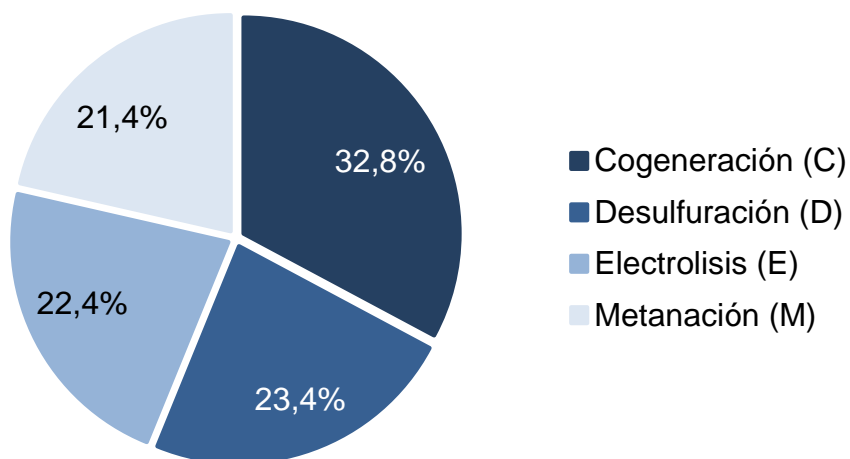


Figura 4. 13.- Distribución porcentual de las inversiones fijas de capital (*FCIs*) según bloques básicos.

En base a esta distribución, se deduce que el **proceso de cogeneración (C)**, es el que mayor peso porcentual tiene (32,8%), suponiendo prácticamente $\frac{1}{3}$ de la inversión respecto del total. Vuelve a ser remarcable el hecho de que, la función del proceso de cogeneración es 'únicamente' la de aportar las corrientes de servicio (electricidad y calefacción) necesarias, no interviniendo de forma explícita en la obtención (o mejora de la calidad) del SNG producido. Lógicamente, dicha funcionalidad resulta imprescindible para la modalidad de funcionamiento de la planta que se ha propuesto (autosuficiente en cuanto a suministro de energía). El segundo proceso con mayor contribución sobre el total de *FCIs*, es el **proceso de desulfuración (D)**, el cual, aunque sí interviene directamente sobre las corrientes de proceso, no es el resultado de las exigencias del producto final, sino de requisitos dados para el proceso de metanación (concretamente, el del no-envenenamiento del catalizador). Esto deja finalmente los **procesos de electrólisis (E)** y de **metanación (M)** en tercer y cuarto lugar, respectivamente (contribución total del 43,8%).

2.4.2 Costes operacionales (OPEX)

Siguiendo con las directrices informadas por (Peters et al. 2003), la determinación de los **costes operacionales** (*OPEX*, *OPerational EXpenditures*), pasa por hacer una estimación de los **costes de producción** (*manufacturing costs*) y los **gastos generales** (*general expenses*). De forma que, la suma (+) de estos dos últimos determinara el *OPEX* de la planta de demostración propuesta.

La **Tabla 4. 15** muestra el procedimiento de cálculo empleado para cada una de estas categorías, las cuales a su vez se subdividen en una relación de diferentes costes operacionales, dando lugar a una jerarquía de costes.

Tabla 4. 15.- Procedimiento de cálculo para los costes operacionales (*OPEX*) de la planta de demostración, según (Peters et al. 2003).

A	Costes de producción	A1 + A2 + A3
<i>A1</i>	Costes de producción variables	$\Sigma A1-i$, con $i = a, \dots, g$
<i>A1-a</i>	Materias primas (H ₂ O, MDEA, TEG)	<i>Texto</i>
<i>A1-b</i>	Laborales	$0,15 \cdot OPEX$
<i>A1-c</i>	Supervisión	$0,15 \cdot A1-b$
<i>A1-d</i>	Servicios (agua de refrigeración)	<i>Texto</i>
<i>A1-e</i>	Catalizador	<i>Texto</i>
<i>A1-f</i>	Mantenimiento	$0,5-0,9 \cdot FCI$
<i>A1-g</i>	Suministros	$0,15 \cdot A1-f$
<i>A2</i>	Costes de producción fijos	$A2-a+A2-b+A2-c$
<i>A2-a</i>	Depreciación	TCI/n^*
<i>A2-b</i>	Impuestos locales	$0,01-0,02 \cdot FCI$
<i>A2-c</i>	Seguros	$0,01 \cdot FCI$
<i>A3</i>	Otros costes	$0,5-0,7 \cdot (A1-b+A1-c+A1-f)$
B	Gastos generales	B1 + B2 + B3
<i>B1</i>	Costes administrativos	$0,15-0,25 \cdot A1-b$
<i>B2</i>	Costes de distribución- <i>marketing</i>	$0,02 \cdot OPEX$
<i>B3</i>	Costes de I+D	$0,05 \cdot OPEX$
C	Costes operacionales (OPEX)	A + B

* ' n ': vida del proyecto, estimada en 15 años (Turton et al. 2008).

A excepción de los costes de las **materias primas**, los **servicios** (agua de refrigeración) y el **catalizador**, cuyo proceder se mostrará en las siguientes líneas), el resto de costes pueden calcularse en base a: los costes operacionales totales (casilla C), los costes laborales (casilla A1-b), los costes de mantenimiento (casilla A1-f), o los costes asociados bien a la inversión fija de capital (*FCI* en **Tabla 4. 14**), bien a la inversión total (*TCI* en **Tabla 4. 14**). En los casos en los que el cálculo se denota como un porcentaje entre dos extremos, se ha tomado el valor promedio entre ambos para poder llevarlo a cabo.

Según se ha comentado en el párrafo anterior, aunque la **Tabla 4. 15** resulte bastante indicativa de la manera de proceder, es conveniente aclarar algunos aspectos adicionales:

A1-a. Materias primas (H₂O, MDEA y TEG)

Como materias primas (casilla A1-a), se consideran las necesidades de:

- **Agua neta:**

Entendidas estas como la diferencia entre la cantidad de agua necesaria y el agua producida durante el proceso. Las necesidades de agua responden a los requerimientos por parte del electrolizador (producción de H₂ y O₂) y del proceso de desulfuración (*'Agua de reposición'* en **Figura 4. 8**), mientras que su producción se tiene en la primera condensación llevada a cabo en *'FLASH-02'* (**Figura 4. 9**) a la salida del segundo reactor de metanación y en la etapa de deshidratación final del SNG producido (*'Agua proceso deshidratación'* en **Figura 4. 9**).

- **Metildietanolamina (MDEA) y trietilenglicol (TEG):**

Las necesidades de MDEA y TGA, contemplan las posibles pérdidas producidas durante los procesos de desulfuración y deshidratación, respectivamente. En el caso del TEG, sus necesidades se calculan atendiendo a la siguiente relación (Kohl and Nielsen 1997): 2 lb de TEG por cada MMscf⁸ de gas natural sintético húmedo (SNG-H) a tratar (0,15 MMscf/día).

En la **Tabla 4. 16** se recogen las demandas anteriormente citadas (agua neta, MDEA y TEG):

Tabla 4. 16.- Necesidades y coste de las materias primas de la planta de demostración.

Materia prima	Necesidad	Coste
-	kg/h	€, 2018/kg
Agua	42,5	$7,1 \cdot 10^{-4}$
MDEA	$9,3 \cdot 10^{-4}$	4,2
TEG	$5,7 \cdot 10^{-3}$	1,4

Conocidas las necesidades, se determina su precio (**Tabla 4. 16**) atendiendo al valor de coste base o coste sin entregar (*FOB*) de cada una de ellas (agua: (Peters et al. 2003), MDEA: (ICIS 1999) y TEG: (ICIS 2004)), su conversión a coste de entrega (10% del *FOB*), el tiempo de operación (8000 h/año) (Schildhauer and Biollaz 2016) y la actualización de acuerdo al *CEPCI* de 2018 (Kaiser et al. 2019) (Vatavuk 2002).

A1-d. Servicios (agua de refrigeración)

Como servicios necesarios (casilla A1-d), únicamente se incluye el **agua de refrigeración**. Al no haberse tenido en cuenta la inversión de capital necesaria para torres de refrigeración y equipos de impulsión destinados a satisfacer esta necesidad, la forma de tener este sistema en consideración pasa por incluirlo como un coste operacional. Los resultados se muestran en la **Tabla 4. 17** y para su elaboración se han tenido en cuenta los siguiente aspectos:

- El caudal másico total de agua necesario (*'Demanda'*), para el tiempo de operación considerado (8000 h/año) (Schildhauer and Biollaz 2016).
- El precio de este servicio (*'Precio (2001)'*) (Peters et al. 2003).
- Los índices necesarios para la actualización de dicho precio a los precios correspondientes al año 2018 (*'Precio (actualizado, 2018)'*) (Kaiser et al. 2019) (Vatavuk 2002).

Tabla 4. 17.- Costes asociados al servicio de agua de refrigeración (Peters et al. 2003).

Servicios (agua de refrigeración)		
Concepto	Unidades	Valor
Demanda	kg/año	241767570
Precio (2001)	€, 2001/kg	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Precio (<i>actualizado</i> , 2018)	€, 2018/kg	$9,5 \cdot 10^{-5}$

El coste de la **electricidad (electrolizador)**, se asume nulo, dada su procedencia renovable (momentos en los que la oferta, supera a la demanda). Esto está en línea con lo informado en otros estudios donde se diseña y evalúa la viabilidad de plantas con tecnología *PtG* en Alemania (Leonzio 2017). El resto de **servicios de la planta (calor y electricidad)**, quedan satisfechos a través del sistema de cogeneración propuesto en el [Diagrama de flujo del proceso \(PFD\)](#).

A1-e. Catalizador

Para la determinación de los costes del **catalizador** (casilla A1-e), en primer lugar, resulta imprescindible conocer la cantidad (kg) necesaria. A partir de la densidad del sólido ($2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, según (Al Nakoua 2011)) y la fracción hueca (0,5 en ambos reactores, según **Tabla 4. 10**), se puede calcular, mediante su producto (\times), la densidad aparente ($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Puesto que se conoce el volumen de cada reactor ($0,03$ y $0,2 \text{ m}^3$ para reactor 1 y reactor 2, respectivamente según **Tabla 4. 10**), resulta directo calcular la masa total de catalizador que se necesita cargar ($216,8 \text{ kg}$).

El hecho de trabajar a bajas temperaturas de metanación ($250 \text{ }^\circ\text{C}$), minimiza la posible formación de coque, así como la posible desactivación del catalizador por sinterización de la fase metálica níquel. Asimismo, el proceso de desulfuración se ha planteado con unas exigencias elevadas (máximo de $0,1 \text{ ppm}$ de H_2S en la corriente de entrada al primer reactor), por lo que el envenenamiento del catalizador a lo largo de su vida de operación puede suponerse también mínima. Con estas premisas, las **necesidades de reposición del catalizador se asumen despreciables**.

En lo que respecta al precio del catalizador Ni/Al_2O_3 , (Towler and Sinnott 2012a) indican un precio máximo de 2,2 \$/kg (de 2007). Mediante un procedimiento análogo al empleado con las A1-a. *Materias primas* (H_2O , MDEA y TEG), se obtiene un coste total de 585,4 \$ (de 2018). Anualizándolo a los 15 años de vida del proyecto, y mediante la conversión euro – dólar (1,26 \$/€), el coste final asociado a la carga de catalizador resulta en 31 €/año (de 2018).

A2-a. Depreciación

En lo relativo a la **depreciación** (casilla A2-a), la cual tiene en cuenta el deterioro y la obsolescencia progresiva de la propiedad (entendida ésta en su definición más amplia), se ha asumido un **método de cálculo lineal** (no va a tener en consideración la variación del valor del capital con el tiempo). Así, su cálculo se realiza como el cociente (\div) entre la inversión total de capital (*TCI* en **Tabla 4. 14**) y la duración temporal que abarca el cálculo de rentabilidad, que en este caso, se asume equivalente a la vida del proyecto, estimada en 15 años (Turton et al. 2008).

A3. Otros costes

La categoría '**Otros costes**' (casilla A3), representa una serie de importes no relacionados de forma directa con el proceso productivo, pero cuya consideración es necesaria para el correcto funcionamiento del conjunto (Peters et al. 2003). Servicios médicos, de seguridad o de restauración, serían ejemplos relacionados.

Aclarados esto términos, en la **Tabla 4. 18** se exponen los resultados obtenidos tras el desarrollo del procedimiento de cómputo detallado en la **Tabla 4. 15**. Como base de cálculo, se toma un **tiempo de operación de 8000 h/año**, en arreglo a las indicaciones mostradas por otros autores en plantas cuyo objetivo también es la obtención de SNG mediante aplicaciones *Power-to-Gas* (Schildhauer and Biollaz 2016).

Tabla 4. 18.- Análisis de costes operacionales (*OPEX*) para la planta de demostración.

A	Costes de producción	679.396 €	90,0%
<i>A1</i>	Costes de producción variables	312.980 €	41,5%
<i>A1-a</i>	Materias primas (H ₂ O, MDEA, TEG)	329 €	0,04%
<i>A1-b</i>	Laborales	113.233 €	15,0%
<i>A1-c</i>	Supervisión	16.985 €	2,3%
<i>A1-d</i>	Servicios (agua de refrigeración)	22.829 €	3,0%
<i>A1-e</i>	Catalizador	31 €	0,004%
<i>A1-f</i>	Mantenimiento	138.759 €	18,4%
<i>A1-g</i>	Suministros	20.814 €	2,8%
<i>A2</i>	Costes de producción fijos	205.030 €	27,2%
<i>A2-a</i>	Depreciación	155.473 €	20,6%
<i>A2-b</i>	Impuestos locales	29.734 €	3,9%
<i>A2-c</i>	Seguros	19.823 €	2,6%
<i>A3</i>	Otros costes	161.386 €	21,4%
B	Gastos generales	75.488 €	10,0%
<i>B1</i>	Costes administrativos	22.647 €	3,0%
<i>B2</i>	Costes de distribución- <i>marketing</i>	15.098 €	2,0%
<i>B3</i>	Costes de I+D	37.744 €	5,0%
C	Costes operacionales (<i>OPEX</i>)	754.884 €	100,0%

Las cuantías mostradas, representan costes ya actualizados (€, 2018).

Base de cálculo empleada: tiempo de operación de 8000 h/año.

A raíz de estos resultados, se observa como los **costes de producción** (casilla A) constituyen el grueso de los costes operacionales (*OPEX*), llegando a suponer un **90% con respecto al total**. Por su parte, los **gastos generales** lo hacen con el **10% restante**. Dentro de los primeros (costes de producción), destacan los costes de producción variables (41,5%) sobre los fijos (27,2%) u otros costes (21,4%). Descendiendo un nivel más de disgregación, se identifican tres costes de producción con una gran relevancia sobre el resto, siendo estos: los laborales (casilla *A1-b*), los de mantenimiento (casilla *A1-f*) y la depreciación (casilla *A2-a*). La suma porcentual de estos, supera el 50% del total del *OPEX*.

Recapitulando, la **mayor influencia en los costes operacionales**, se encuentra en la recuperación de la inversión inicial (**depreciación**), la

manutención de la propiedad (**mantenimiento**) y, finalmente, el pago de los trabajadores (**laborales**). No así en los costes asociados al funcionamiento intrínseco de la planta, como pudieran ser las materias primas, el catalizador o el suministro de agua de refrigeración (su contribución total no supera el 3,1% del total). Dado que el valor de estos tres máximos contribuyentes (depreciación, mantenimiento y laborales), se encuentra supeditado a los costes de capital (**CAPEX**), son éstos los que prácticamente determinan el valor de los costes operacionales (**OPEX**). Se puede concluir añadiendo que, **una reducción del CAPEX favorecería el decremento de los OPEX, abaratando la operación anual de la planta simulada.**

2.4.3 Estimación de ingresos y viabilidad económica

Determinados los costes de capital (**CAPEX**) y operaciones (**OPEX**), se procede en este apartado con la **estimación de los ingresos generados por la planta de demostración simulada**. Como importe de venta del gas natural sintético (**SNG**), se ha considerado el precio medio de importación a España del gas natural (**NG**) de origen no renovable (fuentes convencionales) en el año 2018, publicado por la Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia (**CNMC**): **19,45 €/MWh (de 2018)** (CNMC 2019). De esta manera, conociendo el caudal volumétrico total de **SNG** producido ($1.340.220,6 \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{año}^{-1}$) y su PCS en *ídem* condiciones ($1,05 \cdot 10^{-2} \text{ MWh} \cdot \text{m}^3(\text{STP})$), se pueden determinar los ingresos anuales de la planta (**Tabla 4. 19**).

Tabla 4. 19.- Estimación de ingresos por venta del gas natural sintético (**SNG**) producido.

Estimación de ingresos		
Parámetro	Unidades	Valor
Precio de importación NG (España)	€, 2018/MWh	19,5
Caudal de SNG producido	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{año}$	1340220,6
PCS del SNG	$\text{MWh}/\text{m}^3(\text{STP})$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
Ingresos	€, 2018/año	274.307,81 €

Cabe tener en cuenta que, otras posibles fuentes de ingresos como pueden ser los subsidios, bien directo (aportaciones de fondos) o indirectos (reducciones fiscales), la comercialización de subproductos de proceso o la venta de derechos de emisión de CO₂, no se han considerado. Sea como fuere, los **ingresos anuales informados**, son **manifiestamente inferiores** a los **Costes operacionales (OPEX)** (concretamente, un 64% menos). Esto implica que, a precio de venta igual al precio de importación del gas natural fósil, **la plata de demostración analizada no resulta viable en términos económicos**.

Umbral de rentabilidad (break-even point)

En vistas a la inviabilidad económica que supone la planta simulada, se ha considerado realizar un **análisis del umbral de rentabilidad (break-even point)** (Perry and Green 2007). Así, se ha determinado el precio de importación del NG a partir del cual, los ingresos generados a través de la venta del SNG, se equiparán con los **Costes operacionales (OPEX)** calculados anteriormente. Dicho análisis se ilustra en la **Figura 4. 14**:

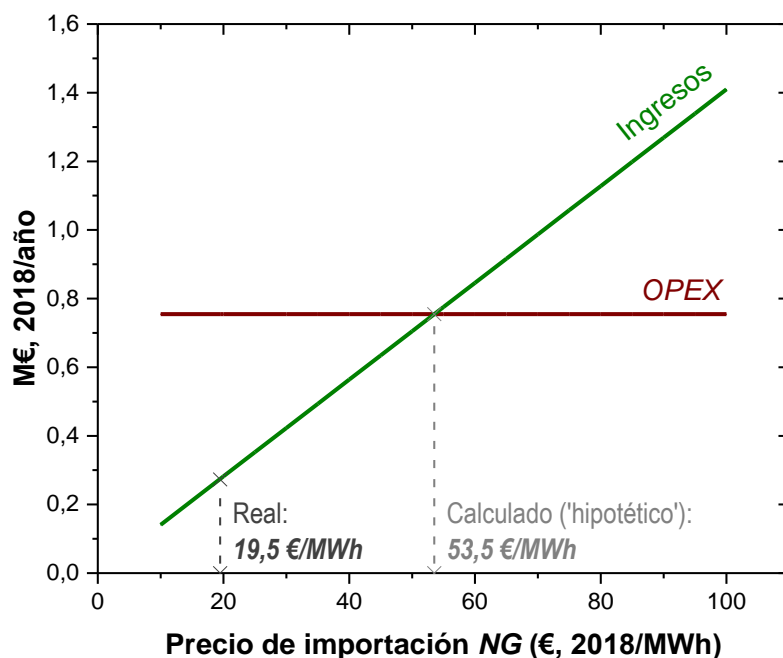


Figura 4. 14.- Umbral de rentabilidad: 'OPEX' (Tabla 4. 18) vs. 'Ingresos' (obtenidos a partir de los datos de la Tabla 4. 19, mediante variaciones en el precio de importación del NG).

Como resultado de este análisis, se determina en **53,5 €/MWh** (punto de corte entre las dos rectas) el **hipotético precio de venta del SNG a partir del cual la planta de demostración resultaría viable desde un punto de vista económico**, llegando a generar beneficios a través de su actividad. Cabe señalar que esta diferencia entre el precio de importación real (19,5 €/MWh) e hipotético (53,5 €/MWh), se corresponde de forma exclusiva para el mercado español. En otros mercados europeos, sería ligeramente menor por el mayor precio de importación que presenta el NG (véanse Reino Unido, Holanda y Francia, con costos de 23,3, 22,9 y 22,6 €, 2018/MWh) (la media europea, para ese mismo año, se situó en torno a 23 €/MWh) (CNMC 2019). Por tanto, en función del mercado seleccionado, el alcance del umbral de rentabilidad puede llegar a resultar algo más sencillo.

3 Bibliografía

- Addington, Luke and Chris Ness. 2010. "An Evaluation of General 'Rules of Thumb' in Amine Sweetening Unit Design and Operation." *Bryan Research and Engineering*. Retrieved June 4, 2020 (<https://www.bre.com/PDF/An-Evaluation-of-General-Rules-of-Thumb-in-Amine-Sweetening-Unit-Design-and-Operation.pdf>).
- Argyle, Morris D. and Calvin H. Bartholomew. 2015. "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review." *Catalysts* 5(1):145–269.
- Bailera, Manuel, Pilar Lisbona, and Luis M. Romeo. 2015. "Power to Gas-Oxyfuel Boiler Hybrid Systems." *International Journal of Hydrogen Energy* 40(32):10168–75.
- Bailera, Manuel, Pilar Lisbona, Luis M. Romeo, and Sergio Espatolero. 2016. "Power to Gas-Biomass Oxycombustion Hybrid System: Energy Integration and Potential Applications." *Applied Energy* 167:221–29.
- BASF. n.d. "BASF DeOxo Catalysts." Retrieved June 16, 2020 (<https://catalysts.basf.com/literature-library/adsorbents/adsorbents-for-deoxo>).
- Buchholz, O. S., A. G. J. Van Der Ham, R. Veneman, D. W. F. Brillman, and S. R. A. Kersten. 2014. "Power-to-Gas: Storing Surplus Electrical Energy a Design Study." *Energy Procedia* 63:7993–8009.
- Buttler, Alexander and Hartmut Spliethoff. 2018. "Current Status of Water Electrolysis for Energy Storage, Grid Balancing and Sector Coupling via Power-to-Gas and Power-to-Liquids: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82:2440–54.
- Calbry-Muzyka, Adelaide S., Andreas Gantenbein, Jörg Schneebeli, Alwin Frei, Amy J. Knorpp, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. 2019. "Deep Removal of Sulfur and Trace Organic Compounds from Biogas to Protect a Catalytic Methanation Reactor." *Chemical Engineering Journal* 360:577–90.

- Çengel, Yunus A. and Michael. A. Boles. 2012. *Termodinámica*. Séptima. McGraw-Hill Interamericana de España.
- CNMC. 2019. “Informe de Supervisión Del Mercado de Gas Natural En España.” *Comisión Nacional de Los Mercados y La Competencia*. Retrieved June 1, 2020 (<https://www.cnmc.es/sites/default/files/2647322.pdf>).
- Collet, Pierre, Eglantine Flottes, Alain Favre, Ludovic Raynal, Hélène Pierre, Sandra Capela, and Carlos Peregrina. 2017. “Techno-Economic and Life Cycle Assessment of Methane Production via Biogas Upgrading and Power to Gas Technology.” *Applied Energy* 192:282–95.
- Couper, James R., W. Roy Penney, James R. Fair, and Stanley M. Walas. 2012. *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. 3rd ed. Butterworth-Heinemann.
- d’Amore, Federico, Matteo Carmelo Romano, and Fabrizio Bezzo. 2021. “Carbon Capture and Storage from Energy and Industrial Emission Sources: A Europe-Wide Supply Chain Optimisation.” *Journal of Cleaner Production* 290:125202.
- Dawood, Furat, Martin Anda, and G. M. Shafiullah. 2020. “Hydrogen Production for Energy: An Overview.” *International Journal of Hydrogen Energy* 45(7):3847–69.
- Enagás. 2020. “Red de Transporte: Estaciones de Compresión.” Retrieved June 5, 2020 (https://www.enagas.es/enagas/es/Transporte_de_gas/Red_de_transporte/EstacionesCompresion).
- Finance, Yahoo! 2020. “EUR/USD.” Retrieved May 31, 2020 (<https://finance.yahoo.com/quote/EURUSD%3DX>).
- Gao, Jiajian, Qing Liu, Fangna Gu, Bin Liu, Ziyi Zhong, and Fabing Su. 2015. “Recent Advances in Methanation Catalysts for the Production of Synthetic Natural Gas.” *RSC Advances* 5(29):22759–76.

- Gary, James H., Glenn E. Handwerk, and Mark J. Kaiser. 2007. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5th ed. CRC Press.
- Gassner, M. and F. Maréchal. 2008. "Thermo-Economic Optimisation of the Integration of Electrolysis in Synthetic Natural Gas Production from Wood." *Energy* 33(2):189–98.
- Ghaib, Karim and Fatima Zahrae Ben-Fares. 2018. "Power-to-Methane: A State-of-the-Art Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81:433–46.
- Giglio, Emanuele, Fabio Alessandro Deorsola, Manuel Gruber, Stefan Raphael Harth, Eduard Alexandru Morosanu, Dimosthenis Trimis, Samir Bensaid, and Raffaele Pirone. 2018. "Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 57(11):4007–18.
- Gómez-Chaparro, Miguel, Justo García-Sanz-Calcedo, and Luis Armenta Márquez. 2018. "Analytical Determination of Medical Gases Consumption and Their Impact on Hospital Sustainability." *Sustainability (Switzerland)* 10(8):202014.
- Götz, Manuel, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, and Thomas Kolb. 2016. "Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review." *Renewable Energy* 85:1371–90.
- Hervy, Maxime, Doan Pham Minh, Claire Gérente, Elsa Weiss-Hortala, Ange Nzihou, Audrey Villot, and Laurence Le Coq. 2018. "H₂S Removal from Syngas Using Wastes Pyrolysis Chars." *Chemical Engineering Journal* 334:2179–89.
- ICIS. 1999. "Chemical Prices: Methyldiethanolamine (MDEA)." *Independent Commodity Intelligence Services*. Retrieved June 10, 2020 (<https://www.icis.com/explore/resources/news/1999/07/05/91081/chemical-prices-m/>).

- ICIS. 2004. "Chemical Profile: Triethylene Glycol (TEG)." *Independent Commodity Intelligence Services*. Retrieved June 10, 2020 (<https://www.icis.com/explore/resources/news/2005/12/22/629649/chemical-profile-triethylene-glycol-teg/>).
- Kaiser, Mark J., Arno de Klerk, James H. Gary, and Glenn E. Handwerk. 2019. *Petroleum Refining: Technology, Economics, and Markets*. 6th ed. CRC Press.
- Kohl, Arthur L. and Richard B. Nielsen. 1997. *Gas Purification*. 5th ed. Gulf Professional Publishing.
- Korberg, Andrei David, Iva Ridjan Skov, and Brian Vad Mathiesen. 2020. "The Role of Biogas and Biogas-Derived Fuels in a 100% Renewable Energy System in Denmark." *Energy* 199:117426.
- Leonzio, Grazia. 2017. "Design and Feasibility Analysis of a Power-to-Gas Plant in Germany." *Journal of Cleaner Production* 162:609–23.
- Liu, Yucheng, Bo Zhang, Mingyan Chen, Lili Ma, and Yingqi Zhang. 2016. "Degradation of N-Methyldiethanolamine Desulfurization Solution at High Temperature and by Sulfur Dioxide, Carbon Dioxide, and Oxygen Blends." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 44:175–84.
- Lu, Jian Gang, You Fei Zheng, and Du Liang He. 2006. "Selective Absorption of H₂S from Gas Mixtures into Aqueous Solutions of Blended Amines of Methyldiethanolamine and 2-Tertiarybutylamino-2-Ethoxyethanol in a Packed Column." *Separation and Purification Technology* 52(2):209–17.
- MacKenzie, Douglas H., Francis Chiraka Prambil, Christina A. Daniels, and Jerry A. Bullin. 1987. "Design & Operation of a Selective Sweetening Plant Using MDEA." *Bryan Research and Engineering*. Retrieved June 3, 2020 (<https://www.bre.com/PDF/Design-and-Operation-of-a-Selective-Sweetening-Plant-Using-MDEA.pdf>).
- Manning, Francis S. and Richard E. Thompson. 1991. *Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas*. PennWell Books.

- Miguel, C. V., A. Mendes, and L. M. Madeira. 2018. "Intrinsic Kinetics of CO₂ Methanation over an Industrial Nickel-Based Catalyst." *Journal of CO₂ Utilization* 25:128–36.
- Ministerio de Industria, Energía y Turismo. 2013. "Resolución de 21 de Diciembre de 2012, de La Dirección General de Política Energética y Minas, Por La Que Se Modifica El Protocolo de Detalle PD-01 'Medición, Calidad y Odorización de Gas' de Las Normas de Gestión Técnica Del Sistema Gasista." *Boletín Oficial Del Estado* 889–92.
- Ministerio para la Transición Ecológica. 2018. "Resolución de 8 de Octubre de 2018, de La Dirección General de Política Energética y Minas, Por La Que Se Modifican Las Normas de Gestión Técnica Del Sistema NGTS-06, NGTS-07 y Los Protocolos de Detalle PD-01 y PD-02." *Boletín Oficial Del Estado* 102917–48.
- Mokhatab, Saeid, William A. Poe, and John Y. Mak. 2015. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices*. 3rd ed. Gulf Professional Publishing.
- Muñoz, Raúl, Leslie Meier, Israel Diaz, and David Jeison. 2015. "A Review on the State-of-the-Art of Physical/Chemical and Biological Technologies for Biogas Upgrading." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 14(4):727–59.
- Al Nakoua, Mohamed. 2011. "Steam Reforming of Methane over Ni/Al₂O₃ Catalysts in a Probe Reactor." *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering* 23(6):27–31.
- Peppel, Tim, Dominik Seeburg, Gerhard Fulda, Markus Kraus, Ulf Trommler, Ulf Roland, and Sebastian Wohlrab. 2017. "Methods for the Trace Oxygen Removal from Methane-Rich Gas Streams." *Chemical Engineering and Technology* 40(1):153–61.
- Perry, Robert H. and Don W. Green. 2007. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th ed. McGraw-Hill Education.

- Peters, Max S., Klaus D. Timmerhaus, and Ronald E. West. 2003. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 5th ed. McGraw-Hill Education.
- Polasek, John and Jerry A. Bullin. 1994. "Selecting Amines for Sweetening Units." *Bryan Research and Engineering*. Retrieved June 3, 2020 (<https://www.bre.com/PDF/Selecting-Amines-for-Sweetening-Units.pdf>).
- Rasi, S., J. Läntelä, and J. Rintala. 2014. "Upgrading Landfill Gas Using a High Pressure Water Absorption Process." *Fuel* 115:539–43.
- Schaaf, Tanja, Jochen Grünig, Markus Roman Schuster, Tobias Rothenfluh, and Andreas Orth. 2014. "Methanation of CO₂ - Storage of Renewable Energy in a Gas Distribution System." *Energy, Sustainability and Society* 4(1):1–14.
- Schildhauer, Tilman J. and Serge M. A. Biollaz. 2016. *Synthetic Natural Gas: From Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*. John Wiley & Sons.
- Shang, Jianfeng, Min Qiu, and Zhongli Ji. 2019. "Efficiency Improvement, Consumption Reduction and Optimization of High-Sulfur Natural Gas Sweetening Units." *Natural Gas Industry B* 6(5):472–80.
- Slagle, Justin C. 2013. "Improve Your Gas Plant's Performance in the Middle East - Part I: The Amine Plant." *Bryan Research and Engineering*. Retrieved June 3, 2020 (<https://www.bre.com/PDF/Improve-Your-Gas-Plant's-Performance-in-the-Middle-East-Part-I-The-Amine-Plant.pdf>).
- Stangeland, Kristian, Dori Kalai, Hailong Li, and Zhixin Yu. 2017. "The Effect of Temperature and Initial Methane Concentration on Carbon Dioxide Methanation on Ni Based Catalysts." *Energy Procedia* 105(1876):2016–21.
- Thema, M., F. Bauer, and M. Sterner. 2019. "Power-to-Gas: Electrolysis and Methanation Status Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112:775–87.
- Tippayawong, N. and P. Thanompongchart. 2010. "Biogas Quality Upgrade by Simultaneous Removal of CO₂ and H₂S in a Packed Column Reactor." *Energy* 35(12):4531–35.

- Towler, Gavin and Ray Sinnott. 2012a. *Chemical Engineering Design*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann.
- Towler, Gavin and Ray Sinnott. 2012b. "Utilities and Energy Efficient Design." Pp. 103–60 in *Chemical Engineering Design*. Butterworth - Heinemann.
- Turton, Richard, Richard C. Bailie, Wallace B. Whiting, and Joseph A. Shaeiwitz. 2008. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. 3rd ed. Pearson Education.
- Vatavuk, William M. 2002. "Updating the CE Plant Cost Index." *Engineering Practice* 62–70. Retrieved May 31, 2020 (https://www.chemengonline.com/Assets/File/CEPCI_2002.pdf).
- VERTEGAS. 2018. *Techno-Economic Viability Study for the Innovation Regarding Waste Collection Management and Biogas Revalorization Generated in Landfills and Treatment Waste Installations*.
- Voelklein, M. A., Davis Rusmanis, and J. D. Murphy. 2019. "Biological Methanation: Strategies for in-Situ and Ex-Situ Upgrading in Anaerobic Digestion." *Applied Energy* 235:1061–71.

Capítulo 5

Conclusiones



1 2 3 4 5

5

Conclusiones

RESUMEN

Tras la realización de este trabajo, el cual ha tenido como objetivo principal estudiar el proceso de metanación de CO₂ desde un punto de vista integral, modelarlo y establecer un balance económico en un escenario real para la producción de gas natural sintético (SNG), se extraen una serie de conclusiones, las cuales son detalladas en este quinto (y último) capítulo.

Éstas se van a organizar de acuerdo a los objetivos específicos marcados inicialmente. Así, en primera instancia, se procede con el apartado relativo a la **preparación y caracterización de los catalizadores**. En segundo lugar, se da paso a los resultados más relevantes que derivan de la

operación en reactor de lecho fijo (**FBR**), de lecho fluidizado (**FLBR**) y **politrópico (PTR)**, para seguidamente, resumir la **aplicabilidad del *upgrading* de biogás** según las condiciones aquí estudiadas. Además del trabajo experimental (laboratorio) citado hasta el momento, constan una serie de resultados de carácter eminentemente computacionales, cuya recapitulación se va a realizar en las dos últimas secciones relativas al **modelado cinético del proceso** y a la **simulación y análisis tecno-económico** del mismo.

Tras esto, se da por concluida la redacción de la memoria de la tesis doctoral.

1 Conclusiones

A continuación, se exponen las principales conclusiones en relación a los objetivos específicos descritos en el apartado '*Objetivos*' del Capítulo 1 de la presente tesis doctoral:

Preparación y caracterización de los catalizadores

Se han preparado en el laboratorio un total de **tres catalizadores sólidos** (2 mono-metálicos y 1 bimetálico). Como **fase activa**, se ha utilizado níquel (10wt.%), rutenio (3wt.%) y una aleación de níquel y hierro (7,5 y 2,5wt.%), mientras que como **soporte**, alúmina (Al_2O_3). En todos los casos, los catalizadores han sido preparados mediante el método de *impregnación a humedad incipiente*.

Mediante su **caracterización físico-química** (N_2 -BET, XRF, XRD, ...), se ha validado la correcta preparación de los mismos, consiguiéndose elevados valores de superficie específica ($\sim 180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y un contenido de fase metálica (10,3wt.% de Ni, 3,7wt.% de Ru y 7,4-2,1wt.% de Ni-Fe, respectivamente) acorde al nominal.

Además, se ha descubierto como el catalizador de Ru, no se activa mediante activación convencional con H_2 (como sí sucede en el caso del de Ni o Ni-Fe). Precisa de un acondicionamiento alternativo, que se ha denominado '**activación reactiva**', pues para ello se emplea idéntica alimentación ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) y condiciones de operación, a las utilizadas posteriormente en reacción. Así, el comportamiento observado es consistente con la hipótesis de que el vapor de H_2O formado como subproducto de la hidrogenación del CO_2 , reacciona (y consecuentemente, elimina) el Cl^- residual, cuyo origen se encuentra en el precursor ($\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) utilizado para la impregnación de la fase metálica Ru. Además, se ha planteado una segunda hipótesis que tiene

que ver con la redispersión del Ru sobre la superficie del catalizador, la cual se produciría al ser reducido mediante reacción *'in-situ'*.

Operación en reactor de lecho fijo (FBR)

A título general, la operación en reactor de lecho fijo (FBR), en comparación con las otras configuraciones de reactor estudiadas (FLBR y PTR), ofrece las mayores tasas de producción de metano, pero también los mayores gradientes térmicos.

Atendiendo a la actividad en FBR de los diferentes sólidos preparados, su clasificación se ha concretado del siguiente modo: $3Ru/Al_2O_3 > 7.5Ni-2.5Fe/Al_2O_3 > 10Ni/Al_2O_3$. Los **rendimientos a CH₄** obtenidos con todos ellos son similares y, solo en algunos casos (p. ej., rango de temperaturas 325 – 375 °C y alimentación estequiométrica para la reacción de *Sabatier* –H₂:CO₂= 4:1-), éste es ligeramente superior para el de Ru (~ 15%). A efectos de **TOF** (actividad específica por mili-mol de fase activa total), dicha superioridad se intensifica sustancialmente. La menor carga metálica del catalizador de Ru (3,7wt.%, según caracterización XRF) frente al de Ni (10,3wt.%) o Ni-Fe (7,4-2,1wt.%), conduce a TOFs que, a 350 °C, llegan a sextuplicar (×5,8) o triplicar (×3,0) los obtenidos con los de Ni y Ni-Fe, respectivamente. En términos promedio para todo el barrido de temperaturas estudiado (250 – 400 °C), dicha diferencia supone un factor de 5,3 para la comparativa 'Ru vs. Ni' y 3,3 para la 'Ru vs. Ni-Fe'.

Por su parte, la **selectividad a CH₄**, se mantiene siempre cercana a la unidad, lo cual pone de manifiesto la escasa, o en algunos casos incluso nula, formación de subproductos (fundamentalmente CO, aunque también se podrían considerar etano u otros hidrocarburos ligeros según el equilibrio termodinámico).

La formación de **puntos calientes** o *'hot-spots'*, consecuencia de la elevada exotermicidad del proceso, ha llegado a suponer gradientes térmicos

en el lecho de hasta 60 °C. Cuanto mayor es el efecto de reacción y por ende, el calor liberado al medio, más abruptos son dichos gradientes. Éstos, se han identificado a las temperaturas de operación más altas (375 – 400 °C) y su localización se encuentra en el primer tramo del lecho, en el que reactivos y catalizador se ponen en contacto (9 o 12 cm de altura respecto a la placa porosa –alimentación de la mezcla reactiva por la parte superior del reactor y por tanto su concentración es más alta-).

Para los tiempos espaciales de trabajo, el sistema está lejos de alcanzar el equilibrio termodinámico (únicamente a las mayores temperaturas de 375 – 400 °C, se está en su proximidad) y es la cinética de la reacción la que determina la conversión alcanzada, de forma que un aumento de **temperatura** se traduce, en todos los casos, en un aumento de conversión (**reacción bajo control cinético**). Por su parte, un aumento de la **presión parcial de H₂**, estudiada ésta mediante la modificación de la relación molar H₂:CO₂ alimentada, se traduce en un aumento de la conversión de CO₂ (viceversa con el H₂) y del rendimiento a CH₄.

Otros parámetros de operación estudiados en *FBR* han sido la altura de lecho (0,5, 2 y 12 cm) y la relación reactivos – inertes alimentada (50:50, 75:25 y 90:10). Para el primero de los casos (**altura de lecho**), donde la masa de catalizador 10Ni/Al₂O₃ se ha mantenido constante en 0,5 g, variándose únicamente la de inerte (SiC), se ha observado una fuerte dependencia en lo que a conversión de reactivos se refiere: para una misma temperatura de consigna, la conversión es mayor cuanto menor es la altura del lecho. Su justificación atiende al *gap* positivo de temperaturas registrado entre la temperatura de operación ‘real’ y la de consigna (o *set-point*), el cual se reduce a medida que el grado de dilución del catalizador en el lecho aumenta. La modificación de la concentración de reactivos (**relación reactivos – inertes**), lleva a valores de conversión muy similares ente sí, no detectándose diferencias significativas entre las diferentes alimentaciones estudiadas.

A lo largo del conjunto de ensayos cinéticos dedicados al estudio de las diferentes variables de operación anteriormente citadas, los tres catalizadores no han mostrado síntoma aparente de pérdida de actividad (*TOS*

acumulado de, en el menor de los casos, 35 h). A pesar de ello, la **estabilidad (desactivación)** de las fases Ni y Ru en *FBR* se evaluó en detalle sometiendo estos catalizadores a una serie de ensayos específicos, en unas condiciones tales que se favorezca su desactivación: larga duración (30 h) o baja cantidad de catalizador (100 mg), ambos a la temperatura y proporción reactivos – inertes más alta dentro del rango estudiado (400 °C y 90:10, respectivamente). Solo en el caso de operar con 100 mg, se ha observado cierta tendencia de caída temporal del rendimiento a CH₄, lo cual es indicativo de desactivación. Se han considerado la **deposición de coque** o **sinterización de la fase metálica** (consecuencia de la formación de los citados ‘*hot-spots*’), como posibles causas.

Operación en reactor de lecho fluidizado (*FLBR*)

Los tres catalizadores preparados han mostrado una **correcta fluidización**, no siendo necesaria la variación de la proporción de metales activos (o del propio soporte), para adecuar sus propiedades fluidodinámicas.

Se ha notificado una alta estabilidad de los sólidos (tanto mecánica, como catalítica), con **tasas de producción de CH₄** que, si bien quedan por debajo de las logradas en *FBR* a igual relación ‘masa de catalizador – caudal total alimentado’ ($20 \cdot 10^{-4}$ gC·min·mL(STP)⁻¹), llegan a suponer hasta un 70% de rendimiento a CH₄ (a 400 °C y relación H₂:CO₂= 4:1). Las diferencias con respecto a la configuración de lecho fijo se corresponden con el mejor modelo de contacto reactivo – catalizador atribuible a estos reactores de tipo flujo pistón.

Las variables ‘**temperatura de operación**’ y ‘**presión parcial de reactivos**’ han presentado el mismo efecto que el ya expuesto en *FBR*.

Se considera que la desactivación del sólido por pérdida de fase activa (**atrición** o **aglomeración**) en *FLBR*, puede ser más significativa que en *FBR*. A este respecto, los tres catalizadores se han mostrado estables durante su

operación. Por ejemplo, para el catalizador bi-metálico, no se han encontrado indicios que pudieran suponer la pérdida de actividad del mismo para un *TOS* acumulado de 70 horas. Su estudio para los catalizadores en base níquel y rutenio, muestran también valores de actividad estable durante *TOS* de 63 y 35 h, respectivamente.

Atendiendo a la **comparativa de actividad entre catalizadores mono- y bi-metálico en *FLBR***, destaca la mejora introducida por el catalizador *7.5Ni-2.5Fe*, con valores de **rendimiento a CH_4** que, a 300 y 325 °C, incluso llegan a duplicar los obtenidos con los mono-metálicos (*10Ni* y *3Ru*). A partir de 350 °C, el acercamiento al equilibrio termodinámico minimiza dicha ventaja. Si bien la producción del **subproducto CO** es sumamente baja en todos los casos (aspecto ya informado en configuración *FBR*), el rendimiento a éste, en el caso del catalizador bi-metálico es prácticamente nulo (frente a rendimientos de hasta el 1,5% para el catalizador de níquel a 350 °C, ó 0,9% para el de rutenio a 400 °C).

Operación en reactor politrópico (*PTR*)

La experimentación en esta novedosa configuración de reactor se ha realizado empleando el **catalizador de níquel** (10wt.% nominal) soportado sobre alúmina. Su buen comportamiento (tanto de actividad catalítica, como de estabilidad y fluidodinámico) demostrado en *FBR* y *FLBR*, sumado a la extensión de su uso para la reacción objeto de estudio, han servido como motivos para justificar su elección.

Mediante la alimentación distribuida de reactivos (*PTR*), se ha conseguido mejorar sustancialmente la **isotermicidad del proceso**, con reducciones de temperatura de hasta 25 °C con respecto a los gradientes térmicos registrados, en idénticas condiciones de operación, en la configuración de alimentación única (*FBR*). La distribución en condiciones no equimolares¹ (**distribuciones heterogéneas**), intensifica dicha isotermicidad.

¹ Aquellas en las que el reactivo en cuestión no se distribuye a partes iguales entre las cuatro alimentaciones que presenta el reactor *PTR*.

En todos los casos, la **altura de 9 cm** con respecto a la placa porosa del reactor (altura total de lecho de 12 cm), se presenta como la más caliente.

A efectos de **producción de CH₄**, la configuración *FBR* ha resultado ser más eficaz que la *PTR*, debido al menor tiempo de contacto reactivo – catalizador que implica la distribución de reactivos por las distintas alimentaciones. Sobre ‘¿cuál ha de ser el reactivo a distribuir?’, se han diferenciado dos escenarios: alimentación estequiométrica ($H_2:CO_2= 4:1$) y no estequiométrica ($H_2:CO_2= 2:1$ y $6:1$). En la primera, los rendimientos a CH₄ que se han obtenido con la distribución de ambos reactivos, son muy similares. En la segunda, el mayor rendimiento obtenido cuando se distribuye el reactivo en mayor proporción, sugiere que sea ésta la opción seleccionada.

La variable ‘**temperatura de operación**’ y ‘**presión parcial de reactivos**’ han presentado el mismo efecto que el ya expuesto en *FLBR* y *FBR*, resultando beneficioso trabajar a altas temperaturas (400 °C) y altas presiones parciales de hidrógeno ($H_2:CO_2= 6:1$) para maximizar el rendimiento a CH₄.

La **estabilidad** en esta configuración de reactor (*PTR*), se ha evaluado para el caso de distribuir el reactivo hidrógeno (concretamente, para la distribución $H_2-2:1:4:2$). Se ha podido constatar cierta desactivación del catalizador de Ni a 400 °C, dada la leve reducción progresiva del rendimiento a CH₄ con el *TOS* (1,2% en 7 h).

Aplicabilidad del *upgrading* de biogás

Independientemente de la combinación ‘reactor + catalizador’ empleada, la **adición de CH₄ en la alimentación** no tiene efecto adverso significativo sobre el proceso, resultando la posibilidad de usar biogás (p. ej., el producido en vertederos como consecuencia de la descomposición anaerobia de residuos orgánicos) como una alternativa muy positiva para su enriquecimiento (concepto de *upgrading* de biogás).

Factores de rendimiento, tales como conversión de H₂ o CO₂, selectividad a CH₄ y estabilidad con el tiempo, se mantienen con respecto a su operación con una alimentación sin CH₄ (o lo que es lo mismo, hidrogenación

de solo CO_2). Cuantitativamente, se ha observado cómo, en la situación más desfavorable (*FLBR*, en condiciones de alta carga de catalizador -20 g-), únicamente se precisa una temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ superior a la operación en *FBR*, para alcanzar la zona de máxima conversión. Su incorporación, no hace sino disminuir la presión parcial de reactivos (y por consiguiente, la velocidad de reacción), pero en ningún caso modificar el mecanismo de reacción (papel inerte del CH_4 en el proceso).

Atendiendo al **perfil de temperaturas**, coalimentar CH_4 conduce a gradientes térmicos más amortiguados. Así, el CH_4 contenido en el biogás desulfurado actúa como diluyente térmico, retirando parte del calor del medio y dando lugar a lechos más isotermos.

Modelado cinético del proceso

El modelo cinético obtenido (pseudo-segundo orden u orden 1 para los reactivos), se ajusta a un **mecanismo de reacción en serie**, con el CO como producto intermedio en el proceso de completa hidrogenación del CO_2 a CH_4 . La velocidad de formación de CH_4 a partir de CO (inversa de reformado con vapor), es mayor que la de obtención de CO a partir de la mezcla reaccionante de H_2 y CO_2 (*Water-Gas Shift* inversa).

Para su ajuste, se ha recurrido a los **valores experimentales** de concentración de las distintas especies a la salida del reactor *FBR* (catalizador en base Ni). Concretamente, a aquellos que derivan de trabajar en condiciones de alimentación única en *PTR* (mayor verosimilitud del modelo por la posibilidad de incluir los perfiles de temperaturas registrados en este reactor).

Simulación y análisis tecnoeconómico

Se ha desarrollado el modelo de una **planta de demostración** para la obtención de gas natural sintético (*SNG*) a partir del biogás proveniente del vertedero de RSU de un núcleo de población de aproximadamente 150.000 habitantes.

El **diagrama de flujo (PFD)** de dicha planta, ha requerido de 4 procesos clave: electrólisis del H_2O (producción del reactivo H_2), desulfuración del biogás (adecuación del reactivo CO_2), cogeneración (suministro energético) y metanación del CO_2 (obtención del *SNG*).

Los resultados obtenidos, indican que **técnicamente** es posible alcanzar un grado de calidad en el producto final (*SNG*) similar al del gas natural convencional, destacando incluso en algunos aspectos sobre este (p. ej., bajo contenido en azufre). Su ajuste a los estándares de calidad determinados por la legislación española (composición química, contenido energético, presión, ...), permitirían su introducción en el actual Sistema Gasista. Se ha optado por la producción *in-situ* de los suministros energéticos (**autosuficiente**), mediante un sistema de cogeneración (turbina de gas e intercambiador de calor), que hace uso de las corrientes combustibles disponibles (biogás desulfurado). Adicionalmente, todos los procesos implicados, se han configurado atendiendo a criterios adoptados industrialmente.

Atendiendo al **análisis económico**, se ha visto como los costes de capital (*CAPEX*), tienen una influencia directa sobre los costes operacionales (*OPEX*). **Cogeneración y desulfuración**, se presentan como los procesos de mayor inversión en bienes de capital (56%, respecto al *CAPEX* total). Por su parte, la mayor influencia de los costes operacionales, se encuentra en la recuperación de la inversión inicial (**depreciación**), la manutención de la propiedad (**mantenimiento**) y el pago a los trabajadores (**laborales**). Su contribución supone un 54% del *OPEX* general. De acuerdo a los precios actuales del mercado español (19,5 €/MWh de gas natural importado), el *SNG* producido no resulta económicamente competitivo con respecto al gas natural convencional. Se ha considerado realizar un **análisis del umbral de rentabilidad** (*break-even point*), según el cual se determina en 53,5 €/MWh de gas natural importado, como precio de venta para su viabilidad económica.

