

# Proyecto Fin de Carrera

## Ingeniería Química

### Aplicaciones de catalizadores avanzados a procesos de conversión de CO<sub>2</sub> en fase gas

Autor: Ignacio Galván Díaz

Tutoras:

Esmeralda Portillo Estévez

Laura Pastor Pérez

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

Sevilla, 2021



Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Química

# **Aplicaciones de catalizadores avanzados a procesos de conversión de CO<sub>2</sub> en fase gas**

Autor:

Ignacio Galván Díaz

Tutoras:

Esmeralda Portillo Estévez

Profesora sustituta interina

Laura Pastor Pérez

Contratada doctora

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



Proyecto Fin de Carrera: Aplicaciones de catalizadores avanzados a procesos de conversión de CO2 en fase gas

Autor: Ignacio Galván Díaz

Tutoras: Esmeralda Portillo Estévez  
Laura Pastor Pérez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal



*A mi familia*

*La raíz de la libertad  
se encuentra en la razón.  
No hay libertad sino en la verdad.  
(Santo Tomás de Aquino)*

# Agradecimientos

---

Quiero dar las gracias a mis padres y a todas las personas que me han apoyado durante toda la carrera y que me han animado a seguir con ella.

Quiero dar las gracias también a la profesora Esmeralda Portillo Estévez por ayudarme durante el desarrollo del TFG y a Laura Pastor Pérez por ayudarme durante el tiempo que estuve en el cicCartuja desarrollando la parte experimental del TFG.

# Resumen

---

El ambicioso objetivo que se ha marcado la Unión Europea de 0 emisiones de CO<sub>2</sub> para 2050 pasa por una transformación radical en el proceso productivo actual que se sustenta en los combustibles fósiles para la obtención de energía. Su desmantelamiento será tan costoso, en términos económicos y sociales, que provoca una ralentización en su puesta en marcha; pero nos estamos quedando sin tiempo para remediar la catástrofe climática, que puede cambiar la vida en nuestro planeta tal como la conocemos.

Sin embargo, cada vez se impone con mayor fuerza, una corriente económica que aboga por una evolución del actual sistema productivo: las Economía Circular. En ésta se aprovechan los residuos que produce para que vuelven a utilizarse en el proceso, ahorrando materia prima y combustibles.

En este trabajo se propone la transformación del CO<sub>2</sub>, residuo en la mayor parte de las actividades del ser humano, en metano y gas de síntesis que serán utilizado de nuevo en el proceso productivo para la obtención de energía. Cerrando así el círculo.

Este trabajo se basa en el estudio de distintos catalizadores y sus propiedades físico-químicas, cuyo uso favorezcan la velocidad de las dos reacciones químicas, Sabatier y RWGS, que transformarán el CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, con los resultados obtenidos en el laboratorio, se hizo una simulación para su validación a escala industrial en términos económicos. Siendo ésta muy prometedora.



# Abstract

---

The ambitious goal that the European Union has set itself of zero CO<sub>2</sub> emissions by 2050 is through a radical transformation in the current production process that supports fossil fuels for obtaining energy. Its dismantling will be so costly in economic and social terms that it causes a slowdown in its implementation but we run out of time to remedy the climate catastrophe that can change the life of our planet as we know.

However, an economic current is increasingly imposed, it ended up by an evolution of the current production system: the circular economy. In this one takes advantage of the waste, they produce to be used again in the process, saving raw material and fuels.

This work proposes the transformation of CO<sub>2</sub>, residue in most of human activity, into methane and synthesis gas that will be used again in the production process to obtain energy. Closing the circle like this.

This work is based on the study of different catalysts and their physical-chemical properties whose use favours the speed of the two chemical reactions, Sabatier and RWGS, which transform CO<sub>2</sub>

Later with the results obtained in the laboratory, a simulation was made for validation on an industrial scale in economic terms. Being very promising is.

# Índice

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>7</b>
<b>Resumen</b>	<b>8</b>
<b>Abstract</b>	<b>9</b>
<b>Índice</b>	<b>10</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>12</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>14</b>
<b>Tabla de Acrónimos</b>	<b>16</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>17</b>
1.1 <i>Problemática del cambio climático</i>	17
1.2 <i>Captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub></i>	18
1.2.1 <i>Captura del CO<sub>2</sub></i>	19
1.2.2 <i>Transporte de CO<sub>2</sub></i>	22
1.2.3 <i>Almacenamiento de CO<sub>2</sub></i>	22
1.3 <i>Reutilización del CO<sub>2</sub></i>	27
1.3.1 <i>Cambio del modelo económico</i>	27
1.3.2 <i>Valorización del CO<sub>2</sub></i>	28
1.3.3 <i>Valorización biológica del CO<sub>2</sub></i>	30
1.3.4 <i>Valorización química del CO<sub>2</sub></i>	30
1.4 <i>Objetivo y alcance del proyecto</i>	34
<b>2 Estado del arte: reacciones de metanación y RWGS</b>	<b>36</b>
2.1 <i>Reacción de metanación de CO<sub>2</sub></i>	36
2.2 <i>Reacción de reverse water-gas shift (RWGS)</i>	39
<b>3 Materiales y métodos</b>	<b>43</b>
3.1 <i>Programa experimental</i>	43
3.1.1 <i>Preparación de los materiales</i>	43
3.1.2 <i>Comportamiento catalítico</i>	46
3.1.3 <i>Técnicas de caracterización</i>	48
3.1.3.1 <i>Análisis por difracción de Rayos X (DRX)</i>	48
3.1.3.2 <i>Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>)</i>	49
3.1.3.3 <i>Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub></i>	50
3.2 <i>Metodología técnico-económica</i>	51
3.2.1 <i>Validación del modelo experimental</i>	51
3.2.2 <i>Caso óptimo para la producción de CH<sub>4</sub> y CO</i>	53
3.2.3 <i>Estudio técnico-económico a escala semiindustrial</i>	55
3.2.3.1 <i>Coste de los equipos</i>	55
3.2.3.2 <i>Coste total de la inversión de la planta (CTI)</i>	59
3.2.3.3 <i>Coste total de inversión anualizado (CTIa)</i>	59

3.2.3.4	Costes de operación	60
3.2.3.4.1	Coste de los servicios	60
3.2.3.4.2	Coste de la materia prima	60
3.2.3.4.3	Coste de la mano de obra	61
3.2.3.5	Coste total de producción (CTP)	62
3.2.3.6	Capital circulante (CC)	63
3.2.3.7	Ingresos por ventas	63
3.2.3.8	Resumen económico	64
3.2.3.9	Escala semiindustrial	64
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>66</b>
4.1	Resultados del programa experimental	66
4.1.1	Difracción de Rayos X (DRX)	66
4.1.2	Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H <sub>2</sub> )	67
4.1.3	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub>	68
4.1.4	Conversión del CO <sub>2</sub>	69
4.1.5	Selectividad del CO	71
4.1.6	Selectividad del CH <sub>4</sub>	72
4.2	Resultados del modelo técnico-económico	74
4.2.1	Validación del modelo experimental	74
4.2.1.1	Conversión del CO <sub>2</sub>	74
4.2.1.2	Selectividad del CH <sub>4</sub>	75
4.2.1.3	Selectividad del CO	76
4.2.2	Caso óptimo para la producción de CH <sub>4</sub> y CO	77
4.2.2.1	Análisis de sensibilidad para el parámetro de la presión	77
4.2.2.1.1	Rango de presiones para la conversión del CO <sub>2</sub>	77
4.2.2.1.2	Rango de presiones para la selectividad del CH <sub>4</sub> y CO	78
4.2.2.1.3	Selección de las condiciones óptimas en la producción de CH <sub>4</sub> y CO	80
4.2.3	Estudio técnico-económico	81
4.2.3.1	Caudales de entrada y salida de los casos	81
4.2.3.2	Coste de los equipos	82
4.2.3.3	Coste total de la inversión de la planta (CTI)	83
4.2.3.4	Coste total de la inversión anualizada de la planta (CTI <sub>a</sub> )	85
4.2.3.5	Costes de operación	85
4.2.3.5.1	Costes de los servicios auxiliares	85
4.2.3.5.2	Costes de la materia prima	88
4.2.3.5.3	Costes de la mano de obra disponible	89
4.2.3.6	Costes total de producción (CTP)	89
4.2.3.7	Ingresos en las ventas de los productos	91
4.2.3.8	Capital circulante (CC)	92
4.2.3.9	Análisis de la viabilidad económica del proyecto para los casos 3 y 4	92
4.2.3.10	Cálculo del VAN, TIR y PB para los casos 3 y 4	97
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>101</b>
5.1	Conclusiones de la fase experimental	101
5.2	Conclusiones de la fase técnico-económica	102
<b>6</b>	<b>Futuros trabajos</b>	<b>104</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>106</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1–1. Ventajas y desventajas de la captura del CO <sub>2</sub> según el proceso empleado	21
Tabla 1–2. Ventajas y desventajas del almacenamiento del CO <sub>2</sub>	24
Tabla 1–3. Proyectos de captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub>	26
Tabla 1–4. Reacciones de reutilización de CO <sub>2</sub>	31
Tabla 1–5. Proyectos de reutilización del CO <sub>2</sub>	33
Tabla 3–1. Composición de los catalizadores	43
Tabla 3–2. Puntos óptimos de operación en el reactor	53
Tabla 3–3. Puntos de salida del proceso	54
Tabla 3–4. Datos de partida de los caudales	55
Tabla 3–5. Valor de los exponentes de n	56
Tabla 3–6. Correlaciones de los costes de los equipos	57
Tabla 3–7. Factores de chilton	59
Tabla 3–8. Coste de los servicios	60
Tabla 3–9. Coste del precio de los materiales para la síntesis del catalizador	61
Tabla 3–10. Estimación del número de operarios en función de los equipos	62
Tabla 3–11. Ítems para calcular el coste de producción de una planta química	63
Tabla 4–1. Propiedades texturales de los catalizadores	68
Tabla 4–2. Balance y las condiciones óptimas de producción	81
Tabla 4–3. Costes de equipos para cada caso	82
Tabla 4–4. Costes totales de la inversión de la planta en los casos	84
Tabla 4–5. Coste total de la inversión anualizada de la planta	85
Tabla 4–6a. Balance y coste de las corrientes auxiliares	86
Tabla 4–6b. Balance y coste de las corrientes auxiliares(cont)	87
Tabla 4–7. Balance económico de las materias primas	88
Tabla 4–8. Balance del número de operarios	89
Tabla 4–9. Coste total de producción	90
Tabla 4–10. Balance de la venta de los productos al año	91

Tabla 4-11. Capital circulante	92
Tabla 4-12. Resumen económico del caso 3	93
Tabla 4-13. Resumen económico del caso 4	95
Tabla 4-14. Resultados del VAN para los casos 3 y 4	97
Tabla 4-15. Resultados del TIR para los casos 3 y 4	99
Tabla 4-16. Resultados del PB para los casos 3 y 4	100

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1-1. Emisiones globales de CO <sub>2</sub> en función de los años (1990-2020)	17
Figura 1-2. Hoja de ruta europea para el impulso a las tecnologías CAUC	19
Figura 1-3. Captación del CO <sub>2</sub>	20
Figura 1-4. Coste de transporte del CO <sub>2</sub> vs distancia según el medio empleado	22
Figura 1-5. Almacenamiento del CO <sub>2</sub>	23
Figura 1-6. Sistema economía lineal	27
Figura 1-7. Sistema económico circular	28
Figura 1-8. Áreas de aplicación del CO <sub>2</sub>	29
Figura 1-9. Productos obtenidos de la reutilización del CO <sub>2</sub>	30
Figura 2-1. Diagrama de flujo de proceso simplificado basado en los reactores de dos etapas	40
Figura 3-1. Nitrato de níquel hexahidratado	44
Figura 3-2. Nitrato de potasio	44
Figura 3-3. Óxido de cerio (IV)	45
Figura 3-4. Rotavapor	45
Figura 3-5. Reactor continuo de lecho fijo	46
Figura 3-6. Panel de control del programa Processo	47
Figura 3-7. Proceso experimental simulado	51
Figura 3-8. Proceso experimental semiindustrial de producción de CH <sub>4</sub>	54
Figura 3-9. Proceso experimental semiindustrial de producción de gas de síntesis	54
Figura 3-10. Relación entre el VAN y el TIR de una inversión	65
Figura 4-1. Difractogramas de las muestras	66
Figura 4-2. Resultados por reducción a temperatura programada	67
Figura 4-3. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de todos los catalizadores	69
Figura 4-4. Resultados de conversión de CO <sub>2</sub> en todo el rango de temperaturas	70
Figura 4-5. Selectividad de CO para todos los catalizadores	71
Figura 4-6. Selectividad de CH <sub>4</sub> para todos los catalizadores	73
Figura 4-7. Comparativas de la conversión de CO <sub>2</sub>	74
Figura 4-8. Comparativa de la selectividad del CH <sub>4</sub>	75
Figura 4-9. Comparativa de la selectividad del CO	76
Figura 4-10. Rango de presiones en la conversión del CO <sub>2</sub>	78
Figura 4-11. Rango de presiones en la selectividad del CH	79

Figura 4-12. Rango de presiones en la selectividad del CO	79
Figura 4-13. Diagrama de flujo de caja actualizado y acumulado del caso 3	97
Figura 4-14. Diagrama de flujo de caja actualizado y acumulado del caso 4	98

# Tabla de acrónimos

---

ETS	<i>Emissions Trading Scheme</i> (Mercado de derechos de emisiones)
PIB	Producto Interior Bruto
RWGS	<i>Reverse Water-Gas Shift</i> (Cambio inverso de agua-gas)
RAP	Recuperación Asistida de Petróleo
AIE	Agencia Internacional de Energía
CAUC	Captura, Almacenamiento y Usos del CO <sub>2</sub>
CAC	Tecnología de Captura y Almacenamiento de CO <sub>2</sub>
IGCC	Plantas Integradas de Gasificación y Ciclo Combinado
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i> (Índice del coste de una planta química)
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> (Recuperación mejorada de petróleo)
CC	Capital Circulante
BAI	Beneficio Antes de Impuesto
BN	Beneficio Neto
CF	Cash Flow (Flujo de caja)
VAN	Valor Actual Neto
TIR	Tasa Interna de Retorno
PB	Periodo de Recuperación
CDT	Coste Directo Total
CIT	Coste Indirecto Total
FID	Detector de Ionización de llama
TCD	Detector de Conductividad Térmica

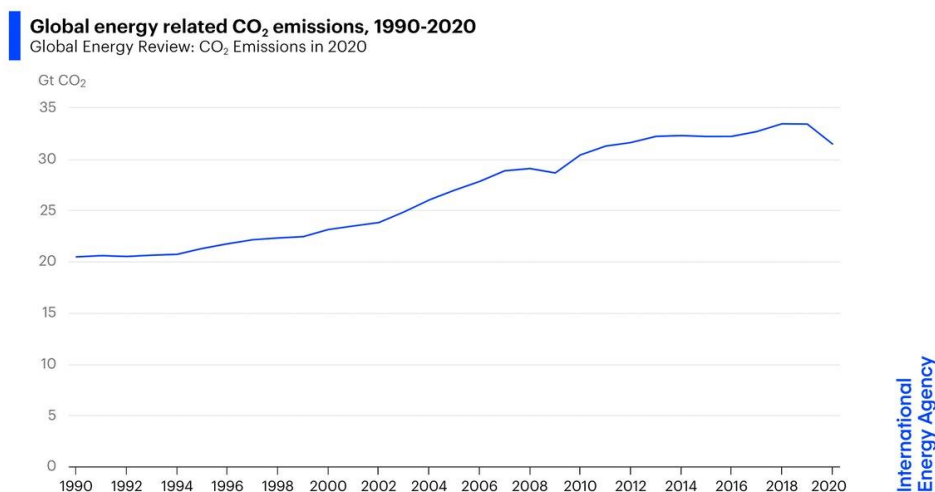


## 1.1 Problemática del cambio climático

En los últimos cien años se ha producido un aumento exponencial de la población mundial y de la actividad humana, que ha provocado un aumento de la demanda de productos y de energía para satisfacer las necesidades de esta nueva demografía.

Esta mayor producción de energía ha llevado consigo un aumento de las emisiones de contaminantes a la atmósfera, que han provocado graves problemas medioambientales como son el efecto invernadero y el cambio climático. Uno de los gases más emitidos es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), siendo la industria energética una de las mayores responsables de estas emisiones.

En la **Figura 1.1**, se puede apreciar el aumento progresivo de las emisiones de CO<sub>2</sub> durante los últimos años correspondiente al aumento del consumo energético dado por la *Agencia Internacional de Energía*. Los dos únicos momentos de cambio de tendencia han sido en las crisis de 2008 y 2020.



**Figura 1.1.** Emisiones globales de CO<sub>2</sub> en función de los años (1990-2020).<sup>1</sup>

Las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> emitidas a la atmósfera ya no pueden ser absorbidas por los procesos naturales de nuestro planeta y depositadas en los grandes sumideros de este gas: los bosques, los suelos y los océanos. Esto se debe a que, en paralelo al incremento de estas emisiones, se ha producido una disminución drástica de estos sumideros provocada por el aumento de la actividad antropogénica, como la deforestación llevada a cabo en los grandes bosques tropicales y subtropicales del planeta; la minería que ha arrasado grandes superficies de suelos; la agricultura extensiva e intensiva que ha hecho desaparecer grandes cantidades de humus y material orgánico; y en los océanos se ha detectado que más del 50% de los corales, los grandes captadores de CO<sub>2</sub> marino, están enfermos o han muerto<sup>2</sup>.

Los efectos catastróficos del aumento de CO<sub>2</sub> en nuestro planeta son cada vez más

evidentes: aumento de la temperatura del planeta, mayor probabilidad de catástrofes naturales, deterioro de la salud humana y disminución de la biodiversidad<sup>3</sup>.

Por otro lado, el progreso tecnológico e industrial sigue demandando grandes aportes de energía, por lo que se plantea la necesidad de hacer frente a esta demanda de una forma más sostenible y respetuosa con el medio ambiente, si se quiere hacer algo por mantener la vida en planeta tal como se conoce hoy en día.

Para intentar revertir estos efectos y solucionar los problemas ambientales, en la *cumbre de París (2015)*, se hicieron propuestas para reducir el incremento de la temperatura del planeta por debajo de los 2°C de los niveles de la era preindustrial, mediante la reducción de las emisiones<sup>4</sup>. En la siguiente cumbre, la de 2018 en Katowice (Polonia), se desarrolló *el paquete de Katowice*<sup>5</sup> en el que se recogen toda la información, normas y reglas que se pusieron en el acuerdo de París.

Para la consecución e implantación de estos objetivos se hace necesario investigar y desarrollar nuevas tecnologías para los procesos de captación y almacenamiento del CO<sub>2</sub>, así como la aplicación de procesos de valorización del mismo, esto es, procesos productivos en los que el CO<sub>2</sub> aumente su valor económico al utilizarse como materia prima o energética.

## 1.2 Captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub>

La viabilidad de las tecnologías basadas en la captura del CO<sub>2</sub> dependerán del mercado de emisiones de carbono, la ETS (*Emissions Trading Scheme*), un mercado que se basa en favorecer al medioambiente mediante la implantación de gratificación a quien descontamina y de penalización a quién contamina para ir reduciendo gradualmente las emisiones de gases contaminantes<sup>6</sup>.

Por tanto, esta tecnología sería una opción atractiva si el coste de la CAUC (Captura, Almacenamiento y Usos del CO<sub>2</sub>) es inferior al coste de los derechos que hay que pagar por la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

En la **Figura 1.2**, vienen recogidos los retos e innovación de la hoja de ruta europea. Se basa en la reducción de los costes mediante la innovación, el establecimiento de una estructura comercial, una proyección favorable hacia el público para incentivar su uso y dar a conocer sus beneficios.

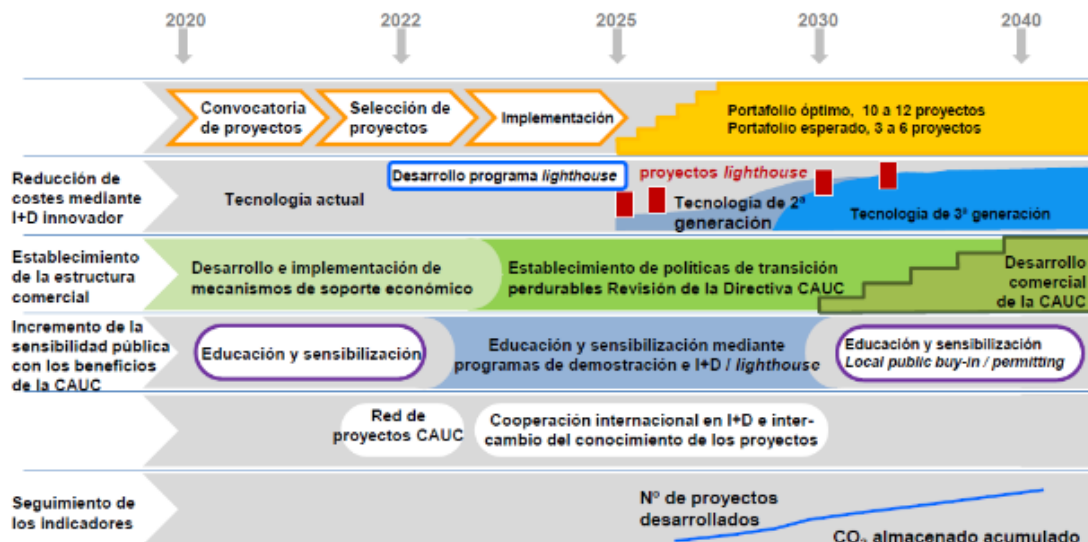


Figura 1.2. Hoja de ruta europea para el impulso a las tecnologías CAUC<sup>7</sup>.

Además de cumplir con los objetivos del cambio climático de la *cumbre de París*, esta tecnología tiene otros atractivos como son contribuir al incremento del empleo y del PIB. Las nuevas investigaciones puestas en marcha van dirigidas a reducir los costes de aplicación que las harán aún más atractivas.

### 1.2.1 Captura del CO<sub>2</sub>

La captura del CO<sub>2</sub> consiste en la separación del CO<sub>2</sub> procedente de la corriente de los gases de salida de los procesos industriales y energéticas que lo generan para más tarde comprimirlo y purificarlo en vez de arrojarlo a la atmósfera directamente y contribuir con el cambio climático<sup>8</sup>.

Desde 2018, existen 18 grandes instalaciones en el mundo que se han construido para capturar el CO<sub>2</sub>: nueve en Estados Unidos, dos en Noruega, tres en Canadá y una en Arabia Saudí, en Brasil y en Emiratos Árabes Unidos. También en China y en Australia ya se han construido y puesto en marcha entre 2019 y 2020.

Estas grandes instalaciones llevan capturando alrededor de unos 40 millones de toneladas por año de CO<sub>2</sub><sup>7</sup>. Siendo estas capturas solo una ínfima parte de las emisiones globales que se han emitido en 2018, alrededor de 37,1 giga toneladas de CO<sub>2</sub>.

En la **Figura 1.3**, están representados los tres principales procesos a través de los cuales se captura el CO<sub>2</sub>: precombustión, postcombustión y oxicomustión. Cada uno de los tres sistemas permite capturar el dióxido de carbono resultante de la combustión, especialmente en el sector eléctrico<sup>9,10,11</sup>.

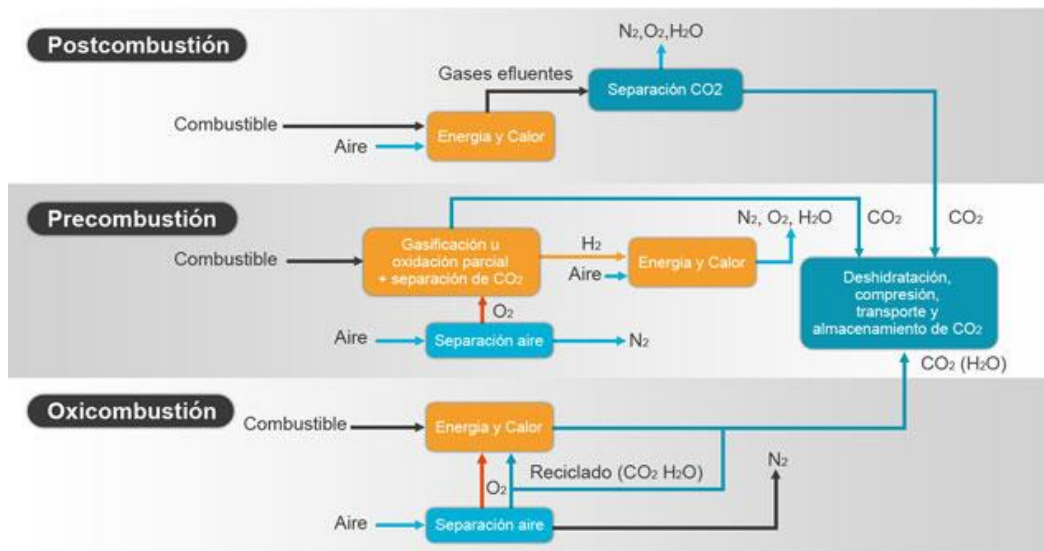


Figura 1.3. Captación del CO<sub>2</sub><sup>12</sup>.

En los sistemas de precombustión, al combustible fósil se le aplica un proceso de gasificación o reformado para transformarlo en una corriente gaseosa mediante su calentamiento con vapor y oxígeno (previamente separado del aire). Mediante este proceso, se obtiene una corriente gaseosa que contiene mayoritariamente H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Ambos componentes se pueden separar obteniendo un flujo de CO<sub>2</sub> más concentrado. El H<sub>2</sub> también obtenido de esta separación puede ser usado como posible fuente de energía o para la producción de otros productos<sup>13</sup>.

En el proceso de postcombustión, los gases de salida procedentes de la combustión están compuestos mayoritariamente por nitrógeno del aire utilizado en el proceso y en menor medida de CO<sub>2</sub> que se ha originado. Una de las técnicas más utilizadas para poder capturar a este último es mediante un proceso de absorción química donde al inyectar los gases de combustión en un líquido que absorbe únicamente el CO<sub>2</sub> (como un solvente orgánico enfriado o comprimido). Luego este líquido absorbente, se hace pasar por una etapa de regeneración, al calentarlo o liberar presión, en la que se separa del CO<sub>2</sub> para transportarlo y almacenarlo en su destino. Actualmente se trabaja con procesos similares de separación a gran escala para eliminar el CO<sub>2</sub> del gas natural<sup>12</sup>.

La idea principal de esta tecnología es trabajar con los gases de combustión de grandes focos emisores de CO<sub>2</sub>, de tal forma que se aumente la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente principal de los gases, pasando de una concentración de un 12% - 15% a una concentración próxima al 100% de CO<sub>2</sub>. El caballo de batalla principal de este tipo de tecnologías es el consumo de energía que repercute en una pérdida de eficiencia muy relevante y en el alto coste de la inversión requerida para separación de CO<sub>2</sub>.

Uno de los procesos más usados donde la concentración de CO<sub>2</sub> se ve aumentada a la salida del proceso es la oxidación. En este sistema se utiliza oxígeno (previamente separado del aire) que se mezcla con una corriente de recirculación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> de la corriente de los gases de salida para quemar el combustible que dará como resultado una corriente de gases de salida rica en CO<sub>2</sub> y vapor de agua que pueden separarse fácilmente mediante enfriamiento y compresión del gas<sup>14</sup>.

Las ventajas y desventajas que recogen estos tres tipos de captura vienen recogido en la **Tabla 1.1.**

**Tabla 1.1.** Ventajas y desventajas de la captura del CO<sub>2</sub> según el proceso empleado<sup>15</sup>.

<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Precombustión</b>	<p>Alto rendimiento</p> <p>Producción de gases de síntesis</p> <p>Comercialización del H<sub>2</sub> producido</p> <p>Ajustable para centrales térmicas basadas en carbón</p>	<p>Alto coste</p> <p>Necesidad de materiales termorresistentes</p> <p>Falta de estudios y de desarrollo de plantas térmicas que usan H<sub>2</sub></p> <p>Pocas plantas de gasificación y reformado de gas</p>
<b>Postcombustión</b>	<p>Más experiencia de las tres técnicas de captura</p> <p>Ajustables para las plantas de producción de energía eléctrica basadas en carbón</p> <p>Posibilidad del uso de tecnología de reacondicionamiento</p>	<p>Poco % de CO<sub>2</sub> a la salida de los gases de combustión</p> <p>Presión atmosférica de los gases de salida</p> <p>CO<sub>2</sub> que se produce se encuentra a baja presión</p>
<b>Oxicombustión</b>	<p>Alto rendimiento</p> <p>Mayor % de CO<sub>2</sub> en los gases de salida</p> <p>Abreviación de la captura del CO<sub>2</sub> por parte de la postcombustión</p>	<p>Necesidad de enfriamiento del CO<sub>2</sub> capturado</p> <p>Uso de grandes cantidades de O<sub>2</sub> para el enfriamiento</p> <p>Rápido deterioro de la eficiencia del proceso</p>

También se han llevado a cabo nuevos procesos en los que juntan la captura del CO<sub>2</sub> con las energías renovables para la producción de H<sub>2</sub> como en la producción del óxido de etileno.

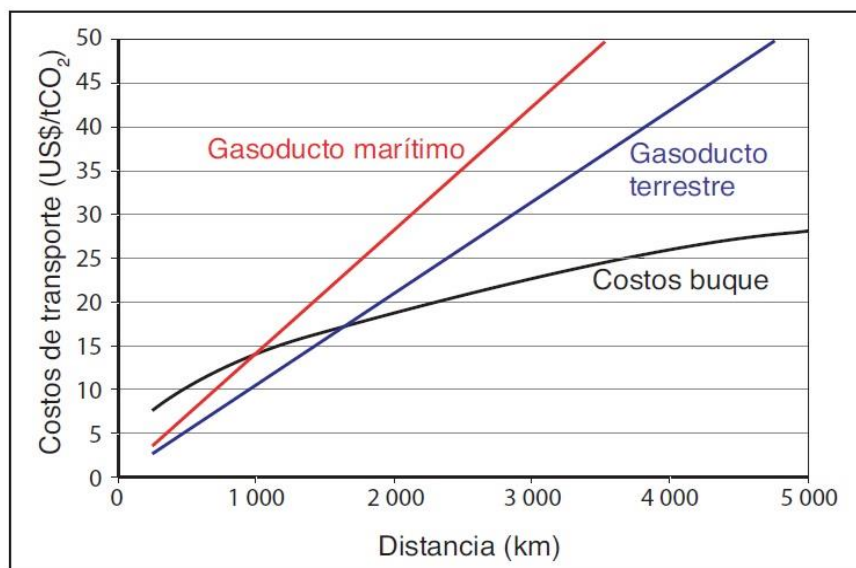
### 1.2.2 Transporte de CO<sub>2</sub>.

El transporte del CO<sub>2</sub> tendrá lugar en el caso de que la zona de almacenamiento no se encuentre en la misma ubicación de la planta, y se tendrá que tener en cuenta el coste de este transporte que incrementará el coste final<sup>15</sup>.

Las formas de transportar el dióxido de carbono son mediante tuberías o cisternas en buques, camiones y vagones. El transporte por tuberías se viene realizando en Estados Unidos desde 1970, y es llevado a cabo mediante gaseoductos que transportan el CO<sub>2</sub> a altas presiones para la Recuperación Asistida de Petróleo (RAP) por CO<sub>2</sub>. Esta forma de transporte se ha probado, desde el tiempo que viene realizándose, que tiene una escasa siniestralidad, pocos accidentes y bajo riesgo.

Otro método de transporte es mediante el uso de cisternas, ya sean de camiones, vagones o barcos que transportan el CO<sub>2</sub> licuado<sup>17</sup>. Puede hacerse en tanques aislados a baja temperatura y a una presión mucho más baja que en los gaseoductos.

En general, el coste del transporte depende de diversos factores como la cantidad a transportar y la distancia a recorrer como se refleja en la **Figura 1.4**. También dependerá del tipo de material que se use en los gaseoductos y en los barcos. Se observa que el transporte por barco resulta el más barato, siendo el transporte por tuberías más caro debido al coste de los materiales de construcción y a la orografía del terreno. Este coste aún es más costoso si hay que implementar el gaseoducto bajo el mar<sup>18</sup>.



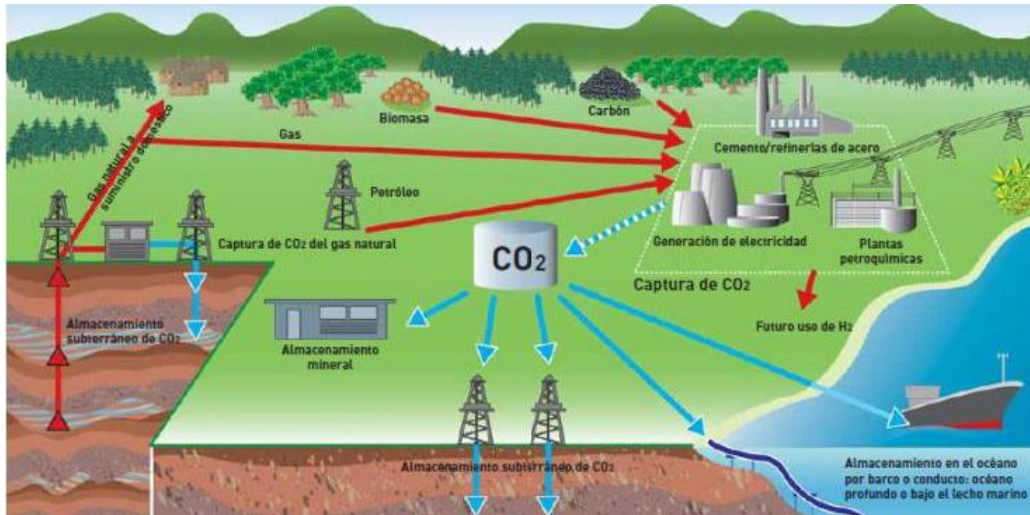
**Figura 1.4.** Coste de transporte del CO<sub>2</sub> vs distancia según el medio empleado<sup>19</sup>.

### 1.2.3 Almacenamiento del CO<sub>2</sub>

Una vez capturado y transportado el CO<sub>2</sub> tiene que ser almacenado de forma segura. El almacenamiento del CO<sub>2</sub> puede ser geológico, oceánico, o en minerales y rocas a través de reacciones químicas para su almacenamiento en estado sólido.

A nivel global, se han inyectado más de 230 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> en el subsuelo desde 2018<sup>20</sup>.

En la **Figura 1.5.** se muestra las distintas opciones de almacenamiento del CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.5.** Almacenamiento del CO<sub>2</sub><sup>18</sup>.

Por si solo el mar es un sumidero natural de CO<sub>2</sub>, al ser este gas soluble en agua, se producen intercambios naturales entre la atmósfera y la superficie de los océanos hasta que alcanzan un equilibrio. Al incrementarse el CO<sub>2</sub> en la atmósfera se ha incrementado el intercambio; pero está teniendo como consecuencia que el agua en la superficie se está volviendo más ácida.

El almacenamiento en los fondos marinos se realizaría mediante la inyección del CO<sub>2</sub> en las capas profundas de los océanos y podrían permanecer disueltas en el agua varios cientos de años; pero desde el punto de vista ecológico, sería una amenaza para la biodiversidad marina al aumentar los niveles de CO<sub>2</sub> en los fondos y cambiar la química de las aguas. Esta opción cuenta con un gran rechazo social<sup>21,22</sup>.

Por ello se opta por el almacenamiento de CO<sub>2</sub> en formaciones geológicas. Las más idóneas para ello son las sedimentarias que presentan una gran porosidad y aceptable permeabilidad para retener CO<sub>2</sub>, de forma que este almacenamiento no altere las condiciones de estas formaciones. Destacan aquellas formaciones y estructuras donde se encontraba petróleo y gas natural, acuíferos salinos profundos, capas de rocas basálticas y de carbón. El CO<sub>2</sub> comprimido puede inyectarse en las formaciones rocosas porosas del subsuelo mediante alguno de los métodos que actualmente se utilizan en las industrias del gas y del petróleo, como el utilizado en la Recuperación Asistida de Petróleo (RAP) por CO<sub>2</sub>, ya mencionada en el transporte del CO<sub>2</sub>. La RAP consiste en inyectar el CO<sub>2</sub> comprimido en yacimientos de petróleo casi agotados para extraer el

petróleo que la perforación convencional no hubiera podido recuperar. Esta sería la tecnología que se utilizaría para inyectar CO<sub>2</sub>, en los depósitos mencionados.

En los acuíferos salinos, el CO<sub>2</sub> se puede fijar químicamente al disolverse con agua y reaccionar con las rocas que le rodean para formar carbonatos minerales.

En el caso del almacenamiento en minerales, se haría aplicando reacciones químicas que solidifican el CO<sub>2</sub> y lo almacenan en minerales mediante procesos de carbonatación mineral<sup>23</sup>.

El almacenamiento geológico en el subsuelo, depende económicamente del mayor o menor coste para superar la firmeza y profundidad donde se realizaría la inyección y la deposición del gas. En la siguiente tabla (**Tabla 1.2**), se comparan los diferentes tipos de almacenamientos con sus ventajas y desventajas.

**Tabla 1.2.** Ventajas y desventajas del almacenamiento del CO<sub>2</sub><sup>24</sup>.

<b>Tipo de almacenamiento</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Geológico</b>	Bajo coste  Alta capacidad de almacenamiento  Más experiencia	Riesgo de fugas  Control de las zonas de almacenamiento  Rechazo social
<b>Oceánico</b>	Gran capacidad de almacenamiento  Intercambio natural de CO <sub>2</sub> entre la superficie y la atmosfera	Riesgo de fugas  Dañino para el ecosistema marinos  Rechazo social  Almacenamiento provisional
<b>Carbonatación</b>	Almacenamiento permanente  Uso de minerales que se encuentran en grandes cantidades  Producto producido no dañino al medio ambiente	Son caros  Necesidad de más estudios e investigaciones



J. Alcalde *et al.* en una investigación reciente publicada de la revista científica *Nature Communications* llegaron a la conclusión de que el CO<sub>2</sub> capturado se puede almacenar en el subsuelo de forma viable y segura durante 10.000 años <sup>25</sup>.

Esta investigación despeja todas las dudas sobre la seguridad de los métodos propuestos de almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Sin embargo; son motivos económicos los que impiden la puesta en marcha de los métodos descritos ya que sus altos costes económicos se deberían compensar con el precio de los derechos de emisión del CO<sub>2</sub>, estando este sujeto a la fluctuación de este mercado<sup>26</sup>.

Algunos proyectos de investigación y técnicas que se han realizado o se están realizando en la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> vienen recogida en la siguiente tabla (**Tabla 1.3**).

**Tabla 1.3.** Proyectos de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub><sup>16</sup>.

<b>Proyecto</b>	<b>Localización</b>	<b>Planta comercial</b>	<b>Objetivo</b>
<i>Hypogen-Dynamis</i>	Europa	2006-2009	Producción de H <sub>2</sub> y electricidad a partir de combustibles fósiles con CAC
<i>ZeroGen</i>	Australia	2010	Planta IGCC con captura de CO <sub>2</sub> y almacenamiento en formación salina
<i>Ciuden</i>	España	2010	Desarrollo de la tecnología de oxidación de carbón pulverizado
<i>Hydrogen Energy-BP &amp; Rio Tinto</i>	Australia	2011	Generación de energía a través del hidrógeno usando tecnología CAC
<i>Hartfiel</i>	Reino Unido	2011	IGCC con CAC
<i>Powerfuel</i>	Reino Unido	2011	Planta IGCC con integración completa de CAC
<i>Carson Project</i>	Estados Unidos	2011	Uso de un gasificador para convertir coque de petróleo en H <sub>2</sub>
<i>Progressive Energy</i>	Reino Unido	2011	Captura en una IGCC para uso en EOR
<i>E.On</i>	Reino Unido	2012	Planta IGCC con integración completa de CAC
<i>RWE nPower</i>	Reino Unido	2012	Investigación con tecnología supercrítica combinando captura postcombustión
<i>FutureGen</i>	Estados Unidos	2012	IGCC para producción conjunta de electricidad e H <sub>2</sub> con CAC integrados
<i>Jamestown</i>	Estados Unidos	2013	Desarrollo de la tecnología CAC usando oxidación en lecho fluido
<i>RWE</i>	Alemania	2014	Construcción de una planta comercial IGCC y con CAC en precombustión
<i>Teeside</i>	Reino Unido	2016	IGCC con CAC
<i>GreenGen</i>	China	2018	Planta IGCC con CAC
<i>Youngdong</i>	Corea del Sur	2018	Reconversión de una unidad en oxidación
<i>Vattenfall</i>	Alemania	2020	Planta piloto con CAC para desarrollar la planta a una mayor escala para el año 2020

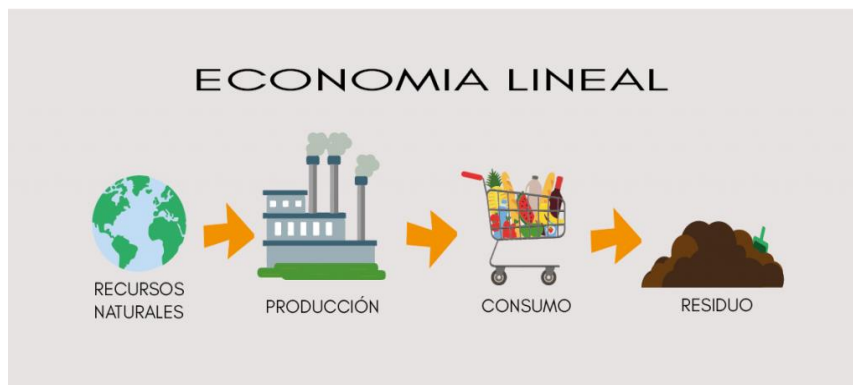
En conclusión, con este tipo tecnología, se puede decir que es necesaria para esta época en la que vivimos hacia una transición económica descarbonizada pero todavía dependiente de las fuentes de carbono.

Para que salga rentable toda la operación se debe obtener una corriente de gases de salida con una elevada proporción de CO<sub>2</sub> para que salga rentable a nivel energético para luego su transporte y su posterior almacenamiento.

### 1.3 Reutilización del CO<sub>2</sub>.

#### 1.3.1 Cambio del modelo económico

A finales de 2020, la Unión Europea se marcó para 2030 el objetivo de reducir un 55% las emisiones de los gases de efecto invernadero con respecto a la década de los 90<sup>27</sup>. Para ello se quiere llevar a cabo un cambio en el modelo económico que reduzca estas emisiones. Actualmente, en la Unión Europea se tiene un modelo económico de carácter lineal (**Figura 1.6**).



**Figura 1.6.** Sistema economía lineal<sup>28</sup>.

En este modelo el aumento económico se corresponde con un incremento de consumo de recursos naturales. Los productos se generan a partir de materias primas y energía que se transforman en productos que, al usarse, llegan al final de su vida útil y se retiran como desechos.

El incremento del consumo de una población cada vez mayor, el aumento de los residuos, las mayores emisiones de los gases de efecto invernadero y la disminución de recursos naturales y energéticos hacen que este modelo económico se haga cada vez más insostenible, por lo que se impone un cambio en el modelo económico. Actualmente como alternativa sostenible, se va abriendo paso a un modelo de carácter circular.

Las etapas de este modelo circular vienen expuestas en la **Figura 1.7**. El aumento económico de este modelo se producirá a través de la reutilización y reciclado de los residuos de los productos usados y de las emisiones de las energías empleadas, sin que tenga que producirse un aumento del consumo de los recursos naturales<sup>29</sup>. Esta

economía circular se está poniendo en marcha en Europa gracias al *Acuerdo Verde Europeo*<sup>30</sup>.



**Figura 1.7.** Sistema económico circular<sup>31</sup>.

Este nuevo modelo económico es un gran aliado en la lucha contra el problema climático de nuestro planeta. Para ello, se necesitan procesos tecnológicos que empleen las emisiones y concentraciones de CO<sub>2</sub> como punto de partida de un nuevo proceso productivo continuo. De esta forma, la eliminación de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> supondrá un gran impacto para eliminar los efectos del calentamiento global.

Va cobrando mayor interés el desarrollo de propuestas en el nuevo modelo productivo sobre la reutilización del CO<sub>2</sub> emitido, como materia prima o fuente de energía. Es lo que se ha llamado Procesos de Valorización del CO<sub>2</sub>. Pasando de ser un residuo peligroso a una fuente de energía o materia primaria rentable.

### 1.3.2 Valorización del CO<sub>2</sub>

Los procesos de captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub>, a pesar del desarrollo tecnológico que están experimentando, no contribuirían con el modelo económico circular que se quiere conseguir.

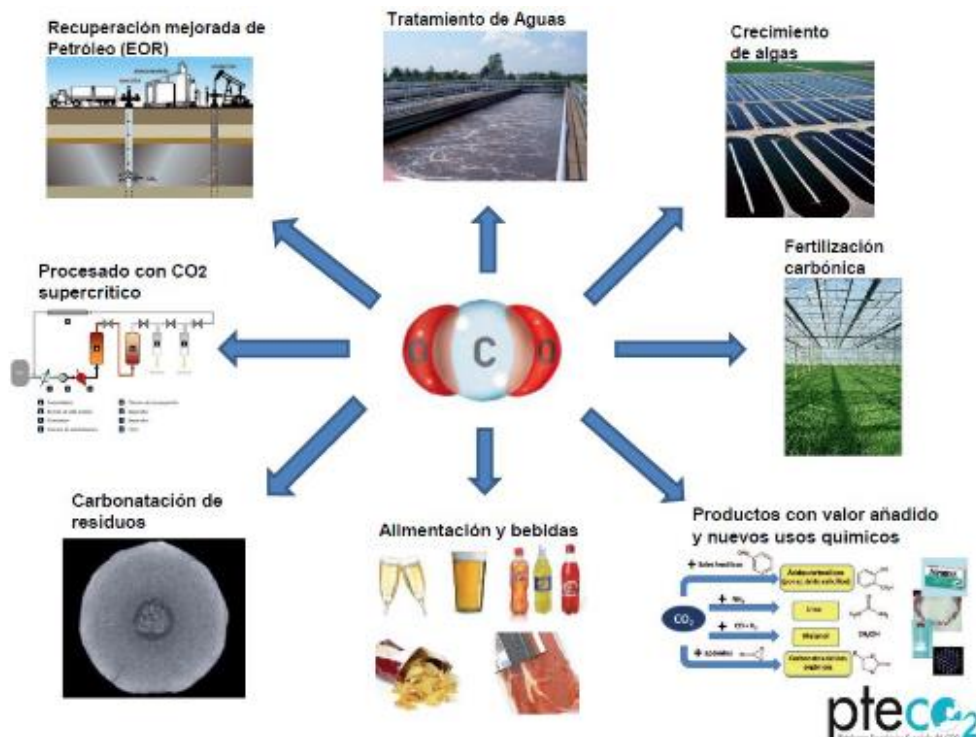
Estos procesos contribuyen reduciendo las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera para cumplir con el objetivo actual de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, por lo que, en un primer momento, es favorable desde un punto de vista ecológico; pero, como se ha comentado anteriormente, tienen ciertos inconvenientes en su almacenamiento de forma geológica, subterránea y oceánica. Además, tienen la desventaja de que su implantación provocaría un gran coste económico que se imputaría a los precios en la producción de energía.

Por ello cualquier propuesta de uso del CO<sub>2</sub>, que conlleve su eliminación de la atmósfera o impida su emisión a ella, debe ser para producir un retorno económico, esto es, la valorización del CO<sub>2</sub>.

El CO<sub>2</sub> emitido, considerado como un residuo, se convierte mediante diferentes tecnologías de valorización de este gas, en fuente de carbono para volver a ser utilizado como recurso energético. Esto supondría una reducción de las emisiones y de las concentraciones de gases de efecto invernadero cumpliendo con los objetivos propuestos en las distintas cumbres sobre el clima y cambio climático que se han desarrollado en los últimos años.

Diferentes sectores industriales han mostrado interés por estos procesos, como la industria farmacéutica, energética, alimentaria, cementera y la siderúrgica entre otras, ya que podría suponer una mejora sustancial en su actividad económica<sup>32</sup>. No obstante, depende de diferentes factores para que sea una opción a tener en cuenta: el coste de implantación, la selectividad del proceso y su eficiencia, el tiempo de almacenamiento del CO<sub>2</sub> y el uso final que se le va a dar.

Actualmente, se están investigando nuevas técnicas de optimización de estos procesos de valorización del CO<sub>2</sub> para que resulten más atractivas sus aplicaciones industriales, como en la separación y purificación, valorización biológica o química y en la producción de combustibles<sup>33</sup>. Algunos ejemplos de su valorización vienen recogidos en la **Figura 1.8**.



**Figura 1.8.** Áreas de aplicación del CO<sub>2</sub><sup>7</sup>.

### 1.3.3 Valorización biológica del CO<sub>2</sub>

En el ámbito biológico se están desarrollando diferentes proyectos, en los que se llevan a cabo la aceleración de absorción del CO<sub>2</sub> por parte de las plantas, algas y microorganismos que realizan la fotosíntesis, aportando además oxígeno<sup>34</sup>.

Un ejemplo sería la empresa Alga Energy que posee una planta en Arcos de la Frontera (Cádiz). En ella proliferan microalgas gracias al CO<sub>2</sub> que toman directamente de los aliviaderos de una central eléctrica próxima.

Estas microalgas son una materia prima de gran calidad para el desarrollo de productos en sectores como la agricultura, la nutrición, la cosmética y la acuicultura. Actualmente se está estudiando su potencial en la industria farmacéutica<sup>31</sup>.

### 1.3.4 Valorización química del CO<sub>2</sub>

Actualmente las nuevas tecnologías de procesos de valorización química de CO<sub>2</sub> se están desarrollando para la síntesis de productos químicos o para la producción de combustibles como hidrocarburos, metanol o gas de síntesis. Estos procesos obtienen combustibles y productos a partir de CO<sub>2</sub>, como los que vienen recogidos en la siguiente figura (**Figura 1.9**).



**Figura 1.9.** Productos obtenidos de la reutilización del CO<sub>2</sub><sup>35</sup>.

El principal obstáculo al que se enfrentan los procesos químicos de valorización de CO<sub>2</sub> es la gran estabilidad que posee esta molécula, lo que la convierte en un compuesto muy difícil de activar, pues se requiere un elevado aporte energético. Para que este aporte energético sea eficiente deberían utilizarse fuentes de energía renovables que no provoquen emisiones contaminantes y que se dispongan en las cantidades necesarias, como por ejemplo la energía solar. Además, para mejorar la eficiencia será necesario controlar las condiciones

de la operación como son la temperatura y presión del sistema.

Sin embargo, sigue siendo alto el coste energético que se necesita para la activación; aunque provenga de energía renovable. Para salvar este inconveniente, se emplean catalizadores que faciliten la disminución de dicha energía de activación. Esta opción es una de las principales líneas de trabajo que se llevan a cabo para que las reacciones de valorización de CO<sub>2</sub> sean económicamente viables de producir en cantidad y se mantengan en las condiciones de operación<sup>36</sup>.

A continuación, en la siguiente tabla se recogen algunas de las diferentes reacciones químicas que se emplean actualmente para la valorización del CO<sub>2</sub> (**Tabla 1.4**)

**Tabla 1.4.** Reacciones de reutilización de CO<sub>2</sub>.

<b>Reacción</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Características</b> <sup>37 38 39</sup>
<b><i>Sabatier o metanación</i></b> <sup>40</sup>	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ecuación 1)  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (ecuación 2)	Producción de metano. Altamente exotérmica. Favorecida a bajas temperaturas y a alta presión. Fase activa más usada: Níquel o Rutenio.
<b><i>Reverse water-gas shift (RWGS)</i></b> <sup>41</sup>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (ecuación 3)	Producción de CO. Exotérmica. Favorecida a altas temperaturas y a baja presión. Fase activa más usada: Hierro. Usado en conjunto con la reacción de <i>Fischer-Tropsch</i> .
<b><i>Síntesis de metanol</i></b> <sup>42</sup>	$\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (ecuación 4)	Producción de metanol. Operando a condiciones altas de presión y temperaturas. Exotérmica. Fase activa más usada: Cobre y Zinc
<b><i>Reformado seco</i></b> <sup>43</sup>	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (ecuación 5)	Proceso más extendido en la producción de gas de síntesis. Endotérmico. Alta temperatura y presión. Problema debido a las deposiciones de carbono que se forman. Fase activa más usada: Níquel

Como se observa en todas las ecuaciones anteriores, junto con el CO<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub> es una de los principales reactivos que se usan en estas reacciones químicas. Por ello hay que disponer de algún proceso químico o de una fuente externa que asegure su suministro para estos procesos, intentando que su producción provenga de una fuente renovable que no incremente el coste del proceso y las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Otros procesos menos empleados en la valorización de CO<sub>2</sub> son la licuefacción directa e indirecta del carbono. La licuefacción directa, también conocida como el proceso de



*Pott-Broche*, transforman el carbón del CO<sub>2</sub> en una mezcla de hidrocarburos líquidos. El carbón se disuelve en un disolvente a alta presión y temperatura, después se lleva a cabo el proceso de hidrocrackeo tras añadirle hidrógeno además del uso de un catalizador y por último al producto obtenido se le aplicará un proceso de refinamiento.<sup>44,45,45</sup> Por otro lado en la licuefacción indirecta se produce primero el gas de síntesis para luego, mediante el proceso de *Fischer-Tropsch*, transformarlo en hidrocarburo líquido<sup>46</sup>.

En la siguiente tabla (**Tabla 1.5**), se recogen algunos de los distintos proyectos que se han puesto en marcha sobre la reutilización de CO<sub>2</sub> en los últimos años.

**Tabla 1.5.** Proyectos de reutilización del CO<sub>2</sub>

<b>Proyecto</b>	<b>Descripción</b>	<b>Localización</b>	<b>Año</b>
<b><i>Cenit-CO2</i></b> <sup>47</sup>	Captura postcombustión de CO <sub>2</sub> hasta un 90% para luego ser usado en el cultivo de microalgas	España	2006-2009
<b><i>CO2RECYCLING</i></b> <sup>48</sup>	Uso de catalizadores para conversión del CO <sub>2</sub> en productos químicos	Europa	2013-2018
<b><i>Life Extruclean</i></b> <sup>49</sup>	Aplicación de CO <sub>2</sub> para la eliminación de sustancias peligrosas presentes en recipientes de polietileno	Europa	2017
<b><i>CEMCCUS</i></b> <sup>50</sup>	Realización de una red de captura, transporte y reutilización del CO <sub>2</sub>	México	2018
<b><i>LOWCO2</i></b> <sup>51</sup>	Captura y valorización del CO <sub>2</sub> para la producción de metano y metanol	España	2019
<b><i>Carbon4PUR</i></b> <sup>52</sup>	Transformación de los gases residuales para convertirlos en compuestos químicos para la producción de plásticos	Europa	2020
<b><i>FLOWPHOTOCHEM</i></b> <sup>53</sup>	Producción de productos químicos a partir de energía solar y catalizadores usando el CO <sub>2</sub>	Europa	2020
<b><i>CO2MENT</i></b> <sup>54</sup>	Captura y reutilización del CO <sub>2</sub> de una planta cementera	Canadá	2020
<b><i>Biocon-CO2</i></b> <sup>55</sup>	Reutilización del CO <sub>2</sub> para su aplicación en la industria para su valorización	Europa	2020
<b><i>Life CO2</i></b> <sup>56</sup>	Diseño de una planta para la captura y reutilización de CO <sub>2</sub> procedente de su central eléctrica de biomasa	España	2021
<b><i>Disipo</i></b> <sup>57</sup>	Simulación de un ciclo cerrado de CO <sub>2</sub> en una planta siderúrgica	España	2021

## 1.4 Objetivo y alcance del proyecto

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es el estudio de varias de las rutas de valorización de CO<sub>2</sub> para contribuir tanto en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero minimizando su problemática, como en la implementación de nuevas rutas económicamente viables para la producción de productos químicos de valor añadido procedentes del CO<sub>2</sub>.

Para conseguir este objetivo, primero se realizará un trabajo experimental donde se llevarán a cabo test catalíticos donde se emplearán unas condiciones de reacción que abarcan tanto las condiciones de las reacciones empleadas para la metanación de CO<sub>2</sub> como la reacción de *reverse water-gas shift* (RWGS). Para ello parte de este trabajo experimental también se centra en la síntesis, caracterización físico-químico y estudio de la actividad catalítica de varios catalizadores empleados en estas reacciones. Se eligieron formulaciones de catalizadores específicas para que favorecieran la selectividad de CO frente a la de CH<sub>4</sub>, incluso a bajas temperaturas, donde la reacción de metanación estaría favorecida.

A partir de estos resultados experimentales obtenidos, se usará el programa *Aspen Plus V8.8* con el que se aplicará una simulación de un diagrama de flujo de una planta en la que se lleve a cabo ambas reacciones. El objetivo principal de esta sección es desarrollar una herramienta por ordenador que permita estudiar la viabilidad del proceso de valorización a nivel industrial.

Como objetivos específicos se llevarán a cabo los siguientes puntos:

- Preparación de cuatro catalizadores basados en níquel como fase activa y soportados en óxido de cerio. Al catalizador monometálico (Ni/CeO<sub>2</sub>) se le añadirán diferentes cantidades de un promotor, basado en un metal alcalino, el potasio (K), para estudiar el efecto de las diferentes cargas sobre el catalizador monometálico y su comportamiento catalítico. Este promotor fue elegido por su capacidad de suprimir la metanación y favorecer la RWGS.
- Caracterización físico-química de los catalizadores sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización con la finalidad de determinar sus propiedades físico-químicas y correlacionarlas con el comportamiento catalítico de estos materiales.
- Test catalíticos. Se realizarán varios experimentos catalíticos, utilizando los materiales preparados y empleando condiciones de reacción que abarcarán tanto la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> como de RWGS.
- Simulación *Aspen Plus V8.8* para pasar de escala experimental a industrial de los mejores resultados catalíticos obtenidos (conversión y selectividad). En este programa se simulará la planta considerando dos reacciones estudiadas en el procedimiento experimental. Para ello se utilizará la misma proporción de los reactivos, pero aumentando los caudales. Con los resultados que se han obtenidos se comprobarán si a

escala industrial, el proceso resultará viable desde el punto de vista económico y energético.

## 2

# ESTADO DEL ARTE REACCIONES DE METANACIÓN Y RWGS

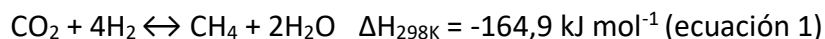
---

La dificultad con la que se encuentran estas dos reacciones es que la molécula de dióxido de carbono es extraordinariamente estable, el átomo de carbono está unido mediante enlaces covalentes con los átomos de oxígeno y necesitan un aporte de energía entorno a los 300 kJ/mol y temperaturas elevadas para poder romper este enlace. Debido al gran aporte energético que se necesita para la separación de los dos tipos de átomos, este proceso únicamente tiene sentido desde el punto de vista energético si la fuente de energía que se utilizase fuera renovable. Aun disponiendo de esa fuente energética para alcanzar temperaturas alrededor de los 2000°C para poder romper los enlaces dobles de C=O, tan sólo se consigue que se produzca una conversión del 1-2%<sup>58</sup>.

Por tanto, para poder vencer a esta baja reactividad es necesario emplear catalizadores que faciliten la ruptura de los enlaces de los átomos de carbono y oxígeno, consiguiendo aumentar la conversión y reducir la energía de activación requerida por la reacción<sup>59</sup>. Para la elección del catalizador habrá que tener en cuenta su coste de operación y fabricación, que tenga una buena vida útil, que sea resistente en el tiempo y que aguante el envenenamiento por la presencia de algunos compuestos que puedan tener las corrientes de entrada a la reacción como por ejemplo el azufre<sup>60</sup>.

### 2.1 Reacción de metanación de CO<sub>2</sub>

Una de las reacciones de valorización de CO<sub>2</sub> que más interés despierta en la industria es la de metanación, conversión catalítica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en metano (CH<sub>4</sub>). Esta reacción se conoce como reacción de Sabatier, postulada por los científicos Paul Sabatier y Jean-Baptiste Senderens en 1902<sup>61</sup>.



Esta reacción tiene sus antecedentes en 1897, cuando Paul Sabatier descubrió el proceso de hidrogenación al observar que unas pequeñas trazas de níquel favorecían o facilitaban la adición del hidrógeno a otro compuesto. Lo que permitió que se produjera la reacción de *Sabatier*<sup>62</sup>.

Se trata de un proceso ya centenario que actualmente se utiliza para la creación de gas natural sintético (combustible sintético) al tratar grandes concentraciones de CO<sub>2</sub> en periodos cortos de tiempo <sup>63,64</sup>. Este nuevo interés por esta reacción surgió a final del siglo pasado debido a una mayor demanda de energía y necesidad de reducir las

emisiones de gases de efecto invernadero. Su implementación a nivel industrial se puede encontrar en la planta de *Great Plains Synfuel* (Combustibles sintéticos de las Grandes Llanuras)<sup>65</sup> en Dakota del Norte (USA) desde 1984.

Más recientemente, en 2013, se desarrolló en Alemania una planta de energía a gas<sup>66</sup> que transfiere el exceso eléctrico de las renovables cuando hay exceso de viento, sol o lluvia, desde la red eléctrica a la red de gas natural. Para ello combina el H<sub>2</sub> obtenido por electrólisis con CO<sub>2</sub> para producir CH<sub>4</sub>. En 2017 en Francia, *AFUL Chantretrie*<sup>67</sup> desarrolló MINERVE, un programa similar al alemán de implementación de las energías renovables<sup>68</sup>, aplicadas al CO<sub>2</sub> para realizar la metanación mediante el llamado proceso de *Power to Gas* (Poder para producir combustible gaseoso)<sup>69</sup>.

En la Estación Espacial de la NASA también emplean el proceso de Sabatier. Para ello utilizan un catalizador basado en níquel y como gases de entrada el dióxido de carbono exhalado por los astronautas e hidrogeno producido en la generación de oxígeno para la respiración de los astronautas. De los productos obtenido (agua y metano), el metano es expulsado fuera de la estación espacial y el agua se utiliza para el reciclaje de procesos<sup>70</sup>.

Volviendo a la termodinámica de la reacción, se trata de una reacción altamente exotérmica, que se ve favorecida a bajas temperaturas y altas presiones.



Aunque sea una reacción exotérmica, es difícil de producir debido al cambio de bajo contenido químico de densidad de energía que posee el H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> que posee una alta densidad de energía química.

Además, se pueden producir reacciones secundarias que compiten con la reacción principal y generan otros subproductos.



Las posibles deposiciones de carbono que se forman en la superficie del catalizador, la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad a CH<sub>4</sub> se verán afectados por la temperatura y la presión de operación, así como la adición de otros reactivos o impurezas en la corriente de entrada como el H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, etc.

Un ejemplo de investigación es la realizada por Su *et al.* sobre la metanación del CO<sub>2</sub> para conocer mejor la reacción de Sabatier<sup>71</sup>. Emplearon un modelaje del reactor de Gibbs con los reactivos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, obteniendo seis tipos de productos basados en depósitos de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y C. También observaron que al aumentar la temperatura por encima de 600°C, se producía un aumento de CO de la reacción RWGS mientras que la formación del CH<sub>4</sub> se veía desfavorecida.

Otros resultados también confirmaron las conclusiones obtenidas, como el trabajo de investigación de Swapnesh *et al.*<sup>72</sup> y Miguel *et al.*<sup>73</sup>.

Para evitar la producción del subproducto de CO hay que aumentar la presión y disminuir la temperatura y para la reducción de hidrocarburos hay que disminuir la temperatura y la presión; pero no hay que olvidar que trabajar a altas presiones es más costoso económicamente y a temperaturas bajas se requerirá de uso de catalizadores muy activos.

Respecto a los catalizadores, los catalizadores que proporcionan mejores resultados en esta reacción están basados en metales nobles como son el rutenio (Ru), el rodio (Rh) y el paladio (Pd). Entre los soportes más usados destacan SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub><sup>74</sup>  
75 76 77 78 79.

Actualmente la investigación se centra en conseguir una mayor selectividad a metano empleando catalizadores de menor coste, siendo el catalizador basado en níquel el más usado, por cumplir en cierto grado esas condiciones y ser económicamente más viable.<sup>80</sup>

De los catalizadores nombrados anteriormente, el rodio es el que presenta el mayor poder catalítico por lo que se incluye en diferentes reacciones de valorización de CO<sub>2</sub> por su resistencia al agua y a la corrosión<sup>81</sup>; pero su mayor inconveniente es su alto precio debido a su escasez por lo que no es rentable a escala industrial.

Por otro lado, el níquel como fase activa sería una buena opción debido a su bajo coste de producción, al encontrarse en grandes cantidades y poseer una buena actividad catalítica proporcionando una alta selectividad a CH<sub>4</sub>; sin embargo su mayor inconveniente es la desactivación del propio catalizador debido a la deposición de coque, es decir, la acumulación de carbón sobre la superficie de níquel donde se lleva a cabo la reacción<sup>82</sup>.

El catalizador más usado en la actualidad en la metanación del CO<sub>2</sub> es de níquel soportado en alúmina (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) debido a su bajo coste y su capacidad de evitar la reducción de la actividad catalítica en la superficie del catalizador, además la alúmina proporciona una mejor estabilidad térmica.

Otras investigaciones han empleado catalizadores de níquel con soportes de óxido de circonio<sup>83</sup>. El óxido de circonio combinándolo con el óxido de cerio proporciona un mayor rendimiento para la metanación del CO<sub>2</sub> gracias a sus propiedades redox, su mayor estabilidad térmica y su resistencia a la sinterización. Además, la adición de CeO<sub>2</sub> mejora la superficie específica del catalizador permitiendo una mejor dispersión de la fase activa

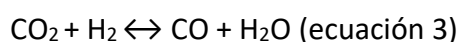
y una mayor producción de vacantes de oxígeno que facilitarán la eliminación del carbón depositado en la superficie alargando la vida útil del catalizador<sup>84 85 86</sup>.

Con la adición de Fe o Co como promotores a un catalizador de níquel soportado sobre CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mejoró la actividad catalítica del catalizador<sup>87</sup>; sin embargo, esta mejora depende del promotor escogido. En el caso del catalizador dopado con Fe sólo mejora la actividad catalítica a rangos bajo de temperatura mientras que con el Co la actividad mejoro en rangos de temperaturas medios- altos.

En conclusión, las investigaciones recientes se centran en la mejora de estos catalizadores basados en Ni haciendo cambios en su composición, para que puedan pasar de escala experimental a escala industrial, y así proporcionar mejoras y avances en el sector de la industria química, con el beneplácito de ésta de hacerlo realidad.

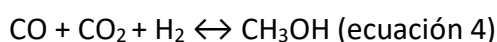
## 2.2 Reacción de reverse water-gas shift (RWGS)

La reacción, más comúnmente conocida como, *reverse water-gas shift (RWGS)* (o en español, reacción de desplazamiento del gas de agua inversa) es otra de las reacciones empleadas para la valorización de CO<sub>2</sub>. En ella se lleva a cabo la hidrogenación reversible de CO<sub>2</sub> que se transforma en CO en presencia de H<sub>2</sub> mediante la siguiente reacción catalítica:

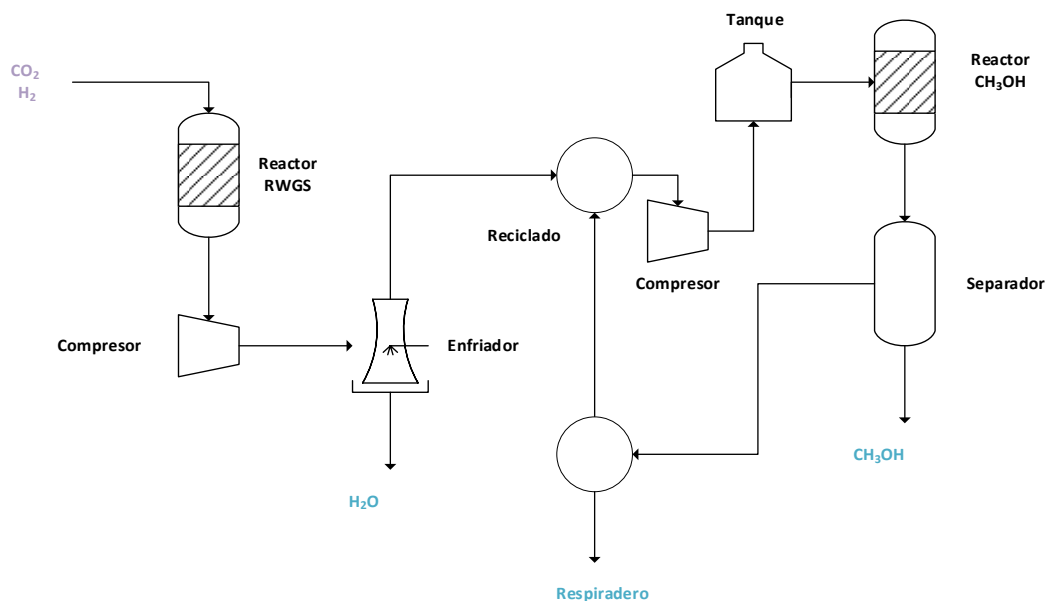


En 1914, Carl Bosch y Wilhelm Wild fueron los pioneros de esta reacción al intentar obtener hidrógeno mediante el uso de vapor y monóxido de carbono (reacción inversa) con la ayuda de un catalizador de óxido de hierro.

El CO obtenido se usa como reactivo para luego formar metanol (CH<sub>3</sub>OH) mediante la reacción síntesis de metanol<sup>88</sup>.



Sin embargo, el agua que se produce en la RWGS provoca la disminución de la velocidad de reacción de síntesis de metanol, llegando a ser un problema. Por tanto, el agua producida se ha de eliminar como ocurre en el proceso de CAMERE<sup>89</sup> que utiliza reactores de dos etapas con una capa intermedia (**Figura 2.1**). Así se consigue alcanzar tres veces mayor producción que la hidrogenación del CO<sub>2</sub> pues la eliminación del agua favorece la producción del CO, ya que el equilibrio se desplaza hacia los productos.



**Figura2.1.** Diagrama de flujo de proceso simplificado basado en los reactores de dos etapas “adaptado de la referencia<sup>90</sup>”.

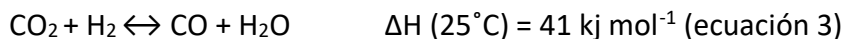
Por otro lado, los combustibles sintéticos o artificiales se consiguen por la producción de hidrocarburos a partir de esta reacción (RWGS) que transforma el  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  y con el  $\text{H}_2$  forma gas de síntesis para luego aplicar la reacción de *Fischer-Tropsch* y conseguir los hidrocarburos. La RWGS se trata de una de las tecnologías que más futuro tiene para este fin<sup>85</sup>. Por ejemplo, en la Unión Europea, se está desarrollando el proyecto *ICO2CHEM* para la conversión de  $\text{CO}_2$  en aceites blancos y ceras alifáticas de alto peso molecular<sup>91</sup>. El  $\text{CO}_2$  es obtenido a partir de las emisiones industriales mientras que el  $\text{H}_2$  es obtenido como un subproducto de una planta de cloro-álcali en el sitio. El núcleo de este proyecto es la aplicación de las reacciones RWGS y Fischer-Tropsch (FT).

Un inconveniente de usar conjuntamente estas dos reacciones, es que trabajan a distintas temperaturas de operación, siendo el rango de temperatura de la reacción de FT más bajo, alrededor de  $200\text{-}375^\circ\text{C}$  y el de RWGS más alto,  $400\text{-}750^\circ\text{C}$ . Por tanto, las investigaciones recientes se basan en la búsqueda de catalizadores que mejoren la actividad catalítica de la reacción RWGS a más baja temperatura<sup>92</sup>, mejorando la conversión de los productos de reacción y su selectividad a temperaturas más bajas pudiendo así integrar ambos procesos.

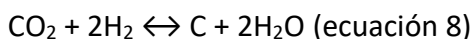
Al buscar esquemas integrados de reacción RWGS-FT es fundamental compatibilizar las condiciones de temperatura y presión. Para ellos, como se comentó anteriormente, lo que se busca es bajar la temperatura de trabajo de la reacción de RWGS para este fin, sin embargo, a rangos más bajos de reacción la metanación de  $\text{CO}_2$  aparece como reacción competitiva.

Respecto a la termodinámica de la reacción, se trata de una ecuación exotérmica, la cual se verá favorecida a temperaturas altas.



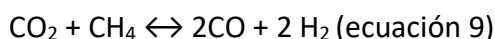


Si se aumenta la proporción de hidrogeno con respecto al dióxido de carbono se favorece la conversión de la reacción. También pueden producirse otras reacciones que compitan con ella como por ejemplo la reacción de *Bosch*<sup>93</sup>.



Esta ecuación de Bosch hace reaccionar el CO<sub>2</sub> con el hidrógeno para formar agua y carbono sólido.

También puede producirse la reacción de reformado seco de metano cuando la reacción de metanación aparece a rangos bajos de temperatura, lo que provoca que reaccione el dióxido de carbono con metano para formar monóxido de carbono.



Esta reacción no competiría con la de *RWGS* ya que produce también monóxido de carbono, afectaría a la de metanación. Aunque de esta reacción aún no se obtienen buenos resultados de las conversiones debido a la dificultad de encontrar catalizadores que sean resistentes a los envenenamientos producidos por las deposiciones de carbono que se producirían en ellos<sup>94</sup>.

Los catalizadores más usados en la industria para la reacción de *water-gas shift* (WGS) están basados en hierro (Fe), porque tienen un rendimiento muy bueno a temperaturas altas debido a su alta estabilidad térmica. Por lo que estos catalizadores también tienen gran interés para la reacción de *reverse water-gas shift* (RWGS).

El inconveniente que presenta este tipo de catalizadores es la gran cantidad de reacciones paralelas que tienen lugar debido a su alta actividad, produciéndose muchos productos secundarios indeseados. Para solucionar este problema, se le añaden promotores para mejorar su selectividad y estabilidad, siendo los más usados el sodio (Na) o potasio (K), o metales de transición como el manganeso (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co) y zinc (Zn)<sup>95</sup>.

Cuando se trabaja a temperaturas bajas, los catalizadores más usados en la reacción de *water-gas shift* son los basados en cobre ya que mejoran la adsorción a temperaturas más bajas. En 1920, se desarrolló un catalizador basado en Cu/ZnO; pero debido a su rápida desactivación a causa de la sinterización y al envenenamiento por el azufre y sus compuestos no tuvo aplicaciones industriales. Para solucionarlo se investigó en los años

60 con procesos de desulfuración y la introducción de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que produce un aumento de la vida útil y de la resistencia mecánica lo que produce que disminuya el proceso de sinterización<sup>96</sup>. Estos catalizadores podrían ser de interés para la reacción inversa (RWGS) si lo que se quiere es bajar su temperatura de trabajo.

Por otro lado, también hay trabajos donde se estudia el uso de catalizadores bimetálicos<sup>97</sup>, como por ejemplo el uso de un catalizador de hierro y rutenio (Fe-Ru) donde se vio que mejora la selectividad del CO a temperaturas elevadas.

Otras investigaciones propusieron que las especies de óxido de hierro, como catalizadores de la reacción RWGS, en la que el  $\text{Fe}^{+3}$  se reduce a  $\text{Fe}^{+2}$  por la hidrogenación y abstracción de los átomos de oxígeno de la superficie. Estas vacantes de oxígenos actúan como centros activos para la activación y reducción del  $\text{CO}_2$  mediante la ruptura del enlace doble de carbono y oxígeno lo que provoca la liberación del CO y volviendo  $\text{Fe}^{+3}$  para seguir con el ciclo<sup>98</sup>.

### 3.1 Programa experimental

#### 3.1.1 Preparación de los materiales

Se prepararon cuatro catalizadores basados en níquel como fase activa y soportados en óxido de cerio. Las muestras estaban compuestas por un catalizador monometálico ( $\text{Ni/CeO}_2$ ) y tres más con diferentes cantidades de promotor ( $\text{K-Ni/CeO}_2$ ), un metal alcalino, el potasio (K), para estudiar el efecto de las diferentes cargas de potasio tanto en las propiedades físico-químicas como en el comportamiento catalítico del catalizador respecto al material monometálico de referencia. (**Tabla 3.1**).

**Tabla 3.1.** Composición de los catalizadores.

Catalizador	Relaciones molares K-Ni	Nomenclatura
$\text{Ni/CeO}_2$	-	$\text{Ni/CeO}_2$
$\text{K-Ni/CeO}_2$	0.5-10	$\text{K-Ni/CeO}_2$ (0,5:10)
$\text{K-Ni/CeO}_2$	1-10	$\text{K-Ni/CeO}_2$ (1:10)
$\text{K-Ni/CeO}_2$	2-10	$\text{K-Ni/CeO}_2$ (2:10)

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de co-impregnación húmeda. Para ello se empleó en un matraz de fondo redondo donde se mezcló y disolvió la cantidad correspondiente de precursor de níquel, nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) (**Figura 3.1**), con agua para obtener un 10 % en p/p de Ni.



**Figura 3.1.** Nitrato de níquel hexahidratado<sup>99</sup>.

Para los catalizadores K-Ni, además del precursor de níquel, se pesaron los gramos correspondientes de precursor de potasio, nitrato de potasio  $\text{KNO}_3$  (Sigma Aldrich) (**Figura 3.2**),  $\text{KNO}_3$  (Sigma Aldrich) para obtener las diferentes relaciones molares deseadas (**Tabla 3.1**).



**Figura 3.2.** Nitrato de potasio<sup>100</sup>.

A esta disolución se le añadió la cantidad correspondiente de soporte, óxido de cerio comercial  $\text{CeO}_2$  (Sigma Aldrich) (**Figura 3.3**).



**Figura 3.3.** Óxido de cerio (IV)<sup>101</sup>.

Posteriormente, el matraz de fondo redondo es llevado al rotavapor y se agita durante 1 h para la impregnación de los metales en el soporte (**Figura 3.4**), a continuación, se evapora el agua mediante una temperatura de baño y vacío determinados.



**Figura 3.4.** Rotavapor<sup>102</sup>.

El sólido resultante se seca en estufa a 80°C durante toda la noche. Una vez seco, la muestra

se transfiere a un crisol de cerámica para calcinarla a 550°C durante 3 h. El objetivo de la calcinación es la eliminación de todos los nitratos de los precursores para obtener los óxidos.

De esta forma se obtuvieron cuatro catalizadores con diferentes cargas de K que serán denotados a partir de ahora como: Ni/CeO<sub>2</sub>, K-Ni/CeO<sub>2</sub> (0.5:10), K-Ni/CeO<sub>2</sub> (1:10) y K-Ni/CeO<sub>2</sub> (2:10).

### 3.1.2 Comportamiento catalítico

Para estudiar la actividad catalítica de los catalizadores, se usó la instalación mostrada en la **Figura 3.5** dotada del programa informático *Processa (PID Eng & Tech)* como sistema de control (**Figura 3.6**).



**Figura 3.5.** Reactor continuo de lecho fijo.

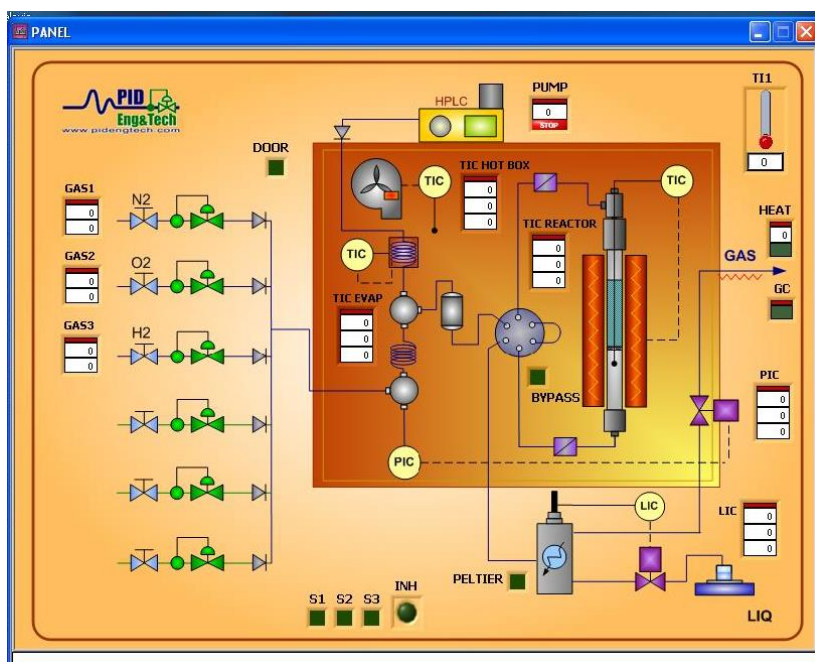


Figura 3.6. Panel de control del programa Processo.

Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo. En todos los test se usaron 250 mg de catalizador introducido en un reactor cilíndrico. El flujo de reacción empleado fue de 50 mL/min de una mezcla de gases compuesta por 50 % N<sub>2</sub>, 40 % H<sub>2</sub>, and 10% CO<sub>2</sub>. Los catalizadores fueron estudiados en un rango de temperatura que abarcaba desde los 200 °C hasta los 750 °C con una rampa de 10 °C/min y mantenido la temperatura 1h cada 50 °C. Se eligió este rango tan amplio de temperaturas para abarcar las condiciones de operación de las dos reacciones en estudio en este trabajo, la metanación y la *reverse water-gas shift*. Como se comentó en la introducción la metanación se lleva a cabo a temperaturas más bajas (200-400 °C) y la RWGS a temperaturas más altas (400-750 °C).

El flujo de los reactivos se fijó para obtener una velocidad espacial de 12000 mL/g\*h con una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 4:1. Los productos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases.

El funcionamiento del cromatógrafo de gases consiste en inyectar una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a temperaturas altas. Este flujo atraviesa una columna cromatográfica que separará los gases empleando diferentes columnas mediante polaridad o por tamaño. Una vez separados, se identifican por Detector de Ionización de Llama (FID) o por Detector de Conductividad Térmica (DTC) dependiendo de cada gas<sup>103</sup>.

Previo a la reacción los catalizadores fueron reducidos a 750°C durante 1 h con flujo de H<sub>2</sub> (temperatura máxima de reacción). Se partió de los catalizadores calcinados donde los metales estaban en estado oxidado, pero las fases activas son las fases metálicas por ello, previo a la reacción se redujo los metales a sus fases activas.

Los catalizadores fueron sometidos a la vez tanto a la reacción de metanación como a la

RWGS, barriendo un amplio rango de temperaturas que cubriera ambas reacciones.

El análisis de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante las reacciones de conversión de  $\text{CO}_2$ , selectividad de  $\text{CH}_4$  y de  $\text{CO}$  (**ecuación 11, 12 y 13**).

$$\text{Conversión del } \text{CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{CO}_2]_{\text{salida}}}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}}} * 100 \text{ (ecuación 11)}$$

$$\text{Selectividad del } \text{CH}_4 \text{ (\%)} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{salida}}}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{CO}_2]_{\text{salida}}} * 100 \text{ (ecuación 12)}$$

$$\text{Selectividad del } \text{CO} \text{ (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{salida}}}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{CO}_2]_{\text{salida}}} * 100 \text{ (ecuación 13)}$$

El equilibrio termodinámico para la conversión de  $\text{CO}_2$  fue calculado para todo el rango de temperaturas en estudio. Para ello fue usado el software *ChemStations' ChemCad* utilizando un reactor de Gibbs.

### 3.1.3 Técnicas de caracterización

A la hora de entender el comportamiento catalítico de los catalizadores se ha de tener en cuenta sus propiedades físico-químicas para poder conocer y correlacionar su actividad en reacción con sus propiedades físico-químicas.

Por ello, se emplearon una serie de técnicas de caracterización que se describen a continuación:

- Difracción de rayos X (DRX)
- Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP- $\text{H}_2$ )
- Isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$

#### 3.1.3.1 Análisis por difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización no destructiva de una amplia gama de materiales (catalizadores, plásticos, minerales, polímeros, etc.) que proporcionan información cualitativa y cuantitativa con la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de Rayos X<sup>104</sup>.

Los Rayos X tienen longitud de onda de Angstrom que son las mismas que poseen las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Cuando las redes son irradiadas por los Rayos X, estos rayos se difractan formando un ángulo que dependerá de la distancia interatómica del material<sup>105</sup>.



Se puede resolver mediante la aplicación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \text{sen}\theta \quad (\text{ecuación 10})$$

Para la determinación del tamaño medio de los cristales se aplica la ecuación de Scherrer calculando previamente la anchura de uno de los picos a mitad de su altura:

$$D = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos\theta} \quad (\text{ecuación 11})$$

Donde K es la constante de Scherrer o factor de forma que rondará su valor entre 0,89 y 1,39 según el tipo de material y  $\beta$  es la anchura del pico a media altura que se expresa en radianes.

El análisis de las muestras del experimento se llevó a cabo por difracción de Rayos X (XRD) mediante el equipo X'Pert Powder de PANalytical. El rango usado para la guía de los patrones es de  $2\theta$  de 10-80°C. El tamaño y tiempo fue de 0,06 y 240 s, respectivamente. Los patrones de difracción se registraron a 30 mA y 40 kV, utilizando radiación Cu Kalpha ( $\lambda=1,54$ ).

Para la identificación de la estructura cristalina del material se utilizó el software X'Pert High Score Plus mediante la aplicación de la base de datos JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraxtion Standars).

### 3.1.3.2 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>)

La reducción a temperatura programada es una técnica utilizada en la caracterización de sólidos como óxidos metálicos que permite estudiar cuales son las condiciones más eficientes para la reducción de una especie oxidada con hidrógeno, sus diferentes interacciones metal-soporte y su propiedades redox<sup>106</sup>.

La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de hidrógeno sobre la muestra en condiciones de temperatura programada. La reducción a temperatura programada es una técnica que nos permite obtener información sobre la fase activa de un catalizador, el metal, conocer el grado de reducción en el catalizador, así como aportar información sobre el tipo de especies reducibles en el soporte.

Cada zona representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente determinado del sólido. La posición del pico se determina por la naturaleza del sólido y el área del pico determina la concentración que hay presente en el sólido<sup>106</sup>.

Cada uno de los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo continuo usando una corriente de gas H<sub>2</sub>/Ar al 10% con un flujo de 50 ml/min. Se cargaron en el reactor un total de 50 mg de cada catalizador y se pasó la corriente de gas, mientras se calentaba hasta 900 °C, utilizando una rampa de temperatura de 10 °C/min. Luego se observó el consumo de hidrógeno analizando los gases de salida en un espectrómetro de masas en línea.

### **3.1.3.3 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>**

La fisisorción de nitrógeno se trata de una técnica de caracterización basada en la interacción entre el nitrógeno como gas adsorbato y el sólido que se quiere caracterizar como adsorbente. Como resultado de esta técnica se obtiene una isoterma de adsorción-desorción basado en la cantidad de volumen de nitrógeno absorbido por la superficie del catalizador según las condiciones de presión.

Los parámetros obtenidos son: la superficie específica, volumen total de poros y la distribución de tamaños de poros.

Las propiedades texturales de cada muestra se determinaron por fisisorción de N<sub>2</sub> a una temperatura de -196 °C.

Previamente a la adsorción de N<sub>2</sub>, se aplicó una desgasificación en vacío a 250 °C durante 4 h para desorber las especies adsorbidas en los poros. Los experimentos se llevaron a cabo mediante un equipo de Micromeritics Tristar II.

El volumen de los poros fue estimado mediante el método-t y para la determinación de la superficie específica del catalizador mediante el método de Brunauer, Emer y Teller (BET).

## 3.2 Metodología técnico-económica

El objetivo de esta sección es comprobar la viabilidad del proyecto a escala real de la producción de metano y gas de síntesis bajo las mismas condiciones de operación estudiadas en la sección experimental. Para ello se llevó a cabo los siguientes pasos:

1. Validación del modelo experimental.
2. Caso óptimo a través de un análisis de sensibilidad donde se estudiarán otros aspectos que favorecen la conversión.
3. Estudio técnico-económico a escala semi-industrial.

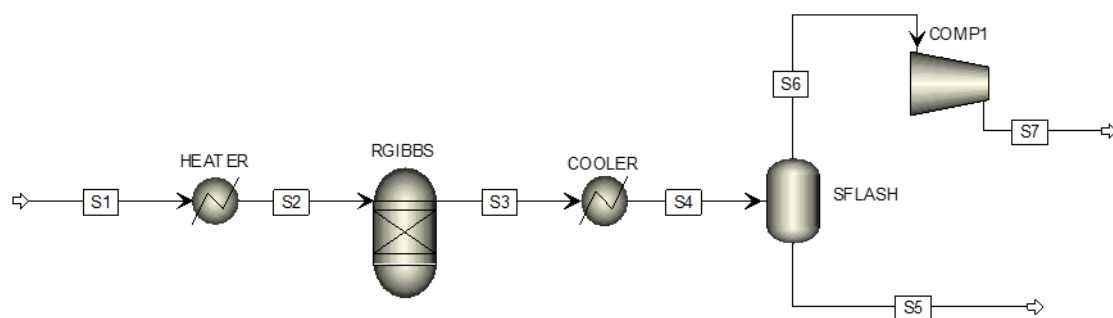
### 3.2.1 Validación del modelo experimental

Previo a cualquier estudio técnico-económico a través de una herramienta de simulación, es necesario garantizar un modelo que se ajuste lo máximo posible a la realidad. Por tanto, el primer paso que se hizo en este TFG fue desarrollar un modelo que simulara el proceso desarrollado en la parte experimental. Con ello se persigue desarrollar una herramienta que permita conocer el comportamiento propuesto a una escala semiindustrial permitiendo: estudiar y analizar conceptualmente el diseño; la optimización; el escalado del proceso de cara a responder preguntas difíciles del experimento; y generar ahorro económico.

En este caso, el software utilizado fue *Aspen Plus V8.8*, el cual es utilizado ampliamente para el diseño y análisis de procesos a gran escala. Estos procesos pueden ejemplificarse como procesos biológicos, físicos y químicos que se refieren a corrientes de gas, líquido y sólido. Según las propiedades del producto químico en el proceso, deben elegirse de la biblioteca del software y de la literatura.

Al finalizar el proceso de modelización, el cálculo de la conversión y la selectividad se realizó aplicando las **ecuaciones 11, 12 y 13** con el objetivo de comparar los resultados con los obtenidos en la parte experimental manteniendo el mismo rango de temperatura de operación.

Partiendo de la **Figura 3.6**, donde viene recogido el proceso que se siguió en los experimentos del laboratorio, se incluyeron el equipamiento necesario para generar un diagrama de flujo mediante la aplicación del software (**Figura 3.7**).



**Figura 3.7.** Proceso experimental simulado.

En el modelaje de la valorización de CO<sub>2</sub> para la producción de CH<sub>4</sub> y (CO+H<sub>2</sub>), se necesita seleccionar de la biblioteca de Aspen Plus el método termodinámico que más se acerca al proceso. En este caso se ha seleccionado Redlich– Kwong – Soave.

Partiendo de la **Figura 3.7**, se introduce un caudal de 50 mL min<sup>-1</sup> a 1 bar y 25 °C a la corriente S1, la cual se compone de un 50% de N<sub>2</sub>, 40 % de H<sub>2</sub> y un 10 % de CO<sub>2</sub>. A continuación, la corriente pasa por un calentador (Heater) para aumentar la temperatura hasta alcanzar la temperatura de operación en el Reactor Gibbs, la cual oscila en el rango de 200 °C a 750 °C para formar el perfil de temperatura.

Las dos reacciones se llevaron a cabo en el reactor RGIBBS con el modelo de minimización de Gibbs. Por tanto, la importancia de las constantes de equilibrio en las reacciones del metano y del monóxido de carbono se reduce ligeramente.

Este modelo se implementa solo para reactores Gibbs. Las constantes de equilibrio y adsorción para otros tipos de reactores (como reactores de equilibrio, rendimiento, flujo pistón) deben incluirse como un parámetro de la simulación.

En cuanto al catalizador utilizado, se seleccionó el de K-Ni/CeO<sub>2</sub> (1-10) por dar buenos resultados de selectividad de CO incluso a bajas temperaturas (donde la metanación esta favorecida). Los otros catalizadores con mayor proporción de Ni favorecerían la selectividad a CH<sub>4</sub>, mientras que disminuyen la selectividad del CO. Esta elección se discutirá más adelante en la siguiente sección.

Las velocidades de reacción y las constantes de equilibrio utilizadas durante el modelo se escogieron a partir de la bibliografía <sup>107 108 109</sup>:

- La ecuación cinética de la ecuación de Sabatier<sup>108</sup>:

$$R_1 = k_1 * \frac{p_{H_2}^{0.5} * p_{CO_2}^{0.5} * \left(1 - \frac{p_{CH_4} * p_{H_2}^2}{p_{H_2}^4 * p_{CO_2} * K_{eq}}\right)}{\left(1 + K_{OH} * \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} * p_{H_2}^{0.5} + K_{mix} * p_{CO_2}^{0.5}\right)^2} \text{ (mol/kg}_{cat} * s) \quad \text{(ecuación 14)}$$

$$k_1 = 6.071 * 10^{10} \text{ (Pa * K * g}_{cat} * s) \text{ (ecuación 15)}$$

- La ecuación cinética de la RWGS<sup>109</sup>:

$$R_2 = \frac{k_2 * K_c * P_{CO}^{0.5} * P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_c * P_{CO} + K_{OH} * P_{H_2O} * P_{H_2}^{-0.5})^2} \text{ (mol/ kg}_{cat} * s) \text{ (ecuación 16)}$$

$$k_2 = 3.34 * 10^6 * \exp\left(-\frac{74000}{RT}\right) \text{ (Pa * K * g}_{cat} * s) \text{ (ecuación 17)}$$

Al analizar las dos reacciones evaluadas en este trabajo es necesario considerar los parámetros termodinámicos, oxidación parcial y homogéneo.

Una vez que la corriente de productos (S3) sale del reactor, pasan a un enfriador (COOLER) que bajará su temperatura para facilitar la condensación del agua producida durante las reacciones en reactor RGIBBS. A continuación, entran en el separador flash (SFLASH) a una temperatura de 30 ºC. Con ello se consigue que la mayoría del agua condense y pase por el fondo de la torre de refrigeración (S6), mientras que el resto de los productos pasan por la corriente superior (S5). Una vez retirada la mayor parte del agua, la corriente S6 pasa a un proceso de compresión (COMP1) de cara a aumentar su velocidad y presión, adquiriendo las condiciones deseadas de venta.

### 3.2.2 Caso óptimo para la producción de CH<sub>4</sub> y CO

De cara a estudiar otros parámetros de operación no contemplados en el programa experimental, se ha elaborado un análisis de sensibilidad donde el parámetro de análisis fue la presión de operación del reactor. Con ello se pretende comprobar si el aumento de la presión favorecer o no la conversión y la selectividad de los productos.

En el experimento las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica; aunque otros estudios han demostrado que la reacción de Sabatier se ve favorecida a mayor presión, mientras que en el caso de RWGS se ve perjudicada. Para comprobar esto, se ha fijado una matriz de casos con un rango de presión comprendida entre 1 y 40 bar con intervalos de 5 bar. Según datos bibliográficos, un mayor aumento de la presión apenas influiría en los resultados.

Dado que en este trabajo se han estudiado dos reacciones, los resultados obtenidos del análisis nos proporciona un punto óptimo para la producción de metano y otro para la producción de gas de síntesis. Estos dos puntos hacen referencia a la presión y temperatura escogidos que proporcionan los mayores resultados (**Tabla 3.2**).

Desarrollando dos gráficas en las que vengan los valores de producción de CH<sub>4</sub> y CO se escogen los que den un buen resultado de selectividad según el valor de presión más usado en la producción.

**Tabla 3.2.** Puntos óptimos de operación en el reactor.

Punto de operación óptimo	Presión (bar)	Temperatura (ºC)
Reacción de Sabatier (CH <sub>4</sub> )	20	450
Reacción RWGS (CO)	1	700

Otro aspecto a tener en cuenta en el modelo desarrollado durante la optimización del proceso son las condiciones de salida del producto obtenido de la instalación que vienen recogidos en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Puntos de salida del proceso.

Puntos de salida de la operación	Presión (bar)	Temperatura (C)
Reacción de Sabatier (CH <sub>4</sub> )	40	20
Reacción RWGS (CO)	80	250

Se han impuesto las especificaciones del metano como producto de venta o las especificaciones de venta del gas de síntesis para su utilización. En el caso de la metanación se ha acondicionado la corriente de salida (S7) para ser incluida a la a la red de distribución de gas natural a 20 C y 40 bar<sup>110</sup>. En el caso del gas de síntesis, se ha acondicionado la corriente de salida (S7) para la obtención de combustibles líquidos a través de la reacción en *Fischer-Tropsch* mediante el proceso de Lurgi. Esta técnica consiste en la obtención de metanol a partir de hidrocarburos gaseosos y líquidos a baja presión. Para ello, el proceso consta de tres etapas el proceso de reformado, síntesis y destilación. La condición entonces a la salida será las de la etapa de síntesis con una presión de 80 bar y a una temperatura de 250 C<sup>38</sup>.

Para el proceso de modelado se llevaron a cabo dos simulaciones (**Figura 3.8 y 3.9**), haciendo una referencia a la producción del metano principalmente para los casos 1 y 3 y la otra hace referencia a la producción de gas de síntesis principalmente para los casos 2 y 4. En ambas simulaciones se han añadido aquellos equipos que se acerquen a unas condiciones más reales de operación. Así mismo, se han contemplado las corrientes de servicio necesarias en los equipos de intercambio de calor.

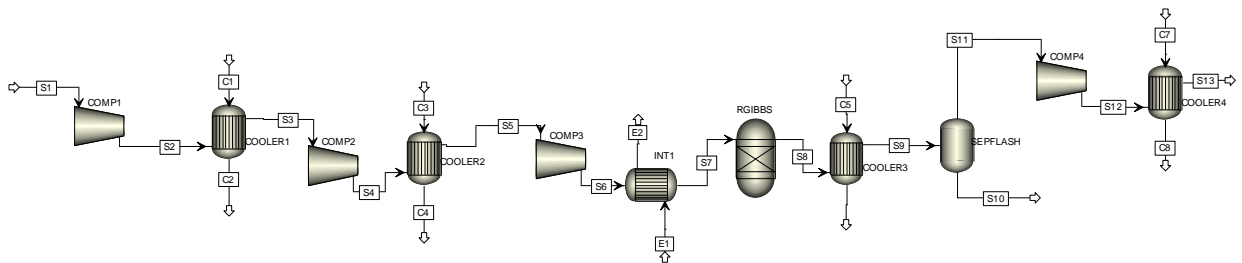


Figura 3.8. Proceso experimental semiindustrial de producción de CH<sub>4</sub>.

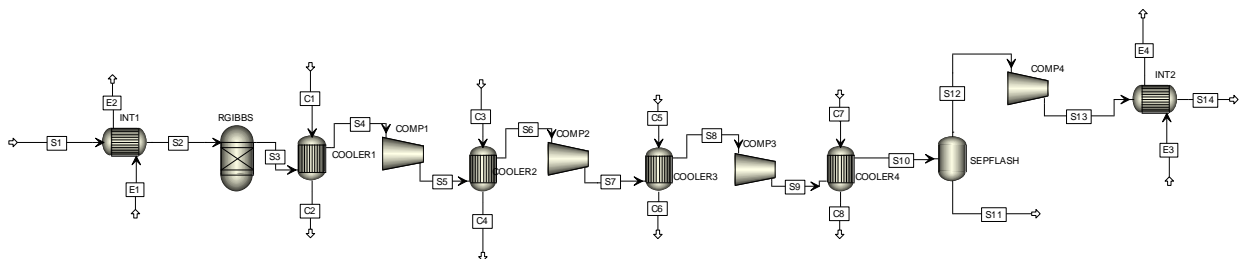


Figura 3.9. Proceso experimental semiindustrial de producción de gas de síntesis.

Como se ha comentado previamente, las condiciones de entrada de los reactivos son a 1

bar y 25 ºC, los cuales deben ser acondicionados en presión y temperatura con las condiciones del reactor impuestas durante el análisis. En ese sentido, el equipo de impulsión utilizado puede ser un compresor o un multicompresor de varias etapas con refrigeración interna, dependiendo de si el salto de presión fijado. Así mismo, se ha puesto establecida la compresión a nivel isotérmico considerando caso ideal de mínimo coste energéticos.

Para establecer el número de etapa<sup>111</sup>, se aplica la **ecuación 18**, sabiendo que el grado típico de compresión ( $\epsilon_c$ ) debe ser entre 3,5-4.

$$\epsilon_c = \sqrt[n]{\frac{P_2}{P_1}} \text{ (ecuación 18)}$$

Donde:

- n es el número de etapas necesarias.
- ( $\epsilon_c$ ) es el cociente entre la presión absoluta de descarga ( $P_2$ ) y la presión absoluta de entrada ( $P_1$ )

### 3.2.3 Estudio técnico-económico a escala semiindustrial

De cara a estudiar la viabilidad del proceso a escala industrial, se ha desarrollado un procedimiento de cálculo que evalúe el proceso desde un punto de vista técnico-económico. Para ello, se han estudiado cuatro casos: casos 1 y 2 referentes a los casos a escala experimental en condiciones óptimas de la producción de CH<sub>4</sub> y gas de síntesis respectivamente; y 3 y 4 son los casos a escala semiindustrial de los casos 1 y 2.

#### 3.2.3.1 Coste de los equipos

Previo a cualquier paso de cálculo económico, es necesario fijar una base de partida para establecer la escala semiindustrial. En este sentido, se ha considerado una planta cementera alemana con un promedio de 35,6 t/h de emisiones de CO<sub>2</sub><sup>112</sup>. A partir de este dato, el resto de los parámetros se adaptaron, manteniendo la misma proporción que en la escala laboratorio (**Tabla 3.4**).

**Tabla 3.4.** Datos de partida de los caudales.

Casos	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Escalas	Laboratorio	Laboratorio	Real	Real
Caudales de entrada (kg/h)	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	2,47e <sup>-1</sup>	2,47e <sup>-1</sup>	35.600	35.600
H <sub>2</sub>	4,5e <sup>-2</sup>	4,5e <sup>-2</sup>	6.480	6.480
N <sub>2</sub>	0,784	0,784	113.386	113.386

Dentro de una estimación económica, el primer paso es calcular el coste de los equipos utilizados en el proceso. En este sentido, se han calculado los costes para los casos 1 y 2, puesto se disponía de bastante información. A partir de estos costes es posible establecer los costes de capital y fabricación, así como desarrollar los costes de producción teniendo en cuenta aspectos como la mano de obra, materia prima y servicios auxiliares.

Una vez obtenido la metodología de cálculo para los casos 1 y 2, se procede a extrapolar los resultados a los casos semiindustriales a partir de las siguientes ecuaciones:

- Aplicando la Regla de Williams, que se trata de una estimación a partir del coste y capacidad de otro equipo similar.

$$\frac{C_{\text{equipo } a}}{C_{\text{equipo } b}} = \left(\frac{A_a}{A_b}\right)^n \text{ (ecuación 19)}$$

- n se conoce como exponente de coste y su valor depende del tipo de equipo (0,4-0,8).

El valor de los exponentes de n en función del equipo:

**Tabla 3.5.** Valor de los exponentes de n “Exponentes de Williams para equipos” <sup>113</sup>.

Equipo	Capacidad (A <sub>i</sub> )	Exponente (n)
Intercambiadores	Área de intercambio	0,6
Compresores	Caudal	0,73
Reactores	Volumen	0,6
Torres	Diámetro	0,72-1,2
Depósitos	Volumen	0,65

- Con el cálculo de los costes de los equipos mediante un método algorítmico en el que se aplican algoritmos sencillos<sup>114</sup> basado en determinar el coste base de cada equipo siguiendo las correlaciones recogidas en el caso del método algorítmico se sigue las siguientes correlaciones recogidas en la **Tabla 3.6.** <sup>113</sup>



**Tabla 3.6.** Correlaciones de los costes de los equipos "Coste final de los equipos"<sup>113</sup>.

Equipo	Correlación
Intercambiador	(ec. 20)
Compresor	$C_{T,a}(\text{€}) = C_{\text{equipos}}^o * F_{BM}$ (ec. 20)
Columnas de relleno	$C_{T,a}(\text{€}) = C_{\text{equipos}}^o * F_{BM}$ (ec. 20)
Reactor (Depósito o Vasija)	$C_{T,a}(\text{€}) = C_{\text{equipos}}^o * F_{BM} = (B_1 + B_2 * F_M * F_p)$ (ec. 21)

- $C_{\text{equipos}}^o$  es el coste del equipo obtenido mediante correlación o la regla de Williams.
- $F_{BM}$  es el factor de corrección en referencia al material.
- $F_M$  es el factor de corrección en referencia al material de construcción.
- $F_p$  es el factor de corrección en referencia a la presión.
- $B_i$  son parámetros de los equipos.
- $W$  es el peso del equipo en libras.
- $D$ : es el diámetro del equipo en pies.
- $L$ : es la altura del equipo en pies.

Para calcular el coste base del equipo a través del parámetro de la capacidad se usa la siguiente correlación:

$$\log_{10} C_{\text{equipos}}^o = K_1 + K_2 * \log_{10}(A) + K_3 * (\log_{10}(A))^2 \text{ (ecuación 22)}$$

- $K_i$  son parámetros característicos de cada equipo.
- $A$  es el parámetro de capacidad del equipo.

Ambos parámetros se sacan del Anexo I<sup>115</sup>.

Entre las características que se necesitan saber de los equipos son las siguientes:

- Compresores: Sacando el tipo, potencia (KW), materia y coste del equipo (€).
- Intercambiadores: Tipo, presión, materia, área (m<sup>2</sup>) y coste del equipo (€).
- Reactores: Altura (m), diámetro (m), actual BMF y coste del equipo (€).
- Recipientes: Orientación, altura (m), diámetro (m), material, presión y coste del equipo (€).

Por último, antes de aplicar los beneficios, se aplicará una corrección del coste de los equipos por tiempo (Tablas CEPCI):

$$\frac{C_{\text{año } x}}{C_{\text{año } y}} = \frac{I_{\text{año } x}}{I_{\text{año } y}} \text{ (ecuación 23)}$$

- $C_{año\ x}$  y  $I_{año\ x}$  respectivamente el coste y el índice de costes para el equipo a estimar.
- $C_{año\ y}$  y  $I_{año\ y}$  respectivamente el coste y el índice de costes del equipo de información conocida.

El Anexo I nombrado anteriormente, tiene el valor del parámetro CEPCI del año de 2006, mientras que el valor de CEPCI escogido ha sido el del año 2020 para tener el resultado más adecuado a la realidad, siendo este valor 580<sup>116 117</sup>.

### 3.2.3.2 Coste total de la inversión de la planta (CTI)

Calculado los costes de adquisición de los equipos, se calcula los costes de inversión de la planta a partir de los factores de chilton<sup>113</sup> (Tabla 3.7). Escogiendo ya las características de la planta en los factores de chilton.

Tabla 3.7. “Factores de chilton”<sup>113</sup>.

Costes	Factor (f <sub>i</sub> )	Concepto
<b>C<sub>1</sub> (equipos principales)</b>	1	$C_1 = \sum C_{T,a}$ (ec. 24)
<b>C<sub>2</sub> (equipos instalados)</b>	1,8	$C_2 = f_2 * C_1$ (ec. 25)
<b>C<sub>3</sub> (tuberías) “En planta con fluidos”</b>	0,4	$C_3 = f_3 * C_2$ (ec. 26)
<b>C<sub>4</sub> (Instrumentación) “Algo de automatización”</b>	0,07	$C_4 = f_4 * C_2$ (ec. 27)
<b>C<sub>5</sub> (edificio y terreno) “Planta mixta”</b>	0,40	$C_5 = f_5 * C_2$ (ec. 28)
<b>C<sub>6</sub> (Auxiliares) “Pequeña ampliación”</b>	0,025	$C_6 = f_6 * C_2$ (ec. 29)
<b>C<sub>7</sub> (Líneas exteriores) “Unidad separada”</b>	0,1	$C_7 = f_7 * C_2$ (ec. 30)
<b>C<sub>8</sub> (Coste Directo Total)</b>	-	Suma de los conceptos de 2 a 7
<b>C<sub>9</sub> (Ingeniería y construcción) “Complejidad simple”</b>	0,25	$C_9 = f_9 * C_8$ (ec. 31)
<b>C<sub>10</sub> (Contingencia y contratista) “Proceso sujeto a cambio”</b>	0,20	$C_{10} = f_{10} * C_8$ (ec. 32)
<b>C<sub>11</sub> (Factor del tamaño) “Pequeña”</b>	0,05	$C_{11} = f_{11} * C_8$ (ec. 33)
<b>C<sub>12</sub> (Coste indirecto total)</b>	-	Suma de los conceptos de 9 a 11
<b>CTF (Coste totales de planta) €</b>	-	$CTF = C_8 + C_{12}$ (ec. 34)

### 3.2.3.3 Coste total de la inversión anualizado (CTI<sub>a</sub>)

Es necesario conocer el cálculo de la inversión requerida anualizada a lo largo de toda la vida útil de la planta. Se ha considerado los siguientes parámetros para homogeneizar

el proceso de análisis, con una tasa de interés anual del 7% (i), 15 años de vida útil (n), de los cuales los dos primeros años se dedican a la construcción de la planta.

La ecuación que rige en este apartado es la siguiente (**ecuación 35**):

$$CTI_a = \frac{CTI}{\frac{(1+i)^n - 1}{i \cdot (1+i)^n}} \quad (\text{ecuación 35})$$

### 3.2.3.4 Costes de operación

Para definir los conceptos que se recogen en la **Tabla 3.7**, se van a explicar el cálculo de los conceptos económicos de los costes de servicio (consumo de materia prima, electricidad, vapor y agua) y mano de obra.

#### 3.2.3.4.1 Coste de los servicios

Para los costes de los servicios, se han tomado los valores estándar que se aplican a los diferentes equipos de la simulación (**Tabla 3.8**):

**Tabla 3.8.** Coste de los servicios<sup>118</sup>.

Servicio	Condiciones	Precio
Agua de enfriamiento	Líquido (5 bar, 15°C)	0,00254 €/kg
Vapor de alta presión	Vapor saturado (11 bar)	0,00865 €/kg
Electricidad	-	0,06 €/kW

#### 3.2.3.4.2 Coste de la materia prima

El coste del CO<sub>2</sub> será cero ya que se obtendrá de la combustión y producción de energía o de la captura del CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> requerido se obtiene de la misma forma.

La cosa cambia para la obtención del H<sub>2</sub> que se puede obtener de dos formas:

- Mediante su compra en el mercado: Según la Agencia Internacional de la Energía, 1 kilogramo de hidrógeno verde, que contiene unos 33,3 kWh, cuesta entre 3,50 y 5 euros, lo que supone entre 0,10 €/kWh y 0,15 €/kWh<sup>119</sup>.
- Mediante el uso del hidrógeno verde: Proceso de obtención de una fuente de hidrógeno a partir del uso de la electricidad procedente de energías renovables. En este caso, no se atribuye ningún coste de materia prima al H<sub>2</sub>, pero habría que tener en cuenta el coste de la instalación de la fuente. El coste de aplicar al proyecto una empresa de producción de hidrogeno verde y toda su implantación. En este TFG se

ha tomado como referencia una PLANTA TRANSFORMACIÓN HIDRÓGENO 46.397 k€, pero se cambiaría la proporción a la escala de laboratorio<sup>120</sup>.

Con respecto al coste del catalizador, se ha estimado a partir de los materiales utilizados durante la síntesis del catalizador, ya que sus precios fueron sacados de la oferta de los diferentes proveedores<sup>99 100 121</sup>(**Tabla 3.9**).

**Tabla 3.9.** Coste del precio de los materiales para la síntesis del catalizador.

Compuesto	Precio (€/kg)
Nitrato potásico (KNO <sub>3</sub> )	5,78
Nitrato de níquel hexahidratado (Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	3,5
Óxido de cerio (IV) (CeO <sub>2</sub> )	0,86

### 3.2.3.4.3 Coste de la mano de Obra

Para el cálculo, se aplicó la siguiente ecuación:

$$M.O.D = \sum (No_{p,i} * Eq_i) * \left( Sal \left( \frac{\$}{h} \right) \right) * FC * 8760 \left( \frac{h}{a} \right) \text{ (ecuación 36)}$$

Donde:

- No<sub>p</sub> es el número total de operarios que se saca a partir de una estimación en función de los equipamientos sacados de la tabla 11 del tema 11 del análisis económico de procesos químicos de la asignatura de ingeniería de procesos<sup>113</sup>(**Tabla 3.10**).

- Eq<sub>i</sub> en el equipo i necesario en la planta de industrial.

**Tabla 3.10.** "Estimación del número de operarios en función de los equipos "<sup>113</sup>.

<b>Equipo</b>	<b>Operario/unidad</b>
<b>Evaporador</b>	0,3
<b>Vaporizadores</b>	0,3
<b>Hornos</b>	0,5
<b>Ventiladores</b>	0,05
<b>Compresores</b>	0,15
<b>Intercambiadores de calor</b>	0,1
<b>Spray dryer</b>	1
<b>Torres (incluidos auxiliares)</b>	0,2-0,5
<b>Bombas</b>	0,1-0,2
<b>Reactores tipo batch</b>	1
<b>Reactores continuos</b>	0,5
<b>Separador centrífugo</b>	0,25-0,5
<b>Cristalizador mecánico</b>	0,16
<b>Soplantes</b>	0,15
<b>Filtros</b>	1
<b>Filtros de vacío</b>	0,2
<b>Filtros de marco y plato</b>	1
<b>Filtros rotatorios</b>	0,1
<b>Vasijas y tanques</b>	0,2-0,5
<b>Secador rotativo</b>	0,5

- FC es el factor de capacidad (85%).

- Sal es el salario del operario o supervisor que se ha estimado en torno a 30000 €/año.

### 3.2.3.5 Coste total de producción (CTP)

Para calcular el coste total de producción de una planta química se añaden los últimos parámetros<sup>113</sup> como los costes de materias primas, de las corrientes de servicio y la mano de obra directa entre otros. Como se observa en la siguiente tabla (**Tabla 3.11**), estos se dividen en costes directos anuales y costes indirectos anuales.

**Tabla 3.11.** “Ítems para calcular el coste de producción de una planta química”<sup>113</sup>.

Ítem	Costes	Valores típicos
C <sub>1</sub>	Materias primas	apartado 3.2.3.5.2
C <sub>2</sub>	Electricidad, vapor, agua	apartado 3.2.3.5.1
C <sub>3</sub>	Mantenimiento	$C_3 = f_3 * CTF$ (ec. 37); $f_3 = 5 \%$
C <sub>4</sub>	Materiales auxiliares	$C_4 = f_4 * C_3$ (ec. 38); $f_4 = 100\%$
C <sub>5</sub>	Empaquetado y envío	Despreciable
C <sub>6</sub>	Mano de Obra Directa (MOD)	apartado 3.2.3.5.3
C <sub>7</sub>	Costes de laboratorio	$C_7 = f_7 * CTF$ (ec. 39); $f_7 = 20 \%$
C <sub>8</sub>	Supervisión	$C_8 = f_8 * C_6$ (ec. 40); $f_8 = 20 \%$
C <sub>9</sub>	Dirección en planta	$C_9 = f_9 * C_6$ (ec. 41); $f_9 = 50 \%$
C <sub>10</sub>	Cargas de capital	$C_{10} = f_{10} * CTF$ (ec. 42); $f_{10} = 15 \%$
C <sub>11</sub>	Seguros	$C_{11} = f_{11} * CTF$ (ec. 43); $f_{11} = 1 \%$
C <sub>12</sub>	Impuestos locales	$C_{12} = f_{12} * CTF$ (ec. 44); $f_{12} = 2 \%$
C <sub>13</sub>	Royalties	$C_{13} = f_{13} * CTF$ (ec. 45); $f_{13} = 1 \%$
C <sub>14</sub>	Coste de producción directo (DPC)	$C_{14} = \sum_1^{13} C_i$ (ec. 46)
C <sub>15</sub>	Generales	$C_{15} = f_{15} * C_4$ (ec. 47); $f_{15} = 60 \%$
C <sub>16</sub>	G. Administración	$C_{16} = f_{16} * CTF$ (ec. 48); $f_{16} = 2 \%$
C <sub>17</sub>	Impuestos	$C_{17} = f_{17} * CTF$ (ec. 49); $f_{17} = 1 \%$
C <sub>18</sub>	Seguros	$C_{18} = f_{18} * CTF$ (ec. 50); $f_{18} = 1 \%$
C <sub>19</sub>	Recuperación capital	$C_{19} = f_{19} * CTF$ (ec. 51); $f_{19} = 1,098 \%$
C <sub>20</sub>	Coste de producción indirecto (CPI)	$C_{14} = \sum_{15}^{19} C_i$ (ec. 52)
CTP	Coste Total de Producción	$CTP = DPC + CPI$ (ec. 53)

### 3.2.3.6 Capital circulante (CC)

El capital circulante es la inversión necesaria para poner en marcha la planta, siendo este valor alrededor del (10-20) % del coste total de la inversión.

### 3.2.3.7 Ingresos por ventas

El precio de venta del CH<sub>4</sub> y del gas de síntesis varía según el país y la fecha, por eso se ha escogido para el metano, un precio de venta genérico de gas natural del mercado holandés, que es un referente al del mercado europeo. Tras la entrada del gas natural ruso, su precio ha caído a 96,32 euros por megavatio y partiendo de que un metro cúbico de gas natural produce 11,70 kW<sup>122 123 124</sup>.

En el caso del gas de síntesis, se ha considerado en función de su generación eléctrica, siendo este valor de 1,61 kWh/Nm<sup>3</sup><sup>125 126</sup>.

### 3.2.3.8 Resumen económico

En el resumen económico se saca los beneficios económicos haciendo la diferencia entre los ingresos obtenidos menos los costes totales de operación:

$$\text{Beneficio (€)} = \text{Ingresos (€)} - \text{Costes totales de operación (€)} \quad (\text{ecuación 54})$$

### 3.2.3.9 Escala semiindustrial

Una vez obtenido la estimación económica a escala laboratorio, se pasa a la estimación semiindustrial mediante la metodología del escalado a partir de la *Regla de William (ecuación 19)*.

Para calcular la rentabilidad del proyecto para los casos 3 y 4, se tiene que conocer la amortización que se le va a dar, es decir, su vida útil. En este sentido, la amortización supuesta va a estar pensada para 15 años y basándose en una tasa de interés de 7% <sup>127</sup>.

Tras el paso de los 15 años de su vida útil, la planta se cerrará y se venderán todos los equipos utilizados para recuperar el capital de trabajo. La fase de la compra del terreno no se tendrá en cuenta en este proyecto. Lo que si se tendrá en cuenta es un periodo de construcción de la fábrica del que se supondrá que tarda 2 años en su completa construcción (suponiendo que se construye un 50% cada año) y montaje de la planta. El tercer año es el año de la puesta en marcha en el que hay que añadir un coste que se denomina capital circulante, siendo este el coste necesario para poner en funcionamiento la planta.

Tras el funcionamiento de la planta, se comienza a producir los productos y a generar los primeros ingresos. Se supone que los impuestos son alrededor del 30% de forma general para las grandes empresas.

Para calcular la opción de inversión, se aplicará el VAN, el valor actual neto mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$VAN = -I_0 + \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+k)^t} = -I_0 + \frac{F_1}{(1+k)^1} + \frac{F_2}{(1+k)^2} + \dots + \frac{F_n}{(1+k)^n} \quad (\text{ecuación 55})$$

Donde:

- $F_t$  son los flujos de caja.
- $I_0$  es la inversión que se realiza en el instante inicial (t=0).
- $n$  es el numero de años en los que se va a llevar a cabo.
- $k$  es el tipo de interés.

Esto va a permitir si la inversión es viable o detectar qué caso tiene la mejor inversión.



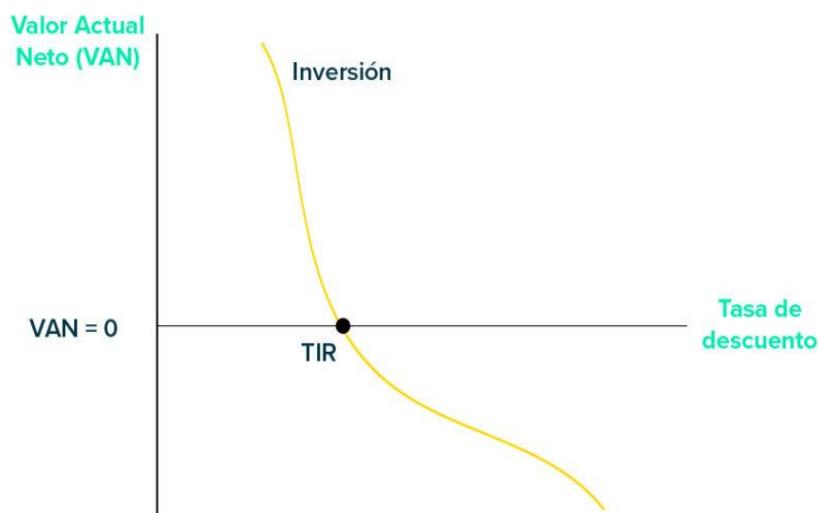
Según el valor de VAN obtenido se puede sacar tres conclusiones:

- VAN > 0: El proyecto que se realiza generará beneficios.
- VAN = 0: El proyecto no generará beneficios ni pérdidas.
- VAN < 0: El proyecto generará pérdidas económicas.

Cuanto mayor sea el valor de VAN, mayor atractivo tendrá el proyecto para realizar la inversión.

Otros parámetros de viabilidad económica considerados en este trabajo son la Tasa Interna de Rentabilidad (TIR) y el periodo de recuperación (PR). En cuanto al TIR se trata del tipo de interés que hace que el valor de VAN sea cero, es decir, es el valor del tipo de interés que no genera beneficios ni pérdidas económicas. Usando la **ecuación 55** pero siendo ahora la incógnita el valor del tipo de interés cuando el VAN es cero. Por tanto, a mayor valor de TIR, mayor rentabilidad tendrá el proyecto.

Los valores del TIR más realistas serían hasta un 35 %, mientras que un valor por encima de 100 % será poco creíble y daría que pensar que se ha cometido algún error<sup>128</sup>.



**Figura 3.10.** Relación entre el VAN y el TIR de una inversión<sup>129</sup>.

Para saber cuándo se va a recuperar el capital invertido (PB) en los casos 3 y 4 se ha utilizado la **ecuación 56**:

$$PB = \left( \frac{CI}{CF_i} \right) \text{ (ecuación 56)}$$

Donde:

- CI es el desembolso inicial.
- $CF_i$  es el beneficio de cada año.

# 4

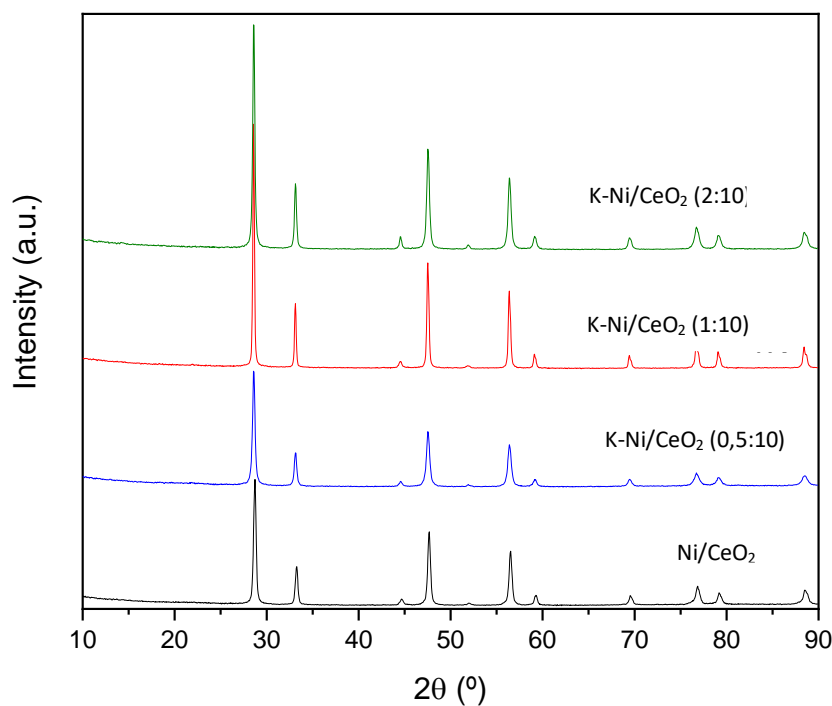
# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas que se estudiaron y caracterizaron fueron las de los catalizadores reducidos a la máxima temperatura de operación después de la reacción.

### 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura 4.1**, se muestran los patrones de difracción de rayos X de las cuatro muestras.



**Figura 4.1.** Difractogramas de las muestras.

Los picos de difracción atribuibles al CeO<sub>2</sub> aparecen en los grados de 2θ: 28,6°, 33,2°, 47,6°, 56,5°, 70° y 76,8° corresponden a los planos de refracción (111), (200), (220) y (331) de la fase cúbica, tipo fluorita, del óxido de cerio (JCPDS 34-394)<sup>130</sup>.

La **Figura 4.1** también se muestran los picos característicos del NiO (JCPDS 89-7131) a 2θ: 45°, 52,5°, 59°, 79° y 89°<sup>131</sup>.

Se puede observar cómo todos los picos aumentan de intensidad al aumentar la carga de

potasio en el catalizador. Esto indica que la adición de potasio provoca la formación de un mayor tamaño de cristal tanto del óxido de cerio como del níquel.

Los picos de difracción atribuidos al  $K_2O$  (JCPDS- 23-0493) tendrían que haber parecido en los grados de  $2\theta$ :  $27,6^\circ$  y  $39,5^\circ$ <sup>132</sup>. Sin embargo, se puede comprobar que no sale ninguno de los picos anteriores lo que puede ser indicativo de una alta dispersión del promotor además de que tienen muy poca carga y que se encuentre por debajo del límite de detección del equipo.

#### 4.1.2 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H<sub>2</sub>)

En la Figura 4.2 se observan los perfiles de reducción de los cuatro catalizadores en estudio. Mediante este análisis se puede saber el grado de reducción de las diferentes muestras.

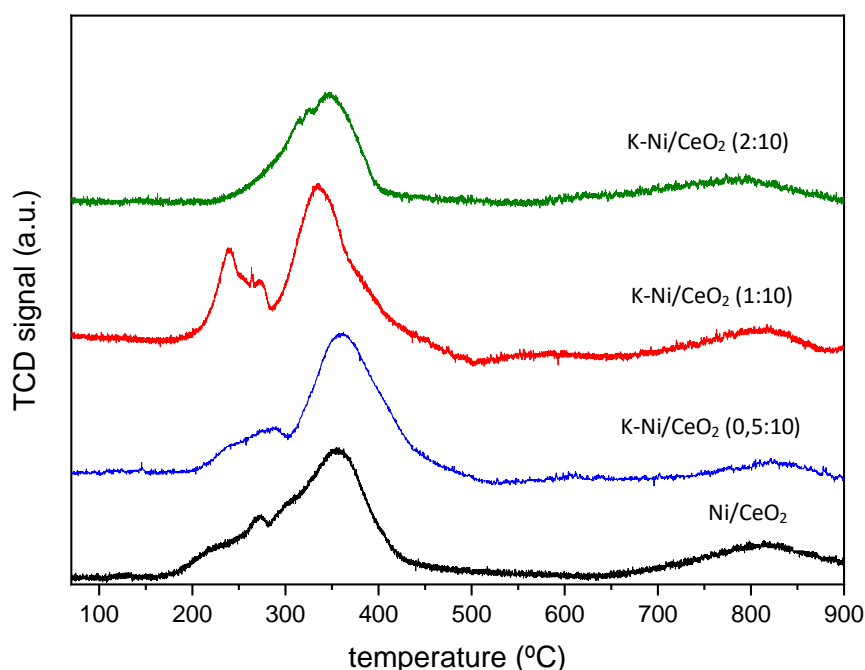


Figura 4.2. Resultados por reducción a temperatura programada.

En los perfiles de reducción obtenidos de las muestras, se observan dos zonas claras de reducción, una a baja temperatura (200-400 °C) y otra a altas (700 – 900 °C).

El consumo de hidrógeno a altas temperaturas presente en todas las muestras corresponde a la reducción del  $CeO_2$  masico del soporte.

Para el catalizador  $Ni/CeO_2$ , se observa un pico ancho de consumo de  $H_2$  entre 200 y 425°C. Este pico corresponde tanto a la reducción del  $NiO$  con diferente interacción con el soporte como a la reducción de parte de  $CeO_2$  superficial<sup>98</sup>.

Con la adición de potasio, el pico ancho que vemos en el catalizador monometálico se divide en dos zonas más diferenciadas para las muestras  $K-Ni/CeO_2$  (0,5:10) y  $K-Ni/CeO_2$  (1:10). Publicaciones previas han descrito que este fenómeno ocurre por la incorporación de  $K^+$  in

la red del óxido de cerio, resultando en una distorsión de esta y creando vacantes de oxígeno. Esto puede incrementar la movilidad de oxígeno y como consecuencia aumentar la reducción de las partículas del NiO<sup>133</sup>. Por el contrario, no vemos este efecto para el catalizador K-Ni/CeO<sub>2</sub> (2:10), pudiendo ser debido a la mayor cantidad de K en este, que hace que el potasio se encuentre depositado en la superficie sin incorporarse a la red del CeO<sub>2</sub>.

#### 4.1.3 Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron evaluadas usando isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Como se observa en la Figura 4.3, los cuatro catalizadores presentan una isoterma típica de materiales mesoporosos. En concreto se puede ver que todos muestran una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos con una histéresis H<sub>3</sub>.

Por otro lado en la **Tabla 4.2**, se observa como el área superficial de los catalizadores con promotor sufre una disminución en comparación con el catalizador monometálico Ni/CeO<sub>2</sub> debido al bloqueo parcial de las cavidades del soporte, pero también por la formación de partículas más grandes como hemos visto en los resultados de DRX<sup>134</sup>.

**Tabla 4.1.** Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizadores	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{total}$ (cc/g)
Ni/CeO <sub>2</sub>	63	0,066
K-Ni/CeO <sub>2</sub> (0.5:10)	23	0,049
K-Ni/CeO <sub>2</sub> (1:10)	42	0,051
K-Ni/CeO <sub>2</sub> (2:10)	26	0,054

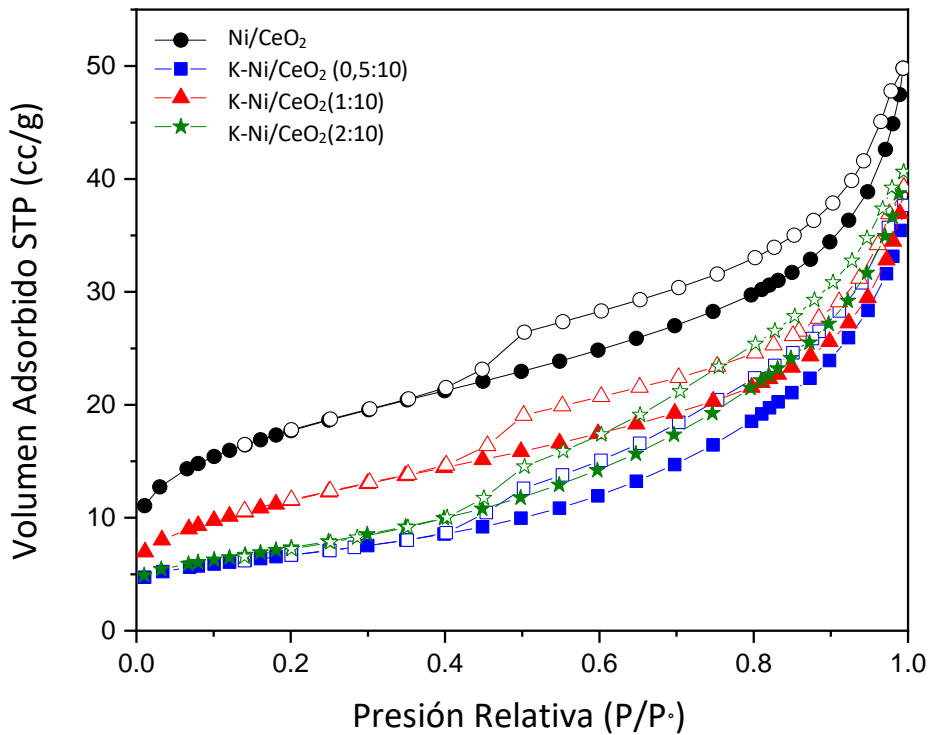
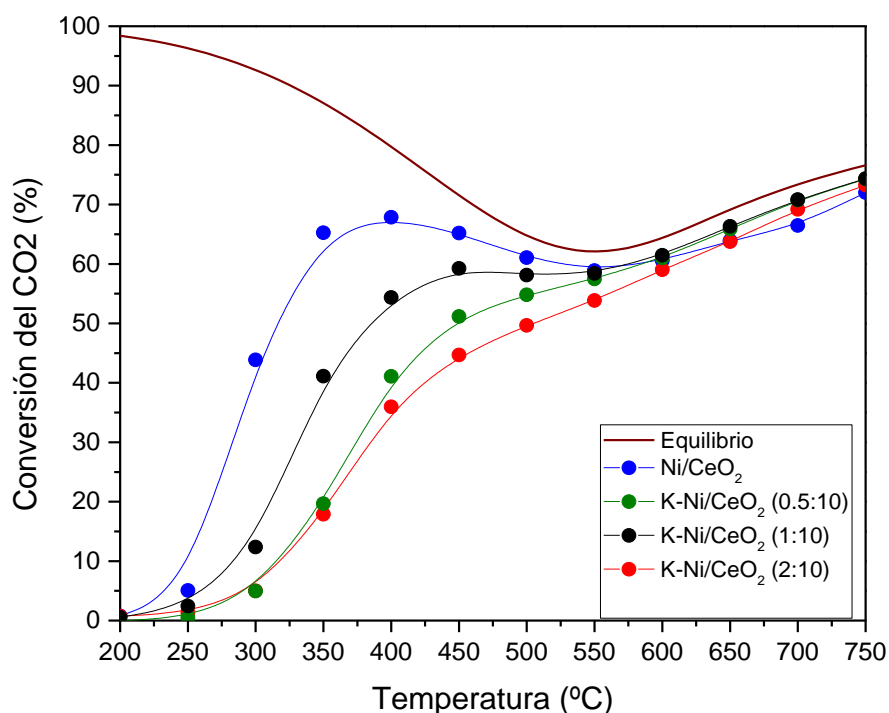


Figura 4.3. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de todos los catalizadores.

#### 4.1.4 Conversión del CO<sub>2</sub>

Como se comentó en la introducción, la molécula de dióxido de carbono es muy estable y posee una baja reactividad lo que requerirá del uso de catalizadores para aumentar la conversión y reducir así la energía de activación requerida.

En la **Figura 4.4** se muestran los resultados de conversión de CO<sub>2</sub> para todos los catalizadores en estudio en todo el rango de temperaturas.



**Figura 4.4.** Resultados de conversión de CO<sub>2</sub> en todo el rango de temperaturas.

Si nos fijamos en la muestra de referencia monometálica (Ni/CeO<sub>2</sub>), es la que mejor actividad catalítica presenta a bajas temperaturas, por tanto, la que mejor comportamiento tiene en el rango de trabajo donde predomina la reacción de metanación.

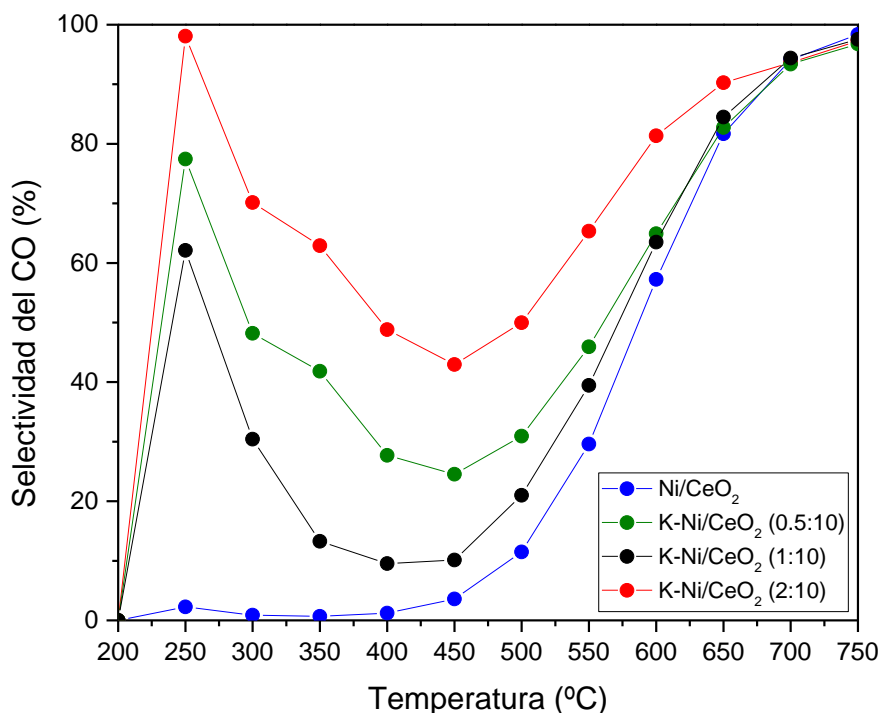
La adición del potasio como promotor hace que la conversión del CO<sub>2</sub> disminuya al aumentar la cantidad de potasio en el rango bajo de temperaturas, donde es predominante la reacción de metanación. Por lo contrario, a altas temperaturas (rango donde tiene lugar la RWGS) la conversión de todos los catalizadores se iguala, siendo incluso ligeramente mejores los catalizadores con promotor que la muestra monometálica de Ni. A estas temperaturas todas las muestras alcanzan el equilibrio de reacción.

En resumen, las muestras que muestran mayor conversión de CO<sub>2</sub> siguen el siguiente orden Ni/CeO<sub>2</sub> > K-Ni/CeO<sub>2</sub> (1:10) > K-Ni/CeO<sub>2</sub> (0.5:10) > K-Ni/CeO<sub>2</sub> (2:10) para las temperaturas bajas-medias de operación, pero al seguir aumentando la temperatura el comportamiento de las muestras se iguala.

Esta disminución de la actividad catalítica al aumentar la cantidad de promotor puede ser atribuida al cubrimiento parcial del níquel (fase activa) por parte del promotor<sup>135</sup>.

#### 4.1.5 Selectividad del CO

En la **Figura 4.5** se muestra la selectividad a CO en todo el rango de temperatura de los catalizadores en estudio.



**Figura 4.5.** Selectividad a CO para todos los catalizadores.

Como era de esperar en el caso del catalizador monometálico de níquel, a temperaturas bajas (rango de 200 a 400 °C) no tiene selectividad a CO y solo a temperaturas superiores a 400 °C es cuando comienza a aumentar la selectividad, ya que el Ni como fase activa es bien conocido por su buena actividad para la metanación. Como hemos comentado anteriormente, en el rango bajo de temperaturas será la selectividad a metano la que predomine (condiciones de reacción para la metanación). A partir de 400 °C empieza a aumentar rápidamente la selectividad a CO hasta alcanzar su máximo a 750 °C debido a que en este rango es la reacción de RWGS la que tiene lugar.

Con la adición de potasio, es muy interesante destacar como a muy bajas temperaturas la selectividad a CO es muy alta, incluso llegando al 100 % para el catalizador con mayor cantidad de potasio (K-Ni/CeO<sub>2</sub> (2:10)). Esta supresión de la metanación y aumento de la producción de CO puede atribuirse a un menor cubrimiento de hidrógeno (reactivo) de la fase activa (Ni) y al impedimento de la disociación del CO asistido por hidrógeno, para formar metano.

Cabe destacar que existe un claro efecto del K en la supresión de la formación de CH<sub>4</sub> (incluso en los rangos de temperaturas donde tendría que predominar la reacción de metanación). Por el contrario, la formación de CO se ve favorecida a bajas temperaturas

alcanzando selectividad de 61, 79, y 100 % para los catalizadores de K-Ni/CeO<sub>2</sub> (0.5:10), K-Ni/CeO<sub>2</sub> (1:10) y K-Ni/CeO<sub>2</sub> (2:10) respectivamente a una temperatura de 250 °C. El incremento de la formación de CO en los catalizadores promovidos con K puede ser explicado por la débil interacción del CO con la superficie del catalizador debido a los cambios electrónicos que causa la adición del K tanto en el Ni como en el CeO<sub>2</sub>, como vimos en los cambios de los perfiles de RTP-H<sub>2</sub>. Esto causa que las especies de CO se desorban antes de ser hidrogenadas a CH<sub>4</sub> y por tanto que la reacción de metanación esta desfavorecida para estos catalizadores.

Estos resultados son interesantes cuando lo que se quiere promover es la conversión de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (favoreciendo la reacción de RWGS frente a la reacción de metanación). Esta alta selectividad de CO a bajas temperaturas permitir acoplar este proceso a la reacción de Fischer-Tropsch (que se lleva a cabo a temperaturas más bajas). El uso del gas de síntesis obtenido en la corriente de salida de la reacción *reverse water-gas shift* a bajas temperaturas se podría emplear para la obtención de combustibles líquidos a través de la reacción en Fischer-Tropsch (acoplando ambas reacciones en serie).

A partir de los resultados obtenidos, se ha escogido el catalizador K-Ni/CeO<sub>2</sub> (1:10) porque con este catalizador se obtuvo una buena conversión del CO<sub>2</sub> y una alta selectividad de CO a temperaturas elevadas alrededor del rango de 600 - 750 °C. Por estos dos motivos fue elegido este catalizador.

#### 4.1.6 Selectividad del CH<sub>4</sub>

La selectividad a metano en todo el rango de temperatura en estudio se muestra en la **Figura 4.6** para todos los catalizadores.



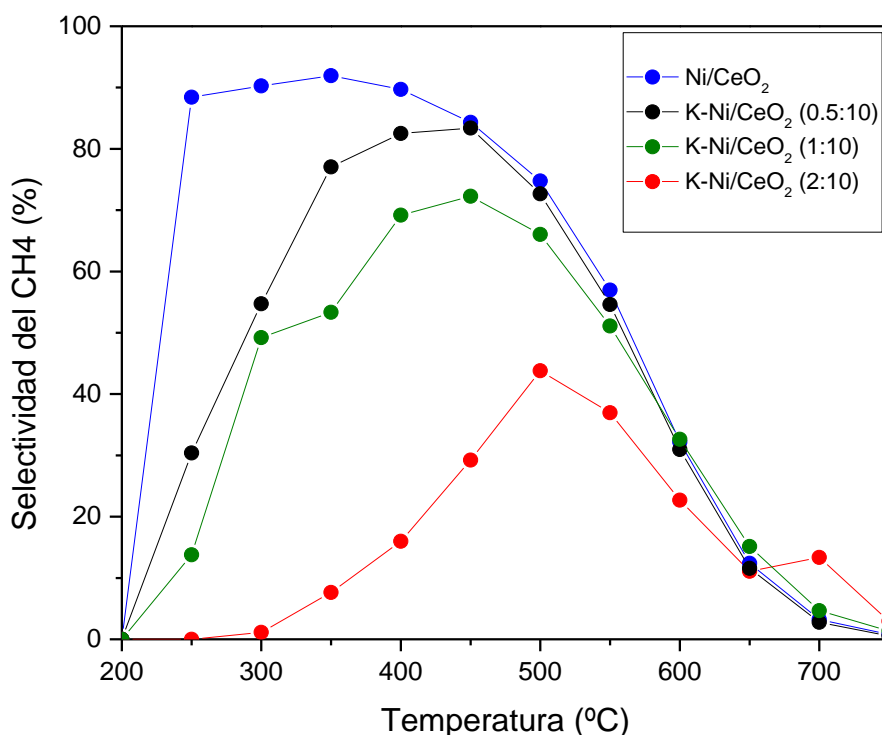


Figura 4.6. Selectividad a CH<sub>4</sub> para todos los catalizadores.

De igual forma, como era de esperar, para el catalizador monometálico de níquel la reacción de metanación esta favorecida en el rango de temperaturas entre 200-400 °C lo que explica que sea el que mejor selectividad a CH<sub>4</sub> haya obtenido a estas temperaturas.

Al añadir K como promotor vemos como este suprime la metanación a temperaturas bajas, y este efecto es mayor con la mayor carga de potasio en el catalizador. Trabajos previos sugirieron que la adición de metales alcalinos en catalizadores basados en Ni favorecen la generación de especies intermedias tipo HCOO\* y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ralentizando su reducción hacia la formación de CH<sub>4</sub><sup>136</sup>.

Estos resultados brindan la oportunidad de usar este procedimiento cuando se quiere llevar a cabo la conversión del CO<sub>2</sub> a temperaturas bajas con lo que se obtendría gas natural que podría ser utilizado para un aprovechamiento energético y así abaratar los costes energéticos o para su venta directa en el mercado energético.

Por todos los resultados obtenidos, se ha elegido el catalizador K-Ni/CeO<sub>2</sub> (1:10) como el óptimo para los objetivos que se marcaron. Con este catalizador se obtuvo un buen balance entre lograr una buena conversión de CO<sub>2</sub> y una alta selectividad de CH<sub>4</sub> a bajas temperaturas. Por ello fue elegido para llevar a cabo los estudios técnico-económicos.

## 4.2 Resultados del modelo técnico-económico

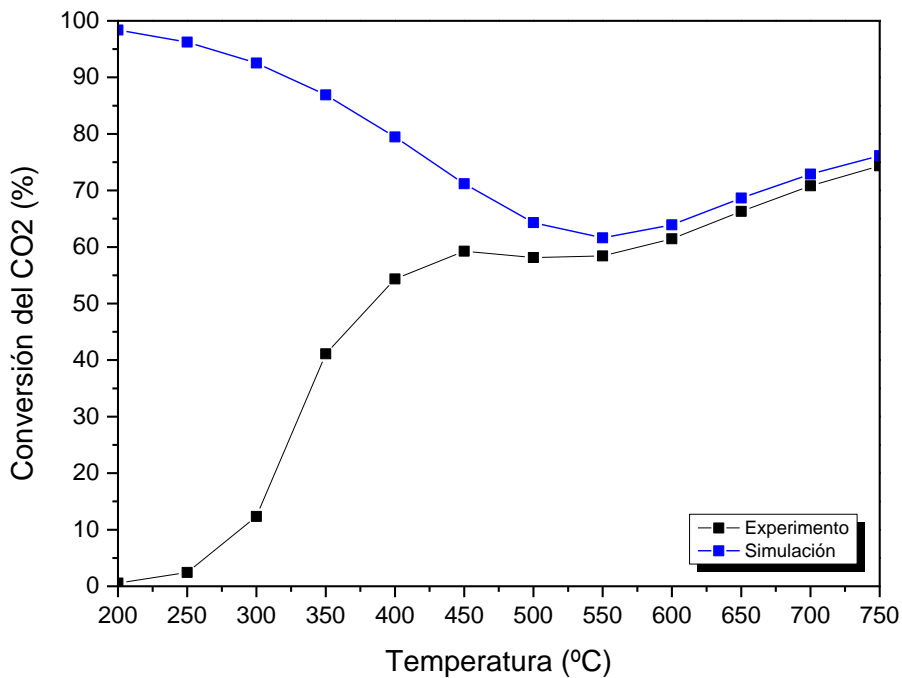
Los resultados obtenidos se han dividido de la misma forma que en el **apartado 3.2**:

1. Validación del modelo experimental.
2. Caso óptimo a través del análisis de sensibilidad que se estudiará otros aspectos que favorecen la conversión.
3. Estudio económico a escala semiindustrial.

### 4.2.1 Validación del modelo experimental

#### 4.2.1.1 Validación del modelo experimental

En la **Figura 4.7**, viene recogida la comparativa entre el resultado de la simulación y el experimento.



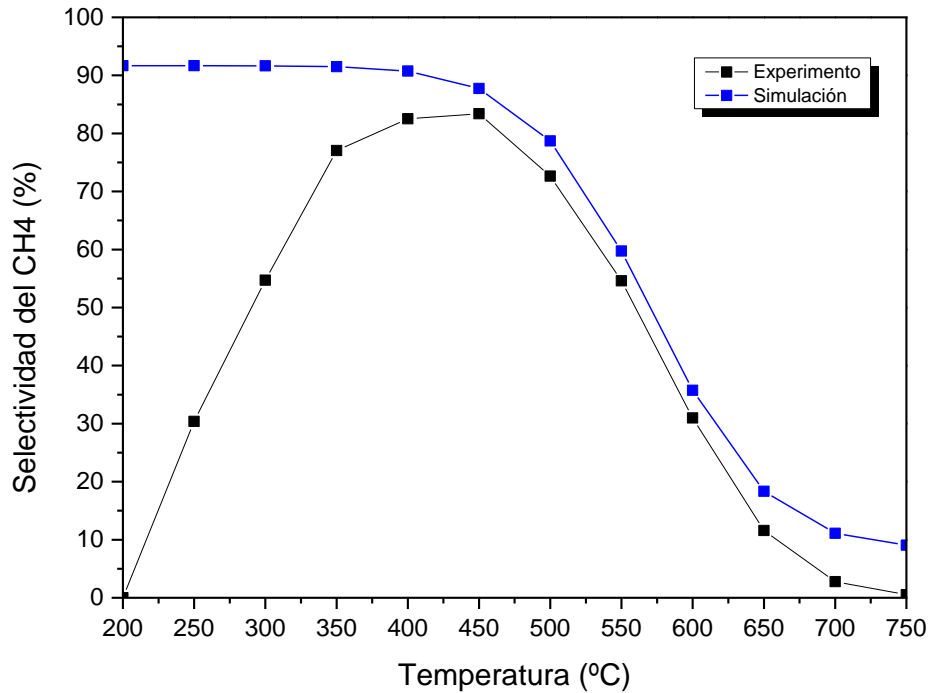
**Figura 4.7.** Comparativa de la conversión de CO<sub>2</sub>.

La diferencia más clara que hay entre ambas es que en la simulación se está realizando en un caso ideal en la que no se tiene en cuenta ningún inconveniente como es la deposición de carbón en catalizador y su respectiva pérdida de actividad o la acumulación de agua que ha de ser eliminada.

Se trata de una reacción exotérmica por lo que decrece inicialmente al aumentar la temperatura, requiriendo alta energía para romper los enlaces covalentes de sus moléculas.

#### 4.2.1.2 Selectividad del CH<sub>4</sub>

La selectividad del CH<sub>4</sub> del experimento y de la simulación viene recogida en la **Figura 4.8**.



**Figura 4.8.** Comparativa de la selectividad de CH<sub>4</sub>.

A partir de los resultados mostrados en la Figura 4.8 se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- La reacción de Sabatier es una reacción que su rango óptimo de producción es alrededor de (300-450) ºC.
- La principal diferencia que hay entre la simulación y el experimento, como se ha dicho en el caso anterior, es que en la simulación sólo considera las dos reacciones principales, sin tener en cuenta posibles reacciones secundarias que puedan darse durante los ensayos experimentales. Por ello, los resultados parten de una selectividad próxima al 90%. En cambio, las pruebas experimentales muestran que la selectividad tiende a aumentar a medida que se aumenta la temperatura.

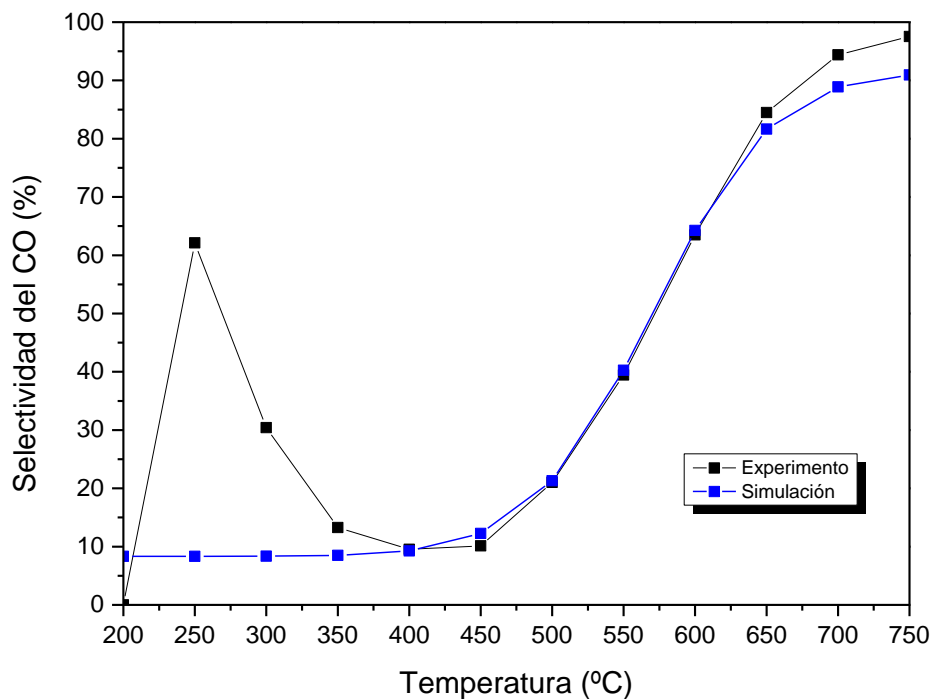
En los casos donde se opera a bajas temperaturas, puede tener lugar otras reacciones secundarias que provoquen la deposición de carbono en el catalizador como pasa en la **ecuación 9**. La incorporación del agua a la corriente de entrada favorece que no se incremente la deposición del coque debido a que se produce la gasificación del carbón<sup>137</sup>; pero la adición tiene como efecto el aumento de la

sinterización de las fases activas<sup>138</sup>.

- Como se observa en la **Figura 4.8**, los resultados experimentales y de modelización se aproximan en perfiles de temperatura 400-450 °C, lo que indica que a partir de esas temperaturas las interferencias de otras reacciones secundarias o las deposiciones son casi inexistentes o no afectan demasiado a la selectividad<sup>139</sup>.
- Una vez superados los 450 °C, el descenso de la selectividad se comienza a favorecer la otra ecuación principal (RWGS) que produce CO.

#### 4.2.1.3 Selectividad del CO

En la **Figura 4.9** viene recogida la comparación entre ambos métodos para la formación de monóxido de carbono.



**Figura 4.9.** Comparativa de la selectividad del CO.

En el caso de la selectividad del monóxido, se puede llegar a las siguientes observaciones:

- Los resultados experimentales y de la simulación muestran una tendencia similar. En el experimento además se podría producir la reacción secundaria de reformado en seco de metano (**ecuación 9**) que favorecía la producción de CO, pero perjudicando a la producción de CH<sub>4</sub> debido a que lo hace reaccionar para producir CO.
- Se observa una disminución en la selectividad en el rango de temperatura comprendido entre los 200-450 °C. Dicha franja de valores se corresponde a valores

donde se ve favorecida la reacción de Sabatier y su producción de CH<sub>4</sub>.

- Incrementar la temperatura por encima de los 450 °C consigue un aumento de la selectividad del CO debido a que es su rango de temperatura óptimo<sup>140</sup>.
- Una vez alcanzado temperaturas superiores a los 650 °C, el crecimiento de la selectividad del CO se vuelve más lento, pasando de un crecimiento lineal a uno parabólico.

Se puede concluir que la simulación se puede dar como buena cuando se acerca a los valores del experimento a partir de los 400°C o 450°C. Siendo conscientes de que se trata de una simulación en el caso ideal de que solo se llevan a cabo las dos reacciones principales. Una posible mejora de la simulación sería añadir las reacciones secundarias que se pueden producir, los efectos de las impurezas o el grado de conversión y selectividad que realmente se alcanzarían.

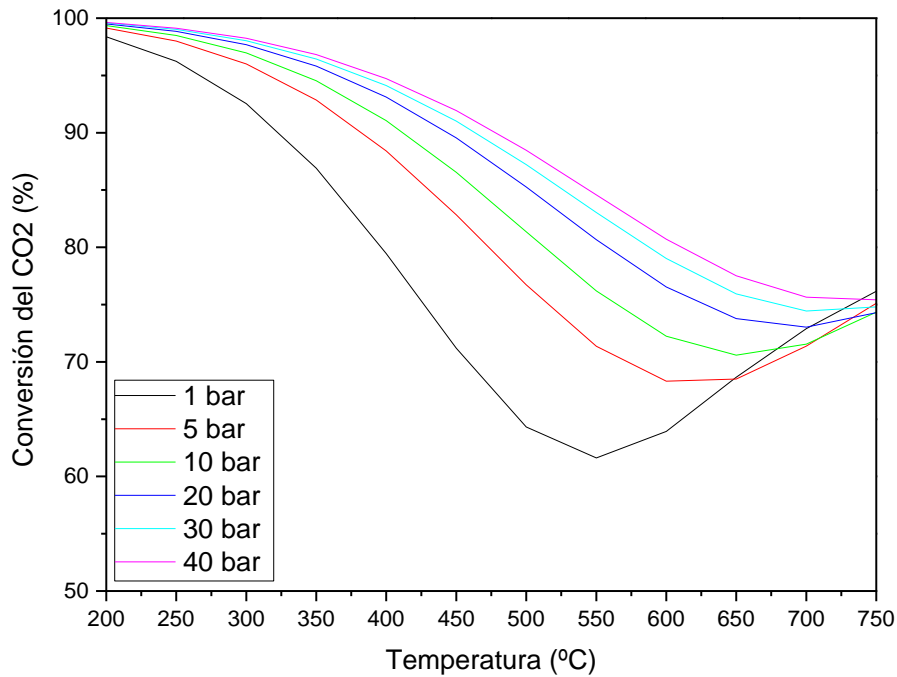
## 4.2.2 Caso óptimo para la producción de CH<sub>4</sub> y CO

Una vez validado el modelo desarrollado en el apartado anterior, se procede a mostrar los resultados obtenidos del proceso de optimización descrito en el **apartado 3.12**.

### 4.2.2.1 Análisis de sensibilidad para el parámetro de la presión

#### 4.2.2.1.1 Rango de presiones para la conversión del CO<sub>2</sub>

En la **Figura 4.10**, viene recogida los diferentes rangos de presión utilizados en la conversión de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.10.** Rango de presiones en la conversión de CO<sub>2</sub>.

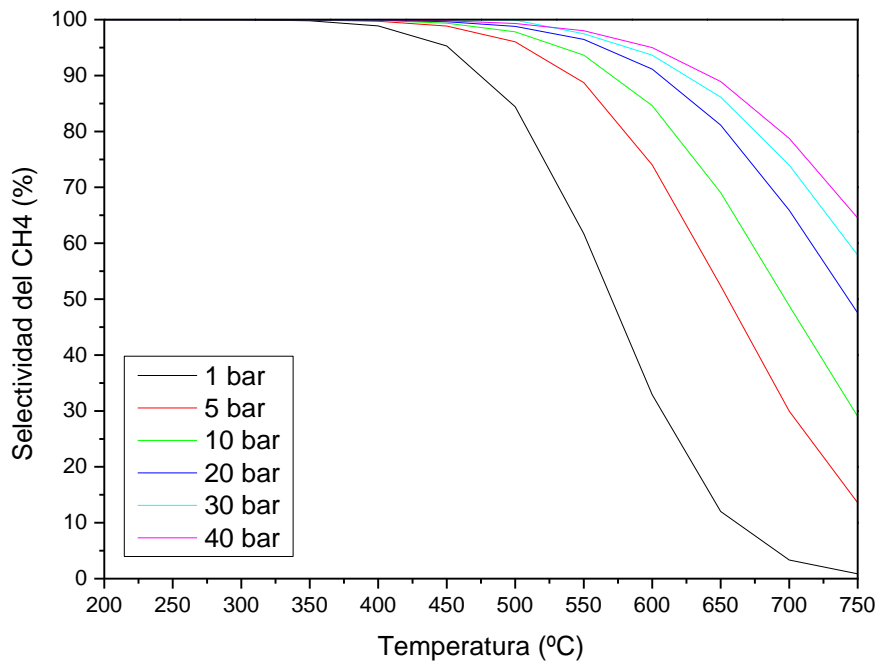
Atendiendo a los resultados mostrados en la **Figura 4.10**, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- El efecto de la presión provoca que la conversión del CO<sub>2</sub> se vea favorecida al aumentar la presión que se ejerce a la conversión, lo cual corrobora los estudios bibliográficos consultados previamente<sup>141 142 143 144</sup>.
- Un aumento de temperatura provoca una disminución de la conversión del CO<sub>2</sub> hasta alcanzar los 600 °C. Este efecto es causa de la disminución de la selectividad en la ecuación de Sabatier. A partir de ese momento, aumenta la conversión del CO<sub>2</sub> debido al predominio de la ecuación de RWGS. También el aumento de la presión reduce el descenso de la conversión en función de la temperatura<sup>145</sup>.

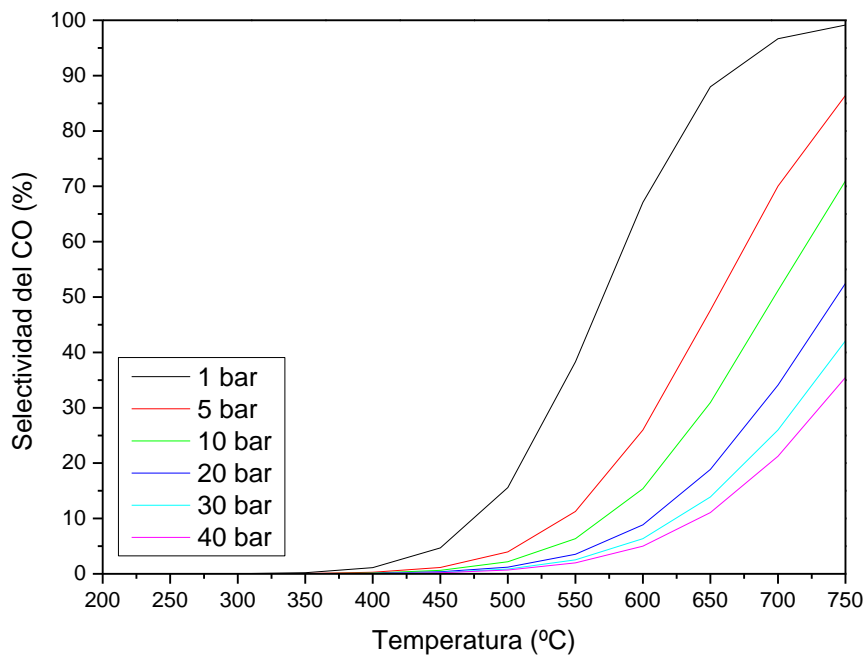
Si se quiere trabajar a rangos de temperaturas elevadas, se puede trabajar a presiones bajas como a 1 bar por ser la opción más interesante, pero si se quiere trabajar a temperaturas menos elevadas, habría que tener en cuenta presiones mayores.

#### 4.2.2.1.2 Rango de presiones para la selectividad del CH<sub>4</sub> y CO

En la **Figura 4.11 y 4.12**, vienen recogida los resultados de la selectividad del CH<sub>4</sub> y CO en los diferentes rangos de presión.



**Figura 4.11.** Rango de presiones en la selectividad del CH<sub>4</sub>.



**Figura 4.12.** Rango de presiones en la selectividad del CO.

A partir de los resultados mostrados en las **Figura 4.11 y 4.12**, se puede llegar a las siguientes observaciones:

- La selectividad del CH<sub>4</sub> aumentan a bajas temperaturas y a altas presiones, pero

trabajando a temperaturas más bajas el aumento de la presión no tiene efecto en la conversión del CO<sub>2</sub> y en la selectividad del CH<sub>4</sub>.

- Al aumentar la presión, el descenso de la selectividad es menos acusado, lo que permite que se trabaje a mayor temperatura a costa de aumentar la compresión lo que provoca que aumente su coste energético.
- De las dos posibles formas de operación, presión y temperatura baja y presión y temperatura alta, sería más interesante trabajar con la primera debido al ahorro en el coste energético<sup>146 146</sup>.
- Al contrario que se produce en la selectividad del CH<sub>4</sub> al rango de temperatura bajo, no hay apenas selectividad del CO ya que se ve favorecida la reacción de Sabatier.
- El efecto de la presión en la selectividad del CO es más desfavorable debido a que al ir aumentando la presión se acelera el descenso de la selectividad por lo que no es recomendable el aumento de la presión.
- Al tratarse de la simulación, en el caso ideal ya salía que la selectividad era cercana al 100 % por lo que en su rango óptimo de operación en el rango de temperatura más bajo parece que no afecta mucho a la selectividad.
- Un posible nuevo planteamiento sería añadir nuevos análisis de sensibilidad de otros parámetros como la relación entre los reactivos a la entrada, la acumulación de agua y otros factores.

#### **4.2.2.1.3 Selección de las condiciones óptimas en la producción de CH<sub>4</sub> y CO**

La selección de las condiciones óptimas se basa en escoger la opción con mejor resultado de la selectividad ante cambios de presión y temperatura:

- En el caso de una optimización donde el producto de venta sea metano, las condiciones óptimas son 20 bar y a 450 °C de presión y temperatura donde la selectividad es casi del 100%. Un rango de presión mayor, solo conseguiría un mayor consumo energético con su correspondiente coste económico para apenas cambiar el resultado de la selectividad.
- En el caso donde el producto de venta sea Gas de síntesis, el punto óptimo se consigue a 1 bar y 700 °C.



### 4.2.3 Estudio técnico-económico

Una vez seleccionados los casos objeto de estudio, como se explicó en el apartado 3.2.3, se procede a mostrar los resultados técnico-económicos.

#### 4.2.3.1 Caudales de entrada y salida de los casos

En la **Tabla 4.2**, viene recogida los caudales de entrada y salida y las condiciones óptimas de producción. Para el caso de la escala real, se tomó como referencia una planta cementera alemana con un promedio de 35,6 t/h de emisiones de CO<sub>2</sub><sup>112</sup>.

En el caso de la producción de H<sub>2</sub>, se pueden tomar una de las dos posibles opciones propuestas en el apartado 3.2.3.1. Escogiendo la aplicación del proyecto de producción de hidrógeno verde ya que su coste de implantación resultaría más barato que la compra del hidrogeno verde<sup>120</sup>.

**Tabla 4.2.** Balance y las condiciones óptimas de producción.

Casos	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Escalas	Laboratorio	Laboratorio	Real	Real
Presión óptima (bar)	20	1	20	1
Temperatura óptima (C)	450	700	450	700
<b>Caudales de entrada (kg/h)</b>				
CO <sub>2</sub>	2,47e <sup>-1</sup>	2,47e <sup>-1</sup>	35.600	35.600
H <sub>2</sub>	4,5e <sup>-2</sup>	4,5e <sup>-2</sup>	6.480	6.480
N <sub>2</sub>	0,784	0,784	113.386	113.386
<b>Caudales de salida (kg/h)</b>				
CO <sub>2</sub>	2,34e <sup>-3</sup>	6,69e <sup>-2</sup>	3.887	9.686
H <sub>2</sub>	4,8e <sup>-3</sup>	3,58e <sup>-2</sup>	681	5.136
CH <sub>4</sub>	8e <sup>-2</sup>	2,24e <sup>-3</sup>	11.486	309
CO	5,04e <sup>-4</sup>	1,176e <sup>-1</sup>	75,45	15.945
N <sub>2</sub>	0,784	0,784	113.331	113.331
H <sub>2</sub> O	0,18	0,076	25.892	10.946

#### 4.2.3.2 Coste de los equipos

En la siguiente tabla (**Tabla 4.3**) vienen recogida los diferentes costes de los equipos de cada caso experimental y su correspondiente escala real.

**Tabla 4.3.** Costes de equipos para cada caso.

Costes	Coste (€)		Coste (1000 x €)	
	1	2	3	4
<b>Equipos/Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Compresor 1</b>	674	674	3.939	3.939
<b>Compresor 2</b>	674	674	3.939	3.939
<b>Compresor 3</b>	674	674	3.939	3.939
<b>Compresor 4</b>	522	608	2.923	3.553
<b>Enfriador 1</b>	53	81	117	83,5
<b>Enfriador 2</b>	51	81	143	68,2
<b>Enfriador 3</b>	110	69	146	88,1
<b>Enfriador 4</b>	100	101	125	139,3
<b>Intercambiador 1</b>	180	145	434	237,2
<b>Intercambiador 2</b>	-	69	-	104,6
<b>Reactor</b>	3.335	3.335	70,2	70,1
<b>Separador flash</b>	1.409	1.409	43,6	43,6
<b>Coste total (€)</b>	<b>7.782</b>	<b>7.920</b>	<b>15.819</b>	<b>16.205</b>

Analizando el coste de los compresores, se obtiene el mismo valor para 1, 2 y 3 puesto que comprimen el mismo caudal; mientras que en el compresor 4 se encarga de transporta el caudal de salida de la parte superior del separador flash.

En el caso de los distintos enfriadores de los dos casos, su precio varía en función de los caudales de las corrientes de servicio empleados. Se hablará de esto en el apartado de los costes de los servicios (**apartados 4.2.3.6.1**).

Con respecto a los intercambiadores, el caso 1 y 3 solo poseen un intercambiador ya que se necesita el aporte de calor a la entrada del reactor para alcanzar las condiciones óptimas acordadas. En el caso 2 y 4 se cuentan con dos intercambiadores siendo el primero igual que en el caso 1, y el segundo utilizado para acondicionar la corriente de los productos a las condiciones acordadas en el **apartado 3.2.2.**

El coste del reactor y del separador flash es el mismo para ambos casos. Comparando los casos en función del coste económico, el caso 1 es más económico que el 2 en un 1,77 % de diferencia. Si se comparan los casos 3 y 4, el primero es más barato que el segundo en un 2,43 % de diferencia.

#### **4.2.3.3 Coste total de la inversión de la planta (CTI)**

A continuación, se muestra los costes totales de inversión de los diferentes casos propuestos (**Tabla 4.4**). Los resultados obtenidos parten de un caso ideal, donde el coste de los equipos y sus diferentes parámetros se han calculado a partir de las ecuaciones nombradas en el **apartado 3.2.3.2.**

**Tabla 4.4.** Costes totales de la inversión de la planta en los casos.

Costes	Coste (€)		Coste (1000 x €)	
	1	2	3	4
<b>C<sub>1</sub></b>	7.782	7.920	15.816	16.201
<b>C<sub>2</sub></b>	14.009	14.256	28.469	29.161
<b>C<sub>3</sub></b>	5.603	5.703	11.388	11.665
<b>C<sub>4</sub></b>	981	998	1.993	2.042
<b>C<sub>5</sub></b>	5.603	5.703	11.388	11.665
<b>C<sub>6</sub></b>	350	357	712	729
<b>C<sub>7</sub></b>	1.401	1.426	2.847	2.916
<b>CDT</b>	<b>27.947</b>	<b>28.443</b>	<b>56.797</b>	<b>58.178</b>
<b>C<sub>9</sub></b>	6.987	7.110	14.199	14.544
<b>C<sub>10</sub></b>	5.589	5.688	11.360	11.636
<b>C<sub>11</sub></b>	1.398	1.422	2.840	2.909
<b>CIT</b>	<b>13.974</b>	<b>14.220</b>	<b>28.399</b>	<b>29.089</b>
<b>CTF</b>	<b>41.921</b>	<b>42.663</b>	<b>85.196</b>	<b>87.267</b>

El objetivo es conseguir mayores ingresos con los menores coste de inversión. En este sentido, se observa un ahorro de inversión del 1,77% en la producción de CH<sub>4</sub> (caso 1) a nivel de laboratorio comparándolo con la inversión requerida para la producción de gas de síntesis (caso 2). En los casos 3 y 4, se observa la misma tendencia económica obteniendo un ahorro del 2,41 %.

Todos los componentes del coste total de inversión para la producción de gas de síntesis son más caros que los de producción de CH<sub>4</sub>. Debido a que dependen del coste de los equipos del apartado anterior, siendo mayor el coste de los equipos en el caso de los de CO que los de CH<sub>4</sub>.

Habiendo tenido acceso a otro proyecto sobre una planta productora de biodiesel y metanol a partir de gas de síntesis<sup>147</sup>, resultan menores los costes totales de inversión de los casos 3 y 4 que el de este proyecto.

#### 4.2.3.4 Coste total de la inversión anualizada de la planta (CTI<sub>a</sub>)

Con los cálculos realizados se permite conocer los costes de operación fijos, variables y de mantenimiento. La ecuación utilizada es la **ecuación 35** y los resultados de los casos se recogen en la siguiente tabla (**Tabla 4.5**).

**Tabla 4.5.** Coste total de la inversión anualizada de la planta.

Costes	Costes (€/año)		Costes (1000 x €/año)	
	1	2	3	4
Concepto/Casos				
CTI	41.921	42.663	85.196	87.267
CTI <sub>a</sub>	<b>3.957</b>	<b>4.027</b>	<b>9.354</b>	<b>9.582</b>

Para el caso 3, los costes totales de inversión anualizados de la planta serían de alrededor de 9,4 millones de euro mientras que el del caso 4 sería alrededor de 9,6 millones de euros. Esto es debido a que en el caso 4, los apartados del coste total de inversión son mayores que en el de los casos 3 porque todos estos parámetros que componen a los costes totales de inversión dependen del coste total de los equipos y estos son mayores que en el de los casos 3.

Para el caso 1, los costes totales de inversión anualizados de la planta serían de alrededor de 4 mil euros al año mientras que en el caso 2 es de alrededor de 4 mil euros también. La diferencia es muy pequeña y pasa lo mismo entre el caso 1 y 2 que con los casos 3 y 4 que los costes de los equipos del caso 2 son mayores que los del caso 1.

Tanto a escala experimental (casos 1 y 2) como a escala industrial (casos 3 y 4) el coste de los intereses de la inversión es mayor en la producción del gas de síntesis que en el CH<sub>4</sub>; pero, en términos absolutos, no hay mucha diferencia entre ambos casos, unos 200.000 € entre los casos 3 y 4 y de solo 70 € en los casos 1 y 2.

#### 4.2.3.5 Costes de operación

En este punto vienen recogido los costes de los servicios, de las materias primas y de la mano de obra a partir de los datos de los costes que se han escogido de las **Tabla 3.6 ,3.7 y 3.8**. Las horas en las que la planta operará serán 8760 horas al año.

##### 4.2.3.5.1 Costes de los servicios auxiliares

Los costes de los servicios auxiliares vienen recogidos en la siguiente tabla (**Tabla 4.6**), partiendo de los caudales de agua de refrigeración y vapor correspondiente a cada equipo en una hora y luego en un año de operación. Así mismo sea incluido el consumo de electricidad de los equipos su coste anual.

**Tabla 4.6. a.** Balance y Coste de las corrientes auxiliares.

<b>Consumo de agua de refrigeración (kg/h)</b>				
<b>Equipos/Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Enfriador 1</b>	0,616	5,404	100.000	400.000
<b>Enfriador 2</b>	0,621	3,06	100.000	250.000
<b>Enfriador 3</b>	5,553	1,801	470.600	275.000
<b>Enfriador 4</b>	0,739	2,477	60.845	297.230
<b>Consumo de agua de refrigeración anual</b>				
<b>Corriente</b>	<b>Consumo (kg/año)</b>		<b>Consumo (1000 x kg/año)</b>	
<b>Líquido (5 bar, 15°C)</b>	65.963	111.653	6.407.459	10.700.000
<b>Consumo de vapor saturado (kg/h)</b>				
<b>Equipos/Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Intercambiador 1</b>	0,901	5,206	180.000	176.000
<b>Intercambiador 2</b>	-	1,702	-	20.570
<b>Consumo de vapor saturado anual</b>				
<b>Corriente</b>	<b>Consumo (kg/año)</b>		<b>Consumo (1000 x kg/año)</b>	
<b>Vapor Saturado (11 bar)</b>	7.884	60.532	1.576.800	1.721.953

**Tabla 4.6 b.** Balance y Coste de las corrientes auxiliares (cont).

<b>Consumo de la electricidad anual</b>				
<b>Consumo</b>	<b>Consumo (kW/año)</b>		<b>Consumo (1000 x kW/año)</b>	
<b>Equipos/Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Compresores</b>	2.373	2.973	299.634	391.344
<b>Coste de los servicios anuales</b>				
<b>Costes</b>	<b>Coste anual (€/año)</b>		<b>Coste anual (1000 x €/año)</b>	
<b>Servicios/Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Compresores</b>	332,22	416,22	17.978	23.481
<b>Líquido (5 bar, 15C)</b>	437	740	16.275	22.911
<b>Vapor saturado (11 bar)</b>	69	524	10.435	11.400

A partir de los resultados obtenidos en la **Tabla 4.6** se llegan a las siguientes observaciones:

- El consumo de agua de refrigeración para el caso 2 es mayor que en el caso 1. Esto se debe a que se necesita refrigerar más en el caso 2 cuando salen del reactor a la temperatura de 700 C, para que cumplan con las condiciones de salida de los productos. Esto también se aplica para los casos 3 y 4.
- Para el consumo de agua de refrigeración y vapor ocurre igual, el caso 4 es mayor que el caso 3 y los ahorros que se obtendrían sería de 40,77 % y 9,25 % respectivamente.
- Cada compresión conlleva un incremento en la temperatura, por lo que es necesario refrigerar con agua que eviten a dañar a los equipos. En el caso 4 se consume alrededor de cuatro millones de kg de agua al año en comparación con el caso 3.
- El consumo de vapor en los casos 2 y 4 es mayor que en los casos 1 y 3.
- En cuanto al consumo de la electricidad, los compresores consumen en función del caudal y de la presión requerida. En el caso 4, la presión de operación requerida es mayor que la del caso 3, observándose un ahorro de coste del 30,6 %.
- Esta diferencia de consumo de electricidad entre los casos 3 y 4, se debe a que en el caso 3 para entrar en el reactor, se requiere una presión de 20 bar mientras que en el caso 4 se requiere 1 bar en la operación del reactor. Luego a las condiciones de

salida de los productos en el caso 3 salen a 40 bar mientras que en el caso 4 salen a 80 bar.

Atendiendo a los anteriores comentarios se ve que el coste del consumo de agua de refrigeración, de vapor saturado y la electricidad son más caros en los casos donde se produce gas de síntesis.

En comparación con otro proyecto del diseño de una planta de regasificación de gas natural<sup>148</sup>, el coste energético para producir 2,8 millones m<sup>3</sup>/año de metano es de 750.750 €; mientras que en el caso 3, se producen 152 millones de m<sup>3</sup>/año de metano a un coste de 18 millones €. Resultando más económico en nuestro caso; pero el otro trabajo tiene un grado diferente de detalles. Para otro proyecto como es el del estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol a partir del gas de síntesis<sup>127</sup> se consume 16 millones de kWh con un coste total anual de 1,005 millones de €, mientras que el consumo de 392 millones de kW al año con un coste anual de 23 millones de €. Resultando más barato el del caso 4.

#### 4.2.3.5.2 Costes de la materia prima

Para este trabajo de fin de grado se escogió la implantación de una planta de producción de hidrogeno verde en vez de comprarlo porque sale más rentable.

Los costes de la materia prima se recogen en la **Tabla 4.7**.

**Tabla 4.7.** Balance económico de las materias primas.

Materias primas	Caudales		Precio	
	1 y 2 (kg/año)	3 y 4 (1000 x kg/año)	1 y 2 (€)	3 y 4 (1000 x €/año)
H <sub>2</sub>	395	56.765	1.580	20.985
Nitrato potásico (KNO <sub>3</sub> )	0,038	4	0,22	22
Nitrato de níquel hexahidratado (Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	1,085	111	3,8	387
Óxido de cerio (IV) (CeO <sub>2</sub> )	1,971	201	1,69	173

A partir de los resultados mostrados en la **Tabla 4.7**, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- El coste total anual de las materias primas a escala experimental asciende a un total de 1.586 €, mientras que su implementación a escala semiindustrial requeriría un total de 21.566 k€.
- En el caso de la producción de catalizador, las cantidades utilizadas son las mismas,



por lo que su coste asociado será el mismo para la producción de cualquiera de CH<sub>4</sub> y gas de síntesis.

Comparando los resultados con otros trabajos como es el caso de la producción de metanol a partir del gas de síntesis<sup>127</sup>, el precio del hidrógeno les oscila a 0,0041 €/kg mientras que la opción de compra del hidrogeno verde en este trabajo es de 0,10 €/kW, teniendo éste una potencia de 33,3 kW/kg de H<sub>2</sub>. Por lo que saldría más costoso en el caso del proyecto que el del otro trabajo si tuviera que comprar el hidrógeno.

#### 4.2.3.5.3 Costes de la mano de obra disponible

El número de operarios vienen recogidos de la **Tabla 4.8**. Partiendo de la **ecuación 53**, se calcula cada parámetro.

**Tabla 4.8.** Balance del número de operarios.

Número de Operarios	Caso 1 y 3	Caso 2 y 4
Compresor	0,6	0,6
Enfriador	0,4	0,4
Intercambiador de calor	0,1	0,2
Reactor	0,5	0,5
Separador flash	0,4	0,4
Operarios totales	2	3

El coste total de la mano de obra disponible viene recogido a partir de la **ecuación 53**, obteniendo:

- $C_{M.O.D\_Caso1y3} = 51.000 \text{ €}$ .
- $C_{M.O.D\_Caso2y4} = 76.500 \text{ €}$ .

En el número de operarios, se ha redondeado el resultado a la unidad siguiente. En el caso 1 y 3 daba exactamente 2 operadores; mientras que en el caso 2 y 4 daba 2,1 de operadores por lo que se necesita 3 operadores.

#### 4.2.3.6 Coste total de producción (CTP)

Los costes totales de producción se recogen en la **Tabla 4.9**.

**Tabla 4.9.** Coste total de producción.

<b>Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Costes</b>	<b>€/ año</b>		<b>1.000 x €/año</b>	
<b>C<sub>1</sub></b>	1.661	1.661	21.567	21.567
<b>C<sub>2</sub></b>	143	179	49.785	57.791
<b>C<sub>3</sub></b>	2.096	2.133	4.260	4.363
<b>C<sub>4</sub></b>	2.096	2.133	4.260	4.363
<b>C<sub>5</sub></b>	-	-	-	-
<b>C<sub>6</sub></b>	51.000	76.500	51	77
<b>C<sub>7</sub></b>	8.384	8.533	10	15
<b>C<sub>8</sub></b>	10.200	15.300	10	15
<b>C<sub>9</sub></b>	25.500	38.250	26	38
<b>C<sub>10</sub></b>	6.288	6.400	12.779	13.089
<b>C<sub>11</sub></b>	419	426	852	873
<b>C<sub>12</sub></b>	839	853	1.704	1.745
<b>C<sub>13</sub></b>	419	427	852	873
<b>C<sub>14</sub> (DPC)</b>	<b>109.045</b>	<b>151.134</b>	<b>96.156</b>	<b>104.809</b>
<b>C<sub>15</sub></b>	1.258	1.280	2.556	2.618
<b>C<sub>16</sub></b>	838	853	1.704	1.745
<b>C<sub>17</sub></b>	419	427	852	873
<b>C<sub>18</sub></b>	419	427	852	873
<b>C<sub>19</sub></b>	460	469	936	958
<b>C<sub>20</sub> (CPI)</b>	<b>3.394</b>	<b>3.456</b>	<b>6.900</b>	<b>7.067</b>
<b>CTP</b>	<b>112.439</b>	<b>154.590</b>	<b>103.056</b>	<b>111.876</b>

En cuanto al coste de materia prima, se observa que los costes son iguales independientemente del producto que se venda. Este hecho se cumple tanto a escala

laboratorio como a escala semiindustrial. Esto se debe a que se utilizan los mismos caudales de entrada y catalizadores usados.

Respecto a los costes de los servicios auxiliares (agua, vapor y electricidad), se observa una mayor demanda en los casos de producción de gas de síntesis (2 y 4), lo que sugiere que es necesario un mayor coste en el acondicionamiento del corriente producto para su venta.

Los costes derivados de la inversión total, como se vio en el apartado **4.2.3.3**, indican que los casos 1 y 3 necesitaban una menor inversión, por lo tanto, se va a cumplir también en estos parámetros debido a que es un % del coste total de inversión.

En el coste de la mano de obra de los casos 1 y 3 solo se necesitarían dos operadores mientras que en los casos 2 y 4 se necesitarían 3 operadores, ya que en los cálculos se obtuvieron 2,1 operadores y se hace necesario redondear este resultado.

Los impuestos se propusieron que fueran de alrededor del 30% de los beneficios, pero será un valor que podría variar.

Según los resultados obtenidos, los costes de producción más baratos son los producidos en el caso 3 que se centra en la producción de CH<sub>4</sub> y los mayores los del caso 4 de producción de gas de síntesis.

Hay que tener en cuenta que los costes obtenidos son una aproximación conseguida a partir de las ecuaciones que vienen recogidas en la **Tabla 3.9** por lo que su valor podría variar más o menos. Comparando los costes totales de producción de metano con un proyecto de viabilidad de una planta de biogás <sup>147</sup>, resultan menos costes totales de producción de nuestra planta. Además, en ésta se producen unos 150 millones de metros cúbicos de metano en comparación con los 40,5 millones que se producen en ese proyecto con un coste de producción de 160 millones.

#### 4.2.3.7 Ingresos en las ventas de los productos

Los ingresos obtenidos por la venta de los productos se recogen a continuación (**Tabla 4.11**).

**Tabla 4.10.** Balance de la venta de los productos al año.

Venta de los productos				
Ingresos	(€/año)		(1000 x €/año)	
Productos/Casos	1	2	3	4
CH <sub>4</sub>	854	24	172.595	5.862
CO	4,3	1002	643	135.792

Atendiendo a la **Tabla 4.10**, el coste total de los ingresos para los casos 3 y 4 asciende a un total de 173.248 k€ y 143.945 k€ anuales, respectivamente, lo que significa que actualmente

se obtendría un 22,23 % de ingreso adicional vender metano en lugar de gas de síntesis.

Partiendo del **apartado 3.2.3.8**, los resultados de los costes de los apartados anteriores, los ingresos obtenidos del caso 3 por la venta de metano son mayores que los de la venta de gas de síntesis, ya que se propuso en el trabajo el precio de venta en función de su generación eléctrica y el caso del gas natural es de alrededor de 10,2 kW el m<sup>3</sup> mientras que el del gas de síntesis es de 5,066 kW por m<sup>3</sup>.

Y teniendo en cuenta además los costes de operación e inversión de la planta, es una opción más atractiva la del caso 3 frente al 4 ya que además de obtener mayores ingresos, es más reducida en costes.

En comparación con otros proyectos, como el de la producción de biometano y su inyección a la red de gas natural<sup>149</sup>, obtiene unos ingresos de 29 €/MWh y con un coste en relación de 11 €/MWh con un caudal de 2.000 Nm<sup>3</sup>/h, mientras que en el caso 3 se obtiene 17.482 m<sup>3</sup>/h con un ingreso de 96,32 €/MW y un coste de 0,673 €/kW por lo que sale más rentable el caso 3.

Otra comparación sería el trabajo del diseño de una planta de regasificación de gas natural<sup>148</sup>, el precio de venta del gas natural es 56,7 €/MWh con un caudal de 6.877,64 m<sup>3</sup>/h con un coste de alrededor de 48 millones de € al año siendo cerca de la mitad de los costes que cuesta en el caso 3; pero siendo más de la mitad del caudal de gas metano obtenido en el caso 3 por lo que resultaría más rentable el proyecto realizado.

#### 4.2.3.8 Capital circulante (CC)

La inversión inicial necesaria para el arranque con un valor del 20 % del coste total de inversión para el primer año de operación (segundo año de vida del proyecto).

**Tabla 4.11.** Capital circulante.

Casos	Capital circulante (CC) (1000 x €)
Caso 1	23
Caso 2	31
Caso 3	17.039
Caso 4	17.453

#### 4.2.3.9 Análisis de la viabilidad económica del proyecto para los casos 3 y 4

Para establecer la viabilidad económica que ha fijado que la planta va a tener una vida útil de 15 años de los cuales: los dos primeros años son la construcción (50 % del CTI cada año de construcción); y los 13 años restantes son de operación. La tasa de interés es del 7% y los impuestos son del 30 % de los beneficios. Los flujos de año de caso vienen recogidos a continuación (**Tabla 4.12 y 4.13**).

**Tabla 4.12.** Resumen económico del Caso 3.

<b>Año</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>CTI (M€)</b>	-42,6	-42,6	-	-	-	-	-	-
<b>CC (M€)</b>	-	-	-17,04	-	-	-	-	-
<b>Venta (M€)</b>	-	-	173,248	173,25	173,25	173,25	173,25	173,25
<b>Costes (M€)</b>	-	-	-103,06	-103,06	-103,06	-103,06	-103,06	-103,06
<b>BAII (M€)</b>	-	-	53,148	70,19	70,19	70,19	70,19	70,19
<b>Intereses (M€)</b>	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354
<b>BAI (M€)</b>	-	-	43,794	60,836	60,836	60,836	60,836	60,836
<b>Impuestos (M€)</b>	-	-	-13,14	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25
<b>BN (M€)</b>	-	-	30,65	42,584	42,584	42,584	42,584	42,584
<b>CF<sub>i</sub> (M€)</b>	<b>-51,95</b>	<b>-51,95</b>	<b>30,65</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>

<b>Año</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>CTI (M€)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>CC (M€)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Venta (M€)</b>	173,25	173,25	173,25	173,25	173,25	173,25	173,25	173,25
<b>Costes (M€)</b>	-103.06	-103.06	-103.06	-103.06	-103.06	-103.06	-103.06	-103.06
<b>BaII (M€)</b>	70,19	70,19	70,19	70,19	70,19	70,19	70,19	70,19
<b>Intereses (M€)</b>	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354
<b>BAI (M€)</b>	60,836	60,836	60,836	60,836	60,836	60,836	60,836	60,836
<b>Impuestos (M€)</b>	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25	-18,25
<b>BN (M€)</b>	42,584	42,584	42,584	42,584	42,584	42,584	42,584	42,584
<b>CF<sub>i</sub> (M€)</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>	<b>42,584</b>

**Tabla 4.13.** Resumen económico del Caso 4.

<b>Año</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>CTI (M€)</b>	-43,63	- 43,63	-	-	-	-	-	-
<b>CC (M€)</b>	-	-	- 17,45	-	-	-	-	-
<b>Venta (M€)</b>	-	-	141,654	141,654	141,654	141,654	141,654	141,654
<b>Costes (M€)</b>	-	-	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86
<b>BAlI (M€)</b>	-	-	12,34	29,794	29,794	29,794	29,794	29,794
<b>Intereses (M€)</b>	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354
<b>BAI (M€)</b>	-	-	2,986	20,44	20,44	20,44	20,44	20,44
<b>Impuestos (M€)</b>	-	-	-0,896	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132
<b>BN (M€)</b>	-	-	2,09	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308
<b>CF<sub>i</sub> (M€)</b>	<b>-52,98</b>	<b>-52,98</b>	<b>2,09</b>	<b>14,308</b>	<b>14,308</b>	<b>14,308</b>	<b>14,308</b>	<b>14,308</b>

Año	8	9	10	11	12	13	14	15
CTI (M€)	-	-	-	-	-	-	-	-
CC (M€)	-	-	-	-	-	-	-	-
Venta (M€)	141,654	141,654	141,654	141,654	141,654	141,654	141,654	141,654
Costes (M€)	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86	- 111,86
BAII (M€)	29,794	29,794	29,794	29,794	29,794	29,794	29,794	29,794
Intereses (M€)	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354	-9,354
BAI (M€)	20,44	20,44	20,44	20,44	20,44	20,44	20,44	20,44
Impuestos (M€)	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132	-6,132
BN (M€)	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308
CF <sub>i</sub> (M€)	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308	14,308

Tras los dos años de puesta en marcha de la planta en los dos casos, se comienza a producir los productos para su venta lo que produce que los flujos de cajas se vuelvan positivos.

Los resultados obtenidos han sido determinados conociendo y calculando los datos del proceso y los puntos de partidas y que todos ellos se mantienen inmutables durante todo el proyecto.

La comparación de los flujos de caja entre los casos 3 y 4, son mayores en los de producción de metano (caso 3) que en los de producción de monóxido de carbono (caso 4). Incluso los costes totales de inversión en los dos primeros años, con una diferencia de 2 % mayor en el caso 4. Mientras que la diferencia entre los beneficios a partir del tercer año es de 28,59 millones de € a favor del caso 3.

En el resto de la vida útil, la diferencia entre los flujos de cajas es de 28,62 millones de € más en el caso 3 que en el caso 4.

Partiendo de los resultados de los apartados anteriores entre los costes y los ingresos, se ha demostrado que en el caso 3 (producción de CH<sub>4</sub>) es más atractivo que la opción del caso 4 (producción de gas de síntesis). Por lo que si habría que elegir una opción, el caso 3 sería la



que se escogería.

A la hora de la verdad, estas dos estimaciones están afectadas por otros factores que pueden modificar los resultados a lo largo de la vida útil de la planta como el cambio del coste de la materia prima o el de la venta de los productos e incertidumbre en el coste de los equipos y la disminución de la venta de los productos.

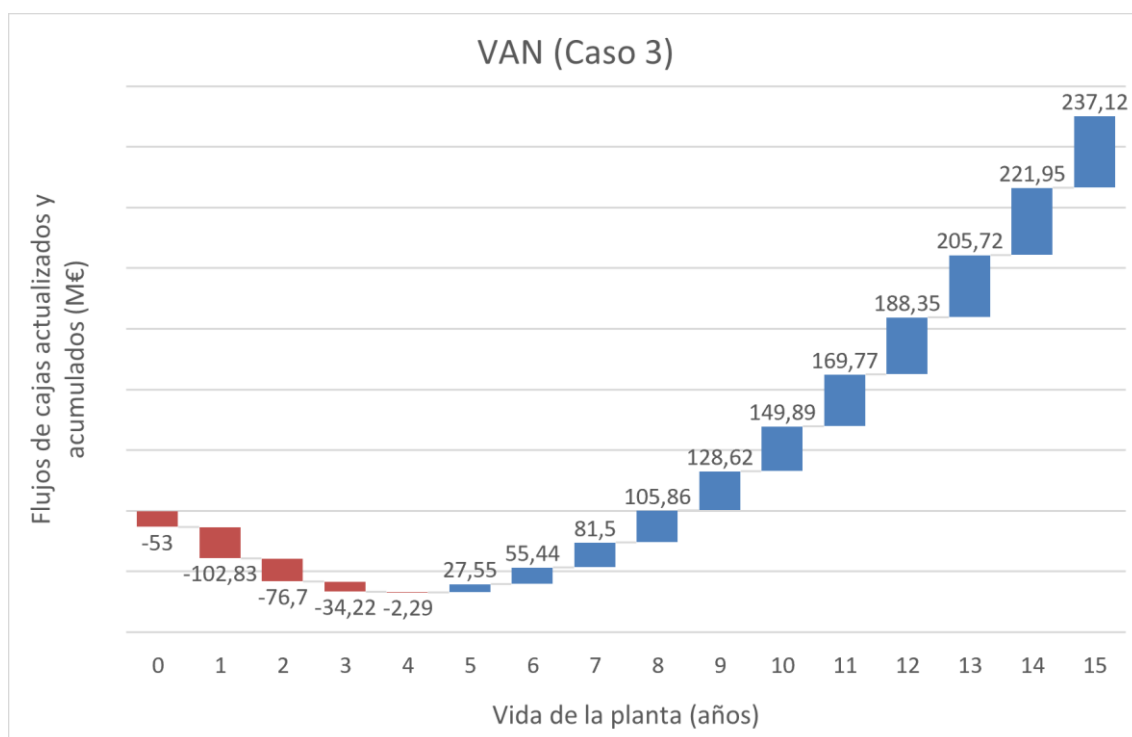
#### 4.2.3.10 Cálculo del VAN, TIR y PB para los casos 3 y 4

Para el cálculo del Valor Actual Neto se aplica la **ecuación 55**.

**Tabla 4.14.** Resultados del VAN para los casos 3 y 4.

Casos	VAN (M€)
Caso 3	237,12
Caso 4	5,612

A continuación, se recogen los dos diagramas de flujo de cajas actualizados y acumulados (**Figura 4.13 y Figura 4.14**).



**Figura 4.13.** Diagrama de flujo de caja actualizado y acumulado del caso 3.

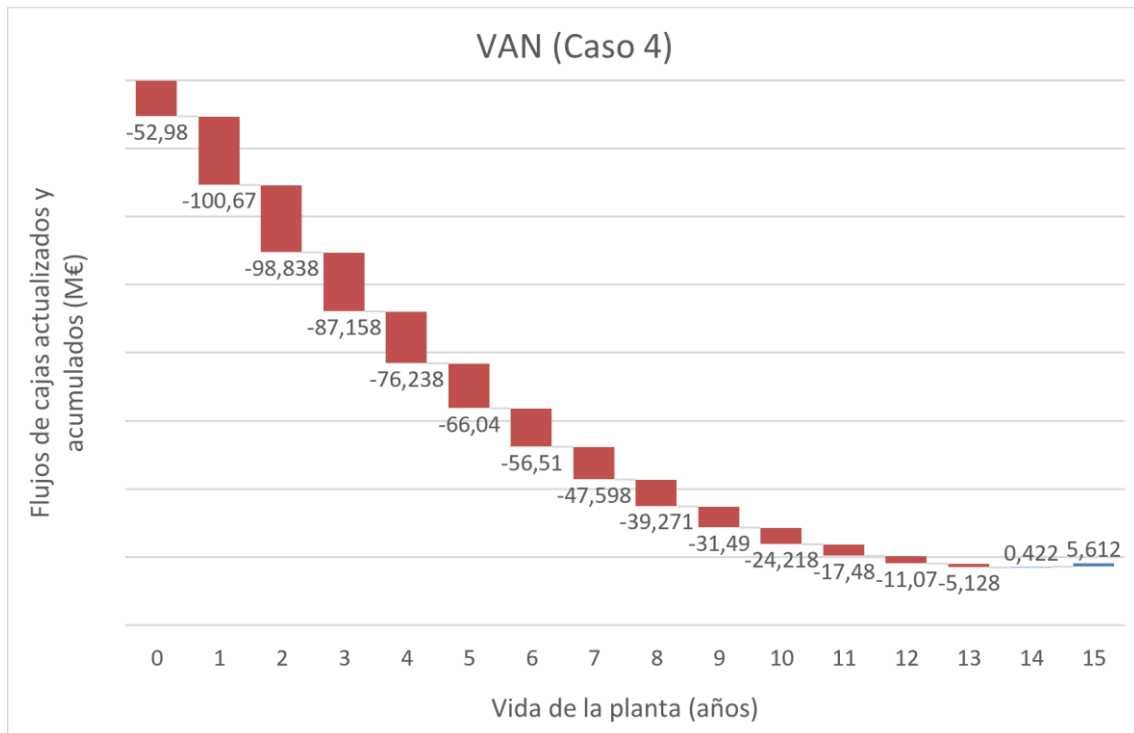


Figura 4.14. Diagrama de flujo actualizado y acumulado del caso 4.

Cabe recordar que el tipo de interés del proyecto fue del 7%. Cambiar dicho valor afectaría al resultado obtenido del VAN, por lo que unos resultados más exactos requerirían ajustar el tipo de interés al interés medio con el que se realizan los préstamos en los bancos.

Atendiendo a los resultados mostrados en la **Tabla 4.14** y **Figuras 4.13** y **4.14**, los valores Van obtenidos a los 14 años son positivos, lo que significa que se generarían beneficios. Sin embargo, se observa que el VAN obtenido en el caso 3 es 41,25 veces mayor que en el caso 4 por lo que es un proyecto más atractivo. Así mismo, se observa que beneficios se obtendrían a partir del quinto año; mientras que en el caso 4, se apreciarían transcurridos 14 años.

En comparación con otros trabajos como La producción energética a partir del aprovechamiento del biogás en una granja de ganado bovino<sup>150</sup>, obtiene un VAN de 61.497 € con una tasa de interés de 9% y un caudal de CO<sub>2</sub> que trata de 3.983,5 toneladas al año y una vida útil de 15 años. En comparación con este trabajo, tenemos un tipo interés de 7% y se trataba un caudal de CO<sub>2</sub> de 35,6 toneladas a la hora y un VAN de 237,12 millones de € por lo que, haciendo una relación para mantenerlo en las mismas proporciones, saldría más rentables la operación en el caso 3 pero superaría al caso 4 debido a su bajo rendimiento económico. Ajustando los caudales de CO<sub>2</sub> con los que se trabaja en el caso del trabajo del aprovechamiento del biogás y se obtiene que para ese mismo caudal de CO<sub>2</sub> de entrada produce un beneficio de 3,03 millones de euros en comparación con los 61.497 € que sería un beneficio de 49,25 veces mayores que en la granja bovina.

Para el cálculo de la Tasa Interna de Retorno (**Tabla 4.15**) se resuelve con la **ecuación 55** pero igualando a cero el valor del VAN mientras que el TIR es el tipo de interés. Cabe

recordar que los conceptos VAN y IR no son parámetros iguales, aunque procedan de la misma ecuación. El VAN hace referencia a la viabilidad del proyecto, si después de la aplicación de la inversión, coste y con los ingresos se queda un proyecto que genere beneficios. Mientras que el TIR, permite medir la eficacia en el uso del capital que se está invirtiendo.

**Tabla 4.15.** Resultados del TIR para los casos 3 y 4.

Casos	TIR (%)
Caso 3	32,19
Caso 4	7,53

Partiendo de que ese valor hace referencia a la inversión a un coste del que no se obtendría beneficios ni pérdidas, los valores que se han obtenido permiten hasta inversiones con intereses de hasta 32,19% en el caso 3 y 7,53 % en el caso 4.

En comparación entre ambos casos, es el caso 3 el que tiene más interés para los préstamos de las inversiones ya que puede aumentar hasta un 24,66 % en comparación con el caso 4 por lo que sería la que más posibilidades tendría para llevarse a cabo.

En comparación con el trabajo anterior <sup>150</sup>, su TIR fue de 10,436 % por lo que el caso 3 del proyecto tiene un valor mayor eficiencia de aporte del capital pero en el caso 4 no ocurre al tener un TIR menor de un valor de 7,53%. Lo mismo que pasa con la comparación con el apartado anterior del VAN (**4.2.3.10**) se hizo un ajuste del caudal para compararlo en la misma proporción. Comparándolo además desde el coste total de inversión del trabajo del aprovechamiento del biogás es de 836.000 € y unos costes totales de producción de 55.830 € con el de los casos 3 y 4.

En el **apartado 3.2.3.10**, los valores más aceptables serían alrededor del 35% aunque se está partiendo en los dos casos desde el caso ideal por eso de que el TIR sale con mayor rentabilidad. A la hora de pasarlo a la realidad, los valores del TIR podrían ser más bajos.

Por último, se calcula el Pay Back mediante la **ecuación 56** para saber el tiempo en el que se va a recuperar lo invertido, es decir, indica los años a partir de los cuales la instalación empieza a dar beneficios.

**Tabla 4.16.** Resultados del PB para los casos 3 y 4.

<b>Casos</b>	<b>PB (años)</b>
<b>3</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>13</b>

Partiendo de que los dos primeros años, se lleva a cabo la construcción de la planta, el resto de los años se lleva a cabo el funcionamiento de la planta.

En comparación entre ambos casos, el caso 3 recupera la inversión en 5 años mientras que el caso 4 necesita ocho años más. Por tanto, se vuelve a confirmar que el caso 3 es la opción más atractiva. Comparándolo con datos bibliográficos<sup>150</sup> se necesitan 3 años y casi 5 años más para los casos 3 y 4, respectivamente.

En este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas tras la obtención de resultados de la fase experimental y la fase técnico-económica.

En trabajo se partió del desarrollo de una serie de catalizadores para su uso en test catalíticos en condiciones de reacción que abarcaran las reacciones de metanación de CO<sub>2</sub> y RWGS, en el laboratorio. Los resultados obtenidos permitieron desarrollar una herramienta de modelización por ordenador que permitiese trabajar tanto a escala laboratorio como a escala semiindustrial. Todo ello permitió obtener información tras un análisis técnico-económico, ver la viabilidad de una hipotética implantación y producción de la planta

### 5.1 Conclusiones de la fase experimental

En cuanto a la fase experimental, se empezó preparando cuatro tipos de catalizadores con diferentes proporciones de potasio-niquel cada uno para ser, posteriormente, utilizados en un reactor tubular a escala laboratorio para evaluar su comportamiento en un rango de temperatura donde compitan las reacciones de metanación y RWGS. La elección del potasio como promotor se hizo para promover la selectividad del CO a bajas temperaturas (RWGS) donde la reacción de metanación (selectividad a metano) esta favorecida y por tanto compite y predomina frente a la RWGS. Además, sobre los materiales preparados se emplearon diferentes técnicas de caracterización para estudiar sus propiedades físico-químicas y correlacionarlas con el comportamiento catalítico obtenido.

De los resultados de la fase experimental, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Este proyecto cuenta con un valor añadido puesto que su principal objetivo es la valorización de CO<sub>2</sub> a través de diferentes reacciones, por tanto, se consigue una reutilización del CO<sub>2</sub> lo que contribuye a la reducción de la problemática ambiental del cambio climático. En concreto se diseñaron materiales que favorecieran la conversión de CO<sub>2</sub> hacia la producción de CO (o gas de síntesis H<sub>2</sub>/CO) a través de mejorar el comportamiento catalítico en la reacción de reverse water-gas shift a bajas temperaturas. Estos resultados nos permitirían poder acoplar la corriente de salida (H<sub>2</sub>/CO, gas de síntesis) a la reacción de Fisher- Tropsch para la obtención de combustibles líquidos a través de esta reacción.
- La adición de K como promotor en un catalizador monometálico de Ni cambia tanto sus propiedades estructurales (DRX), químicas (RTP-H<sub>2</sub>) y texturales (isotermas de N<sub>2</sub>) favoreciendo la interacción K-Ni y K-CeO<sub>2</sub>.
- La adición de bajas concentraciones de K provoca cambios tanto químicos como físicos en los materiales preparados a través de las interacciones metal alcalino-Ni y por la generación de vacantes de oxígeno en el soporte de CeO<sub>2</sub> debido a la incorporación del K en la red del óxido.

- La presencia de K suprime la formación de CH<sub>4</sub> mientras que la selectividad de CO se ve aumentada, especialmente a bajas temperaturas, lo que indica que este tipo de promotores son adecuados para favorecer la reacción de RWGS a bajas temperaturas. Este hecho hace que estos catalizadores sean adecuados si el objetivo es bajar la temperatura de trabajo de esta reacción para una posible integración de los procesos de FT-RWGS.
- El catalizador monometálico es el más adecuado cuando se quiere favorecer la reacción de metanación y si lo que se busca es favorecer la reacción reverse water-gas shift a bajas temperaturas, la adición de potasio la favorece.

## 5.2 Conclusiones de la fase técnico-económico

Previo al desarrollo de la viabilidad técnico-económica, se realizó un modelo que permitiese la validación de resultados con los obtenidos en la fase experimental. A continuación, se procedió al estudio de un rango de presión para evaluar su efecto sobre las reacciones de Sabatier y RWGS.

Después de seleccionar las condiciones óptimas de producción, se desarrollaron unos modelos de simulación que incluían los equipos auxiliares y corrientes de servicio necesarios para una hipotética implantación. Finalmente, se desarrolló una serie de cálculos para estudiar la viabilidad de la planta en los dos casos de los puntos óptimos con sus costes y los ingresos correspondientes a cada caso.

De los resultados de la fase técnico-económica se recogen las siguientes conclusiones:

- Al aumentar la presión se consigue favorecer la conversión de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> mientras que se empeora la reacción de RWGS. Además, a temperaturas elevadas se favorece la reacción de RWGS mientras que a temperaturas más bajas se favorece la reacción de Sabatier.
- Desde el punto de vista termodinámico, los modelos no han considerado posibles reacciones secundarias e impurezas. Como resultado de esta aproximación, los resultados de las selectividades obtenidos en la simulación son similares a los del experimento, pero no coinciden en las temperaturas más bajas.
- La simulación realizada puede tener éxito a escala real. Cada parámetro estudiado al sistema previsto conducirá a la mejora deseable de las energías alternativas y al beneficio de los valores ambientales en el futuro.
- Teniendo en cuenta los costes totales de inversión anualizados, hacen referencia al coste del capital que se ha de financiar para el desarrollo de la planta. Se ha observado que este parámetro va a depender de los tipos de interés, siendo mayor a mayor valor de la tasa de interés.
- Se ha observado que en los costes totales de producción vienen recogidos los diferentes costes que se aplican por cada año de funcionamiento de la planta, como el de la

- materia prima, servicios, mano de obra, etc.
- Teniendo en cuenta los costes de servicio, vienen regulados por el caudal que los equipos que tienen que tratar ya sea por sus costes de impulsión o por los caudales de servicios como la refrigeración o de calor que han de tratar. Se ha observado que, aunque son valores de costes asumibles se tiene que buscar la forma de mejorarlo energéticamente para la planta.
  - Teniendo en cuenta los costes totales de producción de los casos 3 y 4 se concluye que el caso 3 de producción de metano es más económico que en el caso 4 de producción de gas de síntesis. En concreto se ha obtenido 8,54 % de diferencia del caso 3 en comparación con el caso 4.
  - En cuanto a los ingresos por la venta del metano o el gas de síntesis se ha llegado a la conclusión de que actualmente se obtendrían más beneficios vender CH<sub>4</sub>.
  - En los flujos de caja se ve que en el caso 3 resultan ser mayores que los del caso 4 por los mayores ingresos que genera el primero.
  - Según los resultados obtenidos referente al parámetro VAN, se puede concluir diciendo que el caso 3 confiere mayor VAN y TIR por lo que resulta ser la opción más atractiva.
  - Por último, se concluye que el proyecto en el caso 3 es rentable, en cualquier caso, siempre que se produzcan todas las condiciones de operación, coste e ingreso que se han propuesto y diseñados. Mientras que en el caso 4 la rentabilidad es muy pequeña y ocurriría solo en los dos últimos años del proyecto.

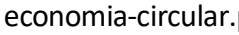
Una vez terminado el trabajo desarrollado en este trabajo de fin de grado y teniendo en cuenta los resultados, discusiones y conclusiones obtenidas, se expondrán una serie de posibles estudios para realizar futuras investigaciones que permitan profundizar en los siguientes aspectos:

- Los estudios experimentales de los catalizadores de níquel soportados en  $\text{CeO}_2$  y con diferentes proporciones de potasio han proporcionado buenos resultados favoreciendo la selectividad a CO, sin embargo, la adición de K disminuye la conversión de  $\text{CO}_2$ . Un posible trabajo futuro sería el estudio de la cantidad óptima de promotor, así como probar otros de la misma serie de transición, donde el balance conversión  $\text{CO}_2$ /selectividad a CO se vea mejorado.
- Una vez tengamos el catalizador óptimo, hacer un estudio de la estabilidad del mismo durante más horas de reacción acercándonos a condiciones más reales de operación.
- Desarrollar pruebas experimentales en el laboratorio sobre los catalizadores que permitan estudiar el efecto de la presión bajo un mismo perfil de temperatura.
- El estudio y desarrollo de nuevos modelos que incluyan otros tipos de reactores o estudiar el comportamiento de otros catalizadores en la modelización.
- Este trabajo parte de una base ideal en la que solo se tiene en cuenta las reacciones principales. Por tanto, otro futuro estudio podría ser una simulación que considere reacciones secundarias, las impurezas o los inertes para tener un resultado más acorde con la realidad.
- Se pueden emplear diferentes tecnologías para la fuente del hidrógeno adicional especificado en el proceso. A destacar algunas como la producción de hidrógeno con electrolizadores de pila de combustible, esta tecnología se ha llevado a cabo a escala de laboratorio. Una forma podría ser bajo el concepto del Power to Gas<sup>69</sup> (P2G) que se trata de una forma de conseguir una fuente barata y renovable de este gas. Se sitúa esta tecnología que permite generar hidrógeno por electrolisis a partir de agua y electricidad e inyectarlo en la red de gas directamente o, como es la intención de este trabajo, convertido en metano (gas sintético) mediante la reacción de metanación o gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) para la obtención de químicos plataforma a través de la reacción de *reverse water-gas shift*.
- En este proyecto se centró en la venta de los productos obtenidos y su comparación en su precio; pero otra posible fuente de estudio sería estudiar su uso para producir su propia energía y tener más independencia energética.



- El futuro estudio de otros equipos con características y materiales distintos para ver si se reducen o aumentan los costes en el análisis económico.

1. After steep drop in early 2020, global carbon dioxide emissions have rebounded strongly - News - IEA. <https://www.iea.org/news/after-steep-drop-in-early-2020-global-carbon-dioxide-emissions-have-rebounded-strongly>.
2. Contaminantes antropogénicos - EcuRed. [https://www.ecured.cu/Contaminantes\\_antropogénicos](https://www.ecured.cu/Contaminantes_antropogénicos).
3. Consecuencias del cambio climático | Acción por el Clima. [https://ec.europa.eu/clima/change/consequences\\_es](https://ec.europa.eu/clima/change/consequences_es).
4. Acuerdo de París | Acción por el Clima. [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es).
5. *Report of the Conference of the Parties on its twenty-fourth session, held in Katowice from 2 to 15 November 2018*. (2018).
6. El comercio de derechos de emisión. <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/comercio-de-derechos-de-emision/que-es-el-comercio-de-derechos-de-emision/>.
7. Captura, A., Transformación, Y. & Co, D. *Análisis del Potencial de Desarrollo de Tecnologías Energéticas*.
8. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>: 1. ¿Qué es la captura y almacenamiento de dióxido de carbono? <https://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/1-secuestro-carbono.htm>.
9. PTECO<sub>2</sub> - Captura. <https://www.pteco2.es/es/tecnologias/captura>.
10. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>: 3. ¿Cómo puede capturarse el CO<sub>2</sub>? <https://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/3-captura-co2.htm#0>.
11. PTECO<sub>2</sub> - Captura. <https://www.pteco2.es/es/tecnologias/captura>.
12. TecnologíasCaptura.jpg (Imagen JPEG, 636 × 337 píxeles). <https://www.pteco2.es/Uploads/imgs/contenidos/TecnologiasCaptura.jpg>.
13. Planta Piloto - Captura de CO<sub>2</sub>. <http://www.elcogas.es/es/tecnologia-gicc/tecnologia-diseno/captura-co2>.
14. Oxidación. <https://industrial.airliquide.es/medio-ambiente/aire/oxidacion>.
15. Saldívar-Esparza, S., Cabrera-Robles, J. & Reta-Hernández, J. Tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono. *Rev. Ciencias Nat. y Agropecu.* **4**, 22–34 (2017).
16. Carmen, D., Jul, C. & Naharro, J. R. *Anales de la Real Academia de Doctores de España* COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub> EN LA GENERACIÓN DE ENERGÍA.

17. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>: 4. ¿Cómo puede transportarse el CO<sub>2</sub> una vez capturado? <https://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/4-transporte-dioxido-carbono.htm>.
18. 4. ALMACENAMIENTO PROVISIONAL Y TRANSPORTE DE CO<sub>2</sub> 4.1. Almacenamiento provisional.
19. Figure TS.6. Costs, plotted as US\$/tCO<sub>2</sub> transported against distance, for onshore pipelines, offshore pipelines and ship transport - Figures and Tables. <https://www.greenfacts.org/en/co2-capture-storage/figtableboxes/figure-6.htm>.
20. Global Status Report - Global CCS Institute. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/global-status-report/>.
21. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>: 6. ¿Podría almacenarse el CO<sub>2</sub> en las profundidades del océano? <https://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/6-almacenamiento-oceanico-co2.htm>.
22. Los océanos, el almacén mundial de CO<sub>2</sub>. [https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/oceanos-almacen-mundial-co2\\_14206](https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/oceanos-almacen-mundial-co2_14206).
23. Almacenamiento De Co, C. Y., Navarrete, B., Candil Ester Vilanova, R., Segarra Colegio, J. & Alicia Arenillas, M. *GT-02-CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub>*.
24. Cruz Navarro, S. Separación y captura de CO<sub>2</sub> mediante una membrana zeolítica. doi:10.3390/proceedings2231436.
25. El almacenamiento de CO<sub>2</sub> es 'viable y seguro' - La Nueva España. <https://www.lne.es/economia/2018/06/13/almacenamiento-co2-viable-seguro-18931786.html>.
26. El precio del CO<sub>2</sub> alcanza un nuevo máximo histórico, a 44,35 euros/Tn – El Periodico de la Energía | El Periodico de la Energía con información diaria sobre energía eléctrica, eólica, renovable, petróleo y gas, mercados y legislación energética. <https://elperiodicodelaenergia.com/el-precio-del-co2-alcanza-un-nuevo-maximo-historico-a-4435-euros-tn/>.
27. Marco sobre clima y energía para 2030 | Acción por el Clima. [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es).
28. Economía circular: ¿Sabes qué es? Vamos a hacer algo por la tierra. <http://vamosahaceralgoporlatierra.com/economia-circular-claves-para-entenderla/>.
29. Ghisellini, P., Cialani, C. & Ulgiati, S. A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *J. Clean. Prod.* **114**, 11–32 (2016).
30. Un Pacto Verde Europeo | Comisión Europea. [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_es](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es).
31.  (Imagen PNG, 1200 × 796 píxeles). <https://securerusercontent.com/50.62.195.83/o1m.dd2.myftpupload.com/wp->

- content/uploads/2019/12/economia-circular.png.
32. Carbon Capture and Utilisation Workshop Background and proceedings. doi:10.2790/11560.
  33. La utilización y transformación del CO<sub>2</sub> se consolida como alternativa para la reducción de emisiones - Actualidad RETEMA. <https://www.retema.es/>.
  34. Sumideros de carbono - Iberdrola. <https://www.iberdrola.com/medio-ambiente/sumideros-carbono>.
  35. Captura y uso del CO<sub>2</sub>: un análisis estratégico, técnico y económico · AOP. <https://www.aop.es/blog/2020/11/11/captura-uso-co2-analisis-estrategico-tecnico-economico/>.
  36. Estudio de catalizadores de alto desempeño para la reducción de CO<sub>2</sub> en condiciones reales de reacción | IMDEA Energía. <https://www.energia.imdea.org/eventos/2021/estudio-de-catalizadores-de-alto-desempeno-reduccion-de-co2-condiciones-reales-de>.
  37. Martín, L., Directora, B., Lucía, : & Nieto, G. *La reacción de metanación*.
  38. ROBERTO RODRIGUEZ Lic MILENA URIBE ECHAVARRIA Lugar, L., -Facultad Regional Bahía Blanca Alumnos, U. & Héctor -Muller Carlos Podepiora Carlos, C. OBTENCION DE METANOL PROPIEDADES-USOS Seminario : PROCESOS FUNDAMENTALES FISICO-QUIMICOS Y MICROBIOLOGICOS.
  39. Huerta, H. & Soler Herrero, J. Tesis Doctoral.
  40. Qué es Reacción de Sabatier. Enciclopedia. <https://amp.es.what-this.com/400465/1/reaccion-de-sabatier.html>.
  41. Pastor-Pérez, L. *et al.* CO<sub>2</sub> valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **21**, 423–428 (2017).
  42. Obtención de Metanol | Textos Científicos. <https://www.textoscientificos.com/quimica/metanol/obtencion>.
  43. De, D., Reformado, E., Metano, D. E. & Co, C. *UNIVERSIDAD DE OVIEDO*. <https://digital.csic.es/handle/10261/27755> (2010).
  44. Licuefacción directa del carbón - Wikipedia, la enciclopedia libre. [https://es.wikipedia.org/wiki/Licuefacción\\_directa\\_del\\_carbón](https://es.wikipedia.org/wiki/Licuefacción_directa_del_carbón).
  45. PFC\_JS.Scherb | Enhanced Reader. moz-extension://f2cad2dc-a9c5-436b-a193-7d8c4a726b6f/enhanced-reader.html?openApp&pdf=https%3A%2F%2Fupcommons.upc.edu%2Fbitstream%2Fhandle%2F2099.1%2F4402%2FPFC\_JS.Scherb.pdf%3Fsequence%3D1%26isAllowed%3Dy.
  46. Williams, R. H. & Williams, R. H. A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal. *Energy Sustain. Dev.* **volumen VII**, (2003).
  47. El Proyecto CENIT-CO<sub>2</sub> y la captura de CO<sub>2</sub> | Twenergy. <https://twenergy.com/ecologia-y-reciclaje/curiosidades/el-proyecto-cenit-co2-y-la>

[captura-de-co2-230/](#).

48. Convertir los residuos de dióxido de carbono en componentes básicos de carbono | Results In Brief | CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/article/id/411504-turning-carbon-dioxide-waste-into-carbon-building-blocks/es>.
49. proyecto life extruclean - Buscar con Google. <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=proyecto+life+extruclean>.
50. Reciclaje de Dióxido de Carbono es posible: conoce el proyecto CEMCCUS | Tecnológico de Monterrey. <https://tec.mx/es/noticias/nacional/investigacion/reciclaje-de-dioxido-de-carbono-es-posible-conoce-el-proyecto>.
51. Proyecto LOWCO2: alternativa para mitigar el cambio climático y mejorar la competitividad de la Industria Vasca - Actualidad RETEMA. <https://www.retema.es/>.
52. La industria europea fomenta la reutilización del CO2 (Clientes y productos-Medio Ambiente) :: Compromiso RSE. <https://www.compromisorse.com/rse/2019/01/24/la-industria-europea-fomenta-la-reutilizacion-del-co2/>.
53. Proyecto europeo FlowPhotoChem para convertir el CO2 en productos químicos limpios - Cuentamealobueno. <https://www.cuentamealobueno.com/2020/08/proyecto-europeo-flowphotochem-para-convertir-el-co2-en-productos-quimicos-limpios/>.
54. El proyecto CO<sub>2</sub>MENT estudiará la primera solución para capturar y reutilizar el CO<sub>2</sub> de una planta de cemento • CONSTRUIBLE. <https://www.construible.es/2019/07/26/proyecto-co2ment-estudiara-primera-solucion-capturar-reutilizar-co2-planta-cemento>.
55. Home - BIOCON-CO2 - BIOCON-CO2. <https://biocon-co2.eu/>.
56. La planta de CO2 de Garray evitará las emisiones de 100.000 km/año de transporte | AVEBIOM. <https://www.avebiom.org/biomasanews/generacion-bioelectrica/planta-co2-garray-evitara-emisiones-transporte-gracias-biomasa>.
57. Descarbonizar la siderurgia - El Periódico de Aragón. <https://www.elperiodicodearagon.com/aragon/2021/05/03/descarbonizar-siderurgia-50574599.html>.
58. Enlace carbono-oxígeno - Carbon–oxygen bond - qaz.wiki. [https://es.qaz.wiki/wiki/Carbon–oxygen\\_bond](https://es.qaz.wiki/wiki/Carbon–oxygen_bond).
59. Cápsula | ¿Sabes qué es y para qué sirve la catálisis? <https://www.ucuenca.edu.ec/component/content/article/233-espanol/investigacion/blog-de-ciencia/1289-quimica?Itemid=437>.
60. Envenenamiento De Catalizadores - 1006 Palabras | Monografías Plus. <https://www.monografias.com/docs/Envenenamiento-De-Catalizadores-P3S3GXVPC8G2Z>.

61. Paul\_Sabatier. [https://www.quimica.es/enciclopedia/Paul\\_Sabatier.html](https://www.quimica.es/enciclopedia/Paul_Sabatier.html).
62. Hidrogenación. <https://www.quimica.es/enciclopedia/Hidrogenación.html>.
63. Reacción de sabatier - Sabatier reaction - qaz.wiki. [https://es.qaz.wiki/wiki/Sabatier\\_reaction](https://es.qaz.wiki/wiki/Sabatier_reaction).
64. Combustible neutro en carbono - Carbon-neutral fuel - qaz.wiki. [https://es.qaz.wiki/wiki/Carbon-neutral\\_fuel](https://es.qaz.wiki/wiki/Carbon-neutral_fuel).
65. Great Plains Synfuels Plant | Lignite Energy Council. <https://lignite.com/mines-plants/poly-generation-plants/great-plains-synfuels-plant/>.
66. Energía a gas - Power-to-gas - qaz.wiki. <https://es.qaz.wiki/wiki/Power-to-gas>.
67. Accueil - AFUL Chantrerie. <https://aful-chantrerie.fr/>.
68. Energie - AFUL Chantrerie. <https://aful-chantrerie.fr/commission-energie/>.
69. Power-to-Gas, una tecnología en crecimiento - FuturEnergy: Revista técnica bilingüe de energía. <https://futureenergyweb.es/power-to-gas-una-tecnologia-en-crecimiento/>.
70. La ISS producirá 2.000 litros de agua al año con un nuevo dispositivo de la NASA, probado con éxito. <https://www.europapress.es/epsocial/noticia-iss-producira-2000-litros-agua-ano-nuevo-dispositivo-nasa-probado-exito-20101026182522.html>.
71. Su, X. *et al.* Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies ☆. *J. Energy Chem.* **25**, 553–565 (2016).
72. Swapnesh, A., Srivastava, V. C. & Mall, I. D. Comparative Study on Thermodynamic Analysis of CO<sub>2</sub> Utilization Reactions. *Chem. Eng. Technol.* **37**, 1765–1777 (2014).
73. Miguel, C. V, Soria, M. A., Mendes, E. & Madeira, L. M. Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams e A thermodynamic study. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **22**, 1–8 (2015).
74. Türks, D., Mena, H., Armbruster, U. & Martin, A. Methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Structured Fixed-Bed Reactor-A Scale-Up Study. doi:10.3390/catal7050152.
75. Kinetic study on carbon dioxide hydrogenation over Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts | Request PDF. [https://www.researchgate.net/publication/244321776\\_Kinetic\\_study\\_on\\_carbon\\_dioxide\\_hydrogenation\\_over\\_Ru-gamma-Al\\_2O\\_3\\_catalysts](https://www.researchgate.net/publication/244321776_Kinetic_study_on_carbon_dioxide_hydrogenation_over_Ru-gamma-Al_2O_3_catalysts).
76. Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane | Request PDF. [https://www.researchgate.net/publication/260166504\\_Catalytic\\_and\\_adsorption\\_studies\\_for\\_the\\_hydrogenation\\_of\\_CO2\\_to\\_methane](https://www.researchgate.net/publication/260166504_Catalytic_and_adsorption_studies_for_the_hydrogenation_of_CO2_to_methane).
77. Du, G. *et al.* Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. *J. Catal.* **249**, 370–379 (2007).
78. Na Promoted Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Solution Combustion Method for Syngas Methanation. <https://publications.waset.org/9998776/na-promoted-nigh->

- al2o3-catalysts-prepared-by-solution-combustion-method-for-syngas-methanation.
79. Lakshmi Narayan, R. & Lakshmi, R. Fundamental studies of hydrogen chemisorption on supported monometallic and bimetallic catalysts using microcalorimetry Recommended Citation.
  80. Cruz Sánchez Sánchez, M. Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt. (2008).
  81. Rutenio (Ru) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ru.htm>.
  82. Niquel (Ni) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm>.
  83. Yamasaki, M., Habazaki, H., Asami, K., Izumiya, K. & Hashimoto, K. Effect of tetragonal ZrO<sub>2</sub> on the catalytic activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys. *Catal. Commun.* **7**, 24–28 (2006).
  84. Liu, H., Zou, X., Wang, X., Lu, X. & Ding, W. Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J. Nat. Gas Chem.* **21**, 703–707 (2012).
  85. Zhou, L. *et al.* CeO<sub>2</sub> Promoted Mesoporous Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and its Reaction Conditions For CO<sub>2</sub> Methanation. *Catal. Letters* **2**, 612–619 (2015).
  86. Yang, Z., Cui, Y., Ge, P., Chen, M. & Xu, L. CO<sub>2</sub> Methanation over Rare Earth Doped Ni-Based Mesoporous. (2021).
  87. Pastor-Pérez, L. *et al.* Synthetic natural gas production from CO<sub>2</sub> over Ni-x/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (x = Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity. *Catal. Today* **317**, 108–113 (2018).
  88. Rojas, N. B. 'METANOL COMO ALTERNATIVA PARA LA GENERACIÓN DE COMBUSTIBLES LIMPIOS'.
  89. Araya, S. S. *et al.* A Review of The Methanol Economy: The Fuel Cell Route. *Energies* **2020**, Vol. 13, Page 596 **13**, 596 (2020).
  90. Simplified process flow diagram for the RWGS reactor and methanol... | Download Scientific Diagram. [https://www.researchgate.net/figure/Simplified-process-flow-diagram-for-the-RWGS-reactor-and-methanol-synthesis-system\\_fig15\\_339333782](https://www.researchgate.net/figure/Simplified-process-flow-diagram-for-the-RWGS-reactor-and-methanol-synthesis-system_fig15_339333782).
  91. From industrial CO<sub>2</sub> streams to added value Fischer-Tropsch chemicals | ICO2CHEM Project | H2020 | CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/project/id/768543/es>.
  92. | Enhanced Reader. moz-extension://f2cad2dc-a9c5-436b-a193-7d8c4a726b6f/enhanced-reader.html?openApp&pdf=http%3A%2F%2Fsedici.unlp.edu.ar%2Fbitstream%2Fhandle%2F10915%2F2768%2FDocumento\_completo.pdf%3Fsequence%3D1.
  93. Koytsoumpa, E. I., Karellas, S. & Kakaras, E. Modelling of Substitute Natural Gas production via combined gasification and power to fuel. *Renew. Energy* 1354–1370

- (2019) doi:10.1016/J.RENENE.2018.09.064.
94. DIGITAL.CSIC: Reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas. <http://digital.csic.es/handle/10261/27755>.
  95. Fin, T. & Máster, D. E. *ESTUDIO DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DIRECTA DE CO<sub>2</sub> A HIDROCARBUROS*.
  96. Navarro, R., Científico, Y., Luis, J. & Fierro, G. *Inés Dácil González Jiménez*. (2008).
  97. Catalizadores bimetálicos | Investigación y Ciencia | Investigación y Ciencia. <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/ondas-sonoras-en-el-sol-174/catalizadores-bimetlicos-84>.
  98. Fin, T. & Máster, D. E. *ESTUDIO DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DIRECTA DE CO<sub>2</sub> A HIDROCARBUROS*.
  99. 98% Hexahidrato De Nitrato De Níquel Ni No<sub>3</sub> 2.6h<sub>2</sub>o Para Revestimiento De Níquel - Buy 98% Nickel Nitrate Hexahydrate For Electroplating Nickel Alloy,Nickel Nitrate For Catalysts And Analytical Reagents,Nickel Nitrate For Analytical Reagents And Metal Surface Treatment Product on Alibaba.com. <https://spanish.alibaba.com/product-detail/98-nickel-nitrate-hexahydrate-ni-no3-2-6h2o-for-nickel-plating-1944772975.html>.
  100. Nitrato Potásico (Nitrato de Potasio KNO<sub>3</sub>). <https://plantasacuario.es/abonado-y-co2/nitrato-potasico-nitrato-de-potasio-kno3.html>.
  101. 175px-Cerium(IV)\_oxide.jpg (Imagen JPEG, 175 × 177 píxeles). [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e8/Cerium%28IV%29\\_oxide.jpg/175px-Cerium%28IV%29\\_oxide.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e8/Cerium%28IV%29_oxide.jpg/175px-Cerium%28IV%29_oxide.jpg).
  102. Evaporador Rotativo Con Elevador Automático 40w 0-120 Rpm / Min Indust – Vevor ES. [https://vevor.es/products/evaporador-rotativo-con-elevador-automatico-40w-0-120-rpm-min-industrial?gclid=Cj0KCQjw1dGJBhD4ARIsANb6Odng5XAFPPrfCij\\_xHKFpEp8ooDfpCRy9U0e-Z4i8zwPfb2YdWGGkplaAjW3EALw\\_wcB](https://vevor.es/products/evaporador-rotativo-con-elevador-automatico-40w-0-120-rpm-min-industrial?gclid=Cj0KCQjw1dGJBhD4ARIsANb6Odng5XAFPPrfCij_xHKFpEp8ooDfpCRy9U0e-Z4i8zwPfb2YdWGGkplaAjW3EALw_wcB).
  103. CROMATOGRAFIA DE GASES.
  104. FUNDAMENTO TEÓRICO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.
  105. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Servicios Técnicos de Investigación. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>.
  106. HIDRÓGENO POR REFORMADO CATALÍTICO EN FASE ACUOSA DE DISOLUCIONES DE METANOL CATALIZADOR DE PLATINO Alumno, P. DE, Oraá, I., Fecha, O. & Ángel Gutiérrez Ortiz Jose Luis Ayastuy Arizti, M. TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA. (2014).
  107. Ucar, N. O. & Murena, F. Synthesis Gas Methanation and Its Modelling by Aspen Plus Software. (2020).
  108. Er-rbib, H. & Bouallou, C. Modelling and simulation of methanation catalytic reactor for renewable electricity storage. *Chem. Eng. Trans.* **35**, 541–546 (2013).



109. Gambardella, A. & Yasin Yahya, Y. Power-to-Gas concepts integrated with syngas production through gasification of forest residues Process modelling Master's thesis in Sustainable Energy System Programme.
110. 3.5. Transporte del gas natural por gasoducto | Energía y Sociedad. <https://www.energiaysociedad.es/manenergia/3-5-transporte-del-gas-natural-por-gasoducto/>.
111. Libros sobre Ingeniería Energética de Pedro Fernández Díez.
112. Environmental Data of the German Cement Industry 2016: high investments in environmental protection. <https://mitglieder.vdz-online.de/en/latest-news/press-releases-detail/news/environmental-data-of-the-german-cement-industry-2016-high-investments-in-environmental-protection/cobj/15819/>.
113. Portillo, P. E. Ingeniería de Procesos Análisis Económico de Procesos Químicos. 1–18 (2021).
114. Naiara, A., Beñat, A. & Fernandez-Villa. Evaluación económica. *Iniciativas económicas para el Desarrollo. local viabilidad y Planif.* 46 (2008).
115. Cruz, C. E. S. Anexo I. *Espac. y vida cotidiana en la Ciudad México* 221–230 (2018) doi:10.2307/j.ctv3f8qgp.12.
116. 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average - Chemical Engineering | Page 1. <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>.
117. Norwegian University of Science and Technology. Chemical Engineering Plant Cost Index ( averaged over year ). 2020 (2011).
118. Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A. & Bhattacharyya, D. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes Fourth Edition.
119. Bajar el precio del hidrógeno verde: gigantes energéticos de todo el mundo se alían para conseguir su gran reto. <https://www.motorpasion.com/industria/bajar-precio-hidrogeno-verde-gigantes-energeticos-todo-mundo-se-alian-para-conseguirlo>.
120. Sureda Bonnin, J. Proyecto básico de actividad Power to Green Hydrogen. Planta de electrólisis integrada con un parque fotovoltaico.
121. Catálogo de fabricantes de Precio De Óxido De Cerio de alta calidad y Precio De Óxido De Cerio en Alibaba.com. <https://spanish.alibaba.com/g/price-of-cerium-oxide.html>.
122. Precio del kwh de gas 2021: Coste del gas natural en España. <https://selectra.es/energia/info/que-es/precio-kwh-gas-natural>.
123. • Electricidad: precio medio final España 2010-2021 | Statista. <https://es.statista.com/estadisticas/993787/precio-medio-final-de-la-electricidad-en-espana/>.
124. El precio del gas cae en Europa tras la oferta de ayuda de Vladimir Putin | Mercados | Cinco Días. [https://cincodias.elpais.com/cincodias/2021/10/07/mercados/1633622883\\_97190](https://cincodias.elpais.com/cincodias/2021/10/07/mercados/1633622883_97190)

3.html.

125. para la Diversificación Ahorro de la Energía, I. E N E R G Í A S R E N O V A B L E S Biomasa Gasificación Biomasa Gasificación Energía de la Biomasa GOBIERNO DE ESPAÑA MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO.
126. Análisis técnico-económico de la producción de dimetil-éter a partir de gas de síntesis.
127. Isidoro, C. & Milagrosa, E. La. Universidad Politécnica de Cartagena Universidad Politécnica de Cartagena. 40–41 (2016).
128. TIR óptima de una Empresa. <https://www.cesarcastillolopez.com/2016/10/tir-optima-de-una-empresa.html>.
129. ¿Que-es-la-TIR-y-como-se-calcula-1024x537.jpg (Imagen JPEG, 1024 × 537 píxeles) - Escalado (89 %). <https://wkfinancialeducation.com/wp-content/uploads/2021/05/¿Que-es-la-TIR-y-como-se-calcula-1024x537.jpg>.
130. Monserrath Ayala Landeros División De, M. DE. de Abril de 2016.
131. Bavio, M. A., Lafón, J. E. & Kessler, T. Síntesis y caracterización de nanocompuestos de óxidos de Niquel-Negro de Carbono para Supercapacitores. *CADI 2014-Biotecnología*.
132. Síntesis y Caracterización de formulaciones catalíticas CoMoW soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-K<sub>2</sub>O. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/105848>.
133. Ang, M. L. *et al.* Highly Active Ni/xNa/CeO<sub>2</sub> Catalyst for the Water–Gas Shift Reaction: Effect of Sodium on Methane Suppression. *ACS Catal.* **4**, 3237–3248 (2014).
134. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
135. An Le, T., Wook Kim, T., Ha Lee, S. & Duck Park, E. Effects of Na content in Na/Ni/SiO<sub>2</sub> and Na/Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO and CO<sub>2</sub> methanation. (2017) doi:10.1016/j.cattod.2017.09.031.
136. Ang, M. L. *et al.* Highly Active Ni/xNa/CeO<sub>2</sub> Catalyst for the Water–Gas Shift Reaction: Effect of Sodium on Methane Suppression. *ACS Catal.* **4**, 3237–3248 (2014).
137. Jiajian Gao *et al.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* **2**, 2358–2368 (2012).
138. Younas, M. *et al.* Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub> Mathematical Optimization of Maximum Power Point Tracking (MPPT) for Solar Power System by Central Composite Design (CCD) with Response Surface Methodology (RSM) View project Using of an aerobic membrane bioreactor with activated carbon for landfill leachate treatment View project Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01723.
139. Daniel, A., Marmolejo, C., Vega, F. & Profesor Titular, B. Estado actual de las técnicas de producción de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>.

140. Camila, M., Sánchez, A. & Colorado, G. C. ANÁLISIS TEÓRICO Y NUMÉRICO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO DE METANACIÓN PARA UN SISTEMA POWER TO GAS (PTG). (2019).
141. Convierten el dióxido de carbono en metanol en un solo paso y con una eficacia casi total. [https://www.tendencias21.es/Convierten-el-dioxido-de-carbono-en-metanol-en-un-solo-paso-y-con-una-eficacia-casi-total\\_a28374.html](https://www.tendencias21.es/Convierten-el-dioxido-de-carbono-en-metanol-en-un-solo-paso-y-con-una-eficacia-casi-total_a28374.html).
142. Almacenamiento De Co, C. Y., Navarrete, B., Candil Ester Vilanova, R., Segarra Colegio, J. & Alicia Arenillas, M. GT-02-CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO2.
143. RESUMEN.
144. PTECO2 - Investigadores químicos de Tarragona convierten CO2 en metanol industrial. [https://www.pteco2.es/evento.asp?id\\_rep=387](https://www.pteco2.es/evento.asp?id_rep=387).
145. POWER TO GAS Y METANACIÓN SUBTERRÁNEA.
146. Lee, W. J. *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO2 methanation: A critical review. *Catal. Today* **368**, 2–19 (2021).
147. Gutierrez, L. J. Estudio De Viabilidad Para Una Planta Productora De Biodiesel Y Metanol a Partir De Syngas. *Univ. Valladolid Esc. Ing. Ind.* (2018).
148. Escobar Rico, A. Proyecto técnico-económico del diseño de una planta de regasificación de gas natural. (2016).
149. Lomas, L., Galiana, L. & La Paloma, B. PARQUE TECNOLÓGICO VALDEMINGÓMEZ Las Dehesas (TMB)-Separación-Compostaje/bioestabilización PTB-depuración biogás Bio Las Dehesas.
150. De, E. *et al.*