

# Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

## Estado actual de las técnicas de producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>

Autor: Antonio Daniel Calo Marmolejo

Tutor: Fernando Vega Borrero

**Dpto. Ingeniería Química y Ambiental**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**  
**Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2021





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# **Estado actual de las técnicas de producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>**

Autor:

Antonio Daniel Calo Marmolejo

Tutor:

Fernando Vega Borrero

Profesor Titular

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



Trabajo Fin de Grado: Estado actual de las técnicas de producción de combustibles a partir de  
CO<sub>2</sub>

Autor: Antonio Daniel Calo Marmolejo

Tutor: Fernando Vega Borrero

El tribunal nombrado para juzgar el trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes profesores:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:



# Agradecimientos

---

Quiero dar las gracias, en primer lugar, a mi tutor, el Dr. Fernando Vega, un profesor excelente, como docente y como persona, sin cuyo apoyo no habría podido terminar este trabajo.

Al resto de docentes que me han dado clase en la Escuela: gracias a ustedes he disfrutado con cada cosa que aprendía.

A mis compañeros y compañeras de clase, especialmente aquellos con quienes he trabajado en grupo. Ha sido un gusto trabajar con ustedes y espero volver a encontrarlos a lo largo de mi carrera profesional porque sois gente brillante.

A mis amigos, que han tenido tanta paciencia conmigo en mis momentos de más estrés estudiantil. *I als que viviu més enllà del Segura: esta fita és tan vostra com meua.*

A aquellos compañeros de trabajo que me animaron a retomar y acabar la titulación para mejorar mis posibilidades laborales.

A mis hermanas, que han celebrado conmigo cada aprobado y me han visto llegar hasta el final, y a mi madre, aunque no haya podido vivir este final que tanto estuvo esperando.

A todos ellos, muchas gracias.





# Resumen

---

**E**l efecto invernadero, natural en origen, ha sido acelerado de manera antropogénica, provocando un aumento de la temperatura media terrestre. Entre los gases responsables de este efecto, los más importantes son el CO<sub>2</sub> y el vapor de agua. Para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y facilitar la transición energética a combustibles renovables, se está trabajando en el desarrollo de alternativas para producir combustibles a partir de CO<sub>2</sub>, los denominados «combustibles de carbono reciclado».

Dichos combustibles están siendo desarrollados por su importante potencial para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. Aunque su uso no reduce dichas emisiones de manera directa, pueden sustituir a los combustibles fósiles. Estos combustibles reutilizan carbono que ya iba a ser emitido o que se encontraba en la atmósfera, sin la necesidad de liberar más carbono atrapado en el subsuelo.

En este trabajo se describen las técnicas actuales para producir metanol, como pieza fundamental de la «economía del metanol». Además, el metanol es un precursor para obtener dimetil éter (candidato a sustituir los GLP comerciales) y puede ser la base para la producción de gasolina según el proceso Mobil™. También se describe el proceso Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos líquidos (gasolina, queroseno y gasóleo) y, por último, la reducción de CO<sub>2</sub> para producir metano, es decir, gas natural sintético.

Por último, se elabora un análisis técnico-económico de los factores que influyen en la rentabilidad de las nuevas rutas de producción de metanol y se hace una revisión de las perspectivas de futuro de estos combustibles, así como del marco legal en el cual se ven englobados.



# Abstract

---

The greenhouse effect, originally natural, has been anthropogenically accelerated, leading to a rise in the average temperature of the Earth. Among the responsible gases for this effect, the most relevant ones are CO<sub>2</sub> and water vapor. In order to reduce CO<sub>2</sub> emissions and to help the transition towards renewable fuels, research work is being carried out in the development of alternatives to produce fuels out of CO<sub>2</sub>, the so-called “recycled carbon fuels”.

These fuels are being developed because of their high potential for reducing CO<sub>2</sub> emissions. Even though their use does not reduce CO<sub>2</sub> emissions directly, they can replace fossil fuels. These fuels re-use carbon out of flue gases or already present in the air, reducing the need to release underground stored carbon.

Current technologies to produce methanol are described in this work, as it is a fundamental piece for the upcoming “methanol economy”. Furthermore, methanol is a precursor to produce dimethyl ether (a candidate to replace commercial LPGs) and it can become the base for the production of gasoline through the Mobil™ process. The description of the Fischer-Tropsch process follows, to obtain liquid hydrocarbons (gasoline, kerosene and diesel oil) and the reduction of CO<sub>2</sub> to produce methane, that is, synthetic natural gas.

This work also includes a techno-economic analysis of the factors influencing the feasibility of the new routes to produce methanol and a review of the future perspective for these fuels, as well as the legal framework concerning them.



# Índice

---

<i>Agradecimientos</i>	I
<i>Resumen</i>	III
<i>Abstract</i>	V
<b>1 Introducción: el CO<sub>2</sub> y sus efectos sobre el clima</b>	<b>1</b>
1.1 Los gases de efecto invernadero	1
1.2 Emisiones de CO <sub>2</sub> : naturales y antropogénicas	2
1.3 Principales responsables de la emisión de CO <sub>2</sub>	3
1.4 Medidas para evitar la emisión de CO <sub>2</sub> : captura, uso y almacenamiento	5
<b>2 Usos del CO<sub>2</sub></b>	<b>9</b>
2.1 Producción de diferentes compuestos a partir de CO <sub>2</sub>	9
2.2 Uso del CO <sub>2</sub> para producción de combustibles	11
2.3 Marco legislativo para producción de combustibles	12
<b>3 Producción de metanol</b>	<b>13</b>
3.1 Ruta química	14
3.1.1 Hidrogenación de CO <sub>2</sub> mediante catalizador de cobre	14
3.1.2 Coelectrólisis de CO <sub>2</sub> y agua para dar gas de síntesis	14
3.1.3 Otras rutas experimentales	15
3.2 Proceso industrial	15
3.2.1 Consideraciones técnicas	15
3.2.2 Experiencias en planta piloto	17
3.3 Consideraciones económicas	18
3.4 Impacto ambiental	18
<b>4 Producción de dimetil éter (DME)</b>	<b>21</b>

---

4.1	Ruta química	22
4.1.1	Ruta indirecta	22
4.1.2	Ruta directa	22
4.2	Proceso industrial	23
4.2.1	Ruta indirecta	23
4.2.2	Ruta directa	24
4.3	Impacto ambiental	25
4.4	Consideraciones económicas	25
<b>5</b>	<b>Producción de hidrocarburos líquidos</b>	<b>27</b>
5.1	Los hidrocarburos líquidos	27
5.1.1	Gasolina	27
5.1.2	Queroseno	28
5.1.3	Gasóleo	28
5.2	Ruta química	29
5.2.1	Fischer-Tropsch	29
5.2.2	Metanol a gasolina (MTG)	30
5.3	Proceso industrial	30
5.3.1	Fischer-Tropsch	30
5.3.2	Proceso MTG de Mobil™	31
5.4	Impacto ambiental	33
5.5	Consideraciones económicas	33
<b>6</b>	<b>Producción de metano (SNG)</b>	<b>35</b>
6.1	Ruta química	36
6.1.1	Metanación catalítica de CO <sub>2</sub> (Reacción de Sabatier)	36
6.1.2	Reducción electrocatalítica	36
6.1.3	Fermentación microbiana de CO <sub>2</sub>	36
6.2	Proceso industrial	37
6.2.1	Proceso catalítico	37
6.2.2	Proceso microbiano	38
6.3	Impacto ambiental	38
6.4	Consideraciones económicas	38
<b>7</b>	<b>Análisis técnico-económico de la producción de metanol a partir de carbono reciclado</b>	<b>41</b>
7.1	Evaluación técnica de la producción industrial de metanol a partir de H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>	41
7.2	Evaluación económica	44
7.3	Comparación entre la producción convencional y CCU	48

---

<b>8 Horizonte 2050</b>	<b>51</b>
8.1 La estrategia europea para 2050	51
8.1.1 La captura de CO <sub>2</sub> en la legislación europea	52
8.1.2 Ley española sobre cambio climático	52
8.2 Perspectivas futuras de producción	53
8.3 Economía del metanol	54
<b>9 Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>10 Anexo: Tecnologías de producción de hidrógeno</b>	<b>57</b>
<i>Índice de Figuras</i>	59
<i>Índice de Tablas</i>	61
<i>Bibliografía</i>	63
<i>Índice alfabético</i>	71





# 1 Introducción: el CO<sub>2</sub> y sus efectos sobre el clima

---

## 1.1 Los gases de efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno que provoca que la radiación solar no escape completamente de la Tierra, manteniendo en ella parte del calor proporcionado por los rayos solares. Es, en gran parte, responsable de la existencia de vida en nuestro planeta pues, de no existir, no se habrían mantenido las temperaturas requeridas para el desarrollo de la vida.

El causante de este efecto invernadero es la atmósfera terrestre: son los gases de la atmósfera los que, al recibir la radiación solar, la irradian en todas direcciones, permitiendo que la superficie se mantenga a una temperatura constante.

Concretamente, los gases que más contribuyen al efecto invernadero son el vapor de agua (H<sub>2</sub>O), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano (CH<sub>4</sub>), el ozono (O<sub>3</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) [1]. Existen en la atmósfera otros gases que también contribuyen, pero su concentración es tan baja que resultan irrelevantes.

El origen de este efecto invernadero es, primeramente, natural. Ha sido un factor decisivo para la existencia de vida, y lleva miles de millones de años ocurriendo. Sin embargo, la emisión masiva de gases de efecto invernadero por actividades de origen humano (emisiones antropogénicas) ha incrementado paulatinamente este efecto invernadero hasta convertirlo en uno de los principales problemas a los que la humanidad se enfrenta a corto y medio plazo.

Si bien el principal gas de efecto invernadero es el vapor de agua, la cantidad de vapor de agua en la atmósfera no está sujeta a grandes variaciones, debido a que se encuentra en equilibrio líquido-vapor con las

grandes masas hídricas terrestres, cuya masa es mucho mayor que la de vapor. Por lo tanto, el vapor de agua no supone ninguna preocupación medioambiental.

No es el caso, sin embargo, del dióxido de carbono. El CO<sub>2</sub> es, junto con el vapor de agua, el producto de la combustión completa de materia orgánica. Por lo tanto, la utilización masiva de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) como fuente de energía primaria ha acelerado la emisión a la atmósfera de CO<sub>2</sub>. Dado que este dióxido de carbono estaba anteriormente atrapado en yacimientos fósiles, estas emisiones han provocado un aumento neto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, hasta el punto de convertirlo en el principal factor que contribuye al calentamiento global.

La importancia del CO<sub>2</sub> en el efecto invernadero radica en la alta cantidad de sus emisiones, pero la contribución relativa a dicho efecto es mucho mayor en el caso del metano (CH<sub>4</sub>). Aunque las emisiones de CH<sub>4</sub> sean mucho menores que las de CO<sub>2</sub> (en 2009 ascendieron a 596 Mt, de las cuales 363 Mt fueron de origen antropogénico y 233 Mt de origen natural [2]), su impacto climático por unidad de masa se estima que es unas 25 veces superior al del CO<sub>2</sub> [3].

La principal fuente natural de estas emisiones de CH<sub>4</sub> es la metanogénesis microbiológica en humedales (33 %), mientras que las principales fuentes antropogénicas son la agricultura y ganadería (24 %), así como los residuos (11 %).

## 1.2 Emisiones de CO<sub>2</sub>: naturales y antropogénicas

Como se ha comentado en el apartado anterior, el efecto invernadero ha tenido, primordialmente, un origen natural. El CO<sub>2</sub> atmosférico proviene de diversas fuentes naturales:

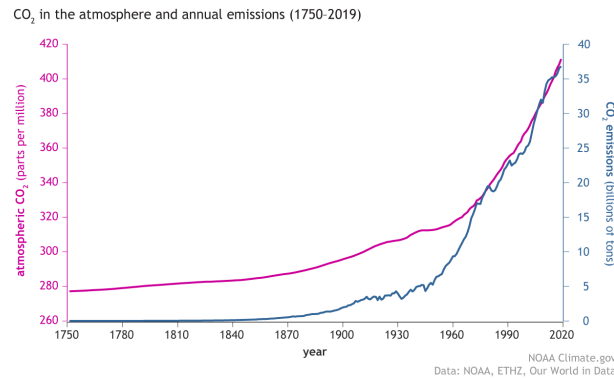
- Equilibrio termodinámico con el CO<sub>2</sub> contenido en los océanos y otras masas de agua.
- Descomposición de seres vivos tras su muerte.
- Respiración celular de los seres vivos heterótrofos.
- Erupciones volcánicas.
- Incendios de origen natural.

La aportación de estas fuentes naturales de CO<sub>2</sub> se ha visto compensada durante millones de años por la acción de los sumideros naturales de CO<sub>2</sub>: principalmente, su absorción en la fotosíntesis vegetal y su equilibrio con las grandes masas hídricas del planeta. Sin embargo, a partir de la Revolución Industrial ese equilibrio se ha descompensado. Por un lado, han disminuido los sumideros naturales por la masiva deforestación a la que se han sometido las grandes masas vegetales de la Tierra, entre las que destaca la Amazonia, en América del Sur. Por otro lado, han aumentado las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, tanto

por la combustión de carbón, petróleo y gas natural para obtención de energía, como por los incendios de origen antropogénico.

A esto se le une que, con el calentamiento global, el aumento de temperatura del océano hace disminuir la solubilidad de CO<sub>2</sub> en agua y, por lo tanto, la cantidad de CO<sub>2</sub> emitida a la atmósfera aumenta.

En la figura 1.1 se observa de una manera más detallada la evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y su concentración desde la Revolución Industrial [4].



**Figura 1.1** Evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y su concentración desde la Revolución Industrial [4].

Como se observa, la concentración de CO<sub>2</sub> ha crecido desde las 280 ppm de CO<sub>2</sub> en 1750 hasta el valor actual de 414,7 ppm [1]. Este valor es mucho mayor que el máximo encontrado geológicamente, que corresponde a unas 300 ppm hace unos 350.000 años [5]. Asimismo, se puede observar la correlación entre el incremento de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> y su concentración en la atmósfera.

El aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se encuentra directamente relacionado con el calentamiento global, causante del cambio climático. Esta relación causa-efecto, que ya predijo Arrhenius y demostró Callendar en 1938 [6], es la responsable de que la temperatura media del planeta se haya disparado en los últimos 50 años, y ha activado las alarmas entre los científicos de todo el planeta, sobre todo con la industrialización de países muy poblados que han accedido tarde a su desarrollo industrial, como China, India o Brasil.

### 1.3 Principales responsables de la emisión de CO<sub>2</sub>

Las emisiones de CO<sub>2</sub> se encuentran desigualmente distribuidas por países y por sectores económicos.

De manera más significativa, la actividad que genera la mayor cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es la producción de calor y electricidad, responsable de algo más de 15 Gt de CO<sub>2</sub> (un 41 % del

total), seguida por el transporte (21 %) y la construcción (17 %). Estos datos se ven ampliados en la figura 1.2 [7].

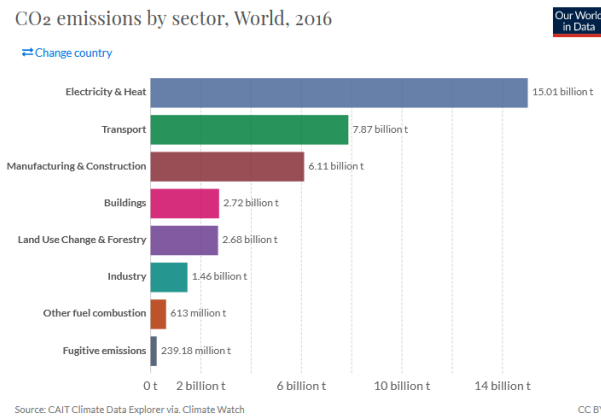


Figura 1.2 Distribución de las emisiones de CO<sub>2</sub> por sectores en 2016 [7].

El hecho de que esta proporción de emisiones (casi la mitad a nivel mundial) se encuentre localizada en la producción de electricidad favorece la captura de CO<sub>2</sub> para su posterior uso en producción de combustibles (el objetivo de este trabajo) u otros químicos, o su posible almacenamiento. Este aprovechamiento localizado, que es posible en industrias, no se puede hacer en otros sectores como el transporte, por ejemplo, cuyas emisiones de CO<sub>2</sub> son difusas.

En cuanto a su distribución geográfica, los países responsables de las mayores emisiones de CO<sub>2</sub> se encuentran en Asia, con China a la cabeza. En 2018, las emisiones asiáticas superaron las 19 Gt de CO<sub>2</sub> (55 % del total); las siguen, a bastante distancia, Estados Unidos y Europa, con 5,5 Gt cada una (15 %). Estos datos se detallan en la tabla 1.1 [7].

Tabla 1.1 Emisiones de CO<sub>2</sub> por zonas geográficas en 2018 [7].

Zona geográfica	Gt (2018)
Transporte internacional	1,26
Oceanía	0,47
Asia (excepto China e India)	7,37
China	9,96
India	2,59
África	1,41
América del Sur	1,10
América del Norte (excepto Estados Unidos)	1,21
Estados Unidos	5,42
Unión Europea-27	3,05
Resto de Europa	2,56
<b>Total</b>	<b>36,40</b>

A la vista de estas cifras puede identificarse, por un lado, que los países en vías de industrialización deben ser los que más esfuerzo dediquen a reducir sus emisiones, sobre todo China, que representa más de

la cuarta parte de las emisiones mundiales. Por otro lado, el transporte internacional emite más CO<sub>2</sub> que algunos continentes enteros (como América del Sur), lo cual podría evitarse incrementando la eficiencia energética del transporte o desarrollando medios de transporte no propulsados por combustibles fósiles.

## 1.4 Medidas para evitar la emisión de CO<sub>2</sub>: captura, uso y almacenamiento

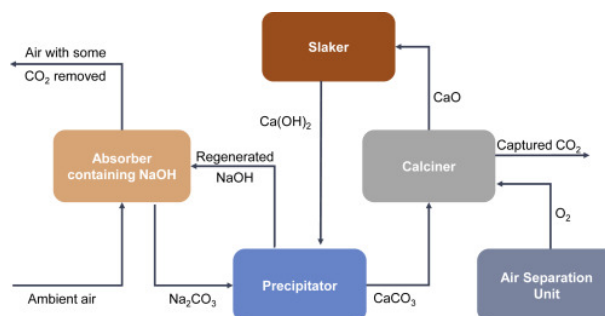
Para mitigar los efectos perniciosos para el clima que suponen las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de combustibles de origen fósil, se han desarrollado en las últimas décadas tecnologías que eviten la emisión del CO<sub>2</sub> a la atmósfera, por medio de su captura.

Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> pueden clasificarse de manera primaria en función de la posición en la que se lleva a cabo la captura dentro del proceso al que se aplica:

- Captura en **post-combustión**. Es la vía tradicional del tratamiento de contaminantes en procesos industriales y de producción de electricidad. Consiste en la separación del CO<sub>2</sub> de los gases a chimenea tras un proceso de combustión convencional. Entre todas las tecnologías de captura, la de absorción química con aminas es la más desarrollada y ya se encuentra disponible a escala comercial. La primera planta en operación comercial con tecnología de captura en post-combustión es la de Boundary Dam (Estevan, Canadá), con una capacidad de 1 Mt anual de CO<sub>2</sub> capturado [8, 9], que es la capacidad más común entre las plantas actuales, pero algunas llegan a capacidades de hasta 8,4 Mt anuales, como la Century Plant, en Texas (Estados Unidos) [10].
- Captura en **precombustión**. Consiste en la gasificación del combustible (en estado sólido: carbón o biomasa), su sometimiento a un proceso de *shift conversion* y la separación posterior del CO<sub>2</sub> generado. En este caso, el vector energético es el H<sub>2</sub>, en lugar de hidrocarburos convencionales procedentes del petróleo.
- Captura en **oxicombustión**: en este caso, la obtención de energía se produce mediante una combustión con oxígeno puro, en lugar de con aire. De este modo, el gas principal de salida es CO<sub>2</sub> y, en menor medida, H<sub>2</sub>O. Antes de la combustión se produce la separación del O<sub>2</sub> del aire, y el dimensionado de los equipos de combustión es diferente, dando menores costes, debido a los menores requerimientos de tamaño de los equipos. Esta opción aún está en desarrollo, con un TRL (*Technological Readiness Level*) menor que las dos anteriores [11], pero tiene muy buenas perspectivas de futuro: para altos requerimientos de captura de CO<sub>2</sub> (>95%), la penalización energética es menor en oxicombustión que en post-combustión [12].
- Captura en **oxicombustión parcial**: el aire se enriquece en oxígeno sin llegar a ser oxígeno puro, lo cual provoca un aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de salida tras la combustión y mejora la eficiencia de la absorción química que se realiza posteriormente, disminuyendo así su requerimiento

energético. A pesar de que esta opción requiere dos operaciones de separación (O<sub>2</sub> parcial del aire y CO<sub>2</sub> de los gases de combustión), en muchos casos su aplicación supone una disminución del coste de operación [13].

Además de estos métodos de captura de gases procedentes de procesos de generación de CO<sub>2</sub>, también se está investigando la **captura directa de CO<sub>2</sub> del aire** (*direct air capture*, DAC). Este sistema se basa en la absorción de CO<sub>2</sub> mediante sorbentes; el proceso más maduro consiste en el tratamiento de aire ambiental con una base líquida fuerte (hidróxido de sodio o de potasio), formando carbonato (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Este carbonato se trata posteriormente con hidróxido cálcico para dar carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub>, que se calcinará para separarse en CaO y CO<sub>2</sub>. Este proceso puede verse en detalle en la figura 1.3 [14, 15].



**Figura 1.3** Diagrama de DAC con base fuerte.

Una alternativa a esta captura es la adsorción dopada con aminas, que presenta la ventaja de que la desorción es mucho menos costosa energéticamente [14]. La tecnología DAC presenta mayores costes de operación que la captura a partir de procesos de combustión, pero su ventaja es que puede realizarse en cualquier localización, no solo en plantas químicas o centrales de producción de energía.

Existe también la posibilidad de capturar CO<sub>2</sub> disuelto en el océano, donde la concentración de CO<sub>2</sub> es más alta que en la atmósfera (100 mg/L, 140 veces más alta que en el aire [16]). En el agua marina, el CO<sub>2</sub> se encuentra mayoritariamente en forma de bicarbonatos y carbonatos. La captura se produce mediante un proceso que incluye una torre de *stripping*, donde se introduce agua marina por la parte superior e hidrógeno por la inferior. Este hidrógeno será el que absorba el CO<sub>2</sub>, como se ve en la figura 1.4 [17].

Por último, también existe otro proceso, patentado por la Marina de los Estados Unidos, que se basa en captura de las especies bicarbonato y carbonato por medio de membranas. En este proceso, se utiliza un extractor con una membrana permeable a gases en su interior, que se dispone en 7 capas para evitar la permeación de agua. A un lado de la membrana se bombea el agua de mar a una alta presión (alrededor de 4 MPa), y por el otro lado se va filtrando CO<sub>2</sub> procedente de los iones bicarbonato y carbonato. Mediante este proceso se logra extraer alrededor del 10% del CO<sub>2</sub> contenido en el agua marina. Este dispositivo puede observarse en la figura 1.5 [18].

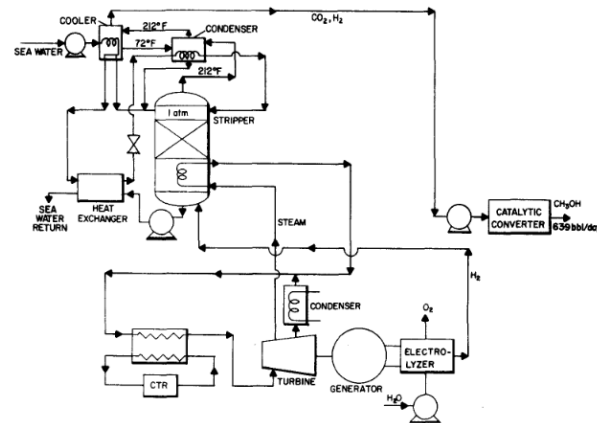


Figura 1.4 Proceso de captura de CO<sub>2</sub> de agua de mar.

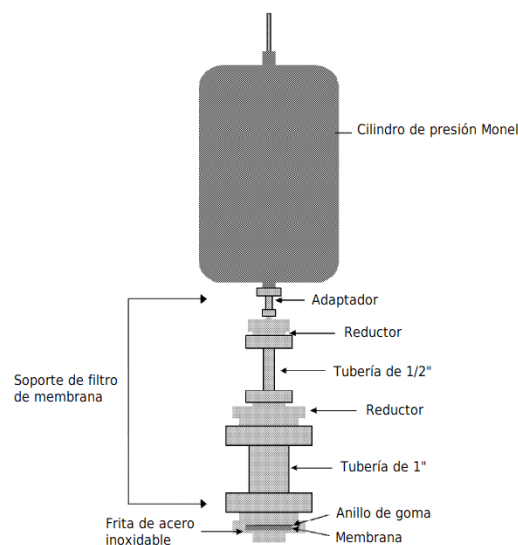


Figura 1.5 Dispositivo para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de agua de mar. Adaptado de Willauer [18].

El CO<sub>2</sub> capturado debe someterse entonces a procesos de deshidratación, para eliminar el vapor de agua obtenido por la combustión del hidrógeno del combustible, y purificación, para limpiarlo de componentes indeseados como los óxidos de azufre o nitrógeno.

Una vez obtenido el CO<sub>2</sub> con una pureza suficiente, existen dos alternativas:

- Se puede someter a **almacenamiento**. En este caso, se transporta el CO<sub>2</sub>, o bien impulsado por tuberías o bien transportado en barcos, hasta la localización en que será almacenado bajo tierra: usualmente, yacimientos agotados de petróleo o gas. En estos yacimientos se inyectará el CO<sub>2</sub> a profundidades de 800-1000 m y se sellará para que se mineralice en el subsuelo.
- También se puede utilizar para la producción de diferentes compuestos, fomentando de esta manera la economía circular. Será el objeto de estudio de la siguiente parte del Trabajo.





## 2 Usos del CO<sub>2</sub>

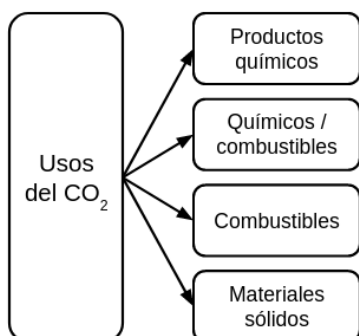
---

### 2.1 Producción de diferentes compuestos a partir de CO<sub>2</sub>

Como se ha visto en el capítulo anterior, una posibilidad para evitar la emisión del CO<sub>2</sub> capturado es el transporte y almacenamiento geológico. Esto permite que se convierta en carbonatos y se mineralice, pasando a formar parte del suelo y evitando su emisión a la atmósfera.

Sin embargo, este proceso presenta diversos impedimentos. Por un lado, requiere la identificación de lugares adecuados para el almacenamiento prolongado, como yacimientos agotados o acuíferos salobres (sin utilidad para el consumo humano). Estas localizaciones son limitadas, requieren un proceso para su sellado y además deben estar varios cientos de años bajo monitorización. Por otra parte, este proceso lleva asociado un coste muy alto y no reporta ningún beneficio económico a las instalaciones emisoras; el único beneficio es medioambiental.

La otra opción que se ha mencionado, y que es el tema de este trabajo, es el uso del CO<sub>2</sub> para la obtención de un producto de valor añadido. Este CO<sub>2</sub> capturado puede servir como materia prima para obtener diversos tipos de productos.



**Figura 2.1** Grupos de compuestos obtenidos a partir de CO<sub>2</sub>.

Los compuestos que pueden obtenerse a partir del CO<sub>2</sub> se pueden agrupar en cuatro grandes grupos: químicos, químicos/combustibles, combustibles y materiales sólidos (figura 2.1).

Los principales **productos químicos** que pueden sintetizarse a partir de CO<sub>2</sub> son [19]:

- Urea, mediante reacción con amoníaco.
- Aromáticos: mediante metanación y posterior deshidroaromatización.
- Formaldehído: mediante hidrogenación para dar ácido fórmico, que luego se reduce a formaldehído.
- Ácidos orgánicos, como el acético, por reacción de CO<sub>2</sub> con metano.
- Olefinas, en rutas diferentes:
  - Por Fischer-Tropsch modificado, como el proceso SASOL, a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.
  - Por reducción electrocatalítica selectiva de CO<sub>2</sub> en etileno.
  - Por reducción a metanol, deshidratación a dimetiléter y conversión a olefinas. Este proceso se conoce como *Methanol-To-Olefin* (MTO).
- Carbonatos, como el carbonato sódico y el bicarbonato sódico, mediante reacción del CO<sub>2</sub> con hidróxido sódico.

Se denominan **químicos/combustibles** a aquellos productos que pueden utilizarse como productos de base para la industria química pero también tienen propiedades adecuadas para ser usados como fuente de energía. Entre ellos destacan:

- Metanol, que puede obtenerse mediante diversas vías, como la hidrogenación del CO<sub>2</sub>, ya sea de forma directa o tras su conversión en CO.
- Etanol, por conversión con hidrógeno, de manera electroquímica o biológica.
- Dimetil éter, por vía directa o a través de formación previa de metanol.

Entre los **combustibles** destacan:

- Gasolinas y gasóleos, por formación de gas de síntesis y conversión por Fischer-Tropsch, o a través de formación previa de metanol.
- *Jet fuel* (queroseno), también a partir de gas de síntesis.
- Metano, por la reacción de Sabatier.

Las diferentes vías para obtener estos compuestos, así como los detalles de los procesos por los que se sintetizan, se desarrollan en detalle en los siguientes capítulos. El principal problema medioambiental de la producción de combustibles consiste en que se trata de una captura efímera: en un corto espacio de tiempo, el CO<sub>2</sub> capturado vuelve a la atmósfera, con la combustión de estos compuestos.

A partir del CO<sub>2</sub> pueden obtenerse también diferentes **materiales sólidos**:

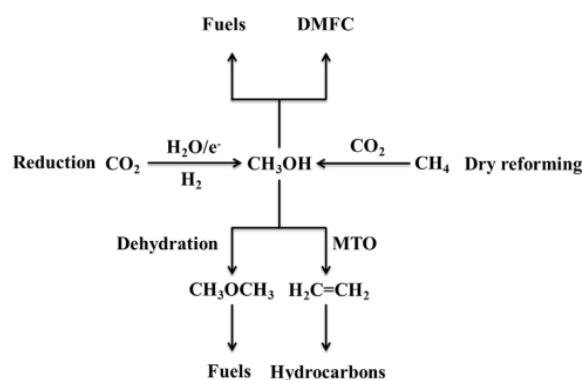
- Mineralización de CO<sub>2</sub> en forma de carbonato, para su uso en la construcción (la inyección de CO<sub>2</sub> en el hormigón mientras se mezcla aumenta su resistencia).
- Fertilizantes basados en carbonato, obtenidos por reacción con amoníaco y nitrato cálcico.
- Productos de carbono puro, como fibras de carbono, nanotubos, grafeno o diamantes sintéticos para uso industrial.

Estos materiales sólidos presentan especial interés porque se trata de una captura duradera, a diferencia de lo que ocurre en la producción de combustibles.

Por último, un uso del CO<sub>2</sub> poco explorado en Europa, pero utilizado sobradamente en Norteamérica, es su inyección para recuperación extendida de petróleo (*enhanced oil recovery*, EOR). Esta inyección de CO<sub>2</sub> se produce en estado supercrítico en pozos de petróleo en vías de agotamiento, para así poder extraer una mayor cantidad de petróleo dichos pozos. Este uso, sin embargo, da más vida al petróleo como combustible fósil y, para ser medioambientalmente interesante, requiere del compromiso de utilizar dicho petróleo para usos químicos, no como combustible.

## 2.2 Uso del CO<sub>2</sub> para producción de combustibles

El CO<sub>2</sub> puede utilizarse para la producción de combustibles. Los diferentes combustibles que se pueden obtener a partir de él se resumen en la figura 2.2 [20]:



**Figura 2.2** Rutas para la producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub> [20].

En la figura se observa que el CO<sub>2</sub> puede transformarse a metanol por reducción o por reformado de metano; este metanol puede usarse directamente como combustible, bien de manera convencional (en un motor de combustión interna) o bien en una pila DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*). Por otro lado, el metanol puede deshidratarse para dar dimetil éter (DME) o utilizarse en síntesis de Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos líquidos como la gasolina, el queroseno o el diésel.

Estas transformaciones se verán en los siguientes capítulos.

### 2.3 Marco legislativo para producción de combustibles

La producción de combustibles provenientes del CO<sub>2</sub>, para la Unión Europea, se encuadra dentro de la directiva 2018/2001, del 11 de diciembre de 2018, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables [21].

De acuerdo a esta directiva, los combustibles procedentes de CO<sub>2</sub> se consideran «combustibles de carbono reciclado», que se definen como *los combustibles líquidos y gaseosos producidos (...) a partir de gases residuales de proceso y gases de escape de origen no renovable producidos como consecuencia inevitable e involuntaria del proceso de producción en instalaciones industriales*.

La propia directiva, en su preámbulo, reconoce la necesidad de fomentar los combustibles de carbono reciclado para descarbonizar el sector del transporte y diversificar las fuentes de energía. Sin embargo, los considera como combustibles no renovables, dado que su materia prima es mayoritariamente fósil (el CO<sub>2</sub> se produce en procesos intensivos en energía o en procesos que producen CO<sub>2</sub> de manera inherente, como las cementeras).

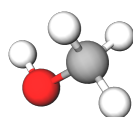
A pesar de considerar estos combustibles como no renovables, da la posibilidad a los diferentes Estados Miembros para incluirlos en el cálculo de la cuota de energía renovable que se les exige a los diferentes proveedores de combustibles y vectores energéticos. La inclusión de los combustibles de carbono reciclado en la cuota de renovables exigida tiene sentido, pues aunque su consumo emite CO<sub>2</sub> a la atmósfera, esta emisión de carbono ha sido retrasada en el tiempo, evitando la emisión en una etapa anterior de su ciclo y permitiendo un mayor aprovechamiento.

Esta misma directiva prevé que la Comisión Europea deberá regular las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de combustibles de carbono reciclado. Puesto que los procesos de producción de combustibles de carbono reciclado son intensivos en energía, la propia directiva ya recoge que la regulación de dichos combustibles deberá tener en cuenta las emisiones del ciclo de vida completo. Esta regulación debe hacerse mediante nueva legislación antes del 1 de enero de 2021, pero a día de hoy no se ha publicado ninguna norma a este respecto.

## 3 Producción de metanol

---

El **metanol** es un compuesto orgánico formado por un radical metilo unido a un grupo hidroxilo, de fórmula  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Es el alcohol más simple y ligero, y a temperatura ambiente es un líquido incoloro y volátil.



**Figura 3.1** Estructura molecular del metanol.

Aunque puede utilizarse como combustible, en la actualidad no es este su uso principal, siendo empleado en la producción de muchas otras especies químicas, como olefinas, éteres, ésteres o aromáticos. Si su uso final es como combustible, puede utilizarse en motores expresamente diseñados para la combustión de metanol, o bien mezclado en proporciones hasta del 3 % en gasolinas.

De hecho, como precursor de otros compuestos, es materia prima para la producción de dimetil éter (que se verá posteriormente). Por esta doble función, como precursor y como combustible propiamente dicho, se estudiarán las diferentes rutas que existen para la producción de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ .

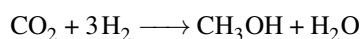
Como combustible, el uso del metanol es interesante por su no emisión de óxidos de azufre y nitrógeno, convirtiéndolo en un combustible más limpio (al nivel del gas natural), y porque su temperatura de combustión es más baja que la de los combustibles fósiles, haciendo así que los equipos requeridos para la combustión sean más baratos y sencillos de diseñar [22]. Sin embargo, su poder calorífico no es muy alto (22,7 MJ/kg, [23, 24]), se queda en aproximadamente la mitad de la cifra que presentan gasolinas y gasóleos. Además, presenta dificultades para su combustión en motores convencionales, que requieren una adaptación debido a sus diferentes propiedades termodinámicas [25].

## 3.1 Ruta química

### 3.1.1 Hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante catalizador de cobre

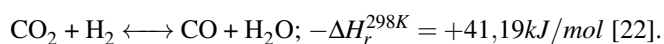
La ruta química para producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub> consiste en una hidrogenación directa de la molécula de CO<sub>2</sub>. Por cada molécula de CO<sub>2</sub> se produce una de metanol y una de agua, que es el subproducto de la reacción.

Su ecuación es la siguiente:



Con un calor estándar de reacción de  $-\Delta H_r^{298K} = -49,51\text{kJ/mol}$  [16].

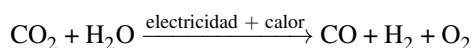
A la vez que esta reacción, se produce la reacción inversa del gas de agua (*reverse water gas shift reaction*, RWGS).



Esta reacción es indeseada y conviene evitarla, dado que consume H<sub>2</sub>. Para ello, se necesita un catalizador con una alta selectividad; se ha identificado que el más indicado es el Cu, promovido por otro metal, principalmente algún óxido de zinc o circonio [24], o preparaciones comerciales basadas en Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22, 26]. Se han desarrollado catalizadores bimetalicos Ni–Ga que minimizan la reacción RWGS, dando relaciones CO/MeOH en los productos del orden de hasta 10 veces menores [27]. Se están investigando catalizadores trimetalicos M–Ni–Ga (donde M puede ser Au, Cu, Co), que aumentan la selectividad hacia el metanol [26].

### 3.1.2 Coelectrólisis de CO<sub>2</sub> y agua para dar gas de síntesis

Una segunda posibilidad para la producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub> es la coelectrólisis de CO<sub>2</sub> con agua para producir gas de síntesis, en una pila de óxido sólido (SOC), con cátodo de níquel y ánodo de manganita de lantano dopada con estroncio (LSM). Esta reacción se da a altas temperaturas, de más de 800 °C [28, 29].



Una vez obtenido el gas de síntesis, se lleva a cabo la hidrogenación del CO según la reacción:



Gai et al. [30] llevaron a cabo una simulación de diferentes vías, incluyendo la hidrogenación del CO<sub>2</sub>, la electrocatálisis de CO<sub>2</sub> con agua y la fotocatalisis, y obtuvieron como conclusión que, para conversiones

altas de CO<sub>2</sub> (superiores al 42%) la vía de la coelectrólisis es la más económica. Esta vía aún está pendiente de ser comprobada en planta piloto.

### 3.1.3 Otras rutas experimentales

Además de las dos rutas mencionadas, que son las más desarrolladas, existen otras que se encuentran aún en fase experimental.

En Guzmán et al. [31] se encuentra la posibilidad de una reacción directa de CO<sub>2</sub> con agua, en un electrolito de KHCO<sub>3</sub>, con ánodo de un metal noble como platino o iridio, y cátodo de CuZnAl. Esta ruta de reacción está aún siendo investigada, y hasta ahora sus resultados no mejoran los de la ruta termocatalítica.

También es reseñable la ruta fotoelectrocatalítica. En esta ruta, la reacción se lleva a cabo en una célula fotoelectroquímica, donde se utiliza la incidencia de la luz para llevar a cabo la reducción del CO<sub>2</sub>. Se encuentra en investigación, incidiendo más en la búsqueda de materiales (por ahora solo se ha conseguido hacer con metales nobles, muy caros) y la mejora de la eficiencia energética del proceso [32].

## 3.2 Proceso industrial

### 3.2.1 Consideraciones técnicas

El proceso industrial tipo para la producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub> consta de las siguientes unidades:

- Una unidad de purificación del CO<sub>2</sub>, contando con que no se suministra ya purificado.
- Una unidad de electrólisis de agua para obtener H<sub>2</sub>, si no se tiene ya la corriente pura de hidrógeno.
- Un reactor donde entran el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> mezclados y se ponen en contacto con el catalizador metálico.
- Una unidad de separación, usualmente un separador *flash*, donde se separan el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> no reaccionados en estado gas, y el metanol y el agua en estado líquido.
- Una torre de destilación, donde se separan el producto deseado (metanol) y el agua.

Aparte de estas unidades, existen otras que pueden incluirse para hacer más eficiente el proceso. Kiss et al. [33] estudiaron que la eficiencia del proceso aumenta si se incluye una torre de *stripping*, donde se ponen en contacto la corriente de hidrógeno de entrada (que suele estar húmedo) y la mezcla líquida metanol-agua, de modo que el hidrógeno se lleve el CO<sub>2</sub> no reaccionado y la mezcla líquida arrastre el agua de la corriente de hidrógeno, que afecta al equilibrio termodinámico de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En concreto, se observa

que la conversión global de CO<sub>2</sub> pasa del 95 % al 99 % con la inclusión de la torre de *stripping*, reduciendo además el gasto de electricidad (de 607 a 588 kWh/t<sub>MeOH</sub>). Este proceso se puede observar en la figura 3.2.

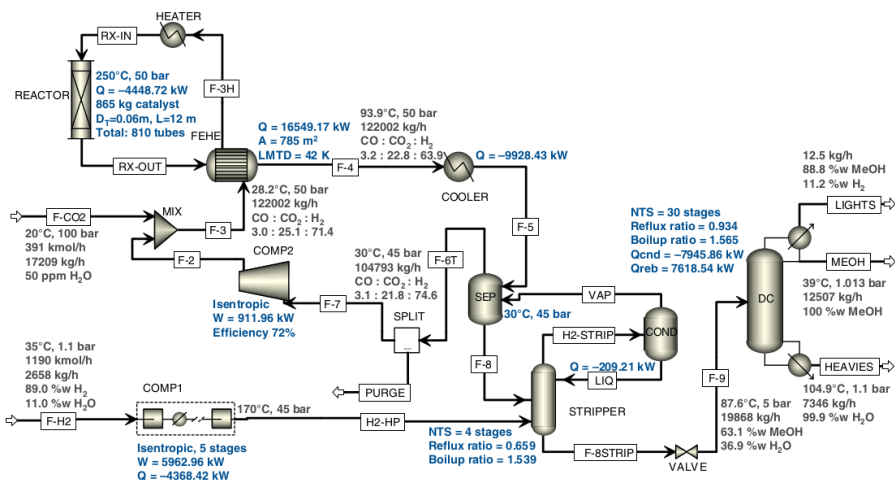


Figura 3.2 Ejemplo de proceso de producción de metanol propuesto por Kiss et al. [33].

En cuanto a las variables del proceso, en Lee [34] se lleva a cabo una simulación que determina los rangos óptimos de trabajo:

- La temperatura óptima de trabajo, como se vio en el apartado anterior, se encuentra entre los 200 °C y 300 °C. En concreto, el mayor rendimiento se obtiene alrededor de los 493 K (220 °C) (figura 3.3).

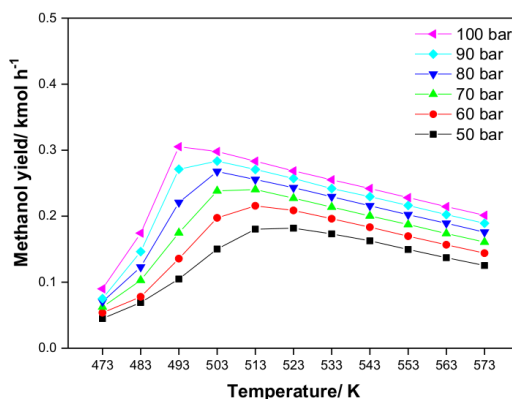


Figura 3.3 Relación entre el rendimiento de metanol y la temperatura para diferentes presiones de trabajo [33].

- La presión de trabajo se encuentra entre 50 y 100 bar. Cuanta mayor sea la presión de trabajo elegida, menor es la temperatura que da un máximo rendimiento, situándose el óptimo en 493 K para 100 bar y en 513 K para 50 bar.



- El ratio  $H_2/CO_2$  óptimo se ha encontrado que está alrededor de 4, por encima de la relación estequiométrica, que es 3. Se debe trabajar, por tanto, con un ligero exceso de hidrógeno para maximizar el rendimiento (figura 3.4).

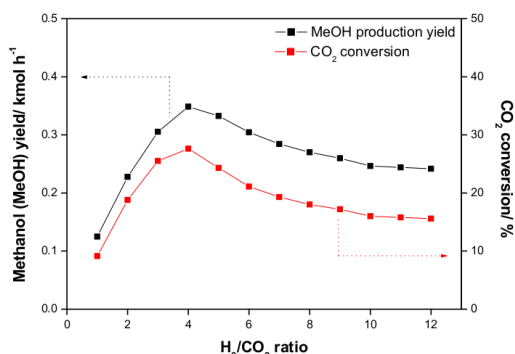


Figura 3.4 Relación entre el rendimiento de metanol y el ratio  $H_2/CO_2$  [33].

El proyecto CarbonNext asigna un nivel de disponibilidad **TRL 7-9** a la ruta de hidrogenación de  $CO_2$ , mientras que la de coelectrólisis se queda en un **TRL 1-3** [19].

### 3.2.2 Experiencias en planta piloto

Esta ruta se ha probado ya exitosa en diversas experiencias.

La primera experiencia fue la de la empresa **Mitsui Chemicals**, que construyó una planta piloto para la producción de metanol a partir de  $CO_2$  en Osaka en 2009 [35]. Estuvo funcionando durante ocho años como parte de un proyecto experimental y su capacidad era de 100 t anuales de metanol [36, 37].

Asimismo, el proyecto **Carbon Recycling International** construyó una planta piloto para producción de metanol a partir de  $CO_2$  en Islandia. Esta planta, denominada *George Olah Renewable Methanol Plant*, comenzó su funcionamiento en 2012, inicialmente para la producción de 1.300 toneladas anuales de metanol. En 2016 la planta fue escalada para aumentar su producción hasta las 4.000 toneladas al año. Esta planta toma el  $CO_2$  capturado de las emisiones de una planta geotérmica adyacente; a día de hoy sigue en funcionamiento y su único subproducto es el oxígeno obtenido en la electrólisis, que es emitido a la atmósfera [38].

Esta misma empresa formó parte del proyecto conjunto **MefCO2** (*Methanol fuel from CO<sub>2</sub>*), cuyo objetivo era la producción de metanol a partir de  $CO_2$  usando excesos de producción de energía renovable, como método de almacenamiento de dichos excesos de energía (*Power-to-Liquid*). Situada en Niederaussem (Alemania), su capacidad era de 1 tonelada diaria de metanol, capturando 1,5 toneladas diarias de  $CO_2$ . La planta cesó su operación en 2019, dando el proyecto por finalizado y con la conclusión de que una planta de producción de metanol alimentada por energía renovable fluctuante es viable [39].

Los diferentes resultados de estas experiencias se resumen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Experiencias de producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub>.

Parámetro	Mitsui	CRI	MefCO2
Año de puesta en marcha	2008-2016	2011-	2018-2019
Tipo	Planta piloto	Demostración comercial	Planta piloto
Capacidad de producción	100 t/año	5000 t/año	300 t/año
Fuente de CO <sub>2</sub>	Central térmica	Central geotérmica	Central térmica
Fuente de H <sub>2</sub>	Fotólisis de agua	Electrólisis de agua	Electrólisis de agua
Estado actual de la producción	Suspendida	En funcionamiento	Suspendida

En función de estas experiencias, se concluye que el nivel de disponibilidad de la tecnología se encuentra en un **TRL 6-7** [40].

### 3.3 Consideraciones económicas

El proceso de producción de metanol por hidrogenación de CO<sub>2</sub> se ha demostrado técnicamente posible, pero su viabilidad económica depende de muchos factores. El mayor lastre económico para la producción de metanol se encuentra en su alta demanda de energía, necesaria para la obtención del hidrógeno por electrólisis de agua.

Todos los factores que afectan a la rentabilidad del proceso serán analizados en un capítulo posterior.

### 3.4 Impacto ambiental

La producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub> capturado tiene el propósito de evitar la emisión de más CO<sub>2</sub> a la atmósfera y utilizarlo en forma de combustibles, de manera que el carbono forme un ciclo y no contribuya al efecto invernadero. Por esto, el principal objetivo de estos procesos es que sean neutros en carbono o con una emisión lo más baja posible, teniendo en cuenta el ciclo de vida completo.

El CO<sub>2</sub> emitido en el proceso, como se indica en Abdelaziz [22], tiene tres orígenes:

- CO<sub>2</sub> no reaccionado.
- CO<sub>2</sub> producido en el acondicionamiento de las corrientes y del reactor (producción de vapor para energía térmica).
- CO<sub>2</sub> producido en la generación de energía eléctrica.

El CO<sub>2</sub> no reaccionado se intenta minimizar mediante la recirculación interna en el proceso, para maximizar la conversión; las otras dos fuentes deben minimizarse utilizando energía renovable tanto como sea posible. De hecho, se ha encontrado que si no se utiliza energía renovable, este método de producción de metanol produce más emisiones que el convencional a partir de metano [41].

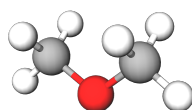
A este respecto, Adnan et al. [42] efectúan un análisis de ciclo de vida (*life-cycle assessment*, LCA) y determinan que, si bien el proceso es medioambientalmente favorable cuando la electricidad proviene de fuentes eólicas, no lo es cuando se alimenta con energía solar, debido a las altas emisiones específicas de CO<sub>2</sub> asociadas a esta energía. Cuantitativamente, calculan que utilizando energía eólica, la emisión neta de CO<sub>2</sub> se encuentra entre -470 y -590 g CO<sub>2</sub>/kg MeOH, mientras que utilizando energía solar, la emisión neta es positiva (325-654 g CO<sub>2</sub>/kg MeOH). A la misma conclusión llegan Von der Assen et al. [43], cuantificando este valor en -490 g CO<sub>2</sub>/kg MeOH para el proceso con energía eólica y 450 g CO<sub>2</sub>/kg MeOH para el impulsado por energía solar fotovoltaica.



## 4 Producción de dimetil éter (DME)

---

El **dimetil éter** (DME) es un compuesto orgánico formado por dos grupos metilo unidos entre sí por un átomo de oxígeno, de fórmula  $C_2H_6O$ . Es el más simple de los éteres, y en condiciones normales se encuentra en estado gas. Es incoloro, tiene un olor fuerte y es moderadamente soluble en agua.



**Figura 4.1** Estructura molecular del dimetil éter.

El DME tiene diversos usos y aplicaciones. Sus usos más tradicionales han sido como disolvente y como especie de base para la producción de otros compuestos orgánicos, como el ácido acético o el dimetil sulfato. Sin embargo, últimamente se están investigando y desarrollando sus posibilidades de uso como combustible, que es la aplicación que concierne a este trabajo.

Como combustible, el DME se presenta como buen sustituto de los gases licuados del petróleo, particularmente el propano. Puede ser usado en motores diésel si se les hacen ligeras modificaciones, aunque el mayor inconveniente es que su poder calorífico es bastante más bajo: alrededor de 29 MJ/kg, un 35 % menor al del gasóleo [23], como le ocurre al metanol. Por otro lado, su número de cetano es bastante alto, alrededor de 55, lo cual le da buenas propiedades de ignición.

Por sus propiedades, puede usar la infraestructura actual de los GLP sin apenas modificaciones, lo cual le da un punto importante de ventaja en la carrera de los nuevos combustibles.

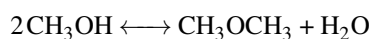
## 4.1 Ruta química

La producción de DME a partir de  $\text{CO}_2$  puede llevarse a cabo de dos maneras: por una ruta indirecta, con metanol como producto intermedio, o por una ruta directa.

### 4.1.1 Ruta indirecta

La primera ruta que da como resultado el DME es la que se denomina ruta *indirecta*, con metanol como especie intermedia. En una primera etapa, se produce metanol a partir de  $\text{CO}_2$  e hidrógeno (como se ha visto en el capítulo anterior), y en la segunda se lleva a cabo la deshidratación bimolecular del metanol para dar DME.

La ecuación de esta segunda etapa es la siguiente:



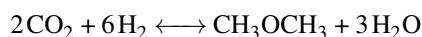
Con un calor estándar de reacción de  $-\Delta H_r^{298K} = -23,4\text{kJ/mol}$  [16].

Esta síntesis indirecta de DME se lleva a cabo con un catalizador de  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  o de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{zeolita}$  [40]. La  $\gamma$ -alúmina presenta el problema de que se desactiva fácilmente con el agua, que es producto de la reacción [16].

Las condiciones óptimas en las que se lleva a cabo esta reacción son 250-400 °C y 2-20 bar [44].

### 4.1.2 Ruta directa

La ruta directa se basa en la reacción química representada en la siguiente ecuación:



Cuyo calor estándar de reacción es de  $-\Delta H_r^{298K} = -123,0\text{kJ/mol}$  [16].

Esta segunda ruta es la preferida, puesto que tiene menores limitaciones termodinámicas y menor coste [45]. Además, presenta como ventajas el uso de menos equipos, dado que solo es necesario un reactor y, por lo tanto, disminuyen tanto el CAPEX como el OPEX [46].

Para poder llevar a cabo esta ruta, se necesita un catalizador bifuncional, que efectúe tanto la conversión de  $\text{CO}_2$  a metanol como la de metanol a DME. Los catalizadores bifuncionales que han dado mejores resultados en laboratorio son los de  $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ : dan una conversión del 30% en  $\text{CO}_2$  y un rendimiento del 15% en DME [47].

## 4.2 Proceso industrial

### 4.2.1 Ruta indirecta

Ninguna de las dos rutas mencionadas se ha llevado a cabo de manera comercial. Sin embargo, la tecnología necesaria para la ruta indirecta ya está disponible (tiene un nivel de disponibilidad de **TRL 9** según el proyecto CarbonNext, [19]), dado que la obtención de DME a partir de metanol es un proceso maduro y asentado comercialmente. El paso que quedaría por dar es la integración entre la obtención de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  y la posterior conversión a DME.

Michailos et al. [44] han propuesto y simulado un proceso para esta integración que consta de los siguientes elementos:

- Flujo de  $\text{CO}_2$  purificado como materia prima.
- Hidrógeno a partir de una unidad de electrólisis PEMEC (descrita en el anexo sobre producción de hidrógeno).
- Reactor adiabático para la producción de metanol, de lecho fijo, operando a 75 bar, con una temperatura de entre  $210\text{ }^\circ\text{C}$  a la entrada y  $288\text{ }^\circ\text{C}$  a la salida, con un catalizador de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ .
- Reactor adiabático para la conversión en DME, de lecho fijo, con catalizador de  $\gamma$ -alúmina, a una temperatura de entrada de  $270\text{ }^\circ\text{C}$  y salida de  $391\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Recirculación de metanol no reaccionado.

Este proceso se ilustra en la figura 4.2. En este estudio se calcula una conversión de  $\text{CO}_2$  del 82,3 % sobre el total contenido en el gas de alimentación.

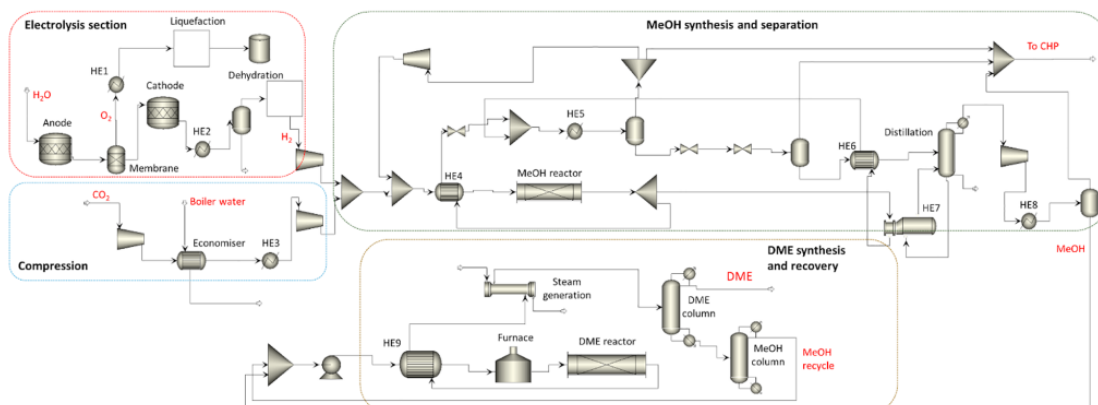
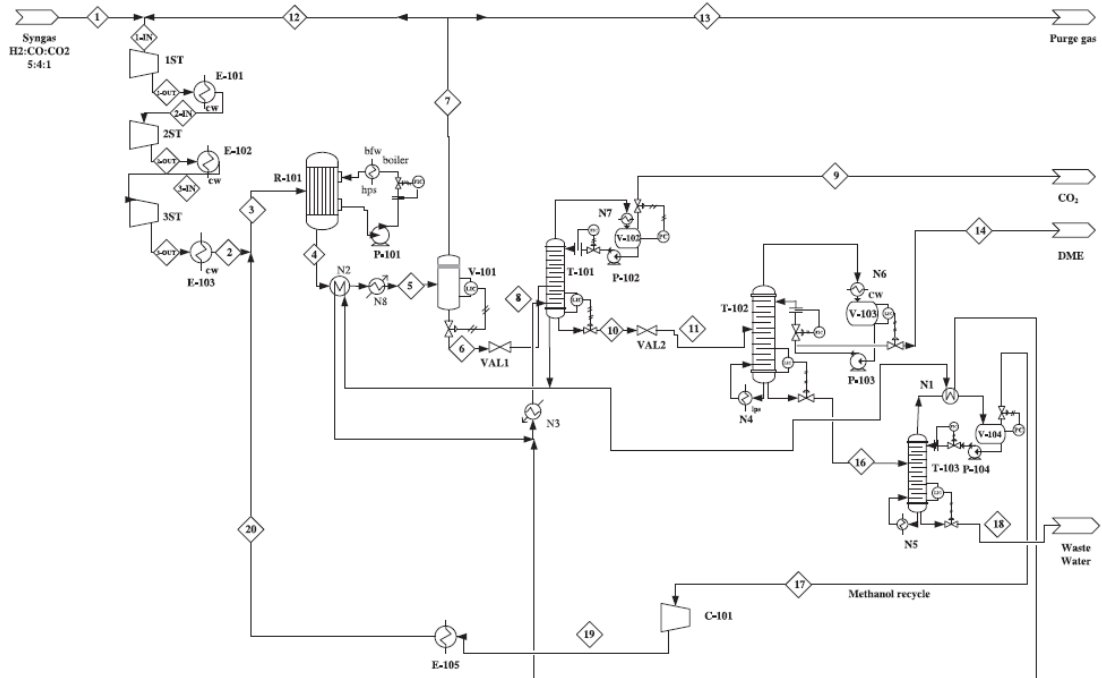


Figura 4.2 Ejemplo de proceso de producción de DME por vía indirecta propuesto por Michailos et al. [44].

Sin embargo, como se ha visto, queda pendiente llevar a cabo industrialmente esta integración de los dos pasos.

#### 4.2.2 Ruta directa

La ruta directa solo está teorizada y comprobada en laboratorio, tiene un nivel de madurez de **TRL 1-3** [19].



**Figura 4.3** Ejemplo de proceso de producción de DME por vía directa propuesto por Chen et al. [48].

En Chen et al. [48] se encuentra una propuesta de proceso para la ruta directa, representado en la figura 4.3. El proceso se alimenta de gas de síntesis y consta de los siguientes equipos:

- Reactor, con sistema de producción de vapor de alta presión, aprovechando la exotermicidad de la reacción.
- Separador *flash* para separar el gas de síntesis no reaccionado de la disolución de productos (DME-metanol-agua).
- Una primera torre de destilación para separar el CO<sub>2</sub> disuelto.
- Una segunda torre de destilación para separar el DME de la mezcla metanol-agua.
- Una tercera torre de destilación, que separa el agua (desecho) del metanol, que se recircula al reactor.



### 4.3 Impacto ambiental

El DME es uno de los nuevos compuestos combustibles que más interés generan para sustituir a los combustibles fósiles por sus características respecto a los seres vivos. No es tóxico, no es cancerígeno y se degrada fácilmente en la naturaleza, por lo cual su manipulación es sencilla y posibles vertidos o fugas no representan un problema [46].

La ausencia de enlaces carbono-carbono en su molécula, así como el alto contenido en oxígeno, hace que su combustión se dé a baja temperatura, minimizando las emisiones de  $\text{NO}_x$  [49]. Por su naturaleza, no produce emisiones de  $\text{SO}_x$  (no contiene azufre) ni partículas.

En cuanto a su producción, como ocurría en el caso del metanol, no se ha de perder de vista que el objetivo principal de la utilización del DME como combustible es minimizar la emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, si bien la situación óptima sería la captura neta. Por lo tanto, el primer factor clave para conseguir el mínimo impacto ambiental es la utilización de energías renovables (como la solar o la eólica) para los requerimientos energéticos del proceso, sobre todo en lo que concierne a la obtención del hidrógeno, la parte que más energía demanda.

Prasertsri et al. [50] estudiaron el impacto de la emisión de  $\text{CO}_2$  en diversos escenarios de producción de DME y obtuvieron que, si el DME se obtiene por hidrogenación de  $\text{CO}_2$  y deshidratación de metanol, el resultado final puede ser de captura neta de  $\text{CO}_2$ , pues se captura más del que se emite en la producción. Concretamente, este estudio compara una ruta de reformado de metano con una de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  y obtiene una captura neta de  $-15 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{h}$  para la segunda de ellas.

Un posterior artículo de Fernández-Dacosta et al. [51], sin embargo, llega a la conclusión de que desde el punto de vista de la lucha contra el cambio climático, no es ventajoso utilizar DME como combustible alternativo, pues las emisiones de  $\text{CO}_2$  en su producción son mayores que la cantidad capturada. Dado que el proceso estudiado en su artículo es el de producción de DME a partir de reformado de metano, se puede concluir que el DME solo puede llegar a ser interesante si se produce íntegramente de  $\text{CO}_2$  capturado.

### 4.4 Consideraciones económicas

En el mencionado artículo de Prasertsri et al. [50], se determina que la producción de DME por hidrogenación de  $\text{CO}_2$  y deshidratación de metanol no era económicamente viable (el artículo es de 2016), pues se le calcula una tasa de retorno negativa ( $-33\%$ ), es decir, nunca devuelve la inversión. Para que fuera viable, el precio del hidrógeno debe descender un  $34\%$ , también según cálculos del estudio.

A la misma conclusión llega el estudio de Michailos et al. [44], que desglosa los valores de CAPEX y OPEX de la simulación que lleva a cabo. En esta línea, además, determinan que el precio mínimo de venta

del DME producido debería ser de 2.193 €/t, más de cinco veces superior al del diésel. Por lo tanto, para que el DME fuera un combustible competitivo, tendría que verse beneficiado por políticas fiscales favorables, que privilegiaran a los combustibles producidos por captura de carbono.

# 5 Producción de hidrocarburos líquidos

---

## 5.1 Los hidrocarburos líquidos

### 5.1.1 Gasolina

Se conoce como **gasolina** a un combustible constituido por una mezcla de hidrocarburos, principalmente parafinas, olefinas, isoparafinas y naftenos, entre 4 y 12 átomos de carbono por molécula.

Para formar esta mezcla, tradicionalmente, se forma un *pool* con distintos cortes del petróleo:

- El componente fundamental son las naftas ligeras, obtenidas en los cortes más ligeros (salvo los GLP) de la destilación atmosférica del petróleo. Estas naftas pasan por un proceso de hidrotratamiento e isomerización (para aumentar su número de octano).
- Las naftas pesadas, después de pasar por hidrotratamiento y reformado catalítico para mejorar sus propiedades.
- La gasolina de *hydrocracking*, obtenida después de someter a dicho tratamiento el gasóleo pesado de vacío.
- La gasolina de FCC (*cracking* catalítico), obtenida tras someter a FCC el gasóleo ligero de vacío.

Dado que la gasolina, como producto final, es una mezcla de diferentes compuestos en proporción muy variable, se le exigen unas ciertas características antes de su comercialización. Según la legislación europea, la densidad de la gasolina debe estar entre 720 y 775 kg/cm<sup>3</sup>; su contenido en olefinas debe ser inferior al 18 % v/v, en aromáticos inferior al 35 % v/v y en benceno inferior al 1 % v/v. Estas especificaciones vienen dadas en la Directiva 98/70/EC [52].

El uso mayoritario de la gasolina es como combustible para vehículos propulsados por motores de combustión interna. También tiene otras aplicaciones, como combustible en grupos electrógenos o como disolvente doméstico.

Aunque la gasolina mayoritariamente se produce a partir del petróleo, en los últimos años se han desarrollado tecnologías para obtenerla a partir de fuentes no fósiles, como pueden ser la biomasa o el CO<sub>2</sub>. Normalmente se hace mediante la conversión previa en gas de síntesis y posterior Fischer-Tropsch, aunque se está trabajando en la producción a partir de metanol.

### 5.1.2 Queroseno

El **queroseno** es un combustible comercial que consta de una mezcla de hidrocarburos, sobre todo parafinas y naftenos, típicamente de entre 9 y 14 átomos de carbono por molécula. Su origen también está en el proceso de refino del petróleo, concretamente en los cortes centrales que se obtienen de la destilación atmosférica, y tras una posterior desulfuración.

El queroseno se utiliza fundamentalmente como componente principal del combustible de aviación o *jet fuel*, al cual se le añaden aditivos para controlar su viscosidad y su punto de congelación (propiedades muy importantes para su buen desempeño en vuelo). También tiene uso como disolvente o como combustible doméstico para cocina o calefacción, sobre todo en países en vías de desarrollo como India o Nigeria.

Del mismo modo que la gasolina, el queroseno puede ser obtenido sintéticamente mediante el proceso Fischer-Tropsch.

### 5.1.3 Gasóleo

El **gasóleo** o **diésel** es un combustible comercial constituido por una mezcla de hidrocarburos, principalmente parafinas, isoparafinas, olefinas y naftenos, típicamente de entre 10 y 15 átomos de carbono por molécula.

Al igual que la gasolina, esta mezcla proviene de un *pool* compuesto por diferentes cortes del petróleo:

- El gasóleo procedente de la destilación atmosférica, después de pasar por hidrotratamiento.
- El gasóleo pesado de vacío (VGO pesado), tras su paso por *hydrocracking*.

Como ocurre con la gasolina, el gasóleo debe cumplir con especificaciones concretas para poder ser comercializado. Las más importantes son: un contenido en azufre menor de 10 mg/kg, un número de cetano superior a 51 y un contenido en aromáticos inferior al 11 % [52].

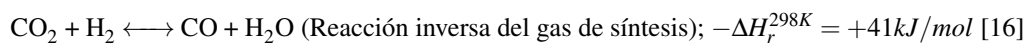
El uso principal del gasóleo es como combustible de automoción para vehículos pesados. Aunque el parque de turismos propulsados por gasóleo ha crecido de una manera importante en estas últimas décadas, el gasóleo ha sido tradicionalmente utilizado en camiones o tractores; asimismo, también son propulsados por gasóleo los trenes no eléctricos. Su uso en turismos, sin embargo, se está desincentivando por ser más contaminante que la gasolina, al emitir más cantidad de óxidos de nitrógeno por su mayor temperatura de combustión.

La producción de gasóleo, como se ha visto, se da principalmente a partir de petróleo, pero también puede hacerse de manera sintética a partir de CO<sub>2</sub> mediante reacciones de Fischer-Tropsch.

## 5.2 Ruta química

### 5.2.1 Fischer-Tropsch

La ruta química más usual y conocida para obtener gasolina, queroseno y gasóleo es la reacción de polimerización de **Fischer-Tropsch**, a partir de gas de síntesis obtenido de CO<sub>2</sub> por reacción inversa de gas de síntesis (RWGS) [19].



Estas dos reacciones pueden hacerse de una manera directa (en un solo paso) o en dos pasos consecutivos.

La reacción en dos pasos ha sido ampliamente estudiada y se puede llevar a cabo con diferentes catalizadores metálicos: Ni, Fe o Cu para la RWGS y Co, Fe o Ru para la reacción F-T [16]. Concretamente, suele utilizarse hierro para la producción de gasolina y queroseno, y cobalto para la de gasóleo [53]. Ambos catalizadores dan como reacción indeseada la formación de metano, lo cual es más problemático en el caso del cobalto a altas temperaturas.

En cuanto a las condiciones operativas, existen dos modos de operación. El modo de alta temperatura se utiliza para la producción de gasolina y opera a 300-350 °C y 20 bar. Por el contrario, el modo de baja temperatura tiene como objetivo la producción de ceras pesadas (que luego se craquean para dar gasóleos), opera a 200-240 °C y 27 bar [54].

Se está estudiando la manera de llevar a cabo la reacción en un solo paso (CO<sub>2</sub> + hidrógeno para dar hidrocarburos), pero presenta grandes inconvenientes, pues se necesita un catalizador que pueda catalizar ambas reacciones. Hasta ahora se ha identificado el hierro como el candidato más adecuado [16].

La gasolina obtenida por Fischer-Tropsch presenta el grave inconveniente de su bajo índice de octano, puesto que se obtienen fundamentalmente parafinas, pero muy pocos aromáticos e isoparafinas [54, 55]. Por lo tanto, la gasolina de F-T debe someterse a procesos posteriores de isomerización.

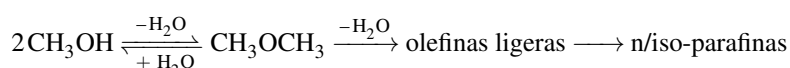
Sin embargo, los mismos mecanismos que generan una gasolina de poco número de octano hacen que en el caso del gasóleo se obtenga un alto número de cetano, y por tanto una buena calidad: el número de cetano obtenido en un gasóleo de F-T ronda el 70 [54].

Por otro lado, el queroseno obtenido por F-T ya tiene una buena calidad en sí mismo y no necesita procesos de mejora. La autoridad normativa estadounidense certifica que el queroseno de F-T puede usarse en mezclas certificadas ASTM D7566 de queroseno comercial al 50% [56].

### 5.2.2 Metanol a gasolina (MTG)

El proceso para obtener gasolina a partir de metanol es el que se conoce como *Methanol-to-Gasoline* (MTG). La ruta química en la que se basa el proceso es la siguiente, según la simplificación propuesta por France et al. [55]:

1. Deshidratación de metanol para obtener DME.
2. Conversión de la mezcla metanol/DME en olefinas ligeras.
3. Conversión de la mezcla de olefinas ligeras en n- e isoparafinas, aromáticos y olefinas mayores.



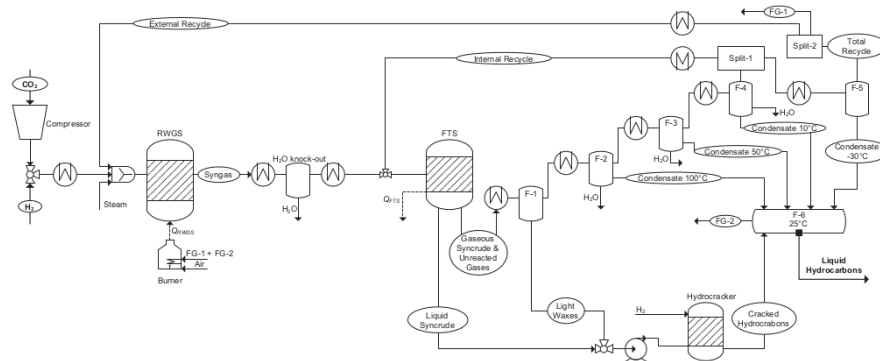
Esta reacción se produce en presencia de zeolitas ZSM-5, que actúan como catalizador. La reacción es muy exotérmica (alrededor de 1,74 MJ por cada kg de metanol) y se lleva a cabo alrededor de 400 °C y 20 bar [57].

## 5.3 Proceso industrial

### 5.3.1 Fischer-Tropsch

El proceso Fischer-Tropsch es un proceso ampliamente documentado e industrializado, pues data de principios del siglo XX y se ha utilizado de manera general, aunque partiendo de gas de síntesis obtenido por gasificación de combustibles sólidos.

En cuanto a  $\text{CO}_2$  capturado, a continuación se expone como ejemplo la simulación propuesta por König et al. [58] para obtener gasolina. Dicha simulación contiene los siguientes equipos (esquemáticos en el diagrama de la figura 5.1).



**Figura 5.1** Propuesta de proceso Fischer-Tropsch a partir de  $\text{CO}_2$  según König et al. [58].

- Un primer reactor donde se llevará a cabo la reacción inversa del gas de síntesis (RWGS). Este reactor opera a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y 25 bar.
- Un separador intermedio para la eliminación de agua, que es indeseada en la reacción F-T.
- Un segundo reactor para la reacción de formación de los hidrocarburos. En esta simulación, se propone una temperatura de operación de  $225\text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de 25 bar. La reacción se produce en presencia de un catalizador basado en cobalto.
- Un tren de separadores a diferentes temperaturas para separar las corrientes de:
  - Ceras (hidrocarburos más pesados), que se pasan a *hydrocracking*.
  - Agua.
  - Hidrocarburos demasiado ligeros (p. eb.  $< 10\text{ }^\circ\text{C}$ ) que se reciclan al segundo reactor.
  - Gases no reaccionados (p. eb.  $< -30\text{ }^\circ\text{C}$ ) que se reciclan al primer reactor.
- La unidad de *hydrocracking* ya mencionada, que opera a 60 bar y  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

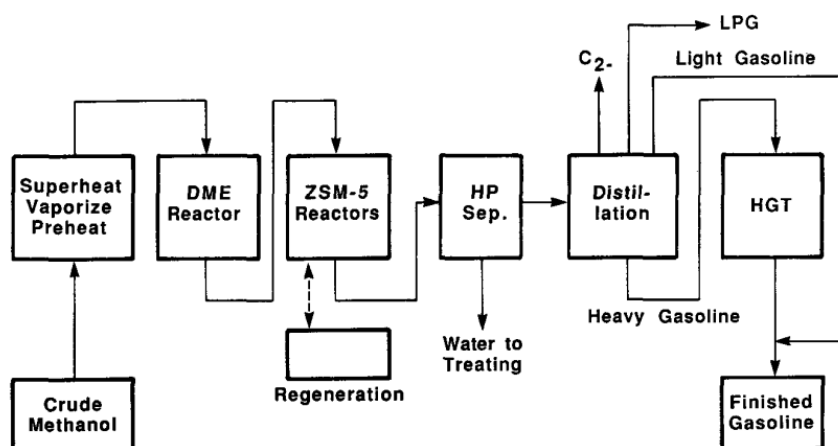
Esta tecnología tiene un **TRL 7-8** [19], puesto que la tecnología F-T es conocida y madura desde hace un siglo, pero no se ha llevado a cabo con una alimentación de  $\text{CO}_2$ .

### 5.3.2 Proceso MTG de Mobil™

El proceso para obtener gasolina a partir de metanol fue investigado y patentado por la empresa Mobil™ (hoy ExxonMobil™) en la década de 1970.

En la figura 5.2 se representa un diagrama de bloques del **proceso Mobil™**, según lo describe Yurchak [57]. En él se distinguen, principalmente:

- Un precalentador de la corriente de metanol crudo.
- Un reactor para la producción de DME. Se trata de un reactor de lecho fijo, que trabaja a una presión de 21,7 bar y una temperatura que varía entre los 316 °C a la entrada y los 405 °C a la salida.
- Un intercambio de calor (no mostrado en el diagrama) para reducir la temperatura de la corriente que entra al segundo reactor.
- Un segundo reactor equipado con el catalizador de zeolita ZSM-5, también a una presión de 21,7 bar y una temperatura que varía entre los 360 °C a la entrada y los 415 °C a la salida.
- Una unidad de separación, donde se separa el agua, que deberá ser tratada de manera biológica para eliminar compuestos como alcoholes, cetonas y ácidos orgánicos que lleva en disolución.
- Una torre de destilación, donde se separan:
  - Una corriente de gases incondensables, fundamentalmente etano, que se queman en la propia planta.
  - Una corriente de gases ligeros, propano y butano, que pueden comercializarse como GLP.
  - Una fracción ligera de la gasolina, que formará parte del producto final.
  - Una fracción pesada de la gasolina, que debe tratarse en la unidad HGT (*Heavy Gasoline Treating*) para eliminar el 1,2,4,5-tetrametilbenceno, que es indeseado comercialmente por causar problemas en los motores.



**Figura 5.2** Proceso MTG de Mobil™ para producción de gasolina, según se ve en Yurchak [57].



Este proceso se encuentra en un nivel de disponibilidad **TRL 6-8** [19]. La tecnología se encuentra madura, puesto que el proceso MTG ya ha sido llevado a cabo por Mobil™ en Nueva Zelanda, donde una planta estuvo transformando metanol en gasolina durante dos décadas, hasta que la bajada de precio del petróleo volvió a hacer más atractivo el refino. Sin embargo, aún no se ha puesto en práctica la combinación del proceso MTG con la captura de CO<sub>2</sub>.

## 5.4 Impacto ambiental

Como producto comercializado, la gasolina obtenida a partir de CO<sub>2</sub>, tanto por medio de metanol como por proceso Fischer-Tropsch, presenta la importantísima ventaja de su limpieza: dado que ha sido obtenida artificialmente, su combustión no emite óxidos de azufre, y los óxidos de nitrógeno que forma se presentan en muy baja cantidad, debido a que su origen es exclusivamente térmico (a partir del N<sub>2</sub> atmosférico, insignificante a temperaturas moderadas de ignición, como las que se dan en un motor de gasolina) y no del combustible.

En cuanto a los procesos para su obtención, la obtención de combustibles de *Power-to-Liquid*, ya sea a través de MTG o de Fischer-Tropsch, presenta unos valores medioambientales mucho más favorables que la obtención a partir de reformado de gas natural (GtL), gasificación de carbón (CtL) o biomasa (BtL). Es más ventajosa tanto en uso de la tierra como en demanda de agua y en emisiones de GEI [16].

## 5.5 Consideraciones económicas

El análisis llevado a cabo por la simulación de König et al. [58] concluye que una planta de gasolina por F-T a partir de CO<sub>2</sub> no es económicamente viable con los precios actuales. El caso más favorable que han estudiado da que el precio mínimo del combustible para garantizar la rentabilidad debe ser al menos el triple del precio actual (obtenido a partir de combustibles fósiles).

A la misma conclusión llegan Fasihi et al. [59], basándose en un estudio sobre un proyecto de planta de gasóleo a partir de CO<sub>2</sub> del aire y energía renovable. En este estudio, además, indican que la competitividad del gasóleo sintético puede mejorar:

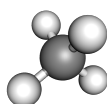
- Si el precio del crudo sube, el diésel sintético se hará más competitivo.
- La preocupación por el cambio climático puede llevar a la imposición de cargos por emisión de CO<sub>2</sub> fósil, de los cuales estaría libre.
- La venta del oxígeno generado como subproducto puede aportar importantes beneficios, si la planta se sitúa en un lugar con demanda de oxígeno.

- Es fundamental utilizar el calor generado en la reacción de Fischer-Tropsch, bien para la propia captura de CO<sub>2</sub>, bien para el electrolizador SOEC de alta temperatura.

## 6 Producción de metano (SNG)

---

El **metano** es un compuesto formado por un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno; su fórmula molecular es  $\text{CH}_4$ . Es el más simple de los hidrocarburos, al ser un alcano de un solo átomo de carbono. A temperatura ambiente es un gas incoloro e inodoro, con un punto de ebullición de  $-161,5\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 6.1** Estructura molecular del metano.

El uso principal y mayoritario es como combustible. El metano es el principal componente del gas natural, que es la segunda fuente más utilizada de energía primaria (por detrás del petróleo), y cuya utilización es la que más crece en la actualidad.

Además de como combustible, el metano también es utilizado como base para la obtención de otras especies químicas, principalmente el hidrógeno gaseoso, por medio del reformado.

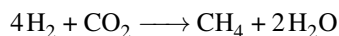
Como combustible, el gas natural (y, por lo tanto, el metano) ha generado un interés creciente debido, sobre todo, a su limpieza: el gas natural presenta muy bajos niveles de compuestos de azufre y nitrógeno, y por ello su combustión evita la emisión de óxidos contaminantes de estos dos elementos. Su poder calorífico es el más alto entre los combustibles fósiles (50-55 MJ/kg [23]).

Gran parte de las industrias e infraestructuras ya trabajan con gas natural, por lo cual no haría falta adaptación al **gas natural sintético** (SNG). Por ello, su producción a partir de  $\text{CO}_2$  es una de las herramientas más interesantes para la transición energética. Esta producción es uno de los procesos que se engloban en el concepto *Power-to-Gas* (junto con la producción de hidrógeno).

## 6.1 Ruta química

### 6.1.1 Metanación catalítica de CO<sub>2</sub> (Reacción de Sabatier)

Se conoce que el hidrógeno reacciona con el CO<sub>2</sub> en la denominada *reacción de Sabatier* [60]:



Con un calor estándar de reacción de  $-\Delta H_r^{298K} = -165\text{kJ/mol}$  [16].

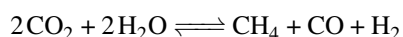
Esta reacción presenta el inconveniente de que mucho hidrógeno se «malgasta» en la formación de agua; sin embargo, esto se compensa por la gran exotermicidad de la reacción [61].

La reacción de Sabatier se produce en presencia de diversos metales pesados, cada uno de los cuales tiene distinta actividad y selectividad. El más utilizado es el níquel, pues su actividad y selectividad son buenas y su precio es moderado. El níquel se instala sobre un soporte usualmente de óxidos de aluminio o titanio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) [60].

Generalmente, esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 200 y 550 °C, y la presión es mucho menos determinante que la temperatura, por ello se elige en función de las características del material que se emplee para el reactor [60, 62].

### 6.1.2 Reducción electrocatalítica

En esta ruta química, el CO<sub>2</sub> reacciona con el agua para dar metano, monóxido de carbono e hidrógeno, según la siguiente reacción:



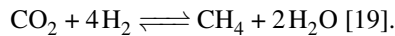
Esta ruta, que está en fase de investigación, ha sido ideada en un intento de emular artificialmente el proceso de fotosíntesis que ocurre en las plantas. Se produce en medio ácido y en presencia de un catalizador de protoporfirinas de cobalto [63].

Sin embargo, presenta el problema de que el principal producto de reacción es el CO, mientras que el metano es un subproducto.

### 6.1.3 Fermentación microbológica de CO<sub>2</sub>

Una tercera ruta, en este caso bioquímica, consiste en el uso de **arqueas metanogénicas** (*Methanococcales*, *Methanopyrales*, *Methanobacterales*) para la transformación del CO<sub>2</sub> en metano [62].

La ruta metabólica es compleja, pero considerándola en su totalidad se puede simplificar a la ecuación:



Las arqueas metanogénicas tienen actividad entre 0 y 122 °C y presiones de hasta 10 bar, pero las condiciones más usuales son presión atmosférica y temperaturas de entre 20 y 70 °C.

Este método de producción de metano presenta una menor velocidad de reacción y menor transferencia de masa que la ruta catalítica, pero es muy tolerante a impurezas en la alimentación.

## 6.2 Proceso industrial

### 6.2.1 Proceso catalítico

El proceso de metanación catalítica se encuentra en los primeros pasos de explotación comercial; su nivel de madurez es de **TRL 6-7** [19, 64].

Los electrolizadores suelen ser de tipo PEMEC o AEC. Las diferencias entre ambos tipos vienen reflejadas en el anexo sobre producción de hidrógeno.

En cuanto a los reactores, los más utilizados para la metanación catalítica son los de lecho fijo, en régimen adiabático o politrópico. Cuando se trabaja en régimen adiabático, dado que la reacción de Sabatier es altamente exotérmica, se disponen múltiples reactores en serie, entre los cuales se colocan intercambiadores de calor para reducir la temperatura hasta el valor que maximiza la conversión. Estos sistemas son sencillos, pero no son adecuados si hay modificaciones frecuentes en la carga.

Por otro lado, el diseño politrópico se basa en un haz de tubos refrigerados. Sus costes de capital son menores, pero el intercambio de calor es más difícil de controlar [65].

En Europa existen del orden de 37 plantas (año 2020, [62]) que llevan a cabo el proceso de *Power-to-Methane* mediante catálisis química, aunque no todas parten de CO<sub>2</sub>; muchas de ellas reforman biogás según el mismo proceso visto hasta ahora, salvo que en lugar de partir de una corriente de CO<sub>2</sub> puro, se parte de una mezcla de metano y CO<sub>2</sub>.

Una de estas plantas de producción de SNG a partir de biogás era la planta de Renovagas, en Jerez [66]. Estuvo funcionando durante dos años y medio (2014-2017), y llevaba a cabo la metanación del biogás procedente de una EDAR mediante un catalizador basado en rutenio. El proyecto, cuyo objetivo era probar y validar el catalizador, concluyó satisfactoriamente y ha dado paso a estudios para instalar plantas mayores [67].

Una planta paradigmática para este proceso es la planta e-gas que instaló Audi en 2013 en Werlte (Alemania). Sigue en operación a día de hoy y su funcionamiento es intermitente, pues la electrólisis se produce según la energía suministrada por un parque eólico marino en el Mar del Norte: su disponibilidad es de alrededor de 4000 h/año [66].

### **6.2.2 Proceso microbiológico**

El proceso de fermentación microbiológica también debe partir, como es lógico, de una electrólisis para obtener el hidrógeno necesario. Este hidrógeno se mezcla con el CO<sub>2</sub> y se dirige al reactor.

La reacción de fermentación debe producirse en medio líquido: tanto el hidrógeno como el CO<sub>2</sub> deben estar disueltos en agua para que las arqueas puedan llevar a cabo la digestión de dichos gases. Por lo tanto, los reactores más utilizados son los de goteo (*trickle-bed*, [68]) y tanque agitado [64].

Esta tecnología está empezando a implementarse comercialmente y tiene un nivel de disponibilidad de **TRL 7** [69, 62].

## **6.3 Impacto ambiental**

La producción de metano a partir de CO<sub>2</sub> aspira a ser medioambientalmente favorable, pero se encuentra con importantes inconvenientes que deben ser superados. Principalmente, se requiere que la cantidad de energía necesaria para alimentar la planta sea obtenida por una fuente renovable y baja en carbono. Dado que la mayor parte de la energía consumida en el proceso se utiliza en la electrólisis, cualquier esfuerzo por hacerla más eficiente y limpia redundará en un beneficio medioambiental [62].

Además, no hay que perder de vista que el uso de metano es medioambientalmente menos aconsejable que otros combustibles estudiados como el metanol o el dimetil éter: a diferencia de estos, el metano tiene una larga vida en el medio ambiente y su contribución al efecto invernadero es muy alta. Por lo tanto, el uso de metano como combustible debe ir acompañado de unas medidas muy cuidadosas para su manejo y distribución: aunque el metano es el más limpio de los combustibles fósiles por su baja cantidad en impurezas, cualquier fuga de metano contribuye al efecto invernadero en mucha mayor proporción que el dimetil éter o el metanol.

## **6.4 Consideraciones económicas**

Actualmente los costes económicos de los procesos de metanación son altos, tanto el catalítico como el biológico. Hidalgo et al. [62] cuentan con un descenso en los costes que se deberá, principalmente, a un aumento en la automatización y al desarrollo de la tecnología de electrólisis; citan el trabajo de Golling et al.

[69] donde se menciona como factor clave la economía de escala para la reducción de costes, y se pone de relieve la falta de apoyo económico y los altos precios de la electricidad.

Dentro de las dos principales vías de metanación de  $\text{CO}_2$ , para bajas capacidades de producción (alrededor de 5 MW) los costes son equivalentes; sin embargo, conforme aumenta la capacidad de diseño, los costes de la vía biológica aumentan de manera mucho mayor que los de la vía catalítica [70].

Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que hay aspectos del proceso de metanación que pueden aprovecharse y hacerlo más económicamente ventajoso, como el aprovechamiento del calor desprendido durante la reacción para generar vapor, o la corriente de oxígeno como subproducto, que puede venderse.





# 7 Análisis técnico-económico de la producción de metanol a partir de carbono reciclado

---

Las diferentes rutas de producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub> que se han visto hasta ahora muestran posibilidades técnicas en las que se ha estado investigando, sobre todo en estas dos últimas décadas. Sin embargo, desde el punto de vista de la ingeniería no nos basta con conocer si estas rutas son posibles; nos interesa conocer si son viables técnicamente, tanto desde el punto de vista económico como desde el ambiental.

Hasta ahora se han visto cuatro tipos de combustibles diferentes: el metanol, el dimetil éter, los hidrocarburos líquidos (en forma de gasolina o de gasóleo) y el metano (o gas natural sintético). En algunos de ellos, no se han llevado a cabo estudios suficientes para determinar su viabilidad económica, como es el caso del dimetil éter. Por ello, este trabajo va a centrarse en analizar los estudios hechos para el metanol, que ha sido ampliamente estudiado.

## 7.1 Evaluación técnica de la producción industrial de metanol a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

Como se expuso en el capítulo correspondiente, existen pocas experiencias a escala industrial de producción de metanol a partir de captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, dentro de la reciente investigación sobre la producción de este compuesto, se han simulado diferentes alternativas sobre el proceso, obteniendo así diferentes resultados técnicos y económicos, que se describirán a continuación.

En la tabla 7.1 se reflejan los datos técnicos de los diferentes estudios que se han analizado.

Tabla 7.1 Datos técnicos de los estudios analizados.

Estudio	Pérez-Fortes et al. [37, 71]	Szima Cormos [72]	Zhang Desideri [73]	Adnan Kibria [42]	Adnan Kibria [42]	Adnan Kibria [42]	Adnan Kibria [42]	Meunier et al. [74]	Nyári et al. [75]	Battaglia et al. [76]
Producción (t <sub>MeOH</sub> /d)	1320	300	333	1100	1100	1100	1100	1546	5000	19,2
Procedencia del H <sub>2</sub>	Electrólisis AEC	–	Electrólisis SOEC	Electrólisis PEM	Electrólisis PEM	Electrólisis PEM	Electrólisis PEM	Electrólisis AEC	Electrólisis PEM	Electrólisis AEC
Procedencia del CO <sub>2</sub>	–	Gases de chimenea	–	–	–	–	–	Cementera	Gases de chimenea	Térmica de carbón
Ruta de conversión	Hidrogenación catalítica	Hidrogenación catalítica	Coelectrólisis CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Hidrogenación a través de CO	Hidrogenación a través de CO	Hidrogenación catalítica	Coelectrólisis CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Hidrogenación catalítica	Hidrogenación catalítica	Hidrogenación catalítica
Catalizador	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/Zn/Al/Zr	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Temperatura (°C)	210	220	230	238	238	238	238	250	230	250
Presión (bar)	76	80	56	67	67	67	67	80	50	65
Régimen	Adiabático	Adiabático	Isotermo	Adiabático	Adiabático	Adiabático	Adiabático	Adiabático	Isotermo	Isotermo
Conversión en un paso	22%	30%	51%	50%	50%	50%	50%	20%	–	–
Conversión global de CO <sub>2</sub>	94%	97%	93,6%	99%	99%	99%	100%	90%	98%	–
Demanda de electricidad (con/sin electrólisis, MWh/t <sub>MeOH</sub> )	11,9 / 0,2	– / –0,06 <sup>a</sup>	9,63 / 0,54	–	–	–	–	11,04 / 0,34	– / 0,17	–
Gasto térmico (MWh/t <sub>MeOH</sub> )	1,30	2,83	–	–	–	–	–	–	0,81	7,81
Eficiencia energética	–	54%	72%	38%	30%	30%	22%	–	84%	37%

<sup>a</sup> El único valor de requerimiento de electricidad que se da es sin electrólisis y contando con la integración térmica de la planta CCU con la central térmica de donde obtiene el CO<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Estos valores están dados para el escenario optimista a futuro, no para el escenario base (actual).

Los estudios analizados proponen plantas de tamaño moderado, con una producción promedio de unas 1000 toneladas diarias de metanol. Destacan, por salirse de este rango, el de Nyári et al., que simula 5000 t/d para buscar rentabilidad mediante la economía de escala, y el de Battaglia et al., que simula una planta bastante más pequeña, pero de escala comercial igualmente.

Los electrolizadores elegidos para estas simulaciones son, casi todos, de tipo PEM o AEC, los que tienen mayor disponibilidad comercial. El estudio de Zhang y Desideri es el único que contempla un electrolizador de óxido sólido, una tecnología que está empezando a desarrollarse ahora (ver en el anexo).

Del mismo modo, casi todos los estudios eligen la ruta más madura, la de hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>. Tanto el de Zhang y Desideri como una de las rutas de Adnan y Kibria eligen simular un proceso con coelectrólisis de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, y los resultados técnicos obtenidos son bastante positivos: en el caso de Adnan y Kibria se obtiene una conversión máxima.

Por otro lado, todas las simulaciones llevadas a cabo en los estudios utilizan el mismo catalizador, el de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con Zr añadido en el caso de Nyári et al.), que como se ha comentado anteriormente, es el más comercial. Respecto a las condiciones de operación, todas oscilan entre los valores que se indicaron como óptimos para la reacción: 50-100 bar y 200-300 °C.

En todos los casos simulados, se observa que la conversión en un paso es muy baja y se requiere una recirculación de los reactivos no convertidos. Esto ocurre especialmente en los procesos simulados por Pérez-Fortes et al. y Meunier et al., cuya conversión en un paso no llega al 25% y necesita una fuerte recirculación.

En cuanto a la demanda de energía, en todos los casos se evidencia que el proceso tiene unos requerimientos energéticos muy altos, pero no por la hidrogenación de CO<sub>2</sub> sino por el gasto de electricidad para la obtención de hidrógeno mediante la electrólisis de agua. Como se puede observar en la tabla, la demanda de electricidad para llevar a cabo la electrólisis es, en promedio, de un orden de magnitud mayor que la demanda del resto del proceso (poniendo por ejemplo el estudio de Pérez-Fortes et al., 11,9 frente a 0,2 MWh por tonelada de metanol producido). Esto, unido a la baja eficiencia energética de los electrolizadores, da una idea del importante margen de mejora que existe en este campo, en cuya investigación es necesario profundizar. Además, esta alta demanda energética se traduce en un alto coste económico, como se expondrá en el siguiente apartado.

Por último, a la vista de los datos energéticos, se evidencia que al proceso estudiado le resulta muy favorable la producción de grandes cantidades: los mejores resultados energéticos, tanto de gasto eléctrico y térmico por tonelada de metanol como de eficiencia energética, son los que obtiene la simulación de Nyári et al. No solo su eficiencia energética es la más alta, un 84%, gracias a una buena integración térmica entre las corrientes, sino que también su valor de gasto eléctrico por tonelada es el más bajo (0,17 MWh por tonelada de metanol).

## 7.2 Evaluación económica

Los datos económicos de los estudios analizados se recopilan en la tabla 7.2. La comparación no es directa porque cada autor utiliza diferentes indicadores económicos para cuantificar la rentabilidad de su simulación.

**Tabla 7.2** Datos económicos de los estudios analizados.

Estudio	Pérez-Fortes et al.	Szima Cormos	Zhang Desideri	Adnan Kibria	Adnan Kibria	Adnan Kibria	Meunier et al.	Nyári et al.	Battaglia et al.
Referencia	[37, 71]	[72]	[73]	[42]	[42]	[42]	[74]	[75]	[76]
VPN (M€)	-1036,2	-295,75	-	-650	-900	-2079	-	-	-
CPM (€/t <sub>MeOH</sub> )	-	-	537	-	-	-	-	-	-
VBM (€/t)	723,6	730	-	-	-	-	716	699,9	655
VBE (€/MWh)	-	27	-	-	-	-	34	-	-

Abreviaturas: VPN: valor presente neto; CPM: coste de producción de metanol; VBM: valor *break-even* de precio de metanol; VBE: valor *break-even* de precio de electricidad.

Los principales ingresos y gastos de una fábrica de metanol aparecen reflejados en la tabla 7.3.

**Tabla 7.3** Principales ingresos y gastos en una fábrica de metanol.

Ingresos	Gastos	
Venta de metanol Venta de oxígeno Créditos por CO <sub>2</sub>	CAPEX	Electrolizador Equipos de captura Reactores Separadores y otros
	OPEX	Electricidad Gasto en catalizador Gasto en aminas para absorción Precio de la materia prima Amortización

Parece evidente que los mayores ingresos de un proceso de producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub> van a proceder de la venta del producto principal, el metanol. Por lo tanto, la cuantía de estos ingresos va a depender de su precio de venta en el mercado. Eso significa que puede estimarse un determinado precio mínimo a partir del cual el proceso empieza a ser rentable. Se muestra en la tabla 7.2 bajo la abreviatura VBM: Meunier et al. establecen este umbral en 716 €/t [74], Szima y Cormos en 730 €/t [72].

Los ingresos del proceso aumentan, además, de forma secundaria con la posible venta de oxígeno, generado como subproducto en la electrólisis del agua. A este respecto, Battaglia et al. comparan la posibilidad de venteo del oxígeno con dos diferentes hipótesis de precios de venta del oxígeno, y llegan a la conclusión de que la venta del oxígeno como subproducto puede llegar a reducir el coste de producción por tonelada de metanol hasta en un 30%; por ello, en su estudio, el valor umbral de rentabilidad para el precio del metanol desciende hasta 655 €/t [76].

En cuanto a los gastos, se distinguen el coste de capital (CAPEX) y el de operación (OPEX).

El coste de capital va a ser la suma del coste de todos los equipos: electrolizador para el agua (o para el CO<sub>2</sub> en el caso de coelectrólisis), absorbedor para captura de CO<sub>2</sub>, reactores, separadores, intercambiadores, compresores, y otros equipos necesarios. En Adnan y Kibria se desglosa el CAPEX para las tres rutas estudiadas y se observa que el mayor coste de capital corresponde al electrolizador; de hecho, su coste se encuentra un orden de magnitud por encima del correspondiente a otras etapas del proceso, tales como la compresión o la separación [42]. En su estudio ha tenido en cuenta electrolizadores tipo PEM o alcalinos; es razonable pensar que estos costes disminuirán con el desarrollo de los electrolizadores de óxido sólido (SOEC, [73]).

De manera cuantificada, Pérez-Fortes et al. [71] dan el desglose de costes de inversión que se muestra en la tabla 7.4. En ella se observa que más de la mitad de la inversión se debe al coste del electrolizador, y que una cantidad importante se destina a los sistemas de intercambio de calor y compresión, que tienen altos

requerimientos. Los costes de los demás equipos, como el reactor o las columnas de destilación, son poco apreciables en comparación.

**Tabla 7.4** Distribución del coste de inversión en Pérez-Fortes et al. [71].

Equipo	Coste (M€)	Porcentaje
Electrolizador	147,7	54,6 %
Intercambio de calor	47,4	17,5 %
Compresión	46,8	17,3 %
Purificación de CO <sub>2</sub>	13,5	5,0 %
Horno	7,2	2,7 %
Turbinas	3,3	1,2 %
Columnas de destilación	1,6	0,6 %
Tanques a presión	1,3	0,5 %
Reactor	1,0	0,4 %
Bombas	0,2	0,1 %
Total	270,3	

Esta distribución de costes da una idea de que el mayor margen de mejora en los costes de inversión del proceso se encuentra en los equipos de electrólisis. El estudio de Szima y Cormos [72], que no tiene en cuenta la etapa de electrólisis, presenta cifras similares para el resto de los sistemas de la planta.

Entre los gastos de operación, el principal, y con mucha diferencia, es el gasto de electricidad en la electrólisis de agua para obtener hidrógeno. Es un proceso costoso y es crucial para la rentabilidad del proceso. De hecho, la empresa Mitsui Chemicals remarcó como principal problema de su planta la disponibilidad de hidrógeno [35], dado que su planta no incluía electrólisis. Por ello, es conveniente combinar la producción de metanol con otras industrias en las que el hidrógeno sea generado como subproducto y se necesite hacer un aprovechamiento de él. Esto se da, por ejemplo, en las industrias de producción de cloro y sosa [22].

En el caso de que se recurra a electrólisis, es crucial estudiar la posibilidad de abastecerse de una instalación propia de energía renovable. Battaglia et al., respecto al origen de la electricidad, estudian siete casos de siete orígenes renovables diferentes y concluyen que la electricidad puede tener un menor coste si se obtiene de una central hidroeléctrica. Tanto es así, que contemplan que en este caso el proceso podría acercarse mucho a tener rentabilidad positiva [76].

Sobre los otros costes de operación: el coste de catalizador depende del catalizador elegido y del tipo de proceso. Battaglia et al. cuantifican el gasto en catalizador y el gasto en aminas en un valor similar, pero por debajo del gasto en agua, tanto de proceso como auxiliar [76]. Zhang y Desideri, sin embargo, dan una cifra relativa bastante más alta, pero inapreciable en comparación con el coste de la electricidad [73]. Adnan y Kibria solo mencionan que el desarrollo de la inteligencia artificial permitirá un desarrollo de catalizadores más eficientes [42].

### 7.3 Comparación entre la producción convencional y CCU

A la hora de analizar y cuantificar la mejora económica que supone la fabricación de metanol a partir de CCU, es necesario emprender estudios comparativos entre esta fabricación y la convencional a partir de reformado de metano.

Pérez-Fortes et al. [71] evalúan una planta de producción de metanol a partir de CCU (con hidrógeno ya suministrado, sin electrólisis) frente a una convencional. De sus resultados se desprende que la planta de CCU tiene menores costes de capital que la convencional; sin embargo, los costes de operación son mucho más altos por los altos precios del hidrógeno. Además, como cabe esperar, sus emisiones de CO<sub>2</sub> son mucho más bajas (0,216 frente a 0,768 t<sub>CO<sub>2</sub></sub>/t<sub>MeOH</sub>) y su consumo de agua también es menor (26,39 frente a 90 t<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/t<sub>MeOH</sub>). Sin embargo, el mismo estudio indica que, si se tuviera en cuenta el paso de electrólisis para obtener hidrógeno, aumentarían considerablemente tanto el coste de capital (por el electrolizador) como el de operación (por las necesidades de electricidad), además de perjudicar al balance neto de CO<sub>2</sub>.

Otros indicadores de esta comparación se observan en la tabla 7.5. En dicha tabla se ve cómo la demanda de electricidad de la planta de CCU es mucho más alta que la del método convencional, debido a la alta demanda eléctrica de la electrólisis. Esto eleva del mismo modo, por lo tanto, los costes variables de la instalación. Sin embargo, también se aprecia claramente la gran ventaja medioambiental de la utilización de CCU: no solo las emisiones de CO<sub>2</sub> son menores, sino que además su utilización como alimentación del proceso hace que las emisiones totales tengan saldo negativo.

En otro artículo de Pérez-Fortes et al. [37] se hace la misma comparativa con una planta que no incluye electrólisis de agua, sino que opera con H<sub>2</sub> ya obtenido, y se ve claramente la influencia de esta parte del proceso en el coste total, dejando claro que la electrólisis es lo que más encarece el CAPEX y el OPEX. Esta comparación se refleja en la tabla 7.5.

**Tabla 7.5** Comparación entre una planta de metanol por CCU con y sin electrólisis y una convencional [37, 71].

Concepto	Planta CCU c/el.	Planta CCU s/el.	Planta convencional
Demanda de electricidad (MWh/t <sub>MeOH</sub> )	11,954	0,169	0,147
Demanda de agua de refrigeración (t <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /t <sub>MeOH</sub> )	92,26	26,39	90,00
Costes de capital (€/t <sub>MeOH</sub> /año)	1281,77	451,16	862,28
Costes variables (€/t <sub>MeOH</sub> )	1120,45	641,48	364,66
Costes fijos (€/t <sub>MeOH</sub> )	70,44	24,57	43,63
Emisiones directas de CO <sub>2</sub> (t <sub>CO<sub>2</sub></sub> /t <sub>MeOH</sub> )	0,090	0,090	0,695
Emisiones indirectas de CO <sub>2</sub> (t <sub>CO<sub>2</sub></sub> /t <sub>MeOH</sub> )	0,091	0,136	0,073
Demanda de CO <sub>2</sub> (t <sub>CO<sub>2</sub></sub> /t <sub>MeOH</sub> )	1,460	1,460	

Por su parte, el estudio de Adnan y Kibria [42], que compara la ruta convencional para producción de metanol con tres rutas basadas en CCU, efectúa dicha comparación basándose en el VPN de los cuatro casos.



Establece un valor de venta de metanol de 500 dólares por tonelada y concluye que, a este precio, solamente el primer caso da un VPN positivo. Los otros tres casos dan una rentabilidad negativa, menor en el caso de hidrogenación catalítica por ser la tecnología más madura. Por otra parte, también establece un escenario «optimista» a futuro en el cual las tres opciones presentan rentabilidades positivas y del mismo orden de magnitud; en este escenario se asume una bajada de precio de los electrolizadores y una mayor eficiencia de los mismos, así como una bajada en el precio de la electricidad.



# 8 Horizonte 2050

---

## 8.1 La estrategia europea para 2050

En el año 2018, la Comisión Europea presentó su estrategia a largo plazo, con la vista puesta en 2050, para una transición energética que posibilitara alcanzar el objetivo de que la temperatura media del planeta no se elevara más de 2 °C, de conformidad con el Acuerdo de París, un acuerdo mundial firmado en 2015 [77].

Esta estrategia se está materializando en la Ley Europea del Clima, sobre la cual la Comisión Europea redactó un borrador en 2020 y ha llegado a un acuerdo en 2021 con el Parlamento Europeo y el Consejo Europeo. Con esta futura ley se pretende, entre otras medidas [78]:

- Establecer la neutralidad climática en 2050 como objetivo legal.
- Reducir en un 55 % de las emisiones de GEI sobre el valor emitido en 1990, a alcanzar en 2030.
- Desarrollar el sumidero europeo de carbono mediante una regulación más ambiciosa sobre cambio de uso de la tierra y silvicultura (*land use, land-use change and forestry*, LULUCF).
- Establecer un Panel sobre el Cambio Climático que aporte asesoramiento científico independiente.
- Mejorar la coherencia entre las diferentes políticas europeas para asegurar el objetivo de neutralidad climática.

En 2019, el propio Consejo Europeo envió a las Naciones Unidas dicha estrategia a largo plazo. En ella se contemplan, entre otras medidas, la inversión de un billón de euros en acción sobre el clima y sostenibilidad ambiental en el periodo entre 2021 y 2030, y asegura que más allá de esta fecha las inversiones deben continuar. Si bien el Consejo se compromete a este objetivo, lo hace reconociendo la necesidad

de mantener la competitividad europea en la economía mundial y la seguridad energética de los estados miembros [79].

### **8.1.1 La captura de CO<sub>2</sub> en la legislación europea**

Como se expuso cuando se explicó el marco legal de producción de combustibles, la directiva 2018/2001 menciona la existencia de los combustibles de carbono reciclado, pero no los regula. La propia directiva prevé que la regulación de estos combustibles deba entrar en vigor antes del 1 de enero de 2021, pero a fecha actual aún no se ha publicado nada.

En cuanto a derechos de emisión, si bien la legislación europea incentiva la captura de CO<sub>2</sub> para su almacenamiento geológico mediante la contabilización negativa del dióxido de carbono capturado, no es así en el caso de captura y uso. Esta cuestión fue consultada en 2020 en el Parlamento Europeo, y la Comisión Europea respondió que tiene previsto proponer un marco regulatorio para la captura y uso de carbono en el año 2023 [80].

No obstante, aún se desconoce si en la nueva legislación se prevé contemplar diferencias entre los combustibles de carbono reciclado según sea el origen de dicho carbono. No parece razonable mantener la misma consideración para los combustibles obtenidos a partir de CO<sub>2</sub> capturado de origen fósil (que, en conclusión, emiten a la atmósfera carbono que estaba atrapado en el subsuelo) que para los obtenidos a partir de biomasa, en cuya producción no se da un balance positivo de emisiones.

Por otro lado, organizaciones ecologistas ya han hecho llegar a los organismos europeos sus dudas sobre el papel que desempeñarán estos combustibles de carbono reciclado. Estas organizaciones recalcan el origen fósil del carbono de dichos combustibles, alertan de que los datos de abatimiento de carbono podrían acabar contándose por duplicado, y exigen que se controle que la producción de estos combustibles no ponga en riesgo la tendencia alcista del reciclaje [81]. Estas organizaciones han solicitado que sus opiniones se tengan en cuenta de cara a la redacción de la norma prevista para 2021.

### **8.1.2 Ley española sobre cambio climático**

Recientemente ha sido aprobada en las Cortes Generales la Ley de Cambio Climático y Transición Energética, que ha entrado en vigor el 21 de mayo de este año.

Esta nueva ley no contempla nada específico sobre la utilización de combustibles de carbono reciclado. Sin embargo, articula que el Gobierno aprobará planes específicos para el fomento de «gases renovables» de origen animal o vegetal. En esta categoría se pueden englobar los combustibles procedentes de CO<sub>2</sub> de biomasa, pero no los obtenidos del sector químico o energético, que quedan fuera de la descripción por tener como origen la combustión de combustibles fósiles.

Por otra parte, en su artículo 13, sí que impone el establecimiento de objetivos de suministro de biocarburantes «y otros combustibles de origen no biológico», pero solo para el transporte aéreo. No establece cuáles son los criterios de elegibilidad de dichos combustibles, sino que delega dichos criterios a las medidas que aprobará el Gobierno cuando corresponda.

Por lo tanto, esta recién aprobada ley no soluciona el encaje legal de los combustibles de carbono reciclado, que tendrán que esperar a una regulación futura.

## 8.2 Perspectivas futuras de producción

Las últimas noticias sobre el desarrollo del cambio climático dan poca esperanza de futuro y urgen a tomar decisiones e implantar medidas inmediatas. De ahí que la próxima década sea crucial en el desarrollo de las tecnologías que eviten la emisión de gases de efecto invernadero; entre ellas, la captura y uso de CO<sub>2</sub>.

La captura de CO<sub>2</sub> es una de las tecnologías más prometedoras dentro de la estrategia de neutralidad climática y se prevén cifras de incremento que llegan hasta 35 Mt en 2030 y 350 Mt (de CO<sub>2</sub> capturado) en 2050, donde el 42 % de esa cifra será aportado por la generación de energía, el 31 % por la industria y el 26 % por el refino de petróleo [10]. Sin embargo, a día de hoy, la mayoría de los proyectos de captura de CO<sub>2</sub> en estudio o en construcción se han planteado para el almacenamiento, no para el uso.

En la actualidad se encuentran en funcionamiento diversos proyectos de captura y uso de CO<sub>2</sub> (CCU) en Europa, algunos de los cuales ya han sido mencionados en el capítulo correspondiente. Destacan la planta de producción de metanol de Carbon Recycling International y las diversas instalaciones de producción de metano.

Algunos de los proyectos de CCU anunciados en Europa se ven en la tabla 8.1 [82].

**Tabla 8.1** Proyectos de CCU en Europa.

Nombre	Ubicación	Producto	Comienzo	Enlace
Flite	Gante (Bélgica)	<i>Jet fuel</i> a partir de etanol	2025	[83]
North CCU Hub	Gante (Bélgica)	Metanol	2024	[84]
Power-to-Methanol Antwerp BV	Amberes (Bélgica)	Metanol a partir de hidrógeno renovable	2023	[85]
Norsk e-fuel	Herøya (Noruega)	Hidrocarburos	2026	[86]
CCU Lighthouse	Carboneras (España)	Fertilizantes	2022	[87]

### 8.3 Economía del metanol

Como se trató en los capítulos introductorios, la actual crisis climática impone una obligación moral a la humanidad, y en su nombre a la ingeniería y a la ciencia, para encontrar y explotar fuentes de energía que no comprometan la habitabilidad del planeta. Este objetivo pasa inexorablemente por el abandono del uso de los combustibles fósiles y su sustitución por fuentes de energía renovables.

En el año 2005, el premio Nobel de química George A. Olah propuso como alternativa la **economía del metanol**: un entorno económico donde el metanol fuera el principal vector de energía, y su producción se llevara a cabo a partir de CO<sub>2</sub> atmosférico<sup>1</sup> mediante el uso de energías renovables [88]. De esta manera se evitarían los principales inconvenientes de la *economía del hidrógeno*, sobre todo sus altos requerimientos en seguridad, dado que el hidrógeno es un gas prácticamente incondensable (p. eb.: -253 °C), de muy alta difusividad (propenso a fugas), muy explosivo y de muy baja densidad energética por unidad de volumen. En opinión de Olah, estos altos requerimientos obligan una inversión prohibitiva.

El metanol, sin embargo, sirve como combustible por sí mismo, aunque puede ser mezclado con la gasolina, a pesar de que tiene la mitad de su densidad energética [88]. Además, es fácil de manipular y transportar: es un líquido a temperatura ambiente (p. eb.: 64,7 °C), su densidad es similar a la de la gasolina ( $\rho_{\text{MeOH}}=792 \text{ kg/m}^3$ , frente a la de la gasolina que es de entre 720 y 775 kg/m<sup>3</sup>), y los requerimientos de seguridad para su manejo son muy similares (quizá incluso menos exigentes) que los que se tienen hoy en cuenta para la gasolina. No hay que perder de vista, asimismo, que la combustión del metanol es más limpia que la de los combustibles fósiles, pues no contiene nitrógeno ni azufre y su combustión genera menos NO<sub>x</sub> que la de gasolina o gasóleo.

El concepto de economía del metanol comprende muchos y diferentes aspectos. No solo se contempla el uso del metanol en sustitución de los actuales combustibles fósiles, sino también un cambio de paradigma y el desarrollo de tecnologías para su utilización. Por ejemplo, desempeña un papel muy importante el desarrollo de las **pilas de metanol** (*Direct Methanol Fuel Cells*, DMFC), una tecnología que permitirá aumentar la eficiencia energética de los vehículos de automoción, dado que carece del principal problema de los motores de combustión: la inmensa pérdida de energía en forma de calor durante la transformación de energía química en energía mecánica. En la actualidad, las pilas DMFC presentan limitaciones por su poca durabilidad [89, 90], aspecto que está siendo objeto de investigación.

Por último, debe tenerse en cuenta la importancia del metanol no solo como combustible por sí mismo, sino también como base para la fabricación de hidrocarburos y otros productos químicos, como el formaldehído, el ácido acético o el DME. Este último, el DME, está llamado a desempeñar un importante papel en la economía del metanol, pues es el candidato ideal para sustituir a los gases combustibles de uso doméstico (propano y butano, [91]).

<sup>1</sup> En su artículo, el autor también contemplaba su producción a partir de gas natural, que en este trabajo no se ha tenido en cuenta por estar más allá de sus objetivos.

## 9 Conclusiones

---

Durante el transcurso de este trabajo se ha expuesto el estado actual de la técnica para la producción de metanol, dimetil éter, hidrocarburos líquidos y metano a partir de CO<sub>2</sub> capturado.

Algunas de las rutas estudiadas se encuentran en un nivel de disponibilidad comercial o bastante maduro para empezar a ponerlas en marcha de manera extendida, como la producción de metano de forma catalítica o biológica, o el proceso MTG para obtener gasolina a partir de metanol. Otras adolecen de falta de rentabilidad económica, como la producción de metanol, y requieren de un esfuerzo investigador para mejorar su eficiencia. De hecho, como se ha expuesto, los precios de venta para el metanol obtenidos en los estudios se encuentran alrededor de los 700 €/t, mientras que el precio de mercado en la actualidad (junio de 2021) se encuentra alrededor de 250 €/t [92].

La situación actual de emergencia climática causada por los incesantemente crecientes niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, sin embargo, no aporta mucho margen temporal para esta investigación, o para olvidar estas posibilidades tecnológicas durante décadas hasta que las circunstancias hagan rentables estos procesos, como ha ocurrido ya en algunos casos (como el proceso MTG de Mobil™). Sobre todo porque, en este caso, puede que esta rentabilidad no llegue hasta que la crisis económica derivada del empeoramiento del clima haga subir los precios de los combustibles fósiles. Para entonces puede ser demasiado tarde.

Por esto, es necesario un decidido impulso a estas tecnologías, que debe venir en parte de la esfera privada, pero sobre todo de la pública. Es necesario invertir en investigación y en la puesta en marcha de estas tecnologías a nivel industrial; es urgente fomentar la producción de combustibles de carbono reciclado, ya sea en forma de incentivos a instalaciones de CCU o de cargos a la producción que más CO<sub>2</sub> emita.

Si bien es cierto que los combustibles de carbono reciclado no disminuyen *per se* las emisiones de carbono a la atmósfera, sí es cierto que permiten un mayor aprovechamiento de la energía, dando una nueva función al CO<sub>2</sub> y retardando su emisión, así como sirviendo de vector y de almacenamiento a las energías renovables, especialmente en picos de producción, mediante las técnicas *Power-to-X*. Por esto, se echa en falta una apuesta más decidida de la Unión Europea, que en la legislación actual no contempla la utilización

de combustibles de carbono reciclado. Una regulación y promoción del uso de estos combustibles sería positiva para la transición energética y para la reducción del consumo de combustibles fósiles.

En cuanto a los detalles técnicos, como se ha expuesto, urge la investigación en los siguientes campos:

- Mejora de los procesos de electrólisis, tanto en lo referente a sus requerimientos energéticos como al coste y durabilidad de los materiales necesarios.
- Aporte de energía renovable con baja huella de carbono.
- Profundización en las posibilidades de rutas biológicas o bioquímicas y en su eficiencia.

Por otro lado, se echa en falta el estudio de los efectos sobre el medio ambiente que puede tener el cambio de paradigma de producción de combustibles a una producción basada en el CO<sub>2</sub>. Este estudio no solo debe contemplar el balance neto de CO<sub>2</sub>, sino la presión que puede ejercer dicha producción sobre el consumo de agua. A la hora de proponer la economía del metanol, Olah propone que el hidrógeno necesario puede obtenerse de la electrólisis de los mares y lo denomina «un recurso infinito» [88]; sin embargo, la obtención de agua de mar para su electrólisis no es tan sencilla, y obligaría a resolver los siguientes retos:

- La desalinización del agua de mar, que implica la gestión de la salmuera resultante como residuo, un problema que ya se da en la desalinización de agua para consumo.
- La preparación y adecuación (filtrado, osmotizado) del agua de mar para retirar las impurezas que pudieran dar problemas al electrolizador, así como la gestión de las mismas.
- La retirada de importantes cantidades de agua del océano puede acabar aumentando su concentración en sales y afectar a los ecosistemas marinos, de manera localizada o mundial.
- La producción de vapor de agua que acaba en venteo puede aumentar su concentración en la atmósfera y, por tanto, aumentar la frecuencia de las precipitaciones u otros fenómenos meteorológicos.

Aunque *a priori* nos pudiera parecer que la cantidad de agua del océano es mucho mayor que la necesaria para la producción de combustibles, son necesarios estudios interdisciplinarios que cuantifiquen su impacto biológico y garanticen la inocuidad de la aplicación de estas tecnologías a nivel global.

Por último, hay que tener en cuenta que este tipo de tecnologías de transición siempre corren el riesgo de permitir que la sociedad se acomode a su uso y la transición se prolongue más de lo que sería conveniente. La situación de emergencia climática es apremiante y la descarbonización de la economía debe ser llevada a cabo lo antes posible.



# 10 Anexo: Tecnologías de producción de hidrógeno

---

Para la producción de los diferentes combustibles estudiados en este trabajo se requiere, primeramente, la obtención de hidrógeno como materia prima. Este hidrógeno, salvo que venga proporcionado por una industria que lo genere como subproducto, debe obtenerse a partir de la electrólisis de agua.

Los electrolizadores usuales son de dos tipos [93]:

- Tipo PEMEC (*Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells*): usa una membrana de polímero como electrolito, cátodo de platino y ánodo de óxido de rutenio o iridio. Trabaja hasta a 200 bar y 50-80 °C, aunque su producción es baja, menor de 40 m<sup>3</sup>/h. El hidrógeno que se obtiene es muy puro (99,99%) y a alta presión.
- Tipo AEC (*Alkaline Electrolysis Cells*): usa como electrolito una solución de hidróxido de potasio en agua, y electrodos de níquel. Trabaja a presiones bajas (inferiores a 30 bar) y 60-80 °C, y da producciones más altas (hasta 760 m<sup>3</sup>/h). Su CAPEX es menor que en los de tipo PEMEC; sin embargo, da un hidrógeno de menor pureza (alrededor del 99,5%). Son los más desarrollados, pero se deterioran rápidamente si hay cambios frecuentes en las condiciones de trabajo.

Hoy en día se está trabajando en desarrollar electrolizadores como los de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cells*, SOEC). Estos electrolizadores usan como electrolito materiales cerámicos conductores, que permiten la operación a altas temperaturas. Su coste material es bajo y su eficiencia eléctrica es alta, pero falla en la durabilidad de sus componentes, que se deterioran rápidamente por efecto de las altas temperaturas. La investigación actual se centra en encontrar materiales más resistentes y en conseguir reducir la temperatura de operación a 500-700 °C (de los 650-1000 °C actuales).

Una comparativa de los tres tipos se ve en la tabla 10.1 [93].

**Tabla 10.1** Comparativa entre tipos de electrolizadores. Adaptada de [93].

Parámetro	AEC	PEMEC	SOEC
Electrolito	Disolución de KOH	Membrana polimérica	Circonia estabilizada con itria (YSZ)
Cátodo	Níquel, aleaciones Ni-Mo	Platino, Pt-Pd	Ni/YSZ
Ánodo	Níquel, aleaciones Ni-Co	RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub>	Perovskita LSM/YSZ
Temperatura de operación (°C)	60-80	50-80	650-1000
Presión de operación (bar)	<30	<200	<25
Pureza del gas (%)	>99,5	99,99	99,9
Disponibilidad	Maduro	Comercial	Demostración
Coste capital (€/kW <sub>el</sub> )	1000-1200	1860-2320	>2000

# Índice de Figuras

---

1.1	Evolución de las emisiones de CO <sub>2</sub> a la atmósfera y su concentración desde la Revolución Industrial [4]	3
1.2	Distribución de las emisiones de CO <sub>2</sub> por sectores en 2016 [7]	4
1.3	Diagrama de DAC con base fuerte	6
1.4	Proceso de captura de CO <sub>2</sub> de agua de mar	7
1.5	Dispositivo para la captura de CO <sub>2</sub> a partir de agua de mar. Adaptado de Willauer [18]	7
2.1	Grupos de compuestos obtenidos a partir de CO <sub>2</sub>	9
2.2	Rutas para la producción de combustibles a partir de CO <sub>2</sub> [20]	11
3.1	Estructura molecular del metanol	13
3.2	Ejemplo de proceso de producción de metanol propuesto por Kiss et al. [33]	16
3.3	Relación entre el rendimiento de metanol y la temperatura para diferentes presiones de trabajo [33]	16
3.4	Relación entre el rendimiento de metanol y el ratio H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> [33]	17
4.1	Estructura molecular del dimetil éter	21
4.2	Ejemplo de proceso de producción de DME por vía indirecta propuesto por Michailos et al. [44]	23
4.3	Ejemplo de proceso de producción de DME por vía directa propuesto por Chen et al. [48]	24
5.1	Propuesta de proceso Fischer-Tropsch a partir de CO <sub>2</sub> según König et al. [58]	31
5.2	Proceso MTG de Mobil™ para producción de gasolina, según se ve en Yurchak [57]	32
6.1	Estructura molecular del metano	35



# Índice de Tablas

---

1.1	Emisiones de CO <sub>2</sub> por zonas geográficas en 2018 [7]	4
3.1	Experiencias de producción de metanol a partir de CO <sub>2</sub>	18
7.1	Datos técnicos de los estudios analizados	42
7.2	Datos económicos de los estudios analizados	45
7.3	Principales ingresos y gastos en una fábrica de metanol	46
7.4	Distribución del coste de inversión en Pérez-Fortes et al. [71]	47
7.5	Comparación entre una planta de metanol por CCU con y sin electrólisis y una convencional [37, 71]	48
8.1	Proyectos de CCU en Europa	53
10.1	Comparativa entre tipos de electrolizadores. Adaptada de [93]	58



# Bibliografía

---

- [1] K. O. Yoro and M. O. Daramola, “CO<sub>2</sub> emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect,” in *Advances in Carbon Capture* (M. R. Rahimpour, M. Farsi, and M. A. Makarem, eds.), ch. 1, pp. 3–28, Woodhead Publishing, 2020.
- [2] International Energy Agency, “Sources of methane emissions.” <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/sources-of-methane-emissions-2>.
- [3] United States Environmental Protection Agency, “Overview of greenhouse gases.” <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
- [4] D. Herring, “Doesn’t carbon dioxide in the atmosphere come from natural sources?.” <https://www.climate.gov/news-features/climate-qa/doesnt-carbon-dioxide-atmosphere-come-natural-sources>.
- [5] D. Lüthi, M. L. Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, and T. F. Stocker, “High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present,” *Nature*, vol. 453, pp. 379–382, 2008.
- [6] E. Hawkins and P. D. Jones, “On increasing global temperatures: 75 years after Callendar,” *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 139, pp. 1961–1963, 2013.
- [7] Our World in Data, “CO<sub>2</sub> emissions.” <https://ourworldindata.org/co2-emissions>.
- [8] SaskPower, “Boundary Dam Carbon Capture Project.” <https://www.saskpower.com/Our-Power-Future/Infrastructure-Projects/Carbon-Capture-and-Storage/Boundary-Dam-Carbon-Capture-Project>.
- [9] Power Technology, “SaskPower Boundary Dam and Integrated CCS.” <https://www.power-technology.com/projects/sask-power-boundary-dam/>.
- [10] International Energy Agency, “Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage.” <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions/a-new-era-for-ccus>.

- [11] N. Perrin, C. Paufigue, and M. Leclerc, "Latest performances and improvement perspective of Oxycombustion for carbon capture on coal power plants," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 524–531, 2014.
- [12] N. Khallaghi, D. P. Hanak, and V. Manovic, "Techno-economic evaluation of near-zero CO<sub>2</sub> emission gas-fired power generation technologies: A review," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 74, no. 103095, 2020.
- [13] F. Vega, S. Camino, J. Camino, J. Garrido, and B. Navarrete, "Partial oxy-combustion technology for energy efficient CO<sub>2</sub> capture process," *Applied Energy*, vol. 253, no. 113519, 2019.
- [14] A. Gambhir and M. Tavoni, "Direct air carbon capture and sequestration: How it works and how it could contribute to climate-change mitigation," *One Earth*, vol. 1, pp. 405–409, 2019.
- [15] R. Socolow, *Direct Air Capture of CO<sub>2</sub> with Chemicals: A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs*. American Physical Society, 2011.
- [16] C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz, P. Fongarland, and A. Bengaouer, "Power-to-liquid catalytic CO<sub>2</sub> valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 38, pp. 314–347, 2020.
- [17] M. Steinberg and V.-D. Dang, "Production of synthetic methanol from air and water using controlled thermonuclear reactor power—i. technology and energy requirement," *Energy Conversion*, vol. 17, pp. 97–112, 1977.
- [18] H. D. Willauer, D. R. Hardy, M. K. Lewis, E. C. Ndubizu, and F. Williams, "Recovery of [CO<sub>2</sub>]t from seawater/aqueous bicarbonate systems using a multi-layer gas permeable membrane," 2009.
- [19] CarbonNext, "Report on fully integrated and intensified value chain concepts for process selection." [http://carbonnext.eu/Deliverables/\\_/D2.1%20Value%20Chains%2031%2010%202017.pdf](http://carbonnext.eu/Deliverables/_/D2.1%20Value%20Chains%2031%2010%202017.pdf).
- [20] A. Gulzar, A. Gulzar, M. B. Ansari, F. He, S. Gai, and P. Yang, "Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO<sub>2</sub> economy," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 3, no. 100013, 2020.
- [21] Unión Europea, "DIRECTIVA (UE) 2018/2001 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (versión refundida)." <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/2018-12-21>.
- [22] O. Y. Abdelaziz, W. M. Hosny, M. A. Gadalla, F. H. Ashour, I. A. Ashour, and C. P. Hulteberg, "Novel process technologies for conversion of carbon dioxide from industrial flue gas streams into methanol," *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, vol. 21, pp. 52–63, 2017.
- [23] World Nuclear Association, "Heat values of various fuels." <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>.



- [24] I. U. Din, M. S. Shaharun, M. A. Alotaibi, A. I. Alharthi, and A. Naeem, "Recent developments on heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 34, pp. 20–33, 2019.
- [25] S. Verhelst, J. W. Turner, L. Sileghem, and J. Vancoillie, "Methanol as a fuel for internal combustion engines," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 70, pp. 43–88, 2019.
- [26] M. S. Duyar, A. Gallo, J. L. Snider, and T. F. Jaramillo, "Low-pressure methanol synthesis from CO<sub>2</sub> over metal-promoted Ni–Ga intermetallic catalysts," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 39, no. 101151, 2020.
- [27] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, "Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol," *Nature Chemistry*, vol. 6, pp. 320–324, 2014.
- [28] Y. Wang, T. Liu, L. Lei, and F. Chen, "High temperature solid oxide H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis for syngas production," *Fuel Processing Technology*, vol. 161, pp. 248–258, 2017.
- [29] Y. Zheng, W. Zhang, Y. Li, J. Chen, B. Yu, J. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "Energy related CO<sub>2</sub> conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies," *Nano Energy*, vol. 40, pp. 512–539, 2017.
- [30] S. Gai, J. Yu, H. Yu, J. Eagle, H. Zhao, J. Lucas, E. Doroodchi, and B. Moghtaderi, "Process simulation of a near-zero-carbon-emission power plant using CO<sub>2</sub> as the renewable energy storage medium," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 47, pp. 240–249, 2016.
- [31] H. Guzmán, F. Salomone, E. Batuecas, T. Tommasi, N. Russo, S. Bensaid, and S. Hernández, "How to make sustainable CO<sub>2</sub> conversion to methanol: Thermocatalytic versus electrocatalytic technology," *Chemical Engineering Journal*, no. 127973, 2020.
- [32] Y. Yan, J. Gu, E. L. Zeitler, and A. B. Bocarsly, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide," in *Carbon Dioxide Utilisation* (P. Styring, K. Armstrong, and E. A. Quarrelli, eds.), ch. 12, pp. 211–233, Elsevier, 2015.
- [33] A. A. Kiss, J. J. Pragt, H. J. Vos, G. Bargeman, and M. T. de Groot, "Novel efficient process for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 260–269, 2016.
- [34] B. Lee, H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H.-S. Cho, C.-H. Kim, and H. Lim, "Renewable methanol synthesis from renewable H<sub>2</sub> and captured CO<sub>2</sub>: How can power-to-liquid technology be economically feasible?," *Applied Energy*, vol. 279, p. 115827, 2020.

- [35] The Mitsui Chemical Group, “CSR Report 2016.” [https://jp.mitsuichemicals.com/en/sustainability/report/pdf/csr2016web\\_e.pdf](https://jp.mitsuichemicals.com/en/sustainability/report/pdf/csr2016web_e.pdf).
- [36] G. Leonzio, “State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 27, pp. 326–354, 2018.
- [37] M. Pérez-Fortes, J. C. Schöneberger, A. Boulamanti, and E. Tzimas, “Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment,” *Applied Energy*, vol. 161, pp. 718–732, 2016.
- [38] Carbon Recycling International, “Website.” <https://www.carbonrecycling.is/projects>.
- [39] MefCO<sub>2</sub>, “Website.” <http://www.mefco2.eu/>.
- [40] M. N. Anwar, A. Fayyaz, N. F. Sohail, M. F. Khokhar, M. Baqar, A. Yasar, K. Rasool, A. Nazir, M. U. F. Raja, M. Rehan, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, and A. S. Nizami, “CO<sub>2</sub> utilization: Turning greenhouse gas into fuels and valuable products,” *Journal of Environmental Management*, vol. 260, no. 110059, 2020.
- [41] H. Al-Kalbani, J. Xuan, S. García, and H. Wang, “Comparative energetic assessment of methanol production from CO<sub>2</sub>: Chemical versus electrochemical process,” *Applied Energy*, vol. 165, pp. 1–13, 2016.
- [42] M. A. Adnan and M. G. Kibria, “Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways,” *Applied Energy*, vol. 278, no. 115614, 2020.
- [43] N. von der Assen, J. Jung, and A. Bardow, “Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 2721–2734, 2013.
- [44] S. Michailos, S. McCord, V. Sick, G. Stokes, and P. Styring, “Dimethyl ether synthesis via captured CO<sub>2</sub> hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment,” *Energy Conversion and Management*, vol. 184, pp. 262–276, 2019.
- [45] A. T. Aguayo, J. Ereña, D. Mier, J. M. Arandes, M. Olazar, and J. Bilbao, “Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 5522–5530, 2007.
- [46] E. Catizzone, C. Freda, G. Braccio, F. Frusteri, and G. Bonura, “Dimethyl ether as circular hydrogen carrier: Catalytic aspects of hydrogenation/dehydrogenation steps,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 58, pp. 55–77, 2021.
- [47] Y. Zhang, D. Li, S. Zhang, K. Wang, and J. Wu, “CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether over CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 prepared by combustion route,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 16391, 2014.

- [48] H.-J. Chen, C.-W. Fan, and C.-S. Yu, "Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach," *Applied Energy*, vol. 101, pp. 449–456, 2013.
- [49] P. Makoś, E. Słupek, J. Sobczak, D. Zabrocki, J. Hupka, and A. Rogala, "Dimethyl ether (DME) as potential environmental friendly fuel," *E3S Web of Conferences*, vol. 116, no. 48, 2019.
- [50] W. Prasertsri, R. Frauzem, U. Suriyaphadilok, and R. Gani, "Sustainable dme synthesis-design with CO<sub>2</sub> utilization," *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 38, pp. 1081–1086, 2016.
- [51] C. Fernández-Dacosta, L. Shen, W. Schakel, A. Ramirez, and G. J. Kramer, "Potential and challenges of low-carbon energy options: Comparative assessment of alternative fuels for the transport sector," *Applied Energy*, vol. 236, pp. 590–606, 2019.
- [52] Unión Europea, "DIRECTIVA 98/70/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 13 de octubre de 1998 relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo y por la que se modifica la Directiva 93/12/CEE del Consejo (DO L 350 de 28.12.1998, p. 58)." <http://data.europa.eu/eli/dir/1998/70/2018-12-24>.
- [53] P. Kaiser, R. B. Unde, C. Kern, and A. Jess, "Production of Liquid Hydrocarbons with CO<sub>2</sub> as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 85, no. 4, pp. 489–499, 2013.
- [54] M. E. Dry, "The fischer-tropsch process: 1950–2000," *Catalysis Today*, vol. 71(3-4), pp. 227–241, 2002.
- [55] L. J. France, P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, and H. Almegren, "The indirect and direct conversion of CO<sub>2</sub> into higher carbon fuels," in *Carbon Dioxide Utilisation* (P. Styring, K. Armstrong, and E. A. Quarrelli, eds.), ch. 10, pp. 161–180, Elsevier, 2015.
- [56] S. Drünert, U. Neuling, T. Zitscher, and M. Kaltschmitt, "Power-to-liquid fuels for aviation – processes, resources and supply potential under german conditions," *Applied Energy*, vol. 277, no. 115578, 2020.
- [57] S. Yurchak, "Development of Mobil's Fixed-Bed Methanol-to-Gasoline (MTG) Process," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 36, pp. 251–272, 1988.
- [58] D. H. König, M. Freiberg, R.-U. Dietrich, and A. Wörner, "Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons," *Fuel*, vol. 159, pp. 289–297, 2015.
- [59] M. Fasihi, D. Bogdanov, and C. Breyer, "Techno-economic assessment of power-to-liquids (ptl) fuels production and global trading based on hybrid pv-wind power plants," *Energy Procedia*, vol. 99, pp. 243–268, 2016.

- [60] M. Seemann and H. Thunman, "Methane synthesis," in *Substitute Natural Gas from Waste* (M. Materazzi and P. U. Foscolo, eds.), ch. 9, pp. 221–243, Academic Press, 2019.
- [61] DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., "Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry." [https://cefic.org/app/uploads/2019/01/Low-carbon-energy-and-feedstock-for-the-chemical-industry-DECHEMA\\_Report-energy\\_climate.pdf](https://cefic.org/app/uploads/2019/01/Low-carbon-energy-and-feedstock-for-the-chemical-industry-DECHEMA_Report-energy_climate.pdf).
- [62] D. Hidalgo and J. Martín-Marroquín, "Power-to-methane, coupling CO<sub>2</sub> capture with fuel production: An overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 132, no. 110057, 2020.
- [63] J. Shen, R. Kortlever, R. Kas, Y. Y. Birdja, O. Díaz-Morales, Y. Kwon, I. Ledezma-Yanez, K. J. P. Schouten, G. Mul, and M. T. Koper, "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin," *Nature Communications*, vol. 6, no. 8177, 2015.
- [64] C. Wulf, J. Linssen, and P. Zapp, "Power-to-gas—concepts, demonstration, and prospects," in *Hydrogen Supply Chains: Design, Deployment and Operation* (C. Azzaro-Pantel, ed.), ch. 9, pp. 309–345, Academic Press, 2018.
- [65] K. Ghaib and F.-Z. Ben-Fares, "Power-to-methane: A state-of-the-art review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 433–446, 2018.
- [66] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, and S. Espatolero, "Power to gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 292–312, 2017.
- [67] The European Technology and Innovation Platform Smart Networks for Energy Transition, "The RENOVAGAS Project: Power to Methane." <https://tools.etip-snet.eu/project.html?id=2540>.
- [68] M. Thema, F. Bauer, and M. Sterner, "Power-to-gas: Electrolysis and methanation status review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 112, pp. 775–787, 2019.
- [69] C. Golling, R. Heuke, H. Seidl, and J. Uhlig, "Baustein einer Integrierten Energiewende: Roadmap Power to Gas." [https://www.powertogas.info/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/9215\\_Broschuere\\_Baustein\\_einer\\_Integrierten\\_Energiewende\\_Roadmap\\_Power\\_to\\_Gas.pdf](https://www.powertogas.info/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/9215_Broschuere_Baustein_einer_Integrierten_Energiewende_Roadmap_Power_to_Gas.pdf).
- [70] M. Götz, A. M. Koch, and F. Graf, "State of the Art and Perspectives of CO<sub>2</sub> Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications." [https://www.researchgate.net/profile/Manuel-Goetz-2/publication/273139805\\_State\\_of\\_the\\_Art\\_and\\_Perspectives\\_of\\_CO2\\_Methanation\\_Process\\_Concepts\\_for\\_Power-to-Gas\\_Applications/links/5523ef9d0cf2c815e073eba8/State-of-the-Art-and-Perspectives-of-CO2-Methanation-Process-Concepts-for-Power-to-Gas-Applications.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Manuel-Goetz-2/publication/273139805_State_of_the_Art_and_Perspectives_of_CO2_Methanation_Process_Concepts_for_Power-to-Gas_Applications/links/5523ef9d0cf2c815e073eba8/State-of-the-Art-and-Perspectives-of-CO2-Methanation-Process-Concepts-for-Power-to-Gas-Applications.pdf).

- [71] M. Pérez-Fortes and E. Tzimas, “Techno-economic and environmental evaluation of carbon dioxide utilisation for fuel production. synthesis of methanol and formic acid,” *EUR 27629 EN*, 2016.
- [72] S. Szima and C.-C. Cormos, “Improving methanol synthesis from carbon-free H<sub>2</sub> and captured CO<sub>2</sub>: A techno-economic and environmental evaluation,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 24, pp. 555–563, 2018.
- [73] H. Zhang and U. Desideri, “Techno-economic optimization of power-to-methanol with co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in solid-oxide electrolyzers,” *Energy*, vol. 199, no. 117498, 2020.
- [74] N. Meunier, R. Chauvy, S. Mouhoubi, D. Thomas, and G. D. Weireld, “Alternative production of methanol from industrial CO<sub>2</sub>,” *Renewable Energy*, vol. 146, pp. 1192–1203, 2020.
- [75] J. Nyári, M. Magdeldin, M. Larmi, M. Järvinen, and A. Santasalo-Aarnio, “Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol ccu-plant,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 39, no. 101166, 2020.
- [76] P. Battaglia, G. Buffo, D. Ferrero, M. Santarelli, and A. Lanzini, “Methanol synthesis through CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 44, no. 101407, 2021.
- [77] European Commission, “2050 long-term strategy.” [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en).
- [78] European Commission, “European Climate Law.” [https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action/law\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action/law_en).
- [79] United Nations Climate Change, “Long-term low greenhouse gas emission development strategy of the eu and its member states.” <https://unfccc.int/documents/210328>.
- [80] Parlamento Europeo, “Answer for question e-000634/2020.” [https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2020-000634-ASW\\_EN.html](https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2020-000634-ASW_EN.html).
- [81] Zero Waste Europe, “Joint briefing: Recycled Carbon Fuels in the Renewable Energy Directive.” <https://zerowasteurope.eu/wp-content/uploads/2019/04/NGO-joint-briefing-RCF.pdf>.
- [82] International Association of Oil and Gas Producers, “CCUS Projects in Europe.” <https://www.oilandgaseurope.org/wp-content/uploads/2020/06/Map-of-EU-CCS-Projects.pdf>.
- [83] ArcelorMittal, “ArcelorMittal and LanzaTech break ground on €150million project to revolutionise blast furnace carbon emissions capture.” <https://belgium.arcelormittal.com/en/arcelormittal-and-lanzatech-break-ground-on-e150million-project-to-revolutionise-blast-furnace-carbon-emissions-capture/>.
- [84] North CCU Hub, “Website.” <https://northccuhub.eu/>.

- [85] Power to Methanol Antwerp, “Website.” <https://powertomethanolantwerp.com/>.
- [86] Norsk e-fuel, “Website.” <https://www.norsk-e-fuel.com/en/>.
- [87] LafargeHolcim España, “LafargeHolcim y Carbon Clean desarrollarán una planta de captura y uso de carbono a gran escala.” <https://www.lafargeholcim.es/planta-captura-y-uso-carbono-a-gran-escala-carboneras-net-zero>.
- [88] G. A. Olah, “Beyond oil and gas: The methanol economy,” *Angewandte Chemie*, vol. 44, pp. 2636–2639, 2005.
- [89] K. Scott and L. Xing, “Direct methanol fuel cells,” in *Advances in Chemical Engineering. Fuel Cell Engineering* (K. Sundmacher, ed.), ch. 3, pp. 145–195, Academic Press, 2012.
- [90] M. Alias, S. Kamarudin, A. Zainoodin, and M. Masdar, “Active direct methanol fuel cell: An overview,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 19620–19641, 2020.
- [91] I. Tebbiche, J. Mocellin, L. T. Huong, and L.-C. Pasquier, “Circular economy and carbon capture, utilization, and storage,” in *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (A. Pandey, R. D. Tyagi, and S. Varjani, eds.), ch. 27, pp. 813–851, Elsevier, 2021.
- [92] Echemi.com, “Methanol Reagent Market Price & Analysis.” <https://www.echemi.com/productsInformation/pd20150901274-methanol-reagent.html>.
- [93] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, “Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 30470–30492, 2017.

# Índice alfabético

---

## A

almacenamiento de CO<sub>2</sub>, 7  
arqueas metanogénicas, 36

## C

Carbon Recycling International, 17  
coelectrólisis de CO<sub>2</sub> con agua, 14

## D

diésel, 28  
dimetil éter, 21  
direct air capture (DAC), 6

## E

economía del metanol, 54  
electrolizadores, 57

## F

Fischer-Tropsch, 29

## G

gas natural sintético, 35  
gasóleo, 28  
gasolina, 27

## J

*jet fuel*, 28

## M

MefCO<sub>2</sub>, 17  
metano, 35  
metanol, 13  
Methanol-to-Gasoline, 30  
Mitsui Chemicals, 17  
MTG de Mobil™, 32

## O

oxicombustión, 5

## P

pilas de metanol, 54  
post-combustión, 5  
precombustión, 5

## Q

queroseno, 28

## R

reacción de Sabatier, 36  
*reverse water gas shift reaction*, 14

## S

SNG, 35