

Trabajo Fin de Grado

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

Production of synthetic gas (P2G) with Nickel based catalysts. Analysis of system variables

Autor

Iván Esteban Moreno

Director

Paúl Durán Sánchez

Ponente

José Ángel Peña

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2017



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



CREG
Catalysis, Molecular Separations
and Reactor Engineering Group

AGRADECIMIENTOS

Después de un intenso periodo, hoy es el día y puedo escribir todos los agradecimientos por acabar mi trabajo fin de grado.

En primer lugar, quisiera agradecer a José Ángel Peña y Paúl Durán la oportunidad de realizar el trabajo fin de grado con vosotros. Gracias por vuestra paciencia, tiempo y dedicación durante estos meses. También agradeceros vuestra comprensión, flexibilidad y facilidades aportadas dado mi horario laboral.

Gracias también a Javier Herguido y Eva Francés por vuestra ayuda y conocimientos aportados durante todo el trabajo fin de grado.

A todos vosotros, gracias por hacer de este trabajo fin de grado una experiencia importante en mi vida tanto a nivel académico como personal.

A mis amigos, agradeceros por todos los buenos momentos y vuestros ánimos cuando más los necesitaba.

También agradecer a Maru, Fajardo y Jesús por vuestra comprensión y apoyo facilitándome las ayudas que necesitaba en todo momento.

Finalmente, me falta agradecer a las personas más importantes en mi vida, mi familia. Gracias a mis padres y hermanos por todo lo que habéis hecho para que pudiera alcanzar mis objetivos, sin vosotros no podría haber sido posible nada de esto.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Iván Esteban Moreno,

con nº de DNI 17458209J en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel:
Análisis de las variables del sistema.

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

Zaragoza, 21 de Septiembre de 2017

Fdo: Iván Esteban Moreno

PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO (P2G) **CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL:** **ANÁLISIS DE LAS VARIABLES DEL SISTEMA**

RESUMEN

En el presente proyecto se ha estudiado la obtención de gas natural sintético a partir del concepto “*Power to gas*”. Esta tecnología propone la transformación de energía eléctrica renovable en combustible gaseoso. Este proceso se realiza haciendo reaccionar hidrógeno (obtenido por electrólisis del agua) con CO₂, ya sea capturado o proveniente de procesos de combustión.

La obtención de CH₄ se lleva a cabo mediante la reacción de *Sabatier* en un reactor de lecho fijo. En este trabajo fin de grado se ha utilizado níquel soportado sobre alúmina como catalizador, y se ha comparado con el equivalente basado en rutenio. La preparación de estos se lleva a cabo mediante impregnación en humedad incipiente, buscando obtener un 10% y 3% (en peso) de fase metálica para el níquel y el rutenio respectivamente. En todos los ensayos se ha realizado activación y reacción, renovando el lecho de sólido.

El objetivo del estudio ha sido analizar el comportamiento de las variables de operación del sistema, modificando condiciones de temperatura y de presión parcial de reactivos. Los rangos estudiados para reacción son de 250 a 400 °C con incrementos de 25 °C. En cuanto a la presión parcial, se estudia el rango molar de H₂:CO₂ comprendido entre 2:1 y 6:1.

Previo a los primeros ensayos de activación y reacción, se realiza una caracterización de los sólidos mediante XRD, fluorescencia, TPR y BET con el objeto de conocer las características de nuestros sólidos.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	iii
Declaración de autoría y originalidad	v
Resumen	vi
Índice general	viii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xiv
1 Introducción	1
1.1 Situación actual.....	1
1.2 Unión energética a partir de H ₂	2
1.3 Power to gas: Metanación de CO ₂	3
1.3.1 Catalizadores	5
1.3.2 Plantas en funcionamiento.....	5
1.4 Objetivos y alcance del Trabajo Fin de Grado	5
2 Instalación experimental	7
2.1 Descripción de la planta experimental.....	7
2.1.1 Zona de alimentación.....	7
2.1.2 Zona de reacción.....	8
2.1.3 Zona de adquisición de datos.....	8
2.2 Descripción de los sólidos utilizados.....	9
2.3 Caracterización de los sólidos empleados.....	9
2.3.1 Determinación de superficie específica (BET).....	9
2.3.2 Difractometría de rayos X (XRD)	10
2.3.3 Fluorescencia	11
2.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	11
3 Estudios previos	13

viii

3.1	Análisis previo	13
3.2	Estudio de la ausencia de control difusional externo e interno.....	14
4	Resultados	15
4.1	Estudio del catalizador de níquel	15
4.1.1	Influencia de la temperatura	15
4.1.2	Influencia de la presión parcial.....	19
4.2	Estudio del catalizador de rutenio.....	22
4.2.1	Ensayos previos	23
4.2.2	Activación reactiva	26
4.2.3	Influencia de la temperatura y la presión parcial.....	27
4.2.4	Comparativa entre catalizadores.....	32
5	Estudio de desactivación	33
6	Conclusiones.....	34
7	Trabajo futuro	35
8	Bibliografía.....	36
9	Anexos.....	38
A.	Calibración de los medidores de flujo másico	38
B.	Descripción del método cromatográfico y calibración de compuestos	39
B.1	Calibración de compuestos.....	39
C.	Programación del horno.....	41
D.	Puesta en marcha de la planta experimental	41
D.1	Carga del reactor	41
D.2	Encendido de equipos.....	41
D.3	Ensayo activación.....	41
D.4	Ensayo de reacción.....	42
E.	Cálculos preparación catalizadores.....	42
F.	Método preparación catalizadores	42
G.	Descripción de los métodos de caracterización	43

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

G.1	BET	43
G.2	XRD	43
G.3	XRF	43
G.4	TPR.....	44
H.	Ensayos cero	44
I.	Estudio del efecto difusional externo.....	45
J.	Estudio del efecto difusional interno	47
K.	Cálculo tiempo de retardo.....	50
L.	Cálculo WHSV	52
M.	Cálculo de balance y errores	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Consumo de energía primaria en 2015 para España. Figura tomada de la referencia [Minetad, 2015]	1
Figura 2 Esquema general de la tecnología "Power to gas". Figura tomada de la referencia [García-García et.al, 2016]	3
Figura 3 Influencia de la presión y temperatura en la conversión de equilibrio de CO ₂ . Los datos mostrados están referidos para una relación H ₂ :CO ₂ 4:1. Figura tomada de la referencia [Ghaib et al. 2016].	4
Figura 4 Esquema de la planta experimental	7
Figura 5 Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD de los sólidos utilizados.....	10
Figura 6 Ensayo TPR para los catalizadores de rutenio (rojo) y de níquel (negro)	11
Figura 7 Evolución de los flujos molares en el equilibrio en función de la temperatura para la relación H ₂ :CO ₂ 4:1	13
Figura 8 Conversión H ₂ en función de la temperatura de ensayo	16
Figura 9 Conversión CO ₂ en función de la temperatura de ensayo	16
Figura 10 Desarrollo de la estabilización en función de la temperatura de ensayo.....	17
Figura 11 Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura de ensayo	17
Figura 12 Evolución obtención de CH ₄ en función de la temperatura de ensayo. Flujos molares de entrada de H ₂ y CO ₂ de 4,09 y 1,02 mmol/min respectivamente.....	18
Figura 13 Evolución obtención C ₂ H ₆ en función de la temperatura de ensayo.....	19
Figura 14 Evolución tiempo de estabilización en función de la relación de reactivos de ensayo	20
Figura 15 Conversión de H ₂ en función de la ratio H ₂ :CO ₂ en los ensayos para T ^a = 325 °C	20
Figura 16 Evolución formación de CH ₄ en función de la ratio H ₂ :CO ₂ en los ensayos para T ^a = 325 °C	21
Figura 17 Evolución obtención de C ₂ H ₆ en función de la ratio H ₂ :CO ₂ en los ensayos para T ^a = 325 °C.....	21

Figura 18 Conversión de CO ₂ en función de la ratio H ₂ :CO ₂ en los ensayos para T ^a = 325 °C	22
Figura 19 Evolución de la conversión de reactivos en función de la ratio H ₂ :CO ₂ en los ensayos para T ^a = 325 °C	22
Figura 20 Evolución de la conversión de reactivos ante modificaciones de las condiciones de operación. El sólido utilizado es 3% Ru/Al ₂ O ₃	24
Figura 21 Evolución de la conversión de reactivos para el sólido de Rutenio. Comparación de temperaturas de operación para conversiones máximas	25
Figura 22 Comparación de la evolución de las conversiones de reactivos en función de la temperatura de activación	26
Figura 23 Comparación de la evolución de la conversión de reactivos en función de la activación	27
Figura 24 Evolución de la conversión para los ensayos de activación reactiva. Las condiciones de operación se mantienen fijas a excepción de la relación de reactivos ...	28
Figura 25 Evolución de la obtención de CH ₄ para los ensayos de activación reactiva ..	29
Figura 26 Evolución de la conversión de H ₂ para el estudio simultáneo de relación de reactivos y temperatura	29
Figura 27 Evolución de la conversión de CO ₂ para el estudio simultáneo de relación de reactivos y temperatura	30
Figura 28 Evolución de la obtención de CH ₄ para el estudio simultáneo de relación de reactivos y temperatura	31
Figura 29 Ensayo doble de reacción para la relación de reactivos H ₂ /CO ₂ 3:1	31
Figura 30 Comparación de las conversiones obtenidas para los catalizadores estudiados. Influencia de las ratios para la temperatura de 325°C	32
Figura 31 Evolución de la conversión de CO ₂ durante estudio de desactivación de catalizador de níquel	33
Figura A.1 Calibrado medidor CO ₂	38
Figura A.2 Calibrado medidor Ar	38
Figura A.3 Calibrado medidor H ₂	38
Figura A.4 Calibrado medidor N ₂	38
Figura A.5 Calibración área cromatográfica CO	40

Figura A.6 Calibración área cromatográfica CH ₄	40
Figura A.7 Calibración área cromatográfica C ₂ H ₆	40
Figura A.8 Calibración área cromatográfica Ar	40
Figura A.9 Calibración área cromatográfica CO ₂	40
Figura A.10 Calibración área cromatográfica H ₂	40
Figura A.11 Desarrollo de la conversión de CO ₂ en función del caudal de ensayo	45
Figura A.12 Desarrollo de la conversión de H ₂ en función del caudal de ensayo.....	46
Figura A.13 Obtención de CH ₄ en función del caudal de ensayo	46
Figura A.14 Evolución de la conversión de reactivos en función del caudal utilizado. Estudio para T ^a = 300 °C.	47
Figura A.15 Desarrollo de la conversión de CO ₂ en función del diámetro de partícula	48
Figura A.16 Desarrollo de la conversión de H ₂ en función del diámetro de partícula...	49
Figura A.17 Evolución de la estabilización de la temperatura en función del tiempo ...	49
Figura A.18 Evolución de la conversión de reactivos en función del diámetro de partícula utilizado. Estudio para T ^a = 300 °C.	50
Figura A.19 Esquema del ensayo de flujo con introducción del trazador en escalón. Figura tomada de la referencia [Santamaría et al.,1999].	51
Figura A.20 Curva de concentración normalizada para escalones de trazador de CO ₂ .	51
Figura A.21 Curva de concentración normalizada para escalones de trazador de Ar	52
Figura A.22 Curva de concentración normalizada para escalones de trazador de H ₂	52
Figura A.23 Cálculos para hallar el WHSV	53
Figura A.24 Balances atómicos al carbono, hidrógeno y oxígeno	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Datos de superficie específica para los sólidos utilizados.....	10
Tabla 2 Fluorescencia del catalizador de níquel.....	11
Tabla 3 Fluorescencia del catalizador de rutenio	11
Tabla 4 Condiciones de partida	14
Tabla 5 Condiciones de activación.....	15
Tabla A.1 Condiciones de operación para el ensayo cero.....	15
Tabla A.2 Error experimental obtenido en el estudio difusional externo.....	15
Tabla A.3 Error experimental obtenido en el estudio difusional interno	15
Tabla A.4 Error experimental obtenido en el estudio de influencia de temperatura.....	15
Tabla A.5 Error experimental obtenido en el estudio de las relaciones molares $H_2:CO_2$	15
Tabla A.6 Error experimental obtenido en el estudio de activación reactiva.....	15
Tabla A.7 Error experimental obtenido en el estudio simultáneo de influencia de temperatura y relaciones molares $H_2:CO_2$	155

1 Introducción

1.1 Situación actual

En la actualidad la creciente demanda energética se ve promovida por un incremento de las economías emergentes como son China, India o Brasil. A su vez, se añade el desarrollo de una sociedad cada vez más consumista de bienes y servicios dada la mejora en la calidad de vida. En la gran mayoría de los países dicha necesidad energética se ve abastecida en su mayor parte por combustibles fósiles, representando en España más de un 70% del consumo de energía primaria del cual el 19,8% pertenece al gas natural (Figura 1) [Minetad, 2015]. En menor medida se muestra el aprovechamiento de las energías renovables, las cuales representan tan sólo el 13,9% del total.

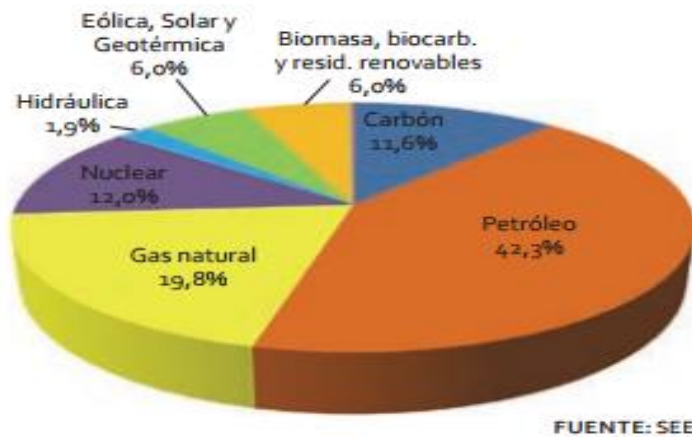


Figura 1 Consumo de energía primaria en 2015 para España. Figura tomada de la referencia [Minetad, 2015].

La obtención de energía, de manera directa o indirecta, mediante la combustión de las materias carbonosas influye en una creciente acumulación de gases contaminantes. El CO₂ supone el 80% de este tipo de emisiones, siendo el principal causante del efecto invernadero [INE, 2014]. Este hecho produce a su vez el conocido cambio climático, que provoca aumento de la temperatura terrestre y por ello agrava la situación medioambiental.

Planteada la situación de la demanda energética y el problema medioambiental presente, se añade la progresiva reducción de los depósitos de combustible fósil, amenazando el abastecimiento de energía. Este hecho ha motivado el creciente interés por plantear nuevas estrategias en la búsqueda de energías alternativas las cuales solventen la combinación de los problemas mencionados [Duyar et al., 2015].

Por ello, las energías renovables como la solar, hidráulica, eólica o mareomotriz están llamadas a ser las fuentes energéticas del futuro [Bailera et al., 2017] e [Ito, 2017]. Sin embargo, su utilización se ve complicada dada su dependencia de las condiciones

climáticas, las cuales producen intermitencias en la obtención de energía. Por otro lado, soluciona el almacenamiento de electricidad a corto plazo, pero plantea la imposibilidad de almacenamiento a largo plazo o de realizar su inserción en la red eléctrica, lo que deriva en un gran derroche de energía [Gahleitner, 2013].

Una de las alternativas que se plantea es la posibilidad de aprovechar la energía eléctrica sobrante (por ejemplo, la producida en horas “valle”), para producir compuestos químicos con alto contenido energético, los cuales puedan almacenarse o transportarse. En este caso concreto, la obtención de H₂ vía electrólisis del agua a partir del excedente de electricidad anteriormente mencionado.

1.2 Unión energética a partir de H₂

La obtención del hidrógeno electrolítico abre la posibilidad de generar un gas altamente energético, fomentando el uso de energías renovables. De esta manera se halla una solución al problema de aprovechamiento y almacenamiento de energía.

Dicho compuesto ofrece diferentes alternativas dada la posibilidad de almacenarlo, utilizarlo como fuente en la obtención de otros compuestos y reconvertirlo de nuevo en energía eléctrica mediante combustión [Gahleitner, 2013]. Sin embargo, plantea grandes inconvenientes a la hora de su manipulación y transporte. Esto se debe a la necesidad de altas presiones y contenedores con alta resistencia mecánica para su almacenamiento o de condiciones criogénicas altamente costosas y difíciles de mantener. Adicionalmente, en la actualidad, no se cuenta con un sistema estandarizado de distribución.

Una posible alternativa plantea incentivar el uso de este hidrógeno electrolítico como fuente para la obtención de CH₄ mediante el método que se ha dado en llamar *Power to gas* (PtG, o P2G). La obtención de dicho CH₄ se lleva a cabo mediante la denominada “*Reacción de Sabatier*” (r1) en la que el hidrógeno reacciona con dióxido de carbono produciendo metano y agua.



Esta vía plantea la solución a los problemas planteados. En primer lugar, incentiva el aprovechamiento del excedente eléctrico buscando la obtención de hidrógeno electrolítico. A su vez, promueve la captura de CO₂ (o procedente del biogás o de la combustión de biomasa) contribuyendo con la huella ecológica [Letcher, 2014]. Por último, se obtiene una fuente de energía almacenable como es el CH₄ [García-García et al., 2016]. También cabe la posibilidad de distribuirlo fácilmente mediante su introducción en la actual red gasística dado que la corriente de salida del proceso es similar a la composición del gas natural [Ghaib et al. 2016] y [Gahleitner, 2013]. Por otro lado, resulta más barato a la hora de manipularlo y presenta la alternativa de reconvertirlo en energía mediante la combustión, o su posible restitución a hidrógeno y dióxido de carbono mediante la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

Uno de los posibles inconvenientes de esta reacción es su alto carácter exotérmico, lo que conlleva una retirada de calor que puede ser aprovechado. De este modo, se plantea el hidrógeno como un unificador del mercado energético cuyas fuentes son la electricidad, el calor y los combustibles [Ghaib et al. 2016].

1.3 *Power to Gas*: Metanación de CO₂

El método *Power to Gas* consiste en la obtención de combustibles gaseosos (*Gas*) a partir de electricidad (*Power*). En la Figura 2 se puede observar el esquema general de funcionamiento de esta tecnología. Con su uso se reducen las emisiones de CO₂ (de captura o proveniente de gases de salida de procesos de combustión) y se aprovecha el excedente eléctrico producido por las energías renovables (H₂ electrolítico). Finalmente, tras la metanación, se obtiene diversas alternativas a la hora de manipular el producto pudiendo ser almacenado, transportado o reconvertido en electricidad.

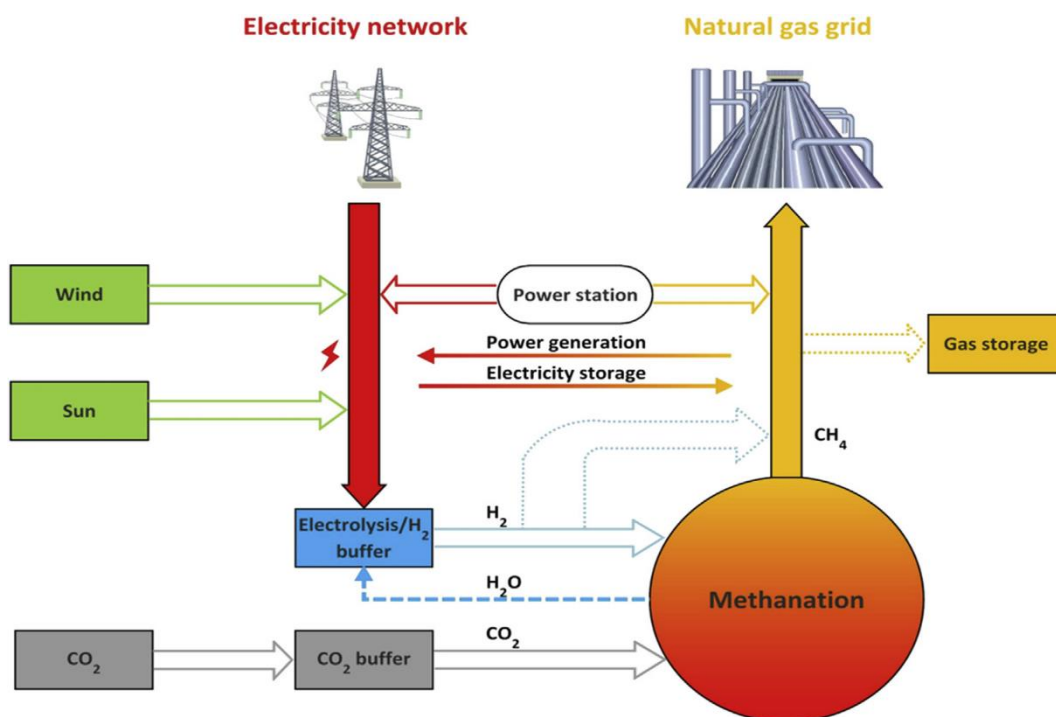


Figura 2 Esquema general de la tecnología "Power to gas". Figura tomada de la referencia [García-García et.al, 2016].

En el caso de este estudio, se investiga la obtención de CH₄ a partir de la reacción de Sabatier (r1). Dicha reacción se efectúa a temperaturas relativamente bajas, en el rango de 200 a 400 °C, siendo primordial obtener una buena selectividad a metano dentro de dicho intervalo. A su vez, un aumento de la presión produciría una mejora significativa en cuanto a conversión de CO₂ [Ito, 2017].

La Figura 3 representa la evolución de la conversión de CO₂ en función de los parámetros mencionados. Se muestra que para temperaturas por debajo de 300 °C la conversión es superior al 90% para todo el rango de presiones abarcado (1-20 bar). Por el

contrario, para temperaturas por encima de 400 °C se observa una reducción de la conversión de casi el 20% para todo el rango de presiones.

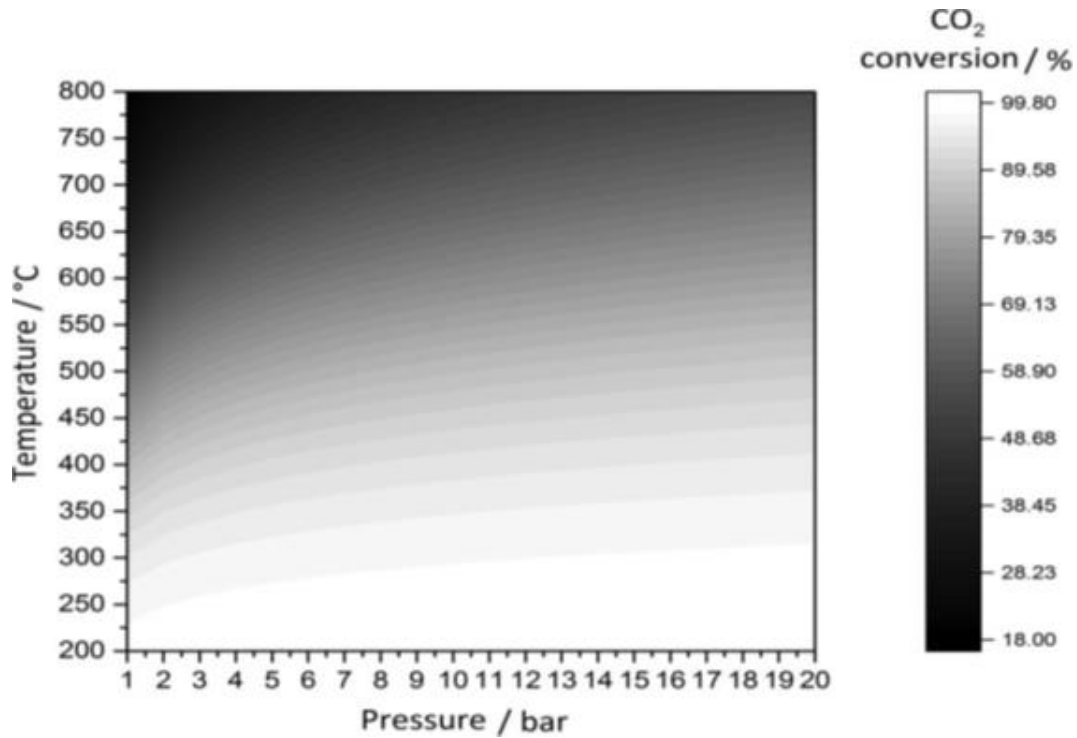


Figura 3 Influencia de la presión y temperatura en la conversión de equilibrio de CO₂. Los datos mostrados están referidos para una relación H₂:CO₂ 4:1. Figura tomada de la referencia [Ghaib et al. 2016].

Otras reacciones que también intervienen en el proceso de metanación son:



Dado el carácter exotérmico de la reacción principal (r1), es primordial obtener un buen control de la temperatura para no favorecer la selectividad a monóxido de carbono según la reacción de *Water Gas Shift* (WGS) inversa (r2) [García-García et al., 2016]. La formación de dicha especie provocaría la reacción con hidrógeno según la reacción de reformado (MSR) con vapor inversa (r3), llevándose a cabo una inhibición de la reacción con el dióxido de carbono [Rönsch et al., 2016] y causando un descenso de la conversión. Por otro lado, se vería propiciada la formación de residuo carbonoso (reacción de *Boudouard*) (r4), implicando resultados no deseados en cuanto a producción de metano y la progresiva pérdida de actividad del catalizador.

1.3.1 Catalizadores

La obtención de CH_4 a partir de H_2 y CO_2 requiere la presencia de catalizadores. La clasificación de la fase catalítica depende de su actividad y de su selectividad, siendo los más utilizados según estos parámetros $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co}$ y $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru}$, respectivamente. El rutenio es el más destacado dada su gran actividad, pero presenta el inconveniente de su costo elevado [Rönsch et al., 2016]. Siguiendo la clasificación cabe destacar el níquel que, presentando menor actividad, consigue compensar con una alta selectividad y bajo coste, sin embargo, suele presentar además problemas de desactivación y altas deposiciones de residuos carbonosos. Por otro lado, el hierro presenta gran actividad, pero su selectividad a metano es baja.

Dichas propiedades de los catalizadores anteriormente mencionados se ven influenciadas en gran medida por el soporte utilizado. Por ello, la selección del adecuado es un factor que considerar para lograr una eficiente metanación [Ghaib et al. 2016]. Prueba de ello se indica en el estudio realizado por [Pandey and Deo, 2016] donde se realizan diferentes ensayos en los cuales se modifica el soporte utilizado. Los resultados obtenidos, muestran mayores rendimientos a metano para el soporte de Al_2O_3 siendo el soporte de Nb_2O_5 el peor.

1.3.2 Plantas en funcionamiento

En cuanto a proyectos existentes de la tecnología *Power to gas* la mayoría de las investigaciones se localizan en Norte América y Europa. Cabe destacar entre todos los países a Alemania, país poseedor del mayor número de sistemas PtG desarrollados, generalmente centrados en la metanación de CO_2 [Bailera et al., 2017].

En el futuro, se espera alimentar a la red eléctrica grandes porcentajes de energía renovable. Prueba de ello es el objetivo de Alemania de alcanzar la generación del 80% de su electricidad a partir de estas tecnologías para el año 2050 [Gahleitner, 2013].

Un ejemplo de planta en funcionamiento es el proyecto Audi e-gas el cual se inició en el año 2013. Como datos de interés cabe destacar la utilización de 6000 kW_e , introduciendo una corriente de H_2 de 1300 m^3/h y obteniendo 300 m^3/h de gas natural sintético. El aporte de CO_2 proviene de una planta de biogás cercana. Añadir que se lleva a cabo una recuperación de calor obteniendo por ello un mayor rendimiento energético en el proceso [DEA, 2017].

1.4 Objetivos y alcance del Trabajo Fin de Grado

En el presente proyecto, en el contexto de la producción de CH_4 a partir del concepto *Power to gas* mediante H_2 electrolítico y CO_2 secuestrado, se analizará el comportamiento y desarrollo de la reacción de *Sabatier* en función de distintos catalizadores observados en bibliografía. A partir de esto, se llevará a cabo una selección y preparación del catalizador, realizándose un estudio para poder obtener las condiciones óptimas de operación para el proceso. Para ello, se efectuarán ensayos en un reactor de lecho fijo construido en cuarzo con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura y la

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

presión parcial de los reactivos. La obtención de los datos se efectuará mediante el análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor.

A su vez, se realizará la caracterización del sólido mediante difracción de rayos X, fluorescencia, reducción a temperatura programada y análisis de superficie específica.

2 Instalación experimental

A continuación, se realiza una descripción de la planta experimental a escala de laboratorio donde se ha llevado a cabo el presente proyecto. A su vez se elabora una breve reseña de los sólidos empleados en los diferentes ensayos efectuados, incluyendo la caracterización de los sólidos frescos.

2.1 Descripción de la planta experimental

El presente proyecto se ha desarrollado en el “*Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno*” dentro del grupo de *Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería de reactores* (CREG) perteneciente al *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón* (I3A) en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

La configuración de la instalación se muestra en la Figura 4 cuya descripción comenzara en la zona de alimentación, continuando por la zona de reacción y finalizando en la zona de adquisición de datos.

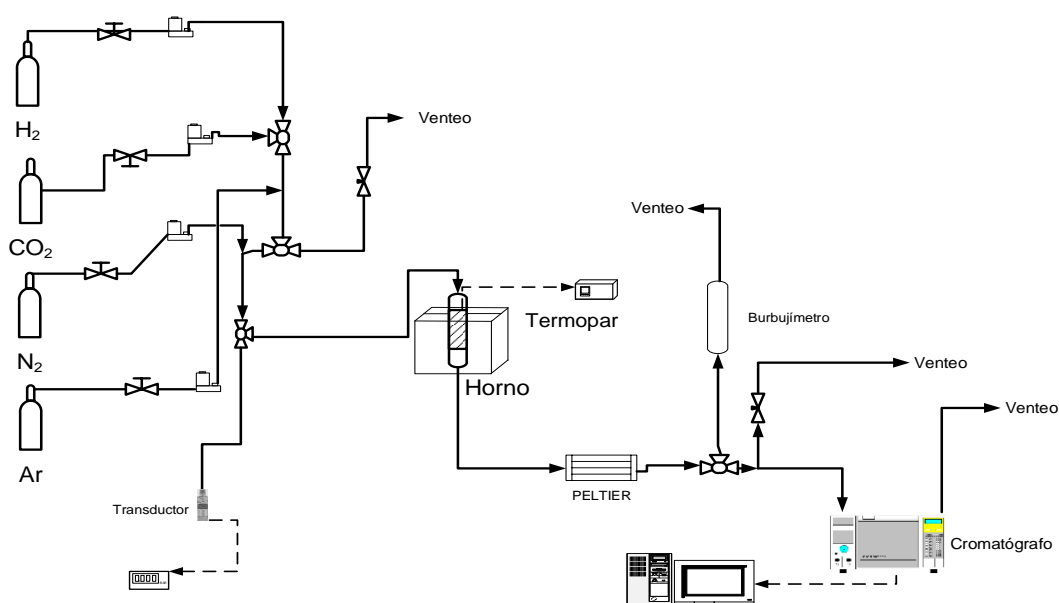


Figura 4 Esquema de la planta experimental.

2.1.1 Zona de alimentación

Los diferentes reactivos utilizados son alimentados al proceso en fase gas, siendo estos: Ar , N_2 , H_2 y CO_2 (con una pureza del 99,995%). El Ar se utiliza como patrón interno para el análisis por cromatografía de gases, tanto en las etapas de activación como de reacción, con el objetivo de conocer la expansión/contracción de los gases durante los ensayos y así poder calcular los balances. El N_2 se introduce como diluyente para evitar problemas de seguridad debido al uso de H_2 . Los caudales de estos gases son adicionados en una primera instancia a través de llaves todo/nada, y posteriormente por medidores de flujo

másico *Brooks* (H_2 y N_2) y *Alicat Scientific* (CO_2 y Ar). La calibración de dichos medidores de flujo se halla en el Anexo A.

Se observa en el esquema dos vías de entrada de gases: una para la entrada de N_2 y la otra para la entrada de reactivos y el patrón interno (H_2 , CO_2 y Ar). La justificación de este hecho radica en el comienzo de los ensayos donde se calienta el lecho con corriente de N_2 hasta alcanzar la temperatura deseada, y posteriormente (una vez igualadas las presiones de las dos líneas) se introduce la corriente reactiva. La línea de N_2 comunica con un transductor de presión RS (medición de 0-10 bar), con una válvula de 3 vías (que permite el paso de reactivos hacia el reactor o hacia venteo) y la entrada al reactor. La línea de reactivos comunica con el transductor de presión y venteo, o con la línea de N_2 si se halla la válvula de tres vías conmutada. Es preciso mencionar que en la línea de reactivos que comunica a venteo se halla una válvula de aguja para igualar las presiones previo al inicio de la reacción.

2.1.2 Zona de reacción

El reactor de lecho fijo utilizado es de cuarzo y trabaja en posición vertical. Sus dimensiones son 13 mm de diámetro interno y 800 mm de longitud. Como medio de soporte del sólido se utiliza una placa porosa de cuarzo de diámetro de poro $>90\ \mu m$. A lo largo del interior del reactor se dispone una vaina de cuarzo concéntrica, aislada del contacto de los gases entrantes, la cual se extiende hasta contactar con el lecho de sólido. El propósito de la vaina es el de albergar el termopar tipo K con el cual se realizará el control de temperatura que aporta el horno eléctrico de $1,2\ kW_e$ de potencia. Dicho horno posee un controlador PID mediante el cual se realiza la programación y control de temperatura de los ensayos. (la programación del horno se encuentra en Anexo C).

La salida del reactor se encuentra calorifugada a $180\ ^\circ C$ mediante una resistencia eléctrica *Omega*, controlada mediante un termopar tipo K que está en contacto con la tubería de salida del reactor, y tiene como objetivo evitar posibles condensaciones de agua antes del módulo *Peltier*. Dicho módulo tiene la función de “trampa de condensables” retirando el agua formada de los gases de salida del reactor.

2.1.3 Zona de adquisición de datos

Posteriormente al módulo *Peltier* se encuentra una válvula de 3 vías, pudiendo conmutar la salida de gases hacia un burbujímetro o hacia la salida del cromatógrafo de gases. La función del burbujímetro es la medición y comprobación de caudales. Por otro lado, la válvula de aguja restringe el paso del caudal de gases repartiéndose entre venteo y el cromatógrafo de gases, de esta manera se controla la cantidad de gas que pasa al cromatógrafo (Agilent 7890A). Para consultar su funcionamiento, configuración de columnas y detectores, así como la calibración de las áreas de cada uno de los gases medidos véase el Anexo B.

Todos los equipos anteriormente mencionados se encuentran interconectados mediante tuberías de nylon o acero inoxidable ANSI 316 ($1/4$, $1/8$ y $1/16$ de pulgada), siendo de acero aquellas que transportan vapores condensables.

Para conocer el procedimiento establecido para la puesta en marcha de la planta experimental véase Anexo D.

2.2 Descripción de los sólidos utilizados

En este apartado se muestran los metales, soportes y sólidos inertes utilizados durante los diferentes ensayos.

Las fases activas seleccionadas para los catalizadores fueron níquel y rutenio. Se trabaja con níquel, dada su buena actividad y selectividad en relación con su bajo coste [Abelló et al., 2013] y [Danaci et al., 2016]. Por otro lado, se trabajó con rutenio ya que mostraría un rendimiento elevado en las reacciones de metanación, muy alta selectividad al producto deseado y su elevada relación de actividad por gramo de catalizador [Garbarino et al., 2015] y [Garbarino et al., 2016].

Dada la gran influencia que produce el soporte en la actividad de los catalizadores, se ha utilizado la alúmina debido a su gran eficiencia en reacciones de metanación en comparación con otros soportes, probados por otros investigadores, tal como se ha mencionado en la introducción (Apartado 1.3.1). Además, de su estabilidad muestra buenas características respecto a la fluidización, una de las aplicaciones que se estudiarán a futuro dentro del grupo de investigación CREG.

En cuanto al lecho de sólido, además del catalizador, se añade un inerte con el fin de evitar posibles puntos calientes dado el gran carácter exotérmico de la reacción. Por ello, se utiliza SiC comercial de la marca *Alfa Aesar*.

El método de preparación de los catalizadores es por *impregnación en humedad incipiente* a partir de los precursores comerciales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich*) y cuyo soporte es Al_2O_3 comercial (*Sassol*). Para conocer los cálculos realizados y el método de preparación detallado véase Anexos E y F respectivamente. Los sólidos han sido tamizados entre 100-250 μm .

2.3 Caracterización de los sólidos empleados

Los sólidos frescos fueron analizados mediante una serie de técnicas de caracterización con el objetivo de conocer sus propiedades más importantes. En este apartado se mostrará la determinación de la superficie específica del soporte sin calcinar y los catalizadores frescos mediante el método BET (*Brunauer, Emmett y Teller*), el análisis de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X (XRD), el contenido en metales de los catalizadores frescos mediante fluorescencia (XRF) y la identificación de los grados de reducción mediante la técnica TPR. Para consultar una descripción más detallada de las técnicas mencionadas véase el Anexo G.

2.3.1 Determinación de superficie específica (BET)

En la Tabla 1 se muestra la superficie específica de cada uno de los sólidos utilizados en los ensayos. Se observa una pequeña pérdida de superficie específica tras la calcinación a 500 °C obteniéndose, a pesar de esto, un valor de superficie específica elevado. En el

caso del catalizador de rutenio, éste presenta menor pérdida de superficie, que puede deberse a la menor carga metálica que tiene (3 % en peso) en relación con el catalizador de níquel (10% en peso).

Tabla 1 Datos de superficie específica para los sólidos utilizados.

Sólido	Superficie específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃ sin calcinar	200 ± 0,4
10% Ni/ Al ₂ O ₃	174 ± 0,3
3% Ru/ Al ₂ O ₃	190 ± 0,6

2.3.2 Difractometría de rayos X (XRD)

En la Figura 5 se muestran las representaciones gráficas correspondientes a los ensayos XRD de la alúmina, el catalizador de níquel y el de rutenio frescos. En estos se observan las diferentes fases cristalinas presentes. Es el caso de la *gamma* alúmina (γ -Al₂O₃), única fase presente en el ensayo del soporte sin calcinar. Por otro lado, en el ensayo del catalizador de níquel se verifica la presencia de óxido de níquel, *gamma* alúmina y aluminato de níquel. Respecto al catalizador de rutenio se observan dióxido de rutenio y *gamma* alúmina.

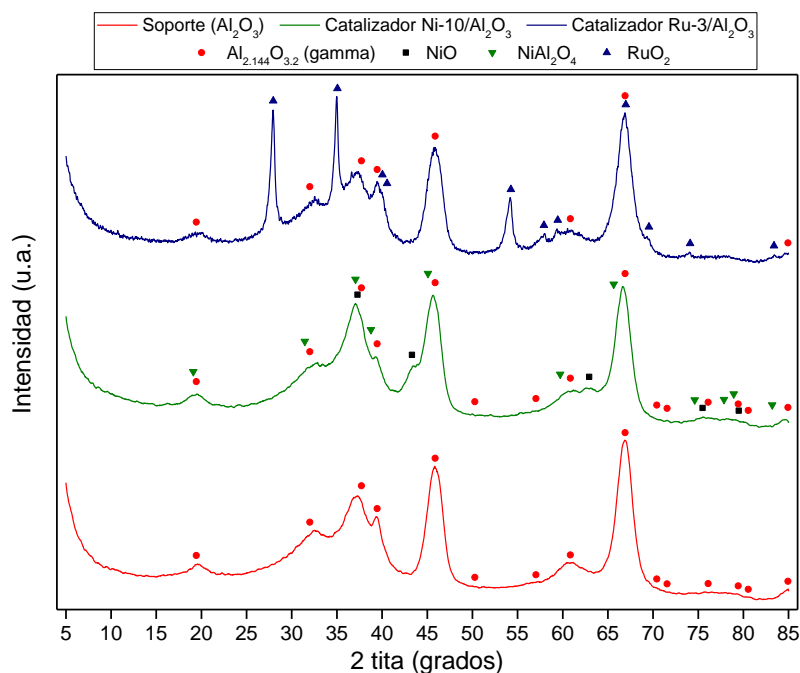


Figura 5 Representación gráfica de los resultados obtenidos mediante XRD de los sólidos utilizados.

2.3.3 Fluorescencia

En la Tabla 2 se muestran los componentes mayoritarios hallados en el ensayo para el catalizador de níquel y en la Tabla 3 para el rutenio. Teniendo en cuenta que esta técnica es semicuantitativa, se observa que la cantidad de níquel y rutenio metal son algo superiores a los calculados en la preparación previa.

Tabla 2 Fluorescencia del catalizador de níquel.

Elemento	Peso (%)	Error Estándar
Al	45,73	0,09
Ni	10,27	0,13
Mg	0,154	0,008
Ti	0,060	0,003
Si	0,015	0,002

Tabla 3 Fluorescencia del catalizador de rutenio.

Elemento	Peso (%)	Error Estándar
Al	49,68	0,060
Ru	3,58	0,080
Cl	0,74	0,037
Mg	0,09	0,005
Ti	0,07	0,003

2.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 6 se observa los ensayos TPR realizados para los catalizadores de rutenio y níquel respectivamente. Para ambos ensayos se utilizó 0,1 g de muestra y con rampa de temperatura de 5 °C/min. Los resultados obtenidos para el níquel muestran una sola reducción, tratándose del compuesto NiO a Ni en el rango de 500 °C.

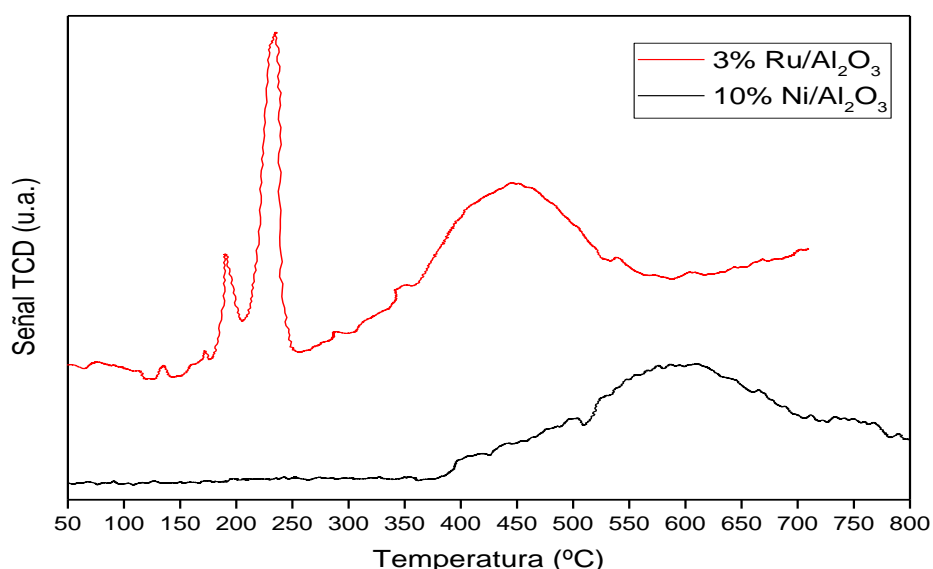


Figura 6 Ensayo TPR para los catalizadores de rutenio (rojo) y de níquel (negro).

Respecto a la representación gráfica del rutenio se observan 2 zonas de reducción. Se descarta la posibilidad de que sean los compuestos RuO₄ o RuO₃ dado que se necesitan

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

temperaturas más altas para su formación y el XRD del catalizador de partida sólo mostraba la presencia de RuO_2 .

3 Estudios previos

En este apartado se analiza la distribución de los productos teniendo en cuenta la influencia de la termodinámica en el equilibrio (minimización de la energía libre de *Gibbs*), y los parámetros establecidos para los diferentes estudios. Para ello, se han obtenido las gráficas donde se muestra la evolución de los productos influidos por la estequiometría, la cantidad de reactivos inicial y la temperatura. Todos estos gráficos han sido elaborados mediante el programa *HSC Chemistry* estableciendo una alimentación de 100 kmol (con distintas proporciones de H_2 y CO_2), siendo la proporción del 5 % Ar y la de N_2 un 45%.

3.1 Análisis previo

Inicialmente se establece como referencia la gráfica con relación $H_2:CO_2$ de 4:1, dado que es la relación estequiométrica de la reacción de *Sabatier* (r1). Se observa en la Figura 7 un máximo de generación de CH_4 a temperaturas inferiores a 200 °C, produciéndose una disminución progresiva hasta 500 °C donde la cantidad de CH_4 es la mitad de su máximo. A su vez, no se observa la aparición de CO a temperaturas menores de 400 °C.

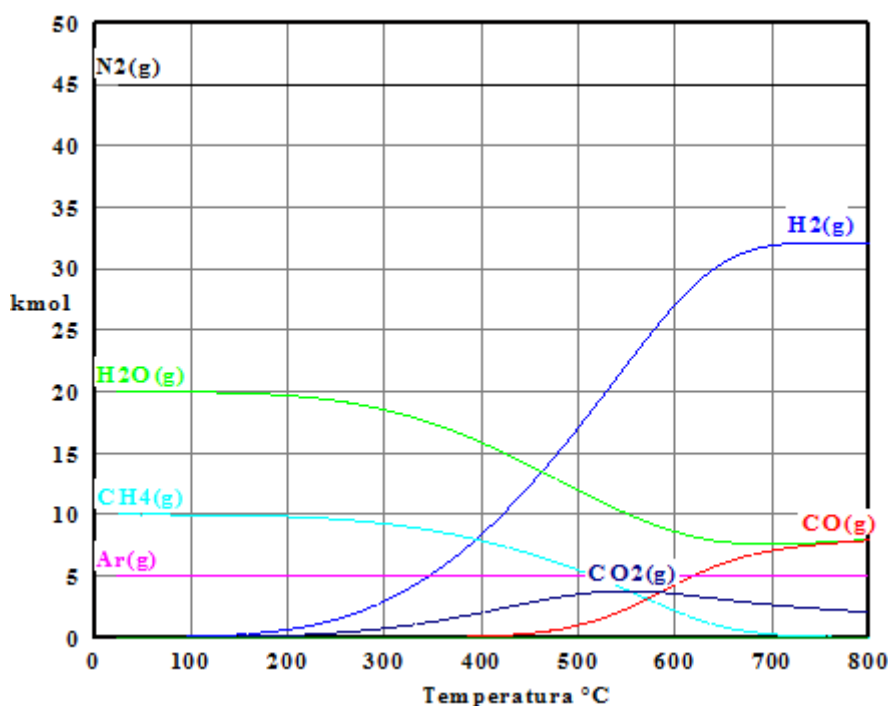


Figura 7 Evolución de los flujos molares en el equilibrio en función de la temperatura para la relación $H_2:CO_2$ 4:1.

A la vista de estos resultados, la temperatura establecida como referencia es 300 °C, dado que se muestra un pequeño descenso de CH_4 situándose en una temperatura significativa en cuanto a reacciones de metanación de CO_2 .

3.2 Estudio de la ausencia de control difusional externo e interno

Para evitar que exista un control difusional externo se utiliza, previo estudio experimental, un caudal de 250 mL STP/min y una ratio molar $H_2:CO_2$ de 4:1. Se vio que hasta caudales de 125 mL STP/min no existe disminución de la conversión de metano, pero previendo posibles futuras modificaciones de las ratios y la temperatura, se utilizó un caudal mayor con el fin de evitar posibles controles difusionales. Para consultar el estudio de resistencia difusional externa véase el Anexo I.

Por otro lado, el estudio de control difusional interno no se observó influencia del tamaño de partícula entre los 100 y 250 μm , por lo que se selecciona el rango de 160-200 μm . Esto permitirá asegurar que no existe pérdidas de sólido a través de la placa porosa que soporta el sólido, pues ésta tiene un diámetro de poro $>90 \mu m$. Para consultar el estudio de resistencia difusional interna véase Anexo J.

Finalmente, los parámetros para la realización del estudio de influencia de temperatura, para el catalizador de níquel, se llevan a cabo con lo mostrado en la Tabla 4.

Tabla 4 Condiciones de partida.

Parámetro	Valor
Relación reactivos	4:1
Diámetro de partícula (μm)	160-200
Caudal (mL STP/min)	250
Temperatura ($^{\circ}C$)	300

4 Resultados

En este apartado se van a mostrar los ensayos realizados y los resultados obtenidos para el estudio de los catalizadores de níquel y rutenio. Inicialmente se comenzó con el estudio del níquel efectuando los ensayos de influencia de temperatura. Posteriormente, se llevó a cabo el estudio de las presiones parciales. Una vez acabado, se continuó utilizando la misma metodología con el catalizador de rutenio.

4.1 Estudio del catalizador de níquel

A continuación, se muestran los ensayos realizados para evaluar la influencia de la temperatura y la presión parcial con el catalizador de 10% en peso Ni/Al₂O₃. Todos los ensayos se han realizado con catalizador fresco, una etapa de activación y su respectiva etapa de reacción. De este modo se favorece la comparación al asegurarse de que no existe ningún fenómeno asociado a la posible pérdida de actividad por deposición de coque o sinterización.

4.1.1 Influencia de la temperatura

En este apartado se va a mostrar el estudio de temperatura que se realizó para el rango de 250 °C hasta 400 °C. Al inicio de cada ensayo de temperatura se llevó a cabo una etapa de activación. Las condiciones de ésta fueron siempre iguales para todo el rango de temperatura, mostrándose en la Tabla 5.

Tabla 5 Condiciones de activación.

pH ₂ (bar)	pN ₂ (bar)	pAr (bar)	Q _{total} (mL STP/min)	T ^a (°C)	Diámetro de partícula (μm)	Peso lecho (g)	Tiempo Activación (h)
0,5	0,45	0,05	250	500	160-200	2,5	2

Tras la etapa de activación se llevó a cabo la reacción. El sólido ya activado trabaja con una relación molar H₂:CO₂ 4:1 y se varió la temperatura desde 250 a 400 °C. La duración de cada uno de los ensayos es de 3 horas y el caudal utilizado se mantuvo en 250 mL STP/min.

Se observan incrementos de temperatura en los inicios de los ensayos en el momento que entran en contacto los gases reactivos y el catalizador debido a la alta exotermicidad de la reacción (r1). Por lo tanto, el sistema de control automático, guiado por el termopar inserto en el lecho, necesitó de un tiempo de estabilización hasta volver a la temperatura de consigna (Figuras 8 y 9). Posterior a dicho periodo, se obtienen valores de temperatura estables durante todo el ensayo. Esto muestra la importancia de realizar un buen control de temperatura sobre el proceso.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

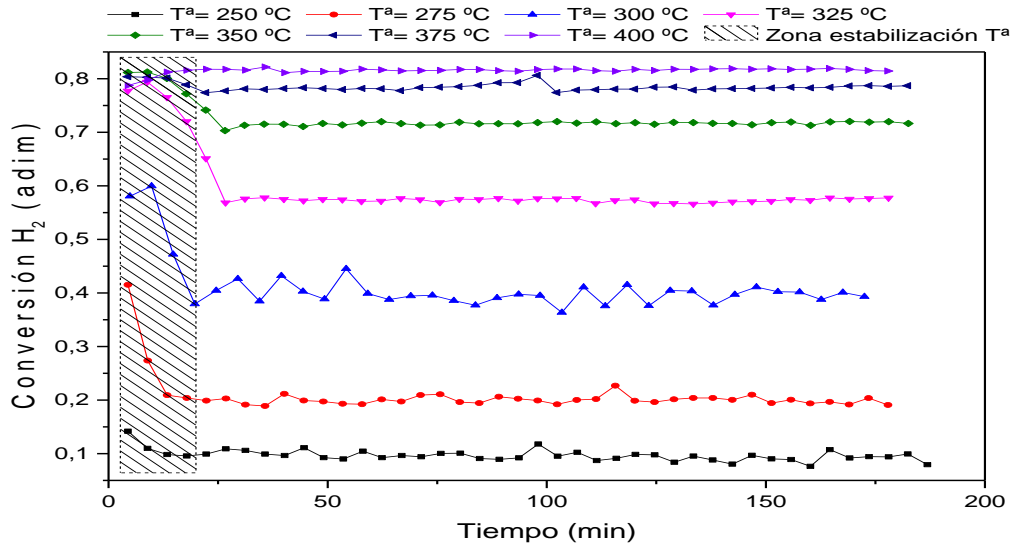


Figura 8 Conversión H_2 en función de la temperatura de ensayo.

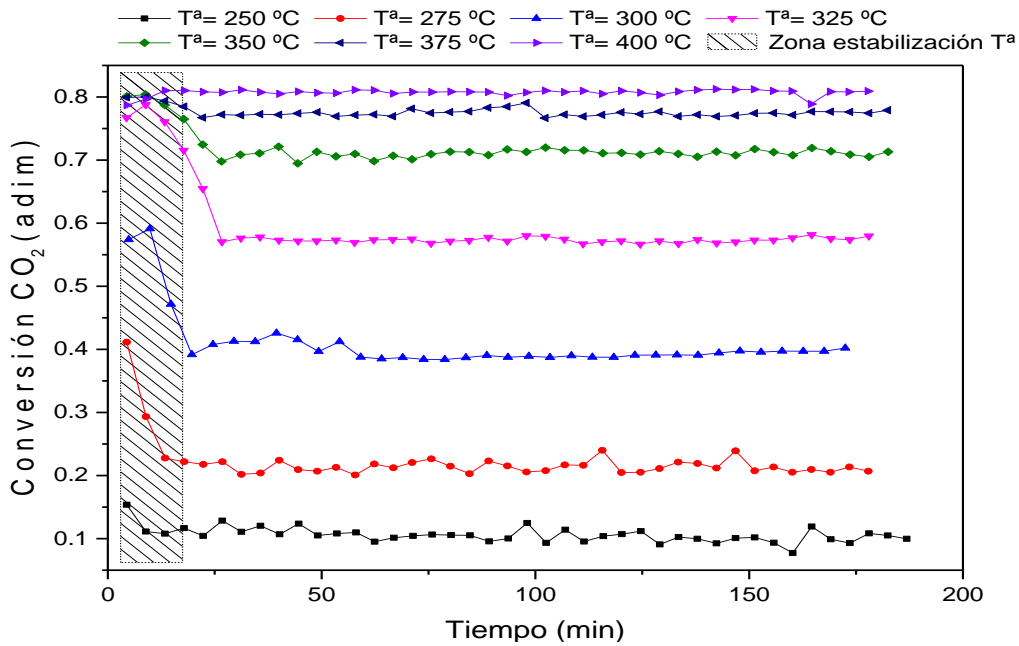


Figura 9 Conversión CO_2 en función de la temperatura de ensayo.

A su vez, se puede apreciar la relación entre ensayos con conversiones elevadas, y por ello mayores incrementos de temperatura y mayores tiempos de estabilización (Figura 10). Este hecho se debe al gran carácter exotérmico de la reacción y la inexistencia de un dispositivo de enfriamiento dentro del horno.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

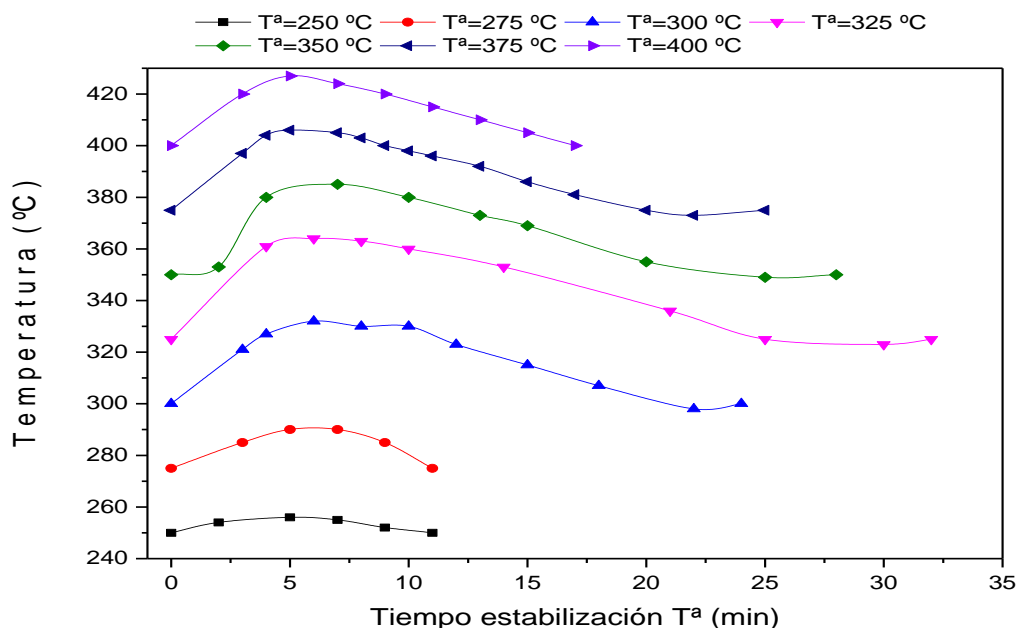


Figura 10 Evolución de la estabilización en función de la temperatura de ensayo.

Seguidamente, se realizaron los ensayos restantes con incrementos de temperatura de 25 °C entre cada uno de ellos, obteniendo los 7 puntos graficados en la Figura 11. Se obtuvieron valores de conversión similares para H₂ y CO₂ en todo el rango de estudio como era de esperar por la estequiometría (r1). Es preciso mencionar respecto al ensayo de 400 °C, que, aunque el valor de conversión debería ser menor o igual al de equilibrio, la obtención de un valor superior se podría deber a un error experimental o a una predicción deficiente de los valores de equilibrio por subestimación de alguna reacción lateral.

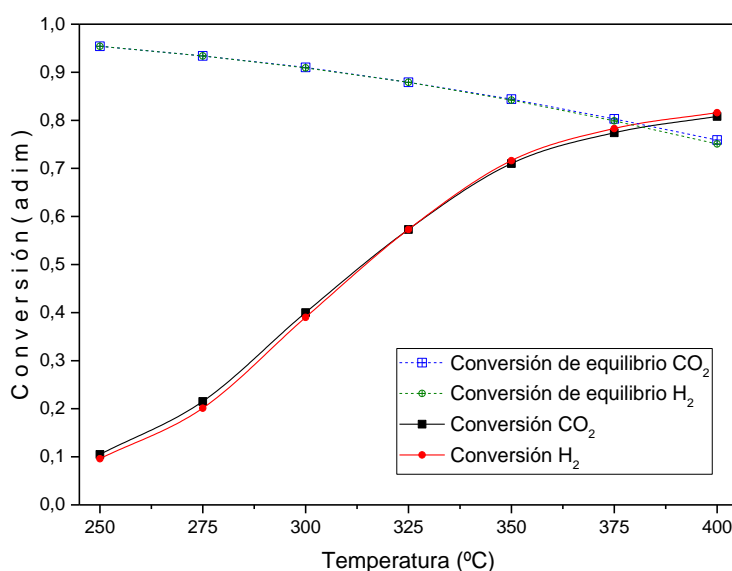


Figura 11 Evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura de ensayo.

Teniendo en cuenta la entalpía de reacción de la metanación de CO₂, se esperaba favorecer la conversión a menores temperaturas. Sin embargo, la conversión obtenida

para la menor temperatura es de 0,1 siendo el menor valor obtenido. Por otro lado, se observan los mayores incrementos de conversión conforme se aumenta la temperatura.

Se observa, en la Figura 11 anteriormente mostrada, que para los incrementos de temperatura en los rangos de 250 a 300 °C y de 300 a 350 °C los mayores aumentos de conversión, siendo un 0,3 y un 0,31 respectivamente. De este modo se obtienen conversiones de 0,4 a 300 °C y de 0,71 a 350 °C. A partir de 350 °C sigue habiendo un aumento de conversión, pero la tendencia a incrementarse se ralentiza llegando a obtener un 0,8 de conversión para 400 °C. Con todo esto, se puede verificar que la conversión se aproxima a la de equilibrio conforme aumentamos la temperatura.

En otros estudios se constatan diferentes incrementos de la conversión dependiendo del salto de temperatura [Danaci et al., 2016], [Garbarino et al., 2015]. También se ha verificado que a partir de 375 °C se aprecia un descenso de la conversión [Song et al., 2017].

En cuanto a la selectividad de metano, no se aprecia variación de su valor en los diferentes ensayos dada su proximidad a la unidad. Sin embargo, si se muestra un incremento del flujo de metano en relación con el aumento de conversión de CO₂ (Figura 12).

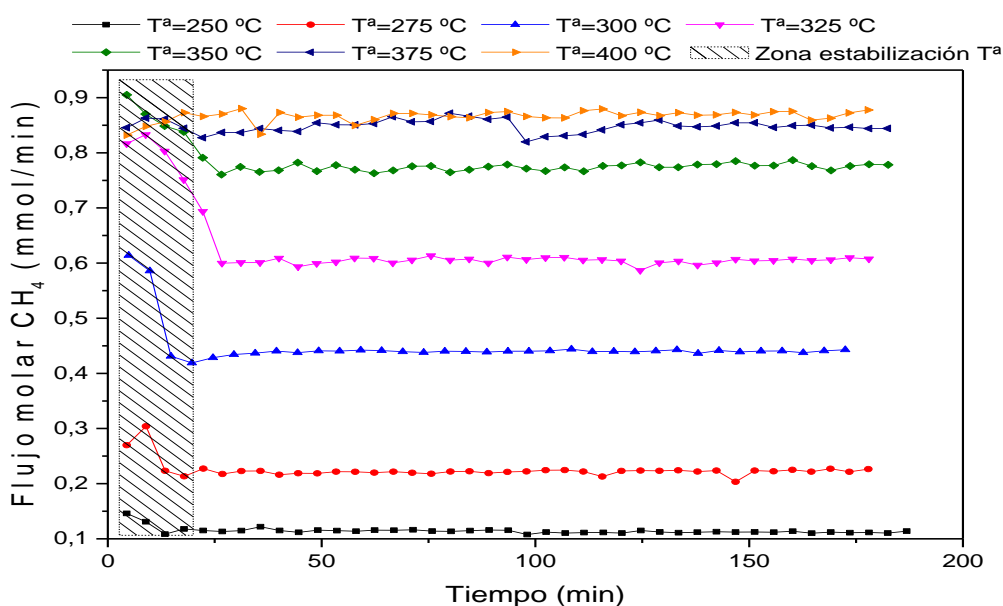


Figura 12 Evolución obtención de CH₄ en función de la temperatura de ensayo. Flujos molares de entrada de H₂ y CO₂ de 4,09 y 1,02 mmol/min respectivamente.

Otro producto que se obtiene es el etano (C₂H₆) cuya concentración se encuentra en el orden de ppm. Observando la evolución de su obtención en la Figura 13, se puede demostrar que hay un incremento en cuanto a la selectividad a metano debido al descenso de formación de etano a temperaturas elevadas, donde se obtiene los mayores valores de producción de metano tal como se ha demostrado en Figura 12.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

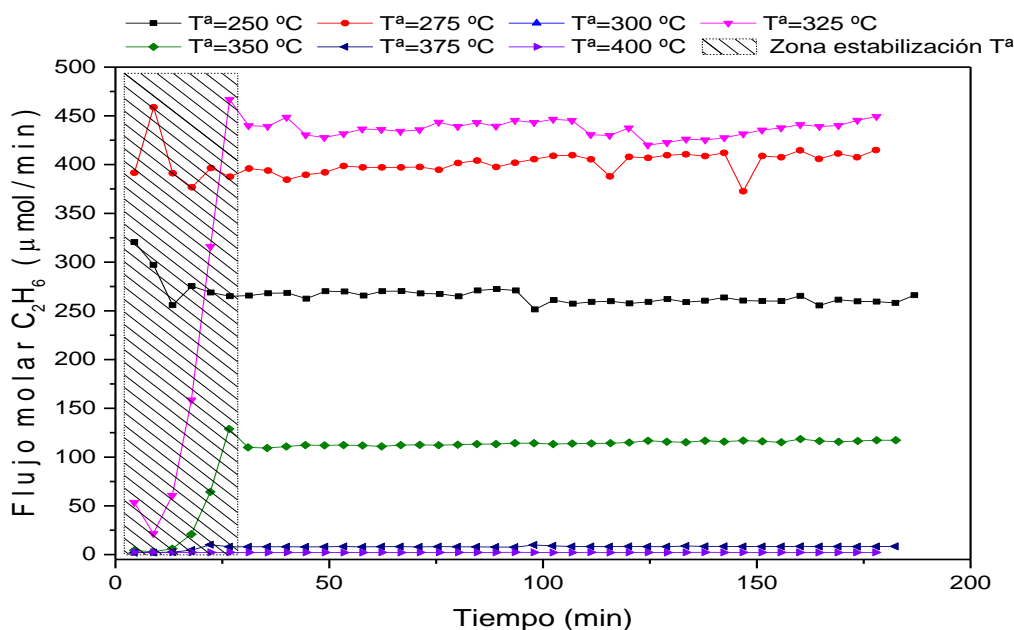


Figura 13 Evolución obtención C_2H_6 en función de la temperatura de ensayo.

En cuanto a la formación de CO, mencionar la ausencia de su detección en el desarrollo de los diferentes ensayos. El umbral de detección mediante el método cromatográfico utilizado se cifra en que la concentración estaría por debajo de las 50 ppm.

Finalmente, se puede deducir que a temperaturas bajas la reacción se ve limitada por la cinética dada la gran diferencia entre las conversiones obtenidas y las de equilibrio. Por otro lado, a temperaturas mayores se aprecia la limitación causada por la termodinámica dada la similitud entre los valores de conversión de equilibrio y las conversiones de los ensayos.

4.1.2 Influencia de la presión parcial

En este apartado se muestran ensayos y resultados referidos a influencia de presión parcial de los reactivos (H_2 y CO_2), donde se seleccionó la temperatura de 325 °C para llevar a cabo los ensayos de reacción. El rango de este estudio abarca desde la relación molar 2:1 $H_2:CO_2$ hasta la 6:1. Siempre se utilizó presión atmosférica.

Inicialmente, para cada ensayo, se lleva a cabo una etapa de activación. Las condiciones son las mencionadas anteriormente (Tabla 1). Respecto a reacción, los ensayos tienen la duración de 3 horas con una velocidad espacial másica (WHSV) de $4,9 h^{-1}$.

Al igual que en el estudio de temperatura, se observa en la Figura 14 una zona inicial de estabilización térmica. En este caso, los ensayos se estabilizan antes que en el estudio de temperatura. De todos los ensayos, destacar la relación 5:1 la cual tiene el menor pico de temperatura, consiguiendo estabilizarse a los 19 minutos.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

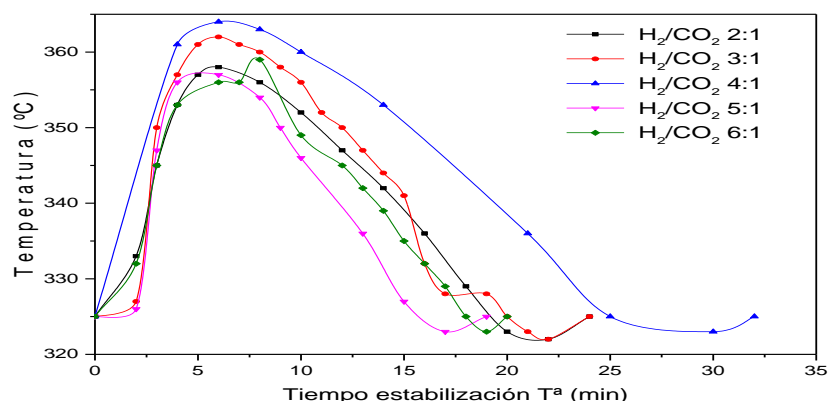


Figura 14 Evolución tiempo de estabilización en función de la relación de reactivos de ensayo.

Resaltar que para los ensayos de relación 3:1 y 4:1 mostrados en la Figura 15, se observa el mismo valor de conversión de H_2 . Debido a esto, se realizaron repeticiones de dichos experimentos, obteniéndose resultados similares que los arriba mostrados, de esta manera se comprobó que dicho comportamiento no se debía a errores experimentales. Se deduce que para dichas relaciones molares la cantidad de hidrógeno introducida es suficiente para convertir el dióxido de carbono, alcanzado por ello valores de conversión de hidrógeno similares.

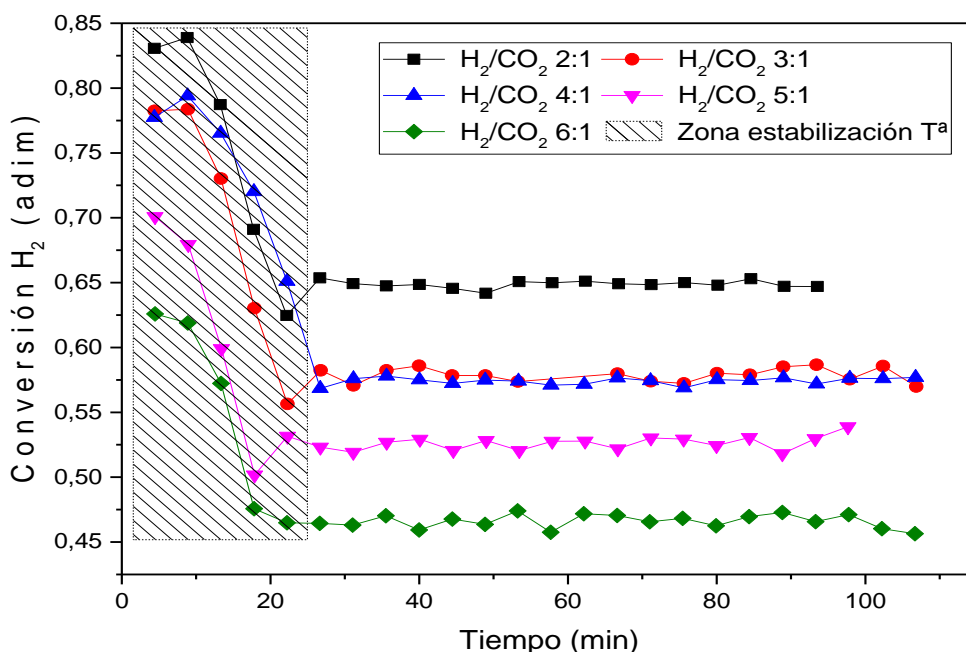


Figura 15 Conversión de H_2 en función de la ratio $H_2:CO_2$ en los ensayos para $T^a = 325^\circ C$.

Analizando los productos, se observa en la Figura 16 que la formación de CH_4 se incrementa en función de la cantidad de H_2 presente debido a la mayor conversión de CO_2 . Sin embargo, para la relación 6:1 se observa una menor cantidad de CH_4 formada que en la relación 5:1. Este hecho se debe a la utilización de un menor flujo de CO_2 , y por ello el máximo de formación de CH_4 se produce para la relación 5:1. Por ello, cabe

destacar la ausencia en la limitación de CO_2 para la relación 5:1, y la influencia mostrada a partir de dicho valor iniciándose para la relación 6:1.

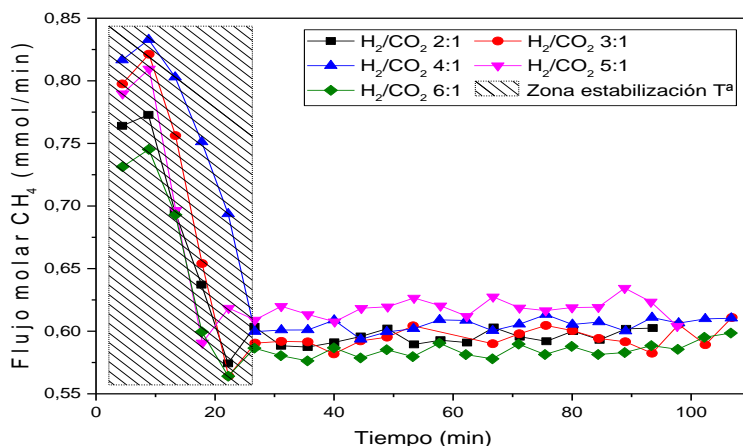


Figura 16 Evolución formación de CH_4 en función de la ratio $\text{H}_2:\text{CO}_2$ en los ensayos para $T^a = 325^\circ\text{C}$.

En cuanto a selectividad a CH_4 , se mantiene cercana a la unidad y para verificar un aumento de ésta hay que consultar la Figura 17 donde se muestran las corrientes de C_2H_6 formadas. En dicha figura se aprecia un descenso de C_2H_6 en función del aumento de la presión parcial de H_2 .

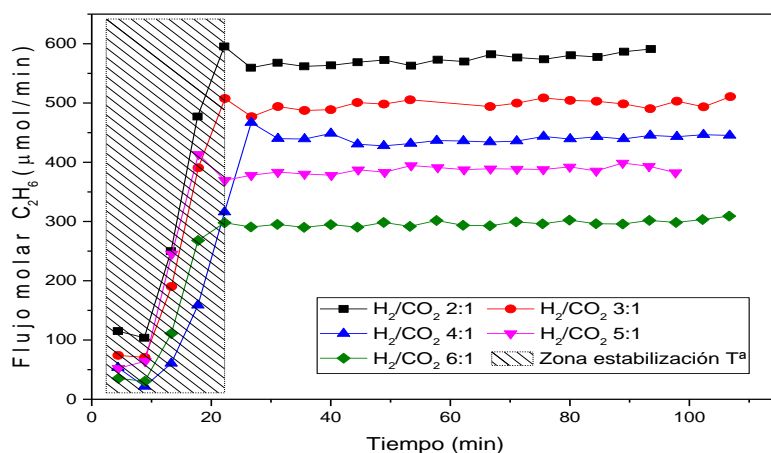


Figura 17 Evolución obtención de C_2H_6 en función de la ratio $\text{H}_2:\text{CO}_2$ en los ensayos para $T^a = 325^\circ\text{C}$.

En cuanto a otros productos, no se llega a apreciar formación de CO en los diferentes ensayos. Esto afirma lo mostrado en las gráficas del HSC en las cuales se indica que su formación comienza a partir de los 400°C .

Una vez acabados los ensayos y observando la Figura 18, se puede verificar la obtención de un incremento de la conversión de CO_2 en función de la cantidad de H_2 presente. Para relaciones molares subestequiométricas, la conversión de CO_2 es inferior a la de H_2 dado que se tiene un defecto de H_2 respecto al ratio 4:1. Por ello, las relaciones 5:1 y 6:1 presentan las conversiones mayores siendo de 0,63 y 0,68 respectivamente.

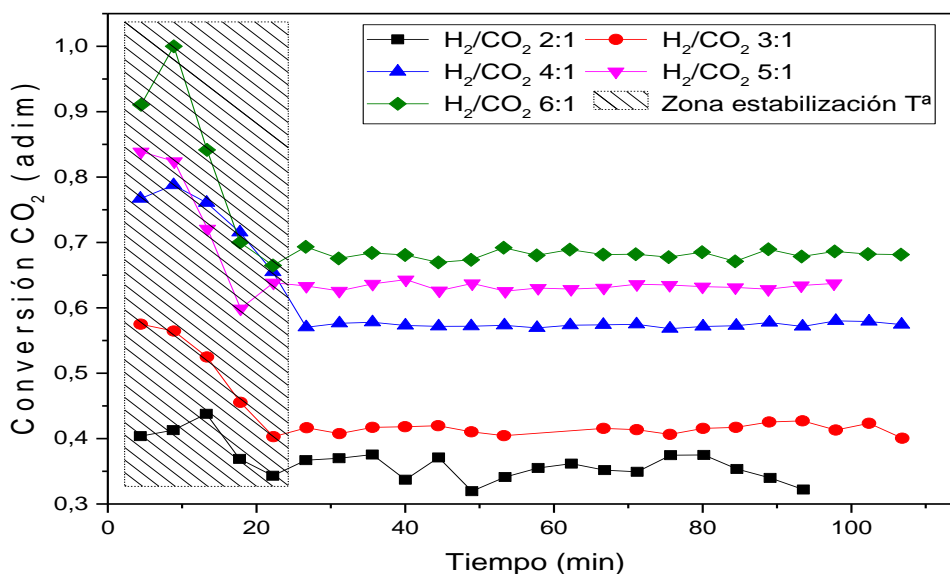


Figura 18 Conversión de CO₂ en función de la ratio H₂:CO₂ en los ensayos para T^a= 325 °C.

Por otro lado, observando la Figura 19, dada la tendencia contraria del H₂ se produce una intersección de los parámetros de conversión en la relación 4:1.

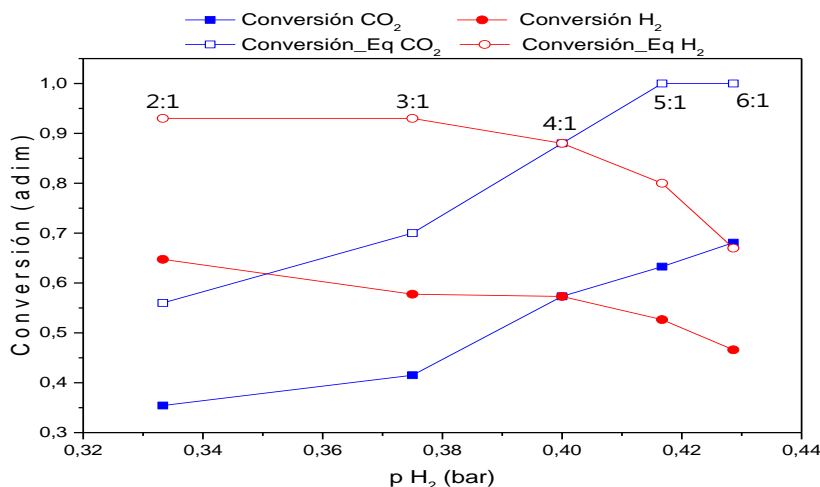


Figura 19 Evolución de la conversión de reactivos en función de la ratio H₂:CO₂ en los ensayos para T^a= 325 °C.

También se muestra que en ningún momento se alcanzan valores de equilibrio, para ninguno de los dos reactivos, pudiendo ser causado por la limitación producida por la cinética o un tiempo de retención insuficiente.

4.2 Estudio del catalizador de rutenio

En este capítulo se va a mostrar los diferentes ensayos realizados para el catalizador de 3% peso Ru/Al₂O₃ y sus correspondientes resultados por comparación con los obtenidos

en el de 10% en peso Ni/Al₂O₃. En un principio se utilizó la misma metodología de estudio llevada a cabo en los ensayos de temperatura y presión parcial del níquel, llevándose a cabo una primera etapa de activación y su posterior reacción.

En los primeros ensayos se observó una tendencia creciente de la conversión, pero sin mostrar una estabilización próxima. A su vez, los valores obtenidos eran mucho menores a los esperados, sobre todo comparando con los obtenidos en el estudio de níquel. Se modificaron las condiciones de activación buscando la reducción total del catalizador, pero sin llegar a obtener una mejoría significativa según lo mostrado en los ensayos.

4.2.1 Ensayos previos

En este apartado se van a mostrar los diferentes ensayos iniciales que se realizaron. Las condiciones de activación son las mismas que para el estudio del níquel (Tabla 5 Apartado 4.1.1).

Posteriormente, se llevó a cabo el ensayo de reacción con las condiciones utilizadas para el estudio de la influencia de presión parcial del níquel. La única modificación consistió en la relación de reactivos, habiendo escogido en este caso la relación molar 4:1.

La Figura 20 muestra los resultados del primer ensayo de reacción previa etapa de activación con hidrógeno. En el tramo A graficado, desde 0 a 120 minutos, se muestra la tendencia ascendente de la conversión sin llegar a mostrar una estabilización cercana, dada la pendiente. En vistas a este comportamiento, se planteó la posibilidad de aumentar la temperatura del ensayo a 400 °C dado que en esas condiciones se habían obtenidos conversiones cercanas al equilibrio para el níquel.

Finalizado el tramo A, se retiró la mezcla de reacción introduciéndose una única corriente de N₂ inertizando de esta manera el reactor. Tras alcanzar la temperatura, se introdujo de nuevo la mezcla de gases de reacción iniciando la representación del tramo B. Se observó una mayor pendiente de la conversión, pero sin mostrar todavía una posible estabilización de la reacción. En este caso, los valores obtenidos eran más próximos a los hallados para el níquel, pero todavía menores a éste.

De nuevo se retiró la mezcla de gases de reacción y se mantuvo el reactor en atmósfera inerte. Se pensó en la posibilidad de que el catalizador necesitaba un mayor tiempo de contacto con la mezcla gaseosa por lo que para el tramo C se redujo el caudal total a la mitad (de 250 a 125 STP mL/min), esperando tener mayores conversiones. Sin embargo, los valores obtenidos eran próximos a los del tramo B y seguía sin mostrar una posible estabilización de la reacción.

Finalmente, tras volver a inertizar el reactor, se retomaron las condiciones iniciales de caudal del ensayo en el tramo D para ver el comportamiento que mostraba el sólido. En este caso, se obtuvo valores iguales de conversión que con la mitad del caudal, aunque ya de manera estable.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

Con todo esto, se comprobó que el catalizador no mostraba un comportamiento esperado y se planteaba la posibilidad de una activación insuficiente.

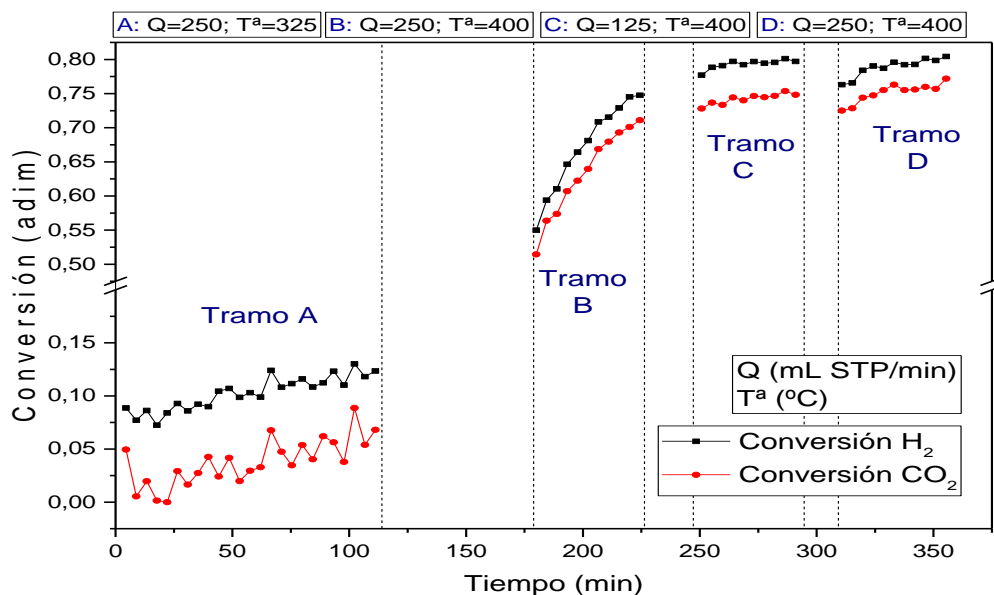


Figura 20 Evolución de la conversión de reactivos ante modificaciones de las condiciones de operación. El sólido utilizado es 3% Ru/Al₂O₃.

En vistas a este comportamiento y dado los altos valores de conversión obtenidos a altas temperaturas en el estudio del níquel, se realizaron ensayos a 375 y 400 °C tras una activación previa con hidrógeno a 500 °C. Los datos obtenidos de estos ensayos se muestran en la Figura 21. Se observa que el periodo de estabilización térmica en este caso era de 10 minutos y mostraba una tendencia creciente de la conversión. El ensayo de 375 °C inicialmente indica un gran aumento de la conversión y con tendencia a estabilizarse, pero tras 5 horas de ensayo continuaba aumentando dicho valor. Respecto al ensayo de 400 °C se observó un aumento con menor pendiente, indicando una mayor inversión de tiempo para obtener la estabilización. Por esto, se detuvo el ensayo a las 3 horas.

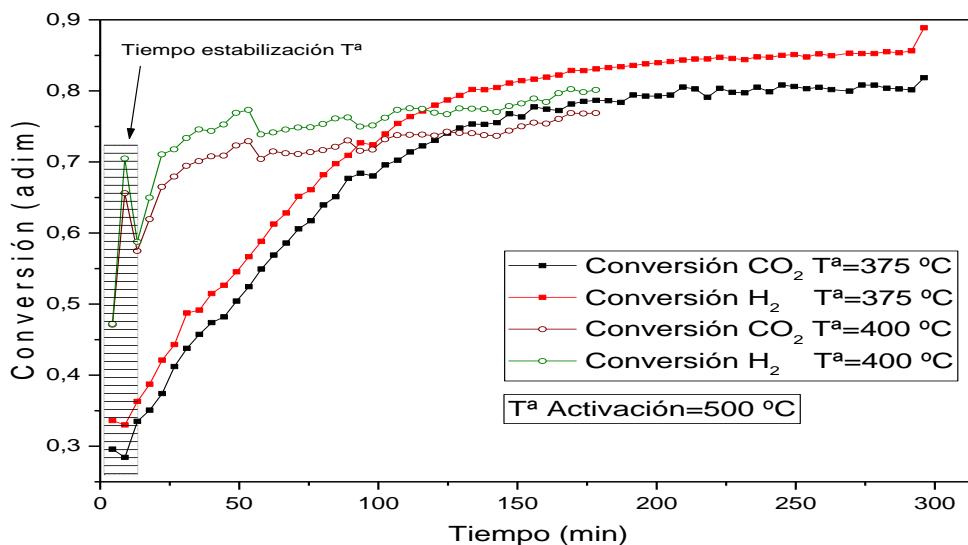


Figura 21 Evolución de la conversión de reactivos para el sólido de Rutenio. Comparación de temperaturas de operación para conversiones máximas.

El comportamiento anómalo mostrado en la Figura 21 se relacionó con la posibilidad de tener problemas de sinterización del sólido y por este motivo la ausencia de conversiones estables. Dado que la medida de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador fresco de rutenio previo a la activación (Apartado 2.3.4) mostraba que a temperaturas sobre los 350 °C se tenía la máxima velocidad de reducción, tal vez el hecho de trabajar a 500 °C eran condiciones térmicas en las que se podría generar desactivación por sinterización. Para verificarlo se realizaron dos ensayos disminuyendo la temperatura de la etapa de activación para comprobar si el problema radicaba en este parámetro. En la Figura 22 se ven los resultados de la reacción de metanación tras las activaciones con hidrógeno a 200 y 250 °C. Se observan valores de conversión siempre crecientes e inferiores al 30% tras 6 horas de reacción para ambos ensayos, de esto modo se eliminó la posibilidad de una mala activación causada por la temperatura.

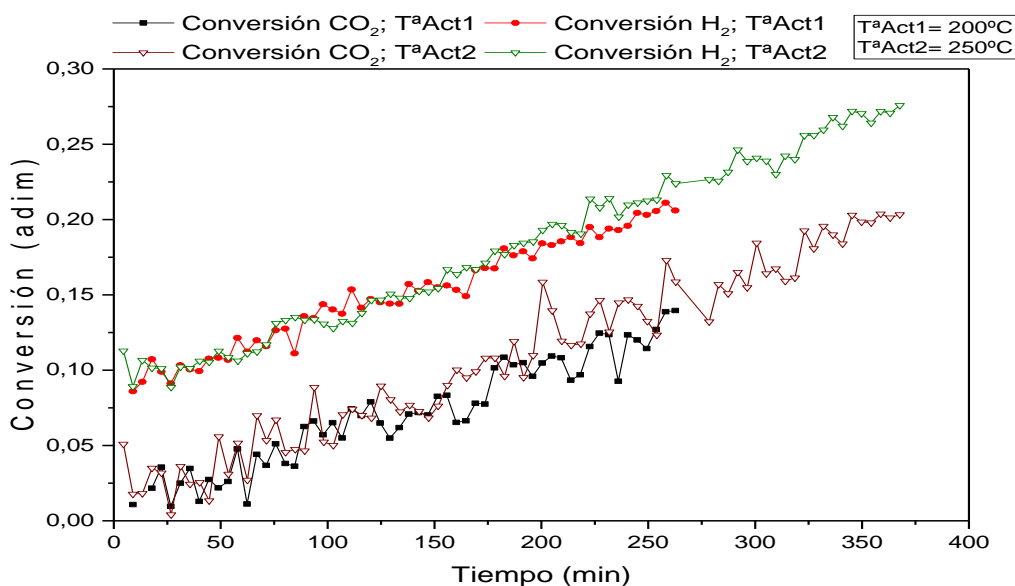


Figura 22 Comparación de la evolución de las conversiones de reactivos en función de la temperatura de activación.

Como consecuencia de esta observación se concluyó que el catalizador no se había terminado de activar, y que durante la especie catalítica activa (Ru) continuaba activándose.

4.2.2 Activación reactiva

Finalizados los ensayos con las diferentes modificaciones, se estableció la posibilidad de una relación entre la actividad del catalizador y la presencia de la mezcla de gases de reacción. Para ello, se realizó el ensayo de reacción eliminando la etapa inicial de activación. Este ensayo se llevó a cabo con mezcla de gases de reacción de relación molar H₂:O₂ 4:1, un caudal de 250 mL STP/min y una temperatura de 375 °C. En la Figura 23 se muestran los resultados de dicho ensayo y se lo compara con el realizado en similares condiciones de reacción, pero después de haber realizado el proceso de activación convencional (500 °C, 50 % H₂, por 2 horas). Las conversiones con y sin etapa de activación tienen comportamientos similares. Solamente se aprecia, en el caso del ensayo con activación previa, que se parte de valores de conversión inicial algo mayores. Mencionar que en el inicio de la Figura 23 se observa para ambos casos, un pequeño descenso de la temperatura, estabilizándose pasados pocos minutos. A su vez, se ve conversiones con pendiente creciente, y tras 3 horas de reacción una ralentización de dicha pendiente. Una vez alcanzadas las 6 horas de reacción se mostró la estabilización de la conversión y la ausencia de posibles modificaciones en el desarrollo del ensayo. Con esto, se obtuvo valores de conversión dentro del rango esperado para un catalizador totalmente activo.

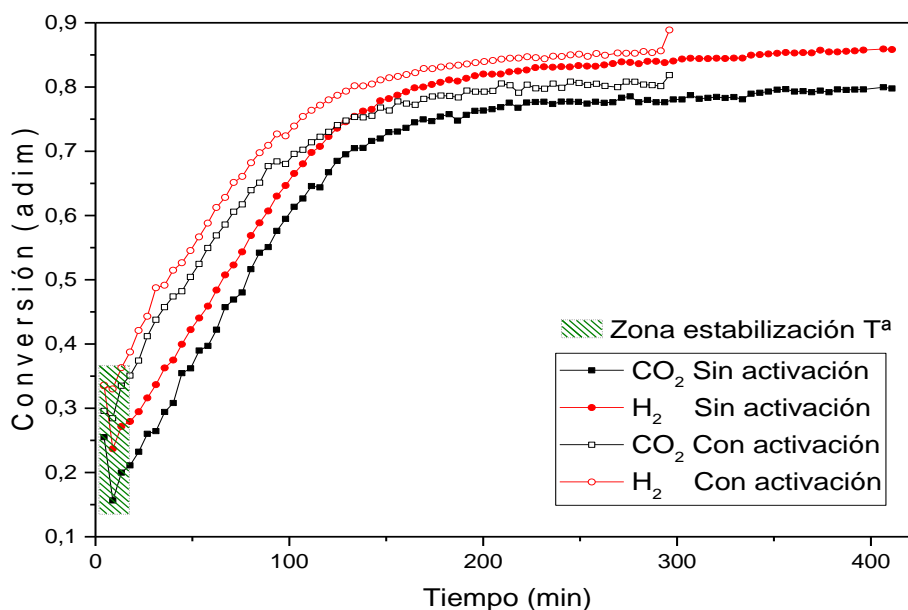


Figura 23 Comparación de la evolución de la conversión de reactivos en función de la activación.

Este método de activación del sólido se denominó “activación-reactiva” dado que la activación del sólido se lleva a cabo mediante mezcla de gases de reacción.

El hecho que partiendo de un catalizador totalmente reducido o uno totalmente oxidado se llegue a comportamientos similares en cuanto al incremento en la conversión en el proceso de metanación nos lleva a pensar que, a diferencia del catalizador de níquel, la especie activa no es la fase totalmente reducida, sino una fase de oxidación intermedia.

4.2.3 Influencia de la temperatura y la presión parcial

En este apartado se muestra el estudio simultáneo de influencia de la temperatura y presión parcial. La metodología realizada consiste en un primer lugar la etapa de activación reactiva y se continua con el ensayo de reacción. En dichos ensayos de reacción, para una relación de alimentación fija, se reduce la temperatura cada hora en intervalos de 25 °C, barriendo de este modo todo el rango de 400 a 250 °C en que se modifica la ratio molar H₂:CO₂ y por ende la presión parcial de reactivos. Se toma el valor de 1 hora de duración para cada uno, pues se ve que es suficiente para lograr conversiones estables.

Mencionar que la relación de reactivos en la etapa de activación reactiva y reacción son las mismas, pero la activación se realiza a 400 °C.

La Figura 24 muestra la fase de activación reactiva. En ésta se muestra la conversión de hidrógeno a lo largo del tiempo, que se parte de valores de conversión bajos con pendiente creciente. Estos llegan en todos los casos a valores estables y máximos de conversión que indicarían la activación máxima antes de 3 horas de ensayo.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

Cuando se modifican las relaciones molares $H_2:CO_2$ desde 2:1 a 6:1 se observa una misma tendencia pero con distintas velocidades y valores de conversión estable. La mayor presión parcial de hidrógeno para un mismo caudal total supone que el caudal molar de hidrógeno es mayor y por tanto el tiempo de contacto del hidrógeno es menor, lo que se traduce en conversiones menores, incluyendo un valor estable también más bajo que para ratios $H_2:CO_2$ más bajas.

Por otra parte, el caudal de CO_2 presenta su mayor valor de caudal molar en la ratio 2:1 llegando a su mínimo en la ratio 6:1.

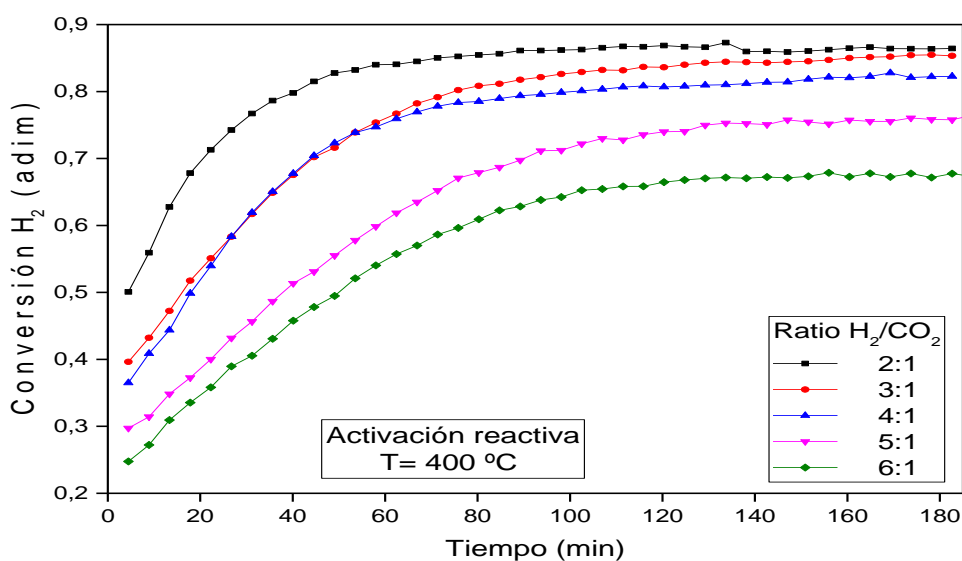


Figura 24 Evolución de la conversión para los ensayos de activación reactiva. Las condiciones de operación se mantienen fijas a excepción de la relación de reactivos.

Esto ratifica que es necesaria la presencia de CO_2 para lograr la obtención de la fase activa del catalizador de rutenio en la reacción de metanación. Dicha fase se encontraría en un estado de oxidación intermedio y estacionario, el cual sería más o menos oxidado dependiendo de la ratio $H_2:CO_2$ adicionada.

Referido a la formación de metano, en la etapa de activación reactiva, se observa en la Figura 25 una cantidad similar para los ensayos de 3:1, 4:1 y 5:1. Con menor cantidad ocurre lo mismo para los ensayos 2:1 y 6:1. Destacar un pequeño descenso al inicio de todos los ensayos debido a que el catalizador no está totalmente activo.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

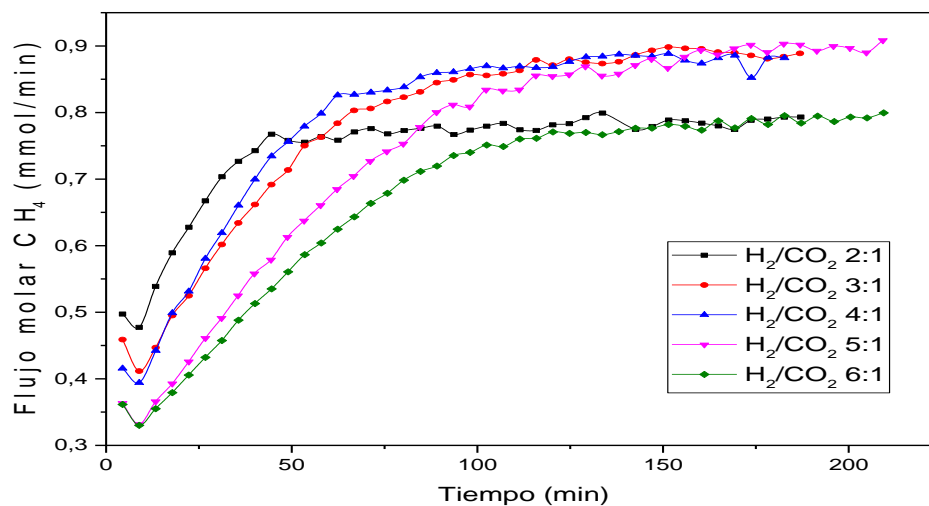


Figura 25 Evolución de la obtención de CH_4 para los ensayos de activación reactiva.

Las Figuras 26 y 27 muestran la evolución de la conversión de reactivos en función de la temperatura en la que se encuentran.

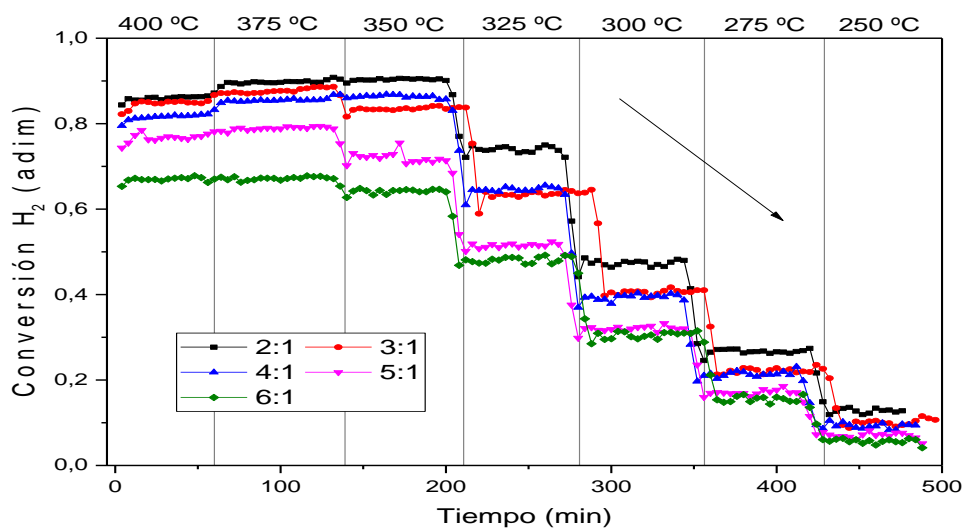


Figura 26. Evolución de la conversión de H_2 para el estudio simultáneo de relación de reactivos y temperatura

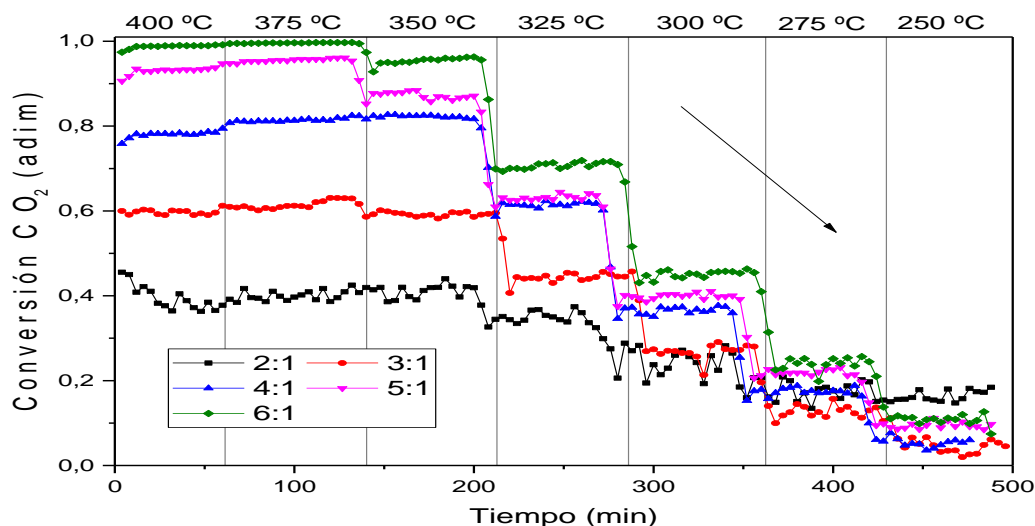


Figura 27 Evolución de la conversión de CO₂ para el estudio simultáneo de relación de reactivos y temperatura.

Para el caso de la evolución de la conversión de CO₂ (Figura 27), se pueden diferenciar 3 comportamientos bastante marcados:

El primero de ellos corresponde con la ratio 2:1, donde no se observa de manera clara los cambios de temperatura. Se obtiene inicialmente una conversión cercana a 0,45 para 400 °C, disminuyendo a casi la mitad para 250 °C. La pequeña amplitud de conversiones en todo el rango de temperatura se ve limitada por el defecto de H₂ presente, que es subestequiométrico para reacción de *Sabatier* (r1).

El segundo comportamiento estaría compuesto por las ratios 3:1 y 4:1. En ellas se muestra una conversión aproximadamente constante desde 400 hasta 350 °C obteniendo conversiones de 0,6 y 0,8 respectivamente. Para la temperatura de 325 °C se observan los diferentes descensos de conversión en función de la temperatura. Este hecho muestra que la cantidad de H₂ utilizada es suficiente para conseguir desarrollar una hidrogenación del CO₂

El tercer comportamiento comprendería las relaciones 5:1 y 6:1. En éstas se obtienen las conversiones máximas en la zona de mayor temperatura (400 y 375 °C), produciéndose caídas a medida que desciende la temperatura. Para estas relaciones se utiliza exceso de H₂ (superestequiométrico respecto a la reacción de *Sabatier* (r1)).

Analizando para una relación de reactivos fija se comprueba la similitud en el valor de conversión para el rango de temperatura de 350-400 °C. Se comprueba que, en todos ellos, se tiene un máximo de conversión en dos de las tres temperaturas, pero con la temperatura de 375 °C en común. Por ello, se puede establecer como temperatura óptima el valor de 375 °C para cualquier valor de presión parcial si queremos obtener la máxima conversión de reactivos.

Referido a la formación de CH₄, a distintas temperaturas de reacción, se muestra en la Figura 28 la evolución para cada relación de reactivos. Con el objeto de obtener la mayor

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

cantidad de CH_4 , se trabajaría a temperaturas elevadas (400 y 375 °C) con el rango de relaciones desde 6:1 a 4:1, ó a 350 °C con la relación 4:1.

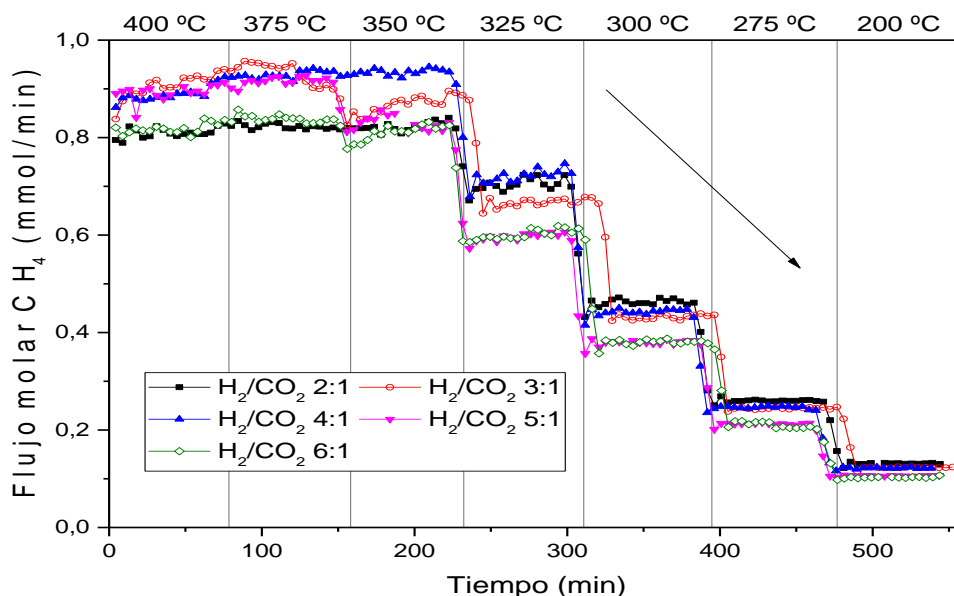


Figura 28 Evolución de la obtención de CH_4 para el estudio simultáneo de relación de reactivos y temperatura.

Dado que todos los ensayos de reacción se llevaron a cabo reduciendo la temperatura, se realizó el ensayo 3:1 en el que después de llegar a la menor temperatura probada, se comienza a subir la temperatura.

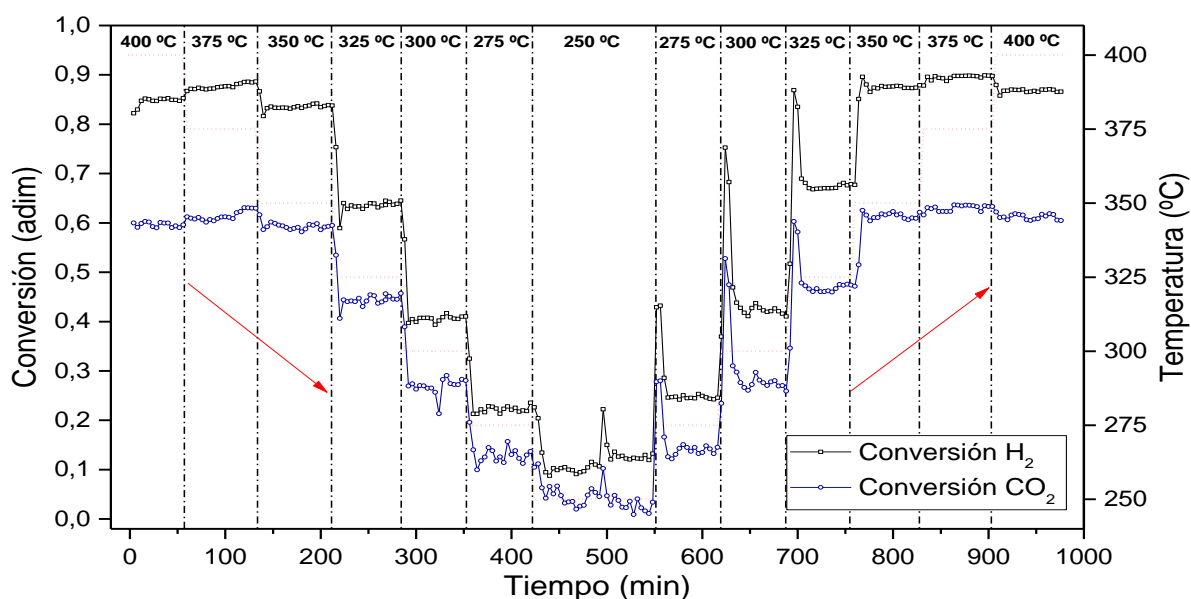


Figura 29 Ensayo doble de reacción para la relación de reactivos H_2/CO_2 3:1.

En la Figura 29 se muestra la conversión para los dos reactivos a lo largo del tiempo y a diferentes temperaturas. Se observa que se comportan con un efecto espejo, en cuanto a valores de conversión y estabilidad. Esto se detecta independientemente de si se ha ido disminuyendo (izquierda de la figura) o incrementando (derecha de la figura) la temperatura. Además de la conveniencia de empezar los ensayos a temperaturas altas, pues es necesario realizar como un pretratamiento la activación reactiva, se ve que existe mayor inestabilidad en los tramos donde se modifica temperatura cuando se incrementa que cuando se disminuye.

4.2.4 Comparativa entre catalizadores

En la Figura 30 se realiza la comparación de los dos catalizadores a partir de la conversión de H_2 y CO_2 a las diferentes ratios probadas y a 325 °C. De esta manera se observa de manera más rápida la similitud en el comportamiento de ambos catalizadores para el rango de las ratios estudiado. Los valores que se obtienen con el catalizador de rutenio son mayores que los de níquel, aunque ambos son bastante menores de las conversiones de equilibrio, debido principalmente a que la temperatura es baja.

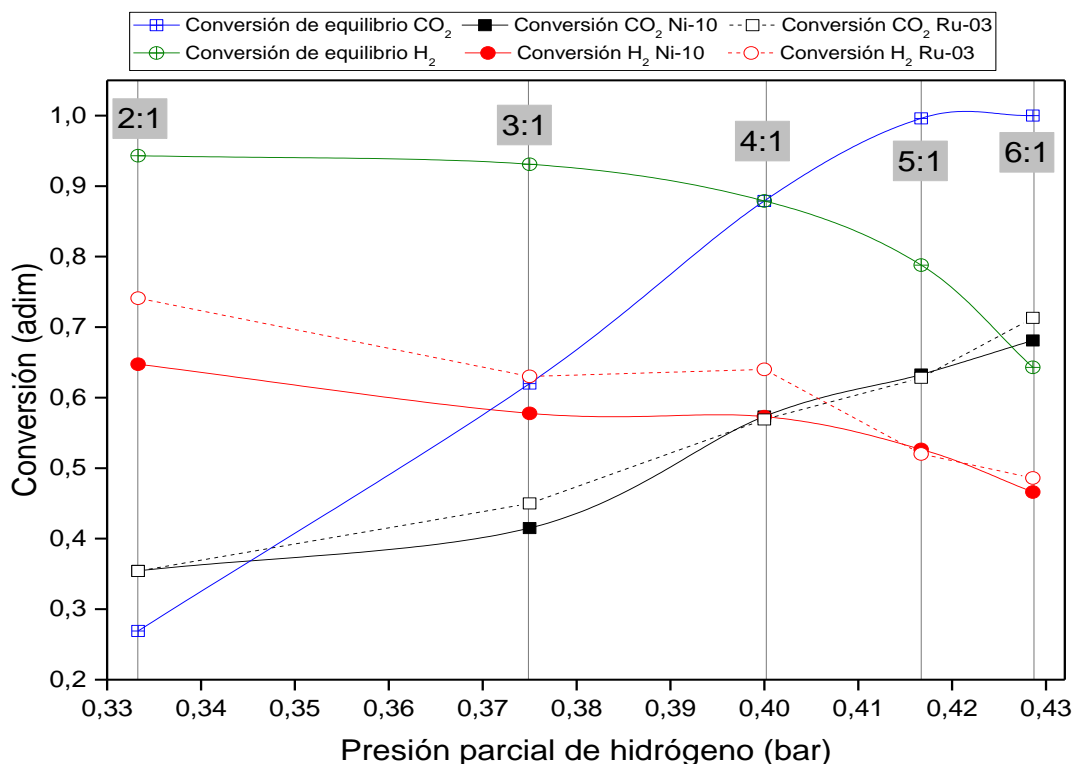


Figura 30 Comparación de las conversiones obtenidas para los catalizadores estudiados. Influencia de las ratios para la temperatura de 325 °C.

5 Estudio de desactivación

En cuanto a los catalizadores de níquel y rutenio utilizados en este trabajo fin de grado no se ha apreciado ningún síntoma de pérdida de actividad. A su vez, no se han observado problemas de sinterización, envenenamiento o deposición de coque.

Mencionar que, para el catalizador de níquel, se llevó a cabo un ensayo de reacción con una duración total de 8 horas (Figura 31). No se observó ningún descenso en la conversión o alteración de su valor estable más allá del producido al comienzo de la reacción por la subida de temperatura. En otros estudios, como es el caso de [Abelló et al., 2013], no se observó desactivación del catalizador de níquel en un ensayo de 500 horas de duración. Con esto se demuestra la alta relación actividad/estabilidad del catalizador mencionado.

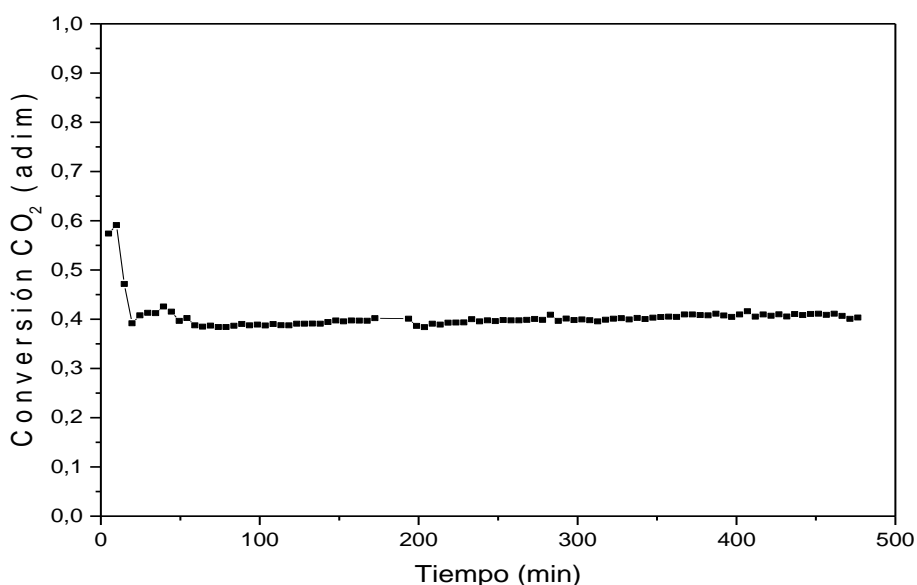


Figura 31. Evolución de la conversión de CO₂ durante estudio de desactivación de catalizador de níquel. T^a=300 °C ; H₂:CO₂ 4:1.

Respecto al catalizador de rutenio, los ensayos de mayor duración fueron aquellos en los que se produjeron la variación simultánea de temperatura y presión parcial de reactivos. En el caso del experimento donde se bajó y subió la temperatura (ver Apartado 4.2.3) se expuso al catalizador a 20 horas de reacción continuada (3 de activación reactiva y 17 de reacción). El ratio que se usó en dicho experimento fue H₂:CO₂ 3:1. En ningún caso se observó indicador alguno de la posible desactivación del catalizador.

6 Conclusiones

Se han sintetizado dos catalizadores soportados sobre alúmina mediante el método de impregnación incipiente. El primero tiene un 10% (peso) de níquel como fase activa. El segundo, un 3% (peso) de rutenio.

En las condiciones a las que se han sometido a los dos catalizadores se puede verificar que ambos poseen gran actividad, a pesar de las diferentes conversiones obtenidas. Por otro lado, dada la ausencia de CO y la pequeña cantidad de C₂H₆ obtenida, se observa que ambos poseen una buena selectividad a metano.

Respecto a variables de operación, el catalizador de níquel sintetizado permite alcanzar conversiones cercanas al equilibrio a temperaturas superiores a 350 °C. El máximo de conversión en función de la temperatura lo presenta a 375 °C. En cuanto a las ratios H₂:CO₂ utilizadas, la mayor conversión de CO₂ se obtiene para la relación 6:1 (0,7 de conversión) pero la mayor selectividad a CH₄ se produce para la ratio 5:1.

El catalizador basado en níquel ha requerido de una etapa de activación previa a la reacción. Se ha utilizado una temperatura de 500 °C, con un caudal de 125 mL STP/min de H₂ (diluido en nitrógeno) durante 2 horas.

En el caso del catalizador de rutenio ha sido necesario realizar una activación reactiva, debido a que el rutenio metálico no es la fase que cataliza la reacción de metanación. Se considera que es necesaria la utilización de CO₂, además de H₂ para poder activar dicho catalizador, y que a medida que se incrementa la cantidad de CO₂ dentro de las ratios probadas, más rápido se obtiene la fase estacionaria donde el catalizador está totalmente activo. Dicha fase estacionaria presenta distintos grados intermedios de oxidación del catalizador y depende de la ratio H₂:CO₂ que interacciona con él.

Por otra parte, el catalizador de rutenio coincide con el de níquel presentando grandes conversiones para temperaturas mayores a 350 °C. Del estudio simultaneo de las ratios y la temperatura, se obtiene que el máximo de conversión, independientemente de la ratio, se obtiene a 375 °C. Destacar, que para la ratio 6:1 se obtienen conversiones cercanas a la unidad, aunque la mayor formación de CH₄ se produce para la ratio 4:1.

7 Trabajo futuro

Dado el estudio realizado, los datos obtenidos y el reactor utilizado, se indican los siguientes trabajos futuros:

- Estudios de reacción, para los catalizadores utilizados, modificando la relación peso/caudal con vistas a obtener conversiones próximas al equilibrio.
- Obtención de los parámetros cinéticos para los catalizadores estudiados.
- Estudio de configuraciones de reactor: reactor de lecho fluidizado, reactor politrópico y reactor con dosificación a través de membrana.

8 **Bibliografía**

[Abelló et al., 2013] Abelló S., Berrueco C. and Montané D. (2013) High-loaded nickel-alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel*, 113: 598-609.

[Bailera et al., 2017] Bailera M., Lisbona P., Romeo L. M. and Espatolero S. (2017) Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy an CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69: 292-312.

[Danaci et al., 2016] Danaci S., Protasova L., Lefeverre J., Bedel L., Guilet R. and Marty P. (2016) Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts. *Catalysis Today*, 273: 234-243.

[Duyar et al., 2015] Duyar M. S., Ramachandran A., Wang C. and Farrauto R.J. (2015) Kinetics of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ and implications for renewable energy storage applications. *Journal of CO₂ Utilization*, 12: 27-33.

[DEA, 2017] Deutsche Energie Agentur, Strategieplattform Power to Gas. Disponible en: <http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte-im-ueberblick/audi-e-gas-projekt> [Último acceso: 16 Septiembre 2017]

[Gahleitner, 2013] Gahleitner G. (2013) Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 2039-2061.

[García-García et al., 2016] García-García I., Izquierdo U., Barrio V. L., Arias P. L., and Cambra J.L. (2016) Power-to-gas: Storing surplus electrical energy. Study of Al₂O₃ support modification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 19587-19594.

[Garbarino et al., 2015] Garbarino G., Bellotti D., Riani P., Magistri L. and Busca G. (2015) Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 9171-9182.

[Garbarino et al., 2016] Garbarino G., Bellotti D., Finocchio E., Magistri L. and Busca G. (2016) Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic activity and infrared study. *Catalysis Today*, 277: 21-28.

[Ghaib et al. 2016] Ghaib K., Nitz K. and Ben-Fares F. (2016) Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 6: 266-275.

[Ito, 2017] Ito K. (2017) CO₂ emissions, renewable and non-renewable energy consumption, and economic growth: Evidence from panel data for developing countries. *International Economics*, 151: 1-6.

[INE, 2014] Instituto Nacional de Estadística. Disponible en: http://www.ine.es/infografias/cuentas_emi_atm.pdf [Último acceso: 14 septiembre 2017]

[Letcher, 2014] Letcher Trevor M. (2014) Chapter 1- Introduction with a focus on atmospheric carbon dioxide and climate change. *Elsevier*.

[Minetad, 2015] Ministerio de Industria, Economía y Energía. Gobierno de España. Disponible en: http://www.minetad.gob.es/energia/balances/Balances/LibrosEnergia/Energia_2015.pdf [Último acceso: 17 septiembre 2017].

[Pandey and Deo, 2016] Pandey D. and Deo G. (2016) Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33: 99-107.

[Rönsch et al., 2016] Rönsch S., Schneider J., Mattinschke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P. and Bajohr S. (2016) Review on methanation - From fundamentals to current projects (2016). *Fuel*, 166: 276-296.

[Santamaría et al., 1999] J.M. Santamaría, J. Herguido, M.A. Menéndez, A. Monzón (1999). Ingeniería de Reactores. *Ed: Síntesis*, 6: 136-171.

[Song et al., 2017] Song F., Zhong Q., Yu Y., Shi M., Wu Y., Hu J. and Song Y. (2017) Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 4174-4183.

[Wang et al., 2016] Wang X., Hong Y., Shi H and Szanyi J. (2016) Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 343: 185-195.

9 Anexos

A. Calibración de los medidores de flujo másico

Se realizó la calibración de los medidores controladores de flujo másico con la finalidad de adicionar valores reales al sistema en condiciones estándar. Para el caso de medidores-controladores Brooks la salida a pantalla es mediante porcentaje y para los Alicat un valor de caudal másico en mL. Los resultados de las calibraciones se muestran en las Figuras A.1, A.2, A.3 y A.4.

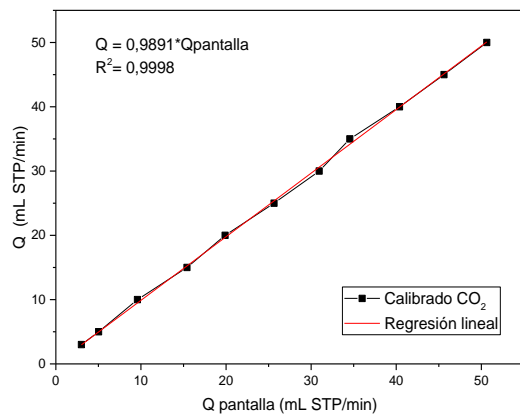


Figura A.1 Calibrado medidor CO_2 .

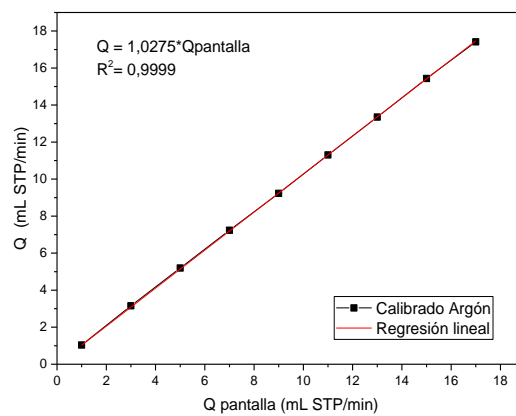


Figura A.2 Calibrado medidor Ar.

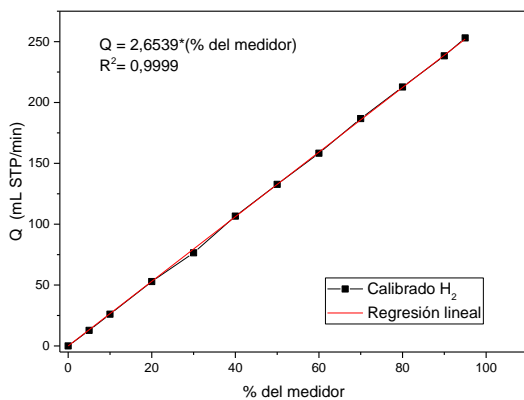


Figura A.3 Calibrado medidor H_2 .

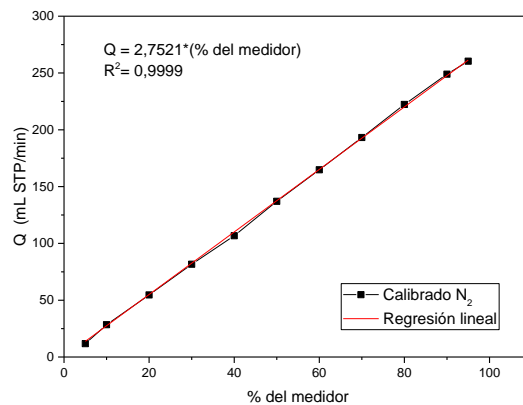


Figura A.4 Calibrado medidor N_2 .

B. Descripción del método cromatográfico y calibración de compuestos

El sistema de análisis en la planta experimental es un cromatógrafo de gases Agilent 7890A. Se utilizó como gas portador nitrógeno ya que al tener valores intermedios de conductividad térmica ($0,08727 \text{ kJ/m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ a 0°C) permitió analizar gases de altas conductividades como el hidrógeno ($0,66282 \text{ kJ/m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ a 0°C) y bajas como el dióxido de carbono ($0,05161 \text{ kJ/m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ a 0°C), dando valores de áreas con buena resolución.

La separación de los compuestos se realiza por medio de dos columnas cromatográficas. La primera un tamiz molecular denominada HP-Molesieve que permite la separación de los gases permanentes. En el caso de este estudio se monitorizan H_2 , Ar, CO, O_2 , CH_4 . La segunda columna es una HP-PLOT/Q cuya fase estacionaria está conformada por polímeros porosos, esta permite la separación de CO_2 , CH_4 , alcoholes e hidrocarburos de cadena corta hasta $\text{C}_{4\text{s}}$.

Los detectores de análisis son en primer lugar dos TCDs (detector de conductividad térmica) cada uno localizados tras la respectiva columna. Además, el cromatógrafo cuenta con un detector FID (detector de ionización de llama) tras el TCD que se encuentra después de la columna HP-PLOT/Q. El método cromatográfico permite el análisis de los gases de salida del reactor a intervalos de 4 minutos aproximadamente.

B.1 Calibración de compuestos

Para conocer la cantidad de los gases efluentes del reactor es necesario realizar un análisis previo. Con esto se busca conocer el rango de concentraciones que pueda haber de cada uno de ellos a lo largo de los diferentes ensayos. Por lo tanto, es necesario introducir un caudal de composición y cantidad conocida, llevándose a cabo gracias a la previa calibración de los medidores-controladores de flujo másico (Anexo A).

La entrada de gases para la calibración se realiza mediante bombonas presurizadas de H_2 , CO_2 , Ar, N_2 (pureza 99,995%) y CH_4 (pureza 99,5%), una botella de mezcla patrón de CO (10%) en Ar y una botella de mezcla patrón de C_2H_6 (pureza 99,95%).

Para obtener los diferentes valores de la calibración se introduce una mezcla de gases con N_2 para variar la composición. Dicho gas realiza una doble función dado que es el diluyente y el gas portador del cromatógrafo.

Inicialmente se realizan varios muestreos de 5 minutos de duración hasta que se verifica que las áreas son constantes. Posteriormente, se llevan a cabo siete muestreos de los cuales se desechan el muestreo con mayor valor y el de menor valor. Se toma como valor del área integrada el promedio de los cinco restantes. Como resultado se obtienen las calibraciones mostradas en las Figuras A.5, A.6, A.7, A.8, A.9 y A.10. Los valores obtenidos de concentración de gas de las ecuaciones de calibrado son en tanto por uno.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

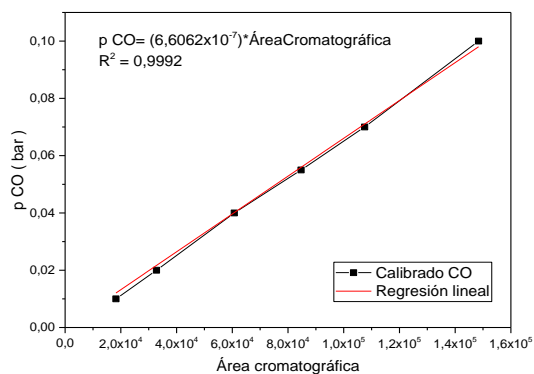


Figura A.5 Calibración área cromatográfica CO

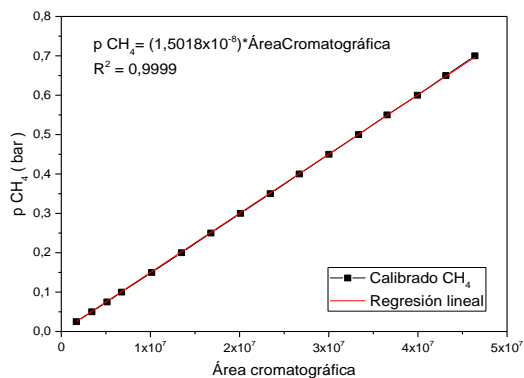


Figura A.6 Calibración área cromatográfica CH₄

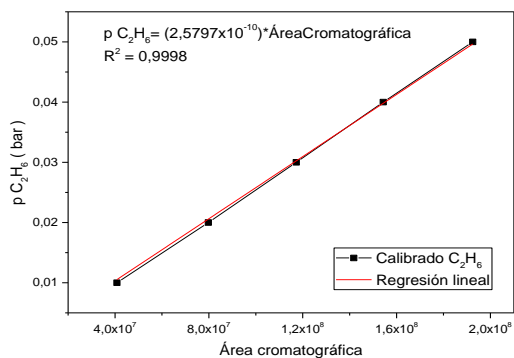


Figura A.7 Calibración área cromatográfica C₂H₆

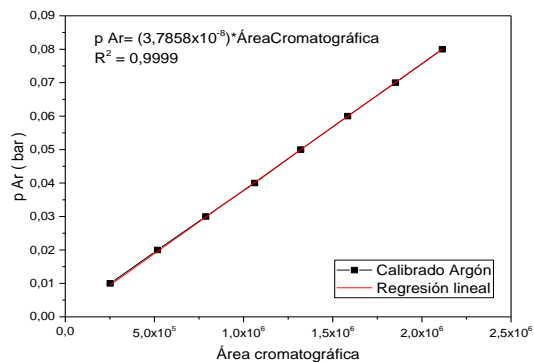


Figura A.8 Calibración área cromatográfica Ar

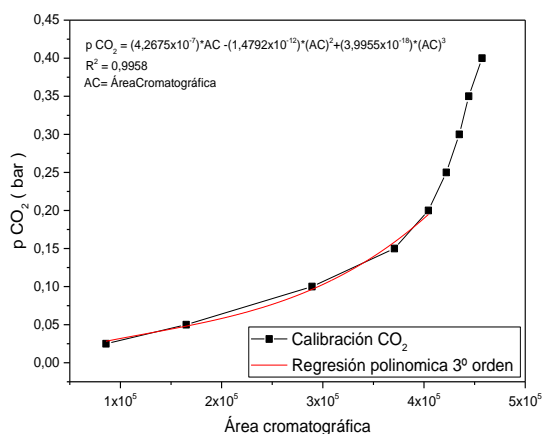


Figura A.9 Calibración área cromatográfica CO₂

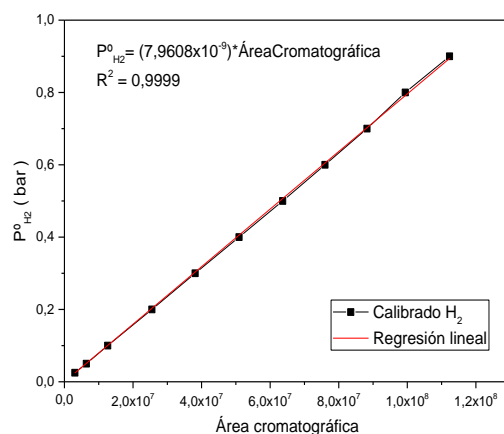


Figura A.10 Calibración área cromatográfica H₂

C. Programación del horno

El horno se programa introduciendo los valores de la rampa deseada dependiendo del ensayo que se vaya a realizar. Se llevan a cabo dos tipos de ensayos, los cuales son activación y reacción llegándose a valores de 500 °C y 250-400 °C respectivamente.

En el caso de realizar la activación, inicialmente se eleva la temperatura hasta alcanzar los 300 °C a razón de 10 °C/min. Luego se mantiene dicha temperatura durante 10 minutos y posteriormente se introduce una rampa de 5 °C/min hasta alcanzar los 500 °C. En este momento se mantiene la temperatura durante toda la activación.

En el caso de realizar la reacción, la temperatura se eleva hasta el valor indicado para cada ensayo con una rampa de 5 °C/min. Dicha temperatura se mantiene durante todo el ensayo de reacción.

D. Puesta en marcha de la planta experimental

La puesta en marcha de la planta se planificó con el objetivo de realizar un ensayo de activación y reacción al día. El experimento se completa una vez estabilizados los valores de conversión.

D.1 Carga del reactor

Se pesan las cantidades necesarias de catalizador e inerte en una balanza de precisión (de 4 decimales). Se mezclan mecánicamente ambos sólidos y posteriormente se introducen en el reactor mediante un embudo. Una vez cargado se mide la altura del lecho y se procede a introducir el reactor dentro del horno, aislando con fibra de vidrio las posibles zonas de pérdida de calor. Se conecta con las tuberías de entrada de gases de alimentación y de salida previo al módulo Peltier. Se introduce el termopar que controlará el horno dentro de la vaina del reactor y se coloca otro en contacto con la tubería de salida del reactor para controlar la temperatura de salida sobre los 180 °C y evitar condensaciones antes del módulo Peltier. Las conexiones del reactor son de tubería de vitón (que es un polímero inerte a los gases de reacción y que soporta temperaturas de hasta 220 °C). Finalmente, dichas uniones se las recubre de teflón

D.2 Encendido de equipos

Se enciende la campana extractora, el Peltier y los medidores de flujo másico introduciéndose una corriente de N₂ igual al caudal total que se tendrá en experimentación para permitir una atmósfera inerte. En este momento, se procede a calentar el horno (Anexo C) hasta las condiciones del experimento y se enciende la resistencia eléctrica a la salida del reactor.

A continuación, mientras se alcanza la temperatura del ensayo, se carga el método de análisis en el cromatógrafo y se espera a que se estabilice.

D.3 Ensayo activación

Se ajusta el caudal de N₂ que inertiza al reactor y mientras se pasan los gases para la activación (H₂ y Ar) hacia venteo para que se establezca la corriente. Se iguala la presión

de la línea de venteo de reactivos con la presión que tiene el reactor mediante una válvula de aguja. Se contabiliza el tiempo de retardo de la planta y una vez alcanzado, se juntan los gases de activación con el inerte para que alimenten el reactor conmutando una válvula de 3 vías con lo que se inicia el ensayo.

D.4 Ensayo de reacción

Una vez finalizada la activación se conmuta la válvula de 3 vías enviando a venteo la corriente de gases de la línea de reactivos. Se incrementa el caudal de N_2 y se coloca en el horno la temperatura del ensayo de reacción.

Una vez que dicha temperatura alcanza el valor de consigna, se introducen los gases de reacción a venteo y se procede a estabilizar la presión como se mencionaba anteriormente. Se mide el tiempo de retraso de la planta y una vez finalizado se conmuta la válvula dando paso a la mezcla de gases. A la vez que se empieza a analizar los productos a la salida mediante el cromatógrafo de gases.

E. Cálculos preparación catalizadores

En este apartado se muestran los cálculos llevados a cabo en la preparación del catalizador de níquel. A su vez, se realizaron los mismos cálculos para obtener la preparación del catalizador de rutenio. En ambos casos se busca preparar 100 gramos de catalizador.

En primer lugar, se calcula la cantidad de níquel que hay en 1 gramo del compuesto $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mediante los pesos moleculares (ec.1). A continuación, se calcula la cantidad necesaria de dicho compuesto para obtener el porcentaje de níquel deseado(ec.2). En este caso son 10 gramos de níquel, siendo los 90 gramos restantes del soporte Al_2O_3 .

$$\text{Ec. 1: } Y_{Ni} = \frac{Pm_{Ni}}{Pm_{Precursor}} = 0,2018 \quad \text{Unidades} = \frac{\frac{g}{mol} Ni}{\frac{g}{mol} Precursor}$$

$$\begin{aligned} \text{Ec. 2:} \quad 1 \text{ g precursor} &\rightarrow 0,2018 \text{ g Ni} \\ X \text{ g precursor} &\rightarrow 10 \text{ g Ni} \end{aligned}$$

$$X = 49,5447 \text{ g del precursor necesarios.}$$

F. Método preparación catalizadores

El método por el cual se prepararon los catalizadores de níquel y rutenio se denomina impregnación en humedad incipiente. En primer lugar, se estimó la cantidad de disolvente (en este caso agua) que es capaz de absorber 1 gramo de soporte (en este caso alúmina) sin observar disolvente excedente. Por ello, se introdujo dicha cantidad en una balanza de precisión llegando a medir 0,942 g de H_2O absorbida. A partir de dicho valor se calculó la cantidad necesaria de disolvente para 90 gramos de soporte obteniendo un valor de 84,78 g de H_2O . Por lo tanto, se añadió dicho volumen a la cantidad de precursor calculada en el Anexo E para cada catalizador.

Se continuó esparciendo los 90 gramos de soporte sobre un recipiente de vidrio de fondo plano. Seguidamente el soporte es impregnado a temperatura ambiente con las disoluciones de los precursores de manera homogénea en sobre la superficie del soporte.

Posteriormente, se procede al secado introduciéndose en la estufa durante 12 horas a una temperatura de 120 °C. Luego se calcina en la mufla durante 8 horas a 500 °C con una rampa de 1 °C/min. Una vez acabado se deja enfriar. Finalmente, se tamiza el catalizador con la finalidad de obtener el tamaño de partícula deseado.

G. Descripción de los métodos de caracterización

G.1 BET

En el estudio de la caracterización de sólidos es muy importante conocer el valor de la superficie específica. Su medida se ha realizado mediante el método BET (acrónimo derivado por los nombres de sus autores Brunauer-Emmett-Teller) en un equipo cuya marca es Micromeritics modelo ASAP 2020. La temperatura de medida es la correspondiente a la condensación del nitrógeno gas a presión atmosférica (-196,15 °C).

Se programa el intervalo de presiones para el caso del sólido utilizado y se obtienen las isotermas de adsorción de nitrógeno líquido, que permitirán obtener el valor de superficie específica.

G.2 XRD

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que proporciona información sobre la estructura cristalina del sólido. Este análisis se basa en bombardear el sólido con un haz de rayos X dispersos mediante ángulos de ataque, obteniendo así un diagrama de difracción que es característico de cada compuesto cristalino. De esta manera, se puede comparar con un patrón del compuesto en cuestión para determinar así la composición química del sólido analizado. Este método es posible gracias a que los rayos X poseen unas longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Dado esto, y conociendo la intensidad y dirección que sufre el haz tras atravesar el sólido permite conocer la estructura del cristal.

Las medidas han sido realizadas en un difractómetro Rigaku/Max System, provisto de un ánodo rotatorio de cobre. Se ha empleado un monocromador de grafito a fin de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Las condiciones de toma de datos fueron un paso de 0,03 grados y un rango de barrido (2θ) desde 10 a 85 grados.

G.3 XRF

La espectrometría de fluorescencia es una técnica no destructiva que consiste en analizar la radiación X característica generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos X. El equipo es un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de Thermo Electrón serie ARL modelo ADVANT XP. Tubo de rayos X de Rodio(Rh) y se ha utilizado el programa UNIQUNT para análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde el Mg al U). En este caso, se busca conocer la cantidad exacta de níquel y rutenio que contiene el sólido analizado. Con esto se coteja que el valor mostrado por el ensayo es muy próximo al calculado previamente.

G.4 TPR

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) permite estudiar la reducibilidad de una muestra.

Se dispone de un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro interno donde se deposita la muestra analizar siendo ésta soportada por lana de vidrio previamente prensada. También se utiliza un horno cuya resistencia interna es de 1000 W pudiendo alcanzar los 1200 °C.

Antes y después de entrar en contacto con la muestra, los gases de reacción y dilución se hacen pasar a través de lechos que contienen sustancias desoxidantes y deshidratantes. El fin es el de retirar de las mismas sustancias que pudieran dañar el filamento del TCD o interferir con la señal de salida.

La rampa de calentamiento utilizada es de 5 °C/min y la corriente reductora es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, con un flujo total de 100 NmL/min y una presión parcial de H₂ de 0,05 bar (P=1 bar).

H. Ensayos cero

En este apartado se describe los dos ensayos cero (o en blanco) que se realizaron previos al primer ensayo de activación y posterior reacción. Se planteo llevarse a cabo los ensayos sin catalizador y utilizando como lecho SiC en primer lugar, y en otro ensayo Al₂O₃. Las condiciones en las que se desarrollaron los ensayos se muestran en la Tabla A.1. Éstas son las mismas que en reacción, con la salvedad de no tener catalizador en el lecho de sólido.

Tabla A. 1 Condiciones de operación para el ensayo cero

Temperatura (°C)	Q (mL STP/min)	p H ₂ (bar)	p CO ₂ (bar)	Diámetro partícula (µm)	Peso lecho (g)	Tiempo (h)
300	250	0,4	0,1	100-250	2,5	2

La finalidad del ensayo con SiC era observar que ocurría al introducir la mezcla de gases de reacción sin la presencia de catalizador. Como era de esperar, no se obtuvo ninguna modificación de las condiciones iniciales de operación y tampoco se observó la formación de otros compuestos.

Por otro lado, se llevó a cabo el mismo ensayo, pero con un lecho de Al₂O₃. Se buscaba ver el comportamiento de los gases de reacción en presencia del soporte del catalizador, dado que podría producirse algún tipo de interacción debido al carácter ácido de la alúmina. Finalmente, no se mostró ningún tipo de reacción o descomposición en los gases de salida en las condiciones de operación probadas. En otros estudios como Wang et al. [Wang et al., 2016] realizan el mismo ensayo obteniendo los mismos resultados.

I. Estudio del efecto difusional externo

En este apartado se describe detalladamente los ensayos realizados y los resultados obtenidos en el estudio difusional externo. La finalidad es obtener el valor del caudal de gases de entrada el cual evite que controle la difusión externa. Para ello se han realizado 5 ensayos desde 93,75 hasta 500 mL STP/min de caudal. En primer lugar, se realizaba una etapa de activación y posteriormente la reacción, obteniendo finalmente la representación de la conversión de reactivos frente a caudal de gases de entrada.

Este estudio se ha llevado a cabo manteniendo la relación W/F_{A0} , por lo tanto, para cada ensayo se ha modificado el peso del lecho de sólido. Por otra parte, se ha mantenido constantes la relación peso de catalizador/peso SiC (0,25), la relación molar $H_2:CO_2$ 4:1, la temperatura de 300 °C y el tamaño de partícula de 160-200 μm .

Comentar respecto a la etapa de activación la modificación del caudal total de activación en función del ensayo de reacción que se va a realizar. La concentración hidrógeno se mantiene en todos ellos.

Observando en la Figura A.11 el desarrollo de la conversión de CO_2 dependiendo del caudal del ensayo, se puede apreciar un valor menor de conversión en el ensayo de 93,75 mL STP/min. Por otro lado, el resto de ensayos orbitan en torno al valor de 0,4 de conversión siendo muy similares los valores obtenidos. En el caso del H_2 , véase Figura A.12, se distingue unos pequeños incrementos de conversión entre los ensayos. Cabe destacar que el valor máximo de conversión ocurre para los ensayos de 250 y 375 mL STP/min, descendiendo para el ensayo de 500. Este último se repitió hasta en 3 ocasiones dado que se esperaba obtener un valor igual o mayor al resto de ensayos.

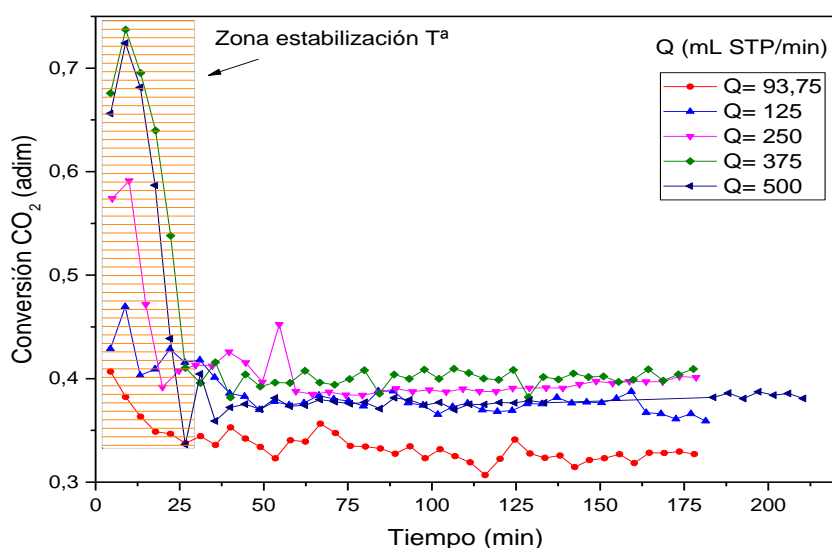


Figura A.11 Desarrollo de la conversión de CO_2 en función del caudal de ensayo.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

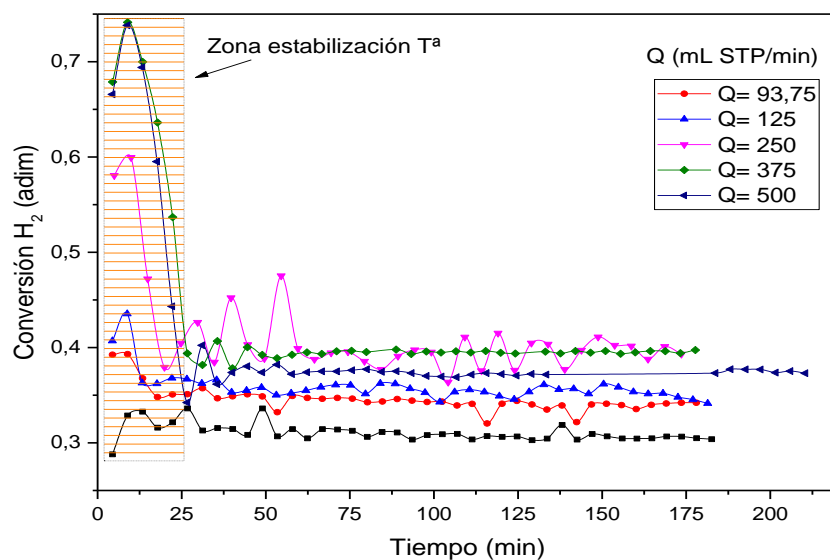


Figura A.12 Desarrollo de la conversión de H_2 en función del caudal de ensayo.

En cuanto a la formación de metano se muestran incrementos de flujo molar (véase Figura A.13) dado que para caudales distintos tenemos conversiones de reactivos similares, y por ello se obtienen cantidades de metano diferentes.

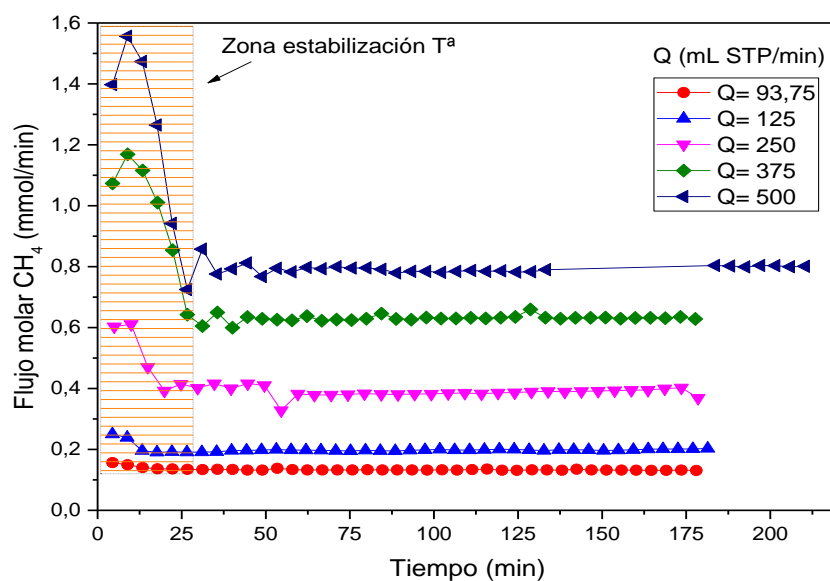


Figura A.13 Obtención de CH_4 en función del caudal de ensayo.

Referido a la formación de otros productos, se observa pequeñas formaciones de CO en algunos puntos. A su vez, se muestran pequeñas cantidades de C_2H_6 las cuales son insignificantes en comparación con el metano formado.

Notificar, a excepción del ensayo de 93,75 mL STP/min, la existencia de un tiempo de estabilización térmica al inicio de los ensayos acentuándose en los casos de mayor caudal. Por ello, para el ensayo de 250 mL STP/min se tarda 20 minutos en estabilizarse, incrementándose hasta los 30 minutos en el ensayo de 500. Este hecho está causado por el carácter exotérmico de la reacción y la ausencia de un sistema de disipación de calor.

Finalmente, se verifica en la Figura A.14 la ausencia de un control difusional externo al trabajar con caudales mayores a 125 mL STP/min. Esto se demuestra dado que la diferencia de conversión entre los diferentes ensayos es mínima dibujándose una línea casi constante.

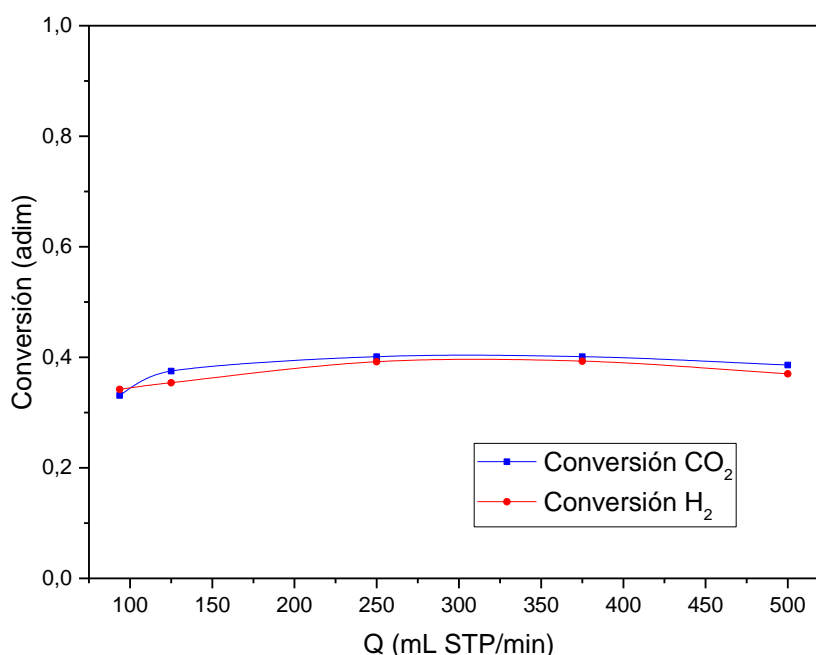


Figura A.14 Evolución de la conversión de reactivos en función del caudal utilizado. Estudio para $T^a=300\text{ }^{\circ}C$.

J. Estudio del efecto difusional interno

Este estudio se inicia una vez finalizados los ensayos del control difusional externo y seleccionado el parámetro de caudal con el que se va a trabajar. La finalidad es buscar las condiciones donde no exista control difusional interno para el sólido de níquel. Para ello se han realizado 3 ensayos con diferente rango de tamaño de partícula. Se trabaja en los rangos 100-160, 160-200 y 200-250 μm . Mencionar que el peso del lecho está constituido

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

en todos los ensayos por 0,5 g de catalizador y 2 g de SiC, obteniendo la altura de 1,6 cm de lecho en los 3 casos.

El desarrollo del estudio comienza con una etapa de activación cuyas condiciones son 50% de H₂, 5% Ar y el resto N₂. La temperatura se fija a 500 °C y tiene una duración de 2 horas.

Posterior a la activación, se realizan los ensayos de reacción utilizando condiciones estequiométricas de alimentación de reactivos, una temperatura de 300 °C y un diámetro de partícula en el rango de 100-250 µm. Mencionar el valor de 4,9 h⁻¹ del parámetro WHSV.

Para este estudio se esperaba obtener una tendencia decreciente de la conversión en función del aumento del tamaño de partícula. Sin embargo, como se muestra en las Figuras A.15 y A.16, correspondientes a la conversión de CO₂ y H₂ respectivamente, no se observa una clara diferencia entre los 3 ensayos. Inicialmente se muestra una zona de estabilización de temperatura, pero en cuanto al tiempo restante se observa una fase estable la cual orbita en valores de 0,4 de conversión.

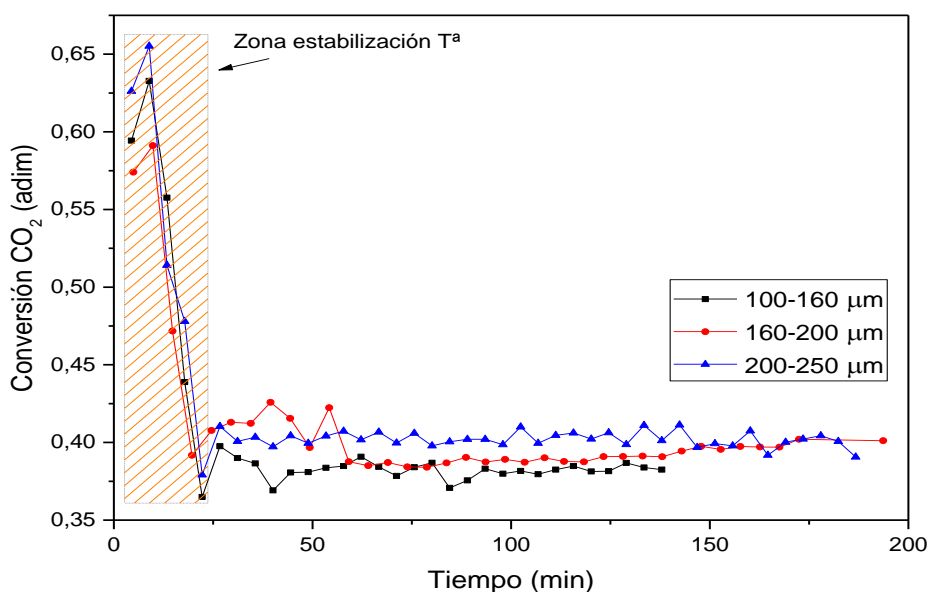


Figura A.15 Desarrollo de la conversión de CO₂ en función del diámetro de partícula.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

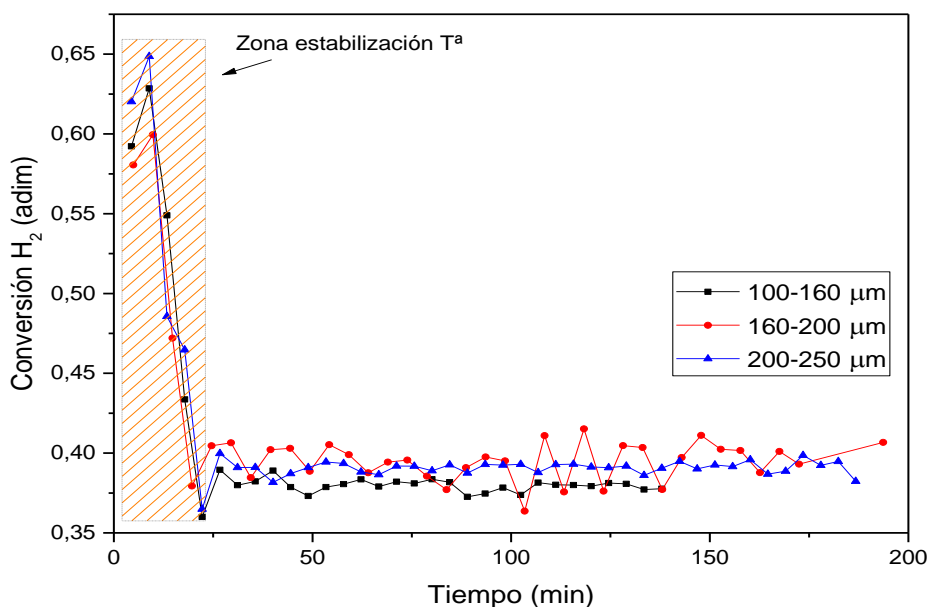


Figura A.16 Desarrollo de la conversión de H_2 en función del diámetro de partícula.

Respecto a la formación de productos, se detecta la obtención de metano a lo largo de los diferentes ensayos. Por otra parte, la formación de subproductos muestra pequeñas cantidades de C_2H_6 y en algunas ocasiones CO . Dichos compuestos poseen flujos molares mucho menores al CH_4 , siendo valores del orden $\mu mol/min$.

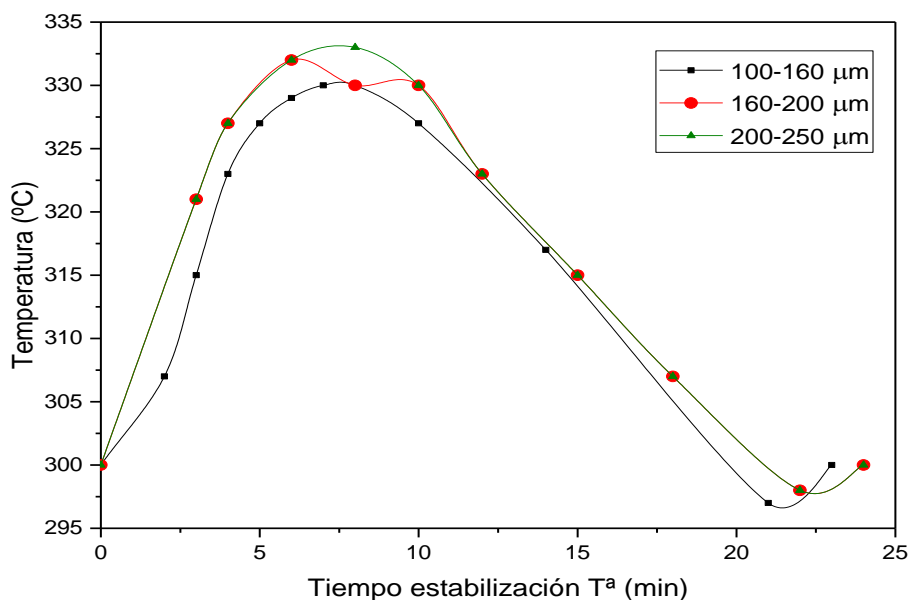


Figura A.17 Evolución de la estabilización de la temperatura en función del tiempo.

En la Figura A.17 se muestra el desarrollo de la zona de estabilización térmica. El incremento de temperatura es mayor para el rango de 100-200 μm , aunque el tiempo de estabilización es muy similar para todo el rango.

Finalmente, observando la Figura A.18 se muestra claramente la ausencia de un control difusional interno para el rango establecido. Como se comentaba anteriormente, todas las conversiones son próximas a 0,4. Por ello, se establece el rango de tamaño de partícula 160-200 μm .

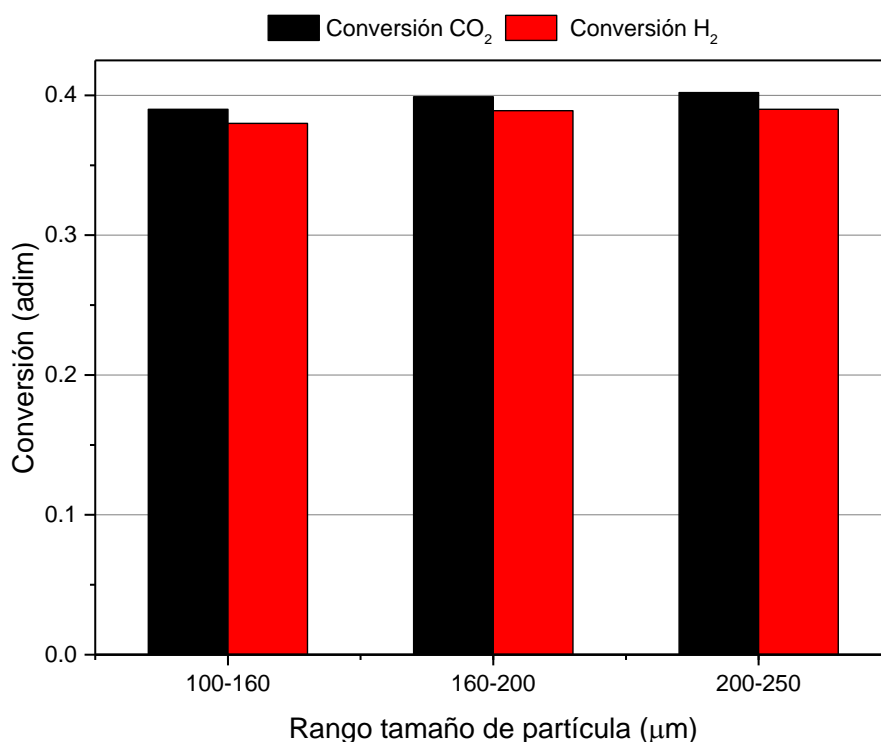


Figura A.18 Evolución de la conversión de reactivos en función del diámetro de partícula utilizado. Estudio para $T^{\circ}= 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

K. Cálculo tiempo de retardo

En este apartado se va a mostrar el método y los cálculos mediante los cuales se obtiene el tiempo medio de residencia de los diferentes compuestos. La finalidad es obtener el tiempo que tardan todas las moléculas de la alimentación en pasar por reactor hasta que son analizadas en el cromatógrafo. De esta manera nos aseguramos de que las concentraciones mostradas a la salida son aquellas que se han adicionado para la escala de tiempos de reacción. Estos ensayos se realizan a 300 $^{\circ}\text{C}$.

El método utilizado se denomina entrada en escalón y el esquema se muestra en la Figura A.19. En este caso, para un tiempo $t=0$ sólo se introduce N_2 siendo la concentración de los compuestos H_2 , CO_2 y Ar igual a 0. Posteriormente, se introduce la mezcla de gases con sus respectivas concentraciones iniciales (C_0) para los ensayos de reacción realizando de esta manera el escalón.

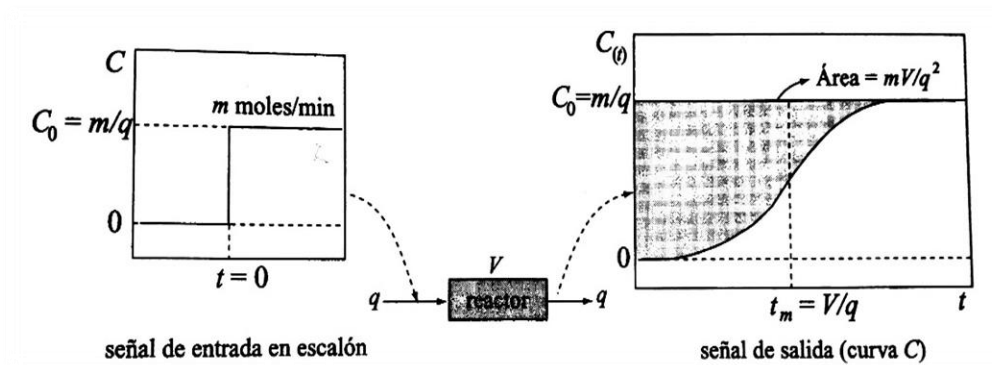


Figura A.19 Esquema del ensayo de flujo con introducción del trazador en escalón. Figura tomada de la referencia [Santamaría et al.,1999].

El desarrollo experimental, para obtener la curva de señal de salida mostrada en la Figura A.19, se llevó a cabo modificando el tiempo en el que se introducía la mezcla de gases a medir. En primer lugar, se iniciaba simultáneamente la medición de gases del cromatógrafo y el cronómetro. Seguidamente, se esperaba un tiempo t antes de conmutar la válvula e introducir la mezcla de gases con concentración C_0 . El rango de medida de t abarcaba desde $t=0$ hasta el valor de t donde se obtuviera el valor de concentración C_0 . Con esto se graficaban los valores de concentración en función del tiempo y se obtenía la curva C .

Una vez obtenida la curva C , se calculaba mediante el programa Origin el integral del área bajo la curva. A continuación, se restaba al área total el valor del área obtenido mediante Origin y se obtenía el área sobre la curva, que permite obtener el tiempo medio de residencia de cada compuesto. Las Figuras A.20, A.21 y A.22 muestran las curvas C halladas para cada compuesto.

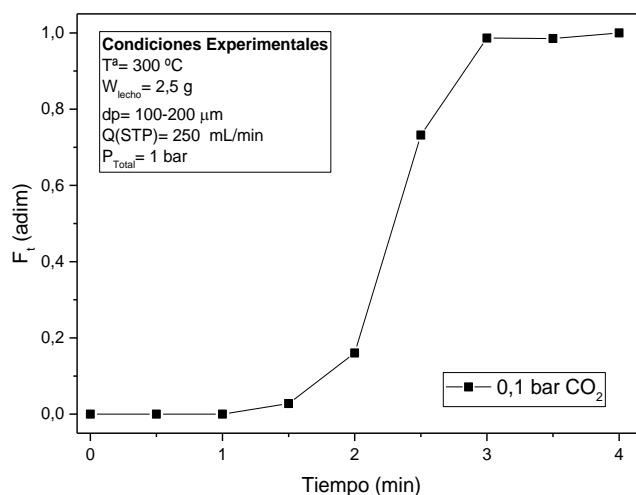


Figura A.20 Curva de concentración normalizada para escalones de trazador de CO_2 .

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

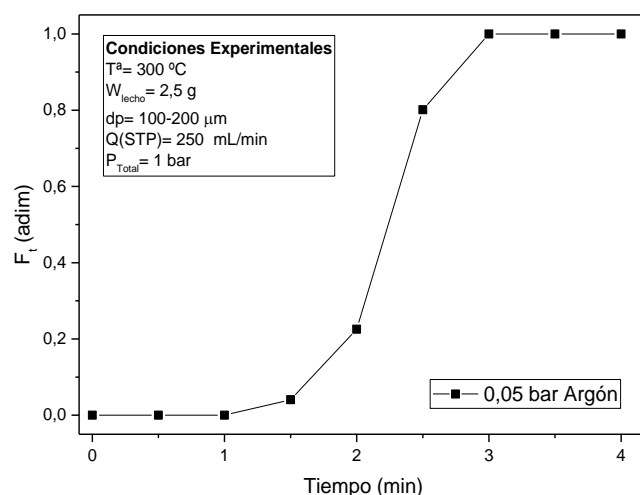


Figura A.21 Curva de concentración normalizada para escalones de trazador de Ar.

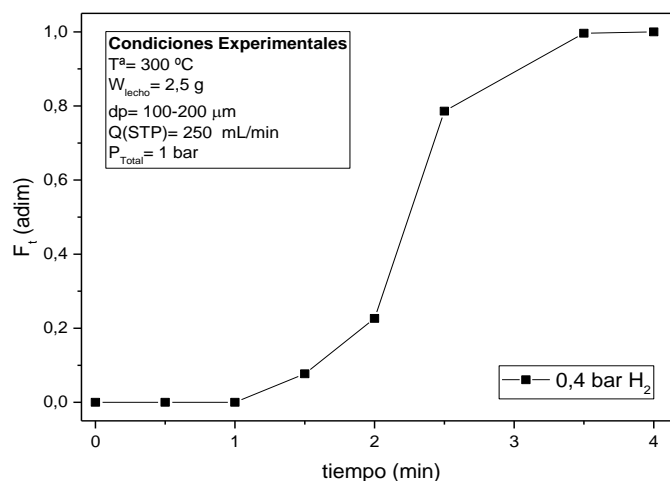


Figura A.22 Curva de concentración normalizada para escalones de trazador de H_2 .

Finalmente se seleccionó 2 minutos y 20 segundos como el tiempo de retraso de la planta dado que el mayor tiempo de residencia es 2 minutos 18 segundos correspondiente al CO_2 . Con esto se consigue dar el tiempo suficiente a los gases de reacción para que la medición de los gases de salida sea la correcta.

Los valores obtenidos para el H_2 y el Ar fueron 2 minutos 16 segundos y 2 minutos 14 segundos.

L. Cálculo WHSV

En este apartado se van a mostrar los pasos realizados para obtener el parámetro tiempo espacial másico (*Weight Hourly Space Velocity*). Este parámetro se calcula a partir de los kg de alimentación dividido por los kg de catalizador.

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

Los pasos descritos a continuación, están representados en la Figura A.23. En primer lugar, conocida las presiones parciales de la alimentación y el caudal total se calcula el caudal de cada compuesto. A partir de la ecuación de gas ideal, se obtiene el Factor Gas ideal con el que calculamos el flujo molar a partir del caudal. Después se calcula el flujo másico mediante los pesos moleculares en g/mol. Una vez obtenidos los datos de flujos másicos en g/min, se realiza la suma total de ellos y modificamos unidades obteniendo el flujo másico total (m Total) en kg/h.

Pparcial Compuestos		Qtotal	250	(mL STP/min)
H ₂	0,4	Q H ₂	100	(mL STP/min)
CO ₂	0,1	Q CO ₂	25	(mL STP/min)
Ar	0,05	Q Ar	12,5	(mL STP/min)
N ₂	0,45	Q N ₂	112,5	(mL STP/min)
Vgas STP				
Flujo Molar entrada		24,436		
F H ₂	4,0923228	(mmol/min)	Pm	
F CO ₂	1,0230807	(mmol/min)	H ₂	2 g/mol 0,002 (g/mmol)
F Ar	0,51154035	(mmol/min)	CO ₂	44 g/mol 0,044 (g/mmol)
F N ₂	4,60386315	(mmol/min)	Ar	39,95 g/mol 0,03995 (g/mmol)
			N ₂	28 g/mol 0,028 (g/mmol)
Flujo masico entrada				
M H ₂	0,00818465	(g/min)	WHSV (h ⁻¹)	
M CO ₂	0,04501555	(g/min)	4,9	función del lecho
M Ar	0,02043604	(g/min)		
M N ₂	0,12890817	(g/min)		
0,2025444				
M Total		0,012152664	(kg/h)	
KG LECHO	2,5	g	0,0025	kg

Figura A.23 Cálculos para hallar el WHSV.

Finalmente, a partir de estos valores (subrayados en rojo) realizamos la división m Total/kg lecho obteniendo el parámetro WHSV.

El valor obtenido es 4,9 h⁻¹ lo cual indica que nuestro reactor es capaz de procesar alimentación equivalente a 4,9 veces el volumen del reactor cada hora.

M. Cálculo de balance y errores

En este apartado se va a mostrar las ecuaciones mediante las cuales se calculan los balances y a partir de estos, se obtienen los errores.

En primer lugar, se calculan los flujos molares de entrada de cada compuesto mediante la ecuación de gas ideal y los caudales de entrada. A continuación, se realiza la medición de

las áreas obtenidas durante el ensayo mediante el cromatógrafo de gases. Estos datos se introducen en las rectas de calibración obteniendo valores de presión parcial de cada componente. Una vez conocidas todas las presiones parciales de los compuestos para un mismo tiempo t de ensayo se realiza el ajuste con el patrón interno.

En este caso, se introduce un 5% de Ar como patrón interno en cada ensayo. Para realizar el ajuste se conoce el flujo molar de entrada y la presión parcial en cada tiempo t de ensayo. Dado que éste es un inerte y no reacciona, los valores se deben mantener, pero hay que tener en cuenta la expansión/contracción de los gases que ocurre dentro del reactor. Por ello, mediante los siguientes cálculos se hallan los flujos molares de cada compuesto ajustando con el patrón interno Ar.

$$Ec3: \quad F_{salida} \left(\frac{mmol}{min} \right) = \frac{P_{Compuesto} (bar)}{P_{Ar} (bar)} * F_{entrada Ar} \left(\frac{mmol}{min} \right)$$

Una vez conocidos los flujos molares de todos los compuestos, se plantean los balances al carbono, hidrógeno y oxígeno tal como se muestra en la Figura 24.

Bal. H	$2*(H_2)_{entrada} = 2*(H_2)_{salida} + 4*(CH_4)_{salida} + 2*(H_2O)_{salida} + 6*(C_2H_6)_{salida}$
Bal. C	$(CO_2)_{entrada} = (CO_2)_{salida} + (CH_4)_{salida} + (CO)_{salida} + 2*(C_2H_6)_{salida}$
Bal. O	$2*(CO_2)_{entrada} = 2*(CO_2)_{salida} + (CO)_s + (H_2O)_{salida}$

Figura A.24 Balances atómicos al carbono, hidrógeno y oxígeno.

A continuación, se calcula el balance restándole a la entrada los flujos molares de salida. Con esto se obtiene el error de cada balance.

Mencionar que los balances de hidrógeno y oxígeno no quedan cerrados dado que no se puede obtener el agua formada ya que ésta se condensa antes de la entrada de gases al cromatógrafo. Para obtenerla se utiliza la herramienta Solver de la hoja de cálculo de Excel. En primer lugar, se calcula la celda objetivo como la suma de los errores de los balances al cuadrado. Una vez hecho esto, se estima un valor para el flujo molar de agua el cual servirá de base para los cálculos que realiza Solver. Seguidamente, se abre la ventana de Solver indicando que haga el valor de la celda objetivo mínimo modificando el valor del flujo molar de agua. Se indica que los valores del flujo molar sean positivos y se inicia el cálculo. En caso de no obtener el valor de 0 en el balance, se procede al cálculo de los errores.

Finalmente, se calculan los errores del balance al carbono y al oxígeno en función del CO_2 de entrada, y del balance al hidrógeno en función del H_2 de entrada. Se llevan a cabo los cálculos con la fórmula del error mostrada a continuación.

$$Ec4: \quad Error (\%) = \frac{Error Balance \left(\frac{mmol}{min} \right)}{Compuesto entrada \left(\frac{mmol}{min} \right)} * 100$$

Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema

Para los estudios realizados en este trabajo fin de grado se han obtenido los errores que se muestran en las Tablas A.2, A.3, A.4 y A.5, respecto al estudio del níquel.

Tabla A. 2 Error experimental obtenido en el estudio difusional externo.

Estudio Resistencia Difusional Externa	Error C (%)	Error H (%)	Error O (%)
Q= 93,75 (mL STP/min)	-4,415	0,394	-3,152
Q= 125 (mL STP/min)	-2,283	-0,980	7,838
Q= 250 (mL STP/min)	-	-	-
Q= 375 (mL STP/min)	-2,525	-0,396	3,171
Q= 500 (mL STP/min)	-1,388	-0,497	3,979

Tabla A. 3 Error experimental obtenido en el estudio difusional interno.

Estudio Resistencia Difusional Interna	Error C (%)	Error H (%)	Error O (%)
100<dp<160 (μm)	-2,44	-0,433	3,464
160<dp<200 (μm)	-	-	-
200<dp<250 (μm)	-2,345	-0,593	4,744

Tabla A. 4 Error experimental obtenido en el estudio de influencia de temperatura.

Influencia de la Temperatura	Error C (%)	Error H (%)	Error O (%)
Temperatura= 250 (°C)	-0,631	-0,494	3,949
Temperatura= 275 (°C)	0,076	-0,485	3,878
Temperatura= 300 (°C)	-	-	-
Temperatura= 325 (°C)	-3,239	-0,226	1,807
Temperatura= 350 (°C)	-5,947	-0,559	4,473
Temperatura= 375 (°C)	-5,505	-0,63	5,05
Temperatura= 400 (°C)	-4,419	-0,429	3,435

Tabla A. 5 Error experimental obtenido en el estudio de las relaciones molares H₂:CO₂.

Influencia de la Presión Parcial	Error C (%)	Error H (%)	Error O (%)
Relación H₂/CO₂ 2:1	-1,537	-1,770	7,079
Relación H₂/CO₂ 3:1	-6,279	-0,165	0,988
Relación H₂/CO₂ 4:1	-	-	-
Relación H₂/CO₂ 5:1	-10,711	-0,616	6,160
Relación H₂/CO₂ 6:1	-11,558	-1,082	13,667

Respecto al estudio del rutenio, los errores se muestran en las Tablas A.7 y A.8.

Tabla A. 6 Error experimental obtenido en el estudio de activación-reactiva.

Activación-Reactiva	Error C (%)	Error H (%)	Error O (%)
Relación H₂/CO₂ 2:1	-13,448	2,787	-11,148
Relación H₂/CO₂ 3:1	-12,195	0,616	-3,698
Relación H₂/CO₂ 4:1	-9,534	0,227	-1,814
Relación H₂/CO₂ 5:1	-9,911	-0,697	6,972
Relación H₂/CO₂ 6:1	-8,195	-0,467	5,600

Tabla A. 7 Error experimental obtenido en el estudio simultáneo de influencia de temperatura y relaciones molares H₂:CO₂.

Estudio influencia Presión Parcial y Temperatura	Error C (%)	Error H (%)	Error O (%)
Relación H₂/CO₂ 2:1	-3,549	2,178	7,761
Relación H₂/CO₂ 3:1 subida	-10,01	0,912	2,901
Relación H₂/CO₂ 3:1 bajada	-8,508	1,027	2,997
Relación H₂/CO₂ 4:1	-11,430	0,515	-4,124
Relación H₂/CO₂ 5:1	-7,593	-4,610	-5,637
Relación H₂/CO₂ 6:1	-10,300	-1,241	14,890