

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

***ALTERNATIVAS A LA VALORIZACIÓN
DEL CO₂ PROCEDENTE DEL PROCESO DE
UPGRADING DE BIOMETANO***

Estudiante: *Alconada Peña, Kevin*
Director/directora: *Requies Martínez, Jesús M.^a*
Departamento: *Ingeniería Química y del Medio Ambiente*
Curso académico *2020/21*

Bilbao, 19, Febrero, 2021

RESUMEN

Durante la gestión de un vertedero se generan gases producto de la descomposición de la materia orgánica presente en los residuos. Este gas de vertedero está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono, ambos gases de efecto invernadero (GEI). El metano puede utilizarse como combustible para la generación de calor y electricidad, sin embargo, para cumplir con los requisitos exigidos y poder ser incorporado a la red de distribución de gas natural debe ser sometido a un proceso de purificación (upgrading).

Durante el proceso de purificación se genera gran cantidad de dióxido de carbono debido su elevada concentración en el gas de vertedero (aproximadamente un 33%). En la actualidad, con políticas cada vez más restrictivas respecto a los límites de emisión, una correcta gestión de las emisiones de GEI es fundamental.

En este trabajo se estudian las diferentes alternativas para la valorización del dióxido de carbono generado en el proceso de upgrading de biometano, incluyendo los procesos más prometedores, así como las características más relevantes de cada uno de estos procesos. Seleccionada la mejor alternativa, se llevará a cabo un estudio técnico para su implantación y se evaluarán tanto las condiciones de proceso como el coste de la propia instalación.

ABSTRACT

During the management of a landfill, some gases are generated as a product of the decomposition of the organic matter present in the waste. The landfill gas consists mainly of methane and carbon dioxide, both greenhouse gases (GHGs). Methane can be used as fuel source for heat and electricity generation. However, to meet the quality requirements for the incorporation into the natural gas distribution network, it must be subjected to a purification process (upgrading).

A large amount of carbon dioxide is generated during the purification process due to its high concentration in landfill gas (approximately 33% in volume). These days, with the increasingly restrictive GHG emissions policies, a proper management of these gases has become crucial.

This work explores different alternatives for the recovery of carbon dioxide generated in the biomethane upgrading step, including the most promising processes and their most relevant characteristics. After selecting the best alternative, a technical study will be carried out for its implementation and both the operating conditions and the cost of the project will be provided.

LABURPENA

Zabortegi bat kudeatzean, hondakinetan dagoen materia organikoaren deskonposizioaren ondoriozko gasak sortzen dira. Zabortegiko gas hori batez ere metanoz eta karbono dioxidoz osatuta dago, biak berotegi-efektuko gasak (BEG). Metanoa, beroa eta elektrizitatea sortzeko erregai gisa erabil daiteke; hala ere, eskatutako baldintzak betetzeko eta gas naturala banatzeko sarean sartu ahal izateko, arazketa-prozesu bat egin behar zaio (upgrading).

Purifikazio-prozesuan zehar karbono dioxido asko sortzen da, zabortegiko gasean dagoen konposatu honen kontzentrazio handiaren ondorioz (% 33 inguru). Gaur egun, emisio-mugekiko politika gero eta murriztaileagoa denez, BEG isuriak behar bezala kudeatzea funtsezkoa da.

Lan honetan, biometanoaren upgrading prozesuan sortutako karbono dioxidoa balorizatzeko aukerak aztertzen dira, etorkizun handieneko prozesuak eta prozesu horietako bakoitzaren ezaugarri garrantzitsuenak barne. Aukerarik onena hautatu ondoren, azterketa tekniko bat egingo da hura ezartzeko, eta prozesuaren baldintzak eta instalazioaren kostuak ebaluatuko dira.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	I
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE ACRÓNIMOS	VIII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. CONTEXTO.....	3
3. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROYECTO	8
4. BENEFICIOS QUE APORTA ESTE TRABAJO	9
5. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE	10
5.1 PRODUCCIÓN DE METANO	10
5.1.1 Resumen técnico.....	11
5.2 PRODUCCIÓN DE METANOL	12
5.2.1 Resumen técnico.....	13
5.3 PRODUCCIÓN DE DIMETILÉTER	14
5.3.1 Resumen técnico.....	14
5.4 PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO	16
5.4.1 Resumen técnico.....	17
5.5 PRODUCCIÓN DE UREA	18
5.5.1 Resumen técnico.....	19
6. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS	21
7. DESCRIPCIÓN DE LA PROPUESTA	22
8. PROCESO DE ELECTROLISIS	23
8.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS	24
8.2 EFICACIA DEL PROCESO DE ELECTROLISIS	26
8.3 EQUIPOS ELECTROLÍTICOS	26
8.3.1 Electrolisis alcalina (AEL)	26

8.3.2 Membrana de intercambio protónico (PEM).....	29
8.3.3 Electrólisis a alta temperatura	32
8.4 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS ELECTROLÍTICAS	37
9. REACCIÓN DE METANACIÓN	38
9.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS	38
9.2 EQUIPOS DE METANACIÓN	39
9.2.1 Reactor de lecho fijo.....	40
9.2.2 Reactor de lecho fluidizado	42
9.2.3 Reactor de columna de burbuja	42
9.3 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE METANACIÓN.....	45
10. DISEÑO DEL SISTEMA POWER TO GAS	47
10.1 EQUIPO DE METANACIÓN	47
10.1.1 Equilibrio de reacción y determinación del número de reactores	47
10.1.2 Análisis de velocidad espacial y estimación del volumen de reactor.....	51
10.1.3 Optimización del equipo de metanación	60
10.2 EQUIPO DE SEPARACIÓN GAS/LÍQUIDO	66
10.3 EQUIPO DE ELECTRÓLISIS.....	69
10.4 SISTEMA DE COMPRESORES	70
10.5 RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR	72
10.5.1 Identificación de corrientes	72
10.5.2 Selección del intervalo de temperaturas mínimo inicial.....	74
10.5.3 Construcción del diagrama de intervalo de temperaturas.....	74
10.5.4 Construcción del diagrama de cascada.....	76
10.5.5 Construcción de las curvas compuestas	78
10.5.6 Determinación del número óptimo de intercambiadores de calor.....	79
10.5.7 Propuesta de red de intercambiadores	80

10.5 SISTEMA DE REFRIGERACIÓN DE LOS REACTORES.....	84
11. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA INSTALACIÓN.....	85
11.1 UNIDAD DE METANACIÓN	85
11.1.1 Coste de inmovilizado	85
11.1.2 Coste de operación	88
11.2 EQUIPO DE ELECTROLISIS.....	90
12. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	93
13 CONCLUSIONES.....	94
14. BILIOGRAFÍA.....	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el sistema gasista. Fuente: BOE, 2018.	2
Tabla 2. Mercados potenciales y cantidad de CO ₂ consumida en la producción de compuestos de alto valor añadido. Fuente. Shu-Yuan y cols., 2018.	5
Tabla 3. Eficiencias en los Power to Hydrogen y Power to Methane para diferentes condiciones de presión. Fuente: Lehner y cols., 2014.	22
Tabla 4. Comparación de los diferentes volúmenes requeridos para almacenar 250 kWh. Fuente: Boudellal, 2018.	23
Tabla 5. Comparación de las tecnologías electrolíticas AEL, PEM y SOEC. Fuente: Boudellal, 2018.	37
Tabla 6. Comparación de diferentes configuraciones de reactores para la metanación de CO/CO ₂ . Fuente: Rönsch y cols., 2016	46
Tabla 7. Parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente por Falbo y cols., 2018 para un catalizador 0,5% _{wt} Ru/Al ₂ O ₃	52
Tabla 8. Propiedades de catalizadores de Ru. Fuente: Garbis y cols., 2019.	52
Tabla 9. Datos de conversión a la salida de los reactores 1 y 2 en función del GHSV y la temperatura manteniendo una presión constante de 10 bar.	53
Tabla 10. Datos de conversión a la salida de los reactores 1 y 2 en función del GHSV y la temperatura manteniendo una presión constante de 30 bar.	57
Tabla 11. Composición del GNS a la salida del equipo de metanación comparado con los límites exigidos por el BOE, 2018. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330 °C; H ₂ /CO ₂ =4/1 V _R =0,2 m ³ x 2.	61
Tabla 12. Composición del GNS a la salida del equipo de metanación comparado con los límites exigidos por el BOE, 2018 tras aumentar la relación de alimentación H ₂ /CO ₂ un 1% e incorporar una etapa final de separación de H ₂ . Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H ₂ /CO ₂ =4,01/1 V _R =0,2 m ³ x 2	62
Tabla 13. Composición del GNS a la salida del equipo de metanación comparado con los límites exigidos por el BOE, 2018 tras inyectar CH ₄ adicional a la corriente final de GNS. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H ₂ /CO ₂ =4/1 V _R =0,2 m ³ x 2	63
Tabla 14. Características y rendimiento de las principales tecnologías de recuperación de H ₂ (Adaptado de: Uehara, 2009).	64

Tabla 15. Estimación de las dimensiones de los equipos de separación gas/líquido a partir de las Heurísticas recogidas por Turton y cols., 2009 y los datos de corrientes calculados mediante simulaciones en Aspen Plus®	68
Tabla 16. Parámetros de operación de un sistema de electrólisis alcalina. Elaborado a partir de los datos recogidos por: Mazza y cols., 2018 y Bechholtz y cols., 2014.....	69
Tabla 17. Condiciones de presión y temperatura de las corrientes de H ₂ obtenido a partir de electrólisis AEL a alta temperatura y CO ₂ separado a partir de un proceso lavado de gases. Fuente Buchholtz y cols., 2014.	70
Tabla 18. Condiciones de presión y temperatura de la corriente de CO ₂ en cada una de las tres etapas de compresión con refrigeración intermedia.	71
Tabla 19. Características de las corrientes integradas en el diseño de la planta PtG obtenidas a partir de la simulación del proceso en Aspen Plus®	74
Tabla 20. Características de los intercambiadores de calor gas-gas obtenidas a partir de las simulaciones en Aspen Plus®	83
Tabla 21. Características de los sistemas de refrigeración gas-líquido obtenidos a partir de las heurísticas de Turton y cols., 2009 y los datos recogidos a partir de las simulaciones en Aspen Plus®	83
Tabla 22. Parámetros para el cálculo del coste de equipos incluidos en el diseño de la planta PtG. Valores de moneda de 2001 (CEPCI=397). Adaptado de Turton y cols., 2009.	85
Tabla 23. Cálculo del coste de los equipos incluidos en el diseño de la planta PtG.	86
Tabla 24. Valores de las constantes B ₁ y B ₂ para el cálculo del módulo desnudo de los intercambiadores de calor y recipientes incluidos en el diseño de la planta PtG. Fuente Turton y cols, 2009.....	87
Tabla 25. Cálculo del módulo desnudo de los equipos incluidos en el diseño de planta PtG.....	87
Tabla 26. Desglose de los costes de operación. Fuente: Turton y cols., 2009.	88
Tabla 27. Desglose de los costes derivados del consumo de servicios auxiliares obtenidos mediante la simulación en Aspen Plus®	89
Tabla 28. Características técnicas de un equipo de electrólisis alcalina. Fuente: Kuckshinrichs y cols., 2017.....	90
Tabla 29. Desglose de costes de un equipo de electrólisis alcalina. Fuente: Kuckshinrichs y cols, 2017.....	91

Tabla 30. Desglose de costes del equipo de electrolisis alcalina incluido en el diseño de la planta PtG.	92
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Barrera energética en el proceso de transformación de CO ₂ para reacciones catalizadas y no catalizadas. Fuente: Alper y Orhan, 2017.	4
Figura 2. Figura esquemática del sistema Power-to-X y sus diferentes entradas, productos, procesos y tecnologías. Fuente: Koj y cols., 2019.....	7
Figura 3. Potencial factible de producción de gas renovable referenciado a la demanda total de gas natural en España en 2017. Datos recogidos por IDEA en 2018. Fuente SEDIGAS, 2019	11
Figura 4. Diagrama de flujo simplificado de la aplicación de la tecnología PtM en el proceso de valorización de CO ₂ . Elaboración propia.	11
Figura 5. Modelo de pila de metanol. Fuente: Simya y cols.,2018.	13
Figura 6. Diagrama de flujo simplificado para el proceso de producción de MeOH a partir de CO ₂ . Elaboración propia.	14
Figura 7. Diagrama de flujo simplificado para la producción de dimetil-éter en dos etapas a través de la deshidratación de metanol. Elaboración propia.....	15
Figura 8. Diagrama de flujo simplificado para la producción de dimetil-éter en una única etapa a partir de gas de síntesis. Elaboración propia.	16
Figura 9. Incorporación de ácido fórmico producido a partir da CO ₂ en el sector transporte reduciendo la huella de carbono. Adaptado de Eppinger y Huang, 2017.	16
Figura 10. Diagrama de flujo simplificado para la producción de ácido fórmico a partir del método alternativo con incorporación de la reacción RWGS. Elaboración propia. .	18
Figura 11. Esquema de funcionamiento de la tecnología SCR para la eliminación de óxidos de nitrógeno. Fuente AdBlue® Fertiberia, 2019.	19
Figura 12. Diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de urea a partir de CO ₂ . Elaboración propia.....	20
Figura 13. Comparación de las densidades energéticas de diferentes combustibles. Adaptado de Boudellal, 2018.	22
Figura 14. Principio de funcionamiento de (a) una celda electrolítica y (b) una celda electroquímica. Adaptado de Boudellal, 2018.....	24
Figura 15. Evolución de los parámetros termodinámicos ΔH_R y ΔG_R con la temperatura y con la diferencia de potencial para la reacción de disociación del agua en equilibrio, tanto en estado sólido como en estado gaseoso. Adaptado de Smolinka y cols., 2015..	25

Figura 16. Esquema de una celda electrolítica AEL. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.....	27
Figura 17. Diagrama de flujo de proceso PFD de un sistema electrolítico AEL con purificación de H ₂ a baja presión. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.....	28
Figura 18. Esquema de una celda electrolítica PEM. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.....	30
Figura 19. Diagrama de flujo de proceso PFD de un sistema electrolítico PEM con purificación de H ₂ a baja presión. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.....	31
Figura 20. Esquema de una celda electrolítica SOEC. Fuente: Smolinka y cols., 2015.....	33
Figura 21. Modelo de producción de gas de síntesis a partir de una celda SOEC e incorporando la reacción de metanación. Fuente: Smolinka y cols., 2015.....	34
Figura 22. Diagrama de flujo de proceso PFD de un sistema electrolítico SOEC con una fuente de alta temperatura integrada. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.....	35
Figura 23. Diagrama PFD del sistema Haldor Topsoe TREMP™ con tres reactores de lecho fijo en serie. Adaptado de Lehner y cols., 2014.....	41
Figura 24. Diagrama PFD del sistema Comflux (Thyssengas) con un reactor de lecho fluidizado y equipo de desulfuración. Adaptado de Lehner y cols., 2014.....	43
Figura 25. Diagrama PFD del sistema Chem Systems Inc. con un reactor de columna de burbuja Adaptado de Lehner y cols., 2014.....	44
Figura 26. Evolución de la conversión de equilibrio de CO ₂ con la temperatura en un rango de presión de 1 a 50 bar.....	48
Figura 27. Diagrama PFD del sistema utilizado en Aspen Plus® para la determinación del número de reactores isoterms necesarios para obtener GNS con la calidad exigida por la legislación. Fuente: Adaptado de Buchholtz, 2014.....	50
Figura 28. Evolución del Índice de Wobbe con la temperatura (Izquierda) un único reactor de equilibrio y (Derecha) dos reactores de equilibrio en serie con etapa de separación de agua intermedia.....	50
Figura 29. Evolución de la conversión de CO ₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 125 h ⁻¹ . (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 54	
Figura 30. Evolución de la conversión de CO ₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 250 h ⁻¹ . (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 55	

Figura 31. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 500 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 55

Figura 32. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 1000 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 56

Figura 33. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 125 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 58

Figura 34. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 250 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 58

Figura 35. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 500 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 59

Figura 36. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 1000 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2. 59

Figura 37. Valores del Índice de Wobbe inferior a T=330 °C para las configuraciones del equipo de reacción óptimas seleccionadas: (■) P=10 bar y V_R=0,20 m³ y (●) 30=bar y V_R=0,13 m³. 60

Figura 38. Valores del Índice de Wobbe inferior a T=330 °C, P=30 bar y un volumen de reactores de 0,20 m³ para una relación de alimentación H₂/CO₂ 4/1. 61

Figura 39. Valor del Índice de Wobbe inferior tras aumentar la relación de alimentación H₂/CO₂ un 1% e incorporar una etapa final de separación de H₂. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H₂/CO₂=4,01/1 V_R=0,2 m³ x 2. 62

Figura 40. Valor del Índice de Wobbe inferior tras inyectar CH₄ adicional a la corriente final de GNS. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H₂/CO₂=4/1 V_R=0,2 m³ x 2. 63

Figura 41. Evolución de la conversión en el segundo reactor de metanación a P=30 bar y T=330°C utilizando una relación de alimentación H₂/CO₂ = 4,01/1 (línea continua) y manteniendo la relación de alimentación estequiométrica H₂/CO₂ = 4/1 (línea discontinua). 65

Figura 42. Evolución de la conversión en el segundo reactor de metanación a P=30 bar y T=330°C utilizando una relación de alimentación H₂/CO₂ = 4,01/1 (línea continua) y

manteniendo la relación de alimentación estequiométrica $H_2/CO_2 = 4/1$ (línea discontinua).	66
Figura 43. Diagrama de un sistema de separación gas/líquido vertical con filtro de coalescencia. Adaptado de Campbell y cols., 2014.....	68
Figura 44. Balance de materia del equipo AEL, suponiendo una eficiencia del 78% y un consumo eléctrico de 4,9 kWh por Nm^3 de H_2 producido. Fuente: Elaboración propia.	69
Figura 45. Sistema de compresores isentrópicos con refrigeración intermedia para adecuar la corriente de CO_2 a las condiciones de operación (30 bar).	71
Figura 46. Identificación de corrientes para el diseño de planta PtG. (Rojas) corrientes calientes; (Azules) corrientes frías.	73
Figura 47. Diagrama de temperaturas correspondiente al diseño de la planta PtG. (Rojo) corrientes calientes; (Azul) corrientes frías.	75
Figura 48. Diagrama de cascada del conjunto de corrientes del diseño de la planta PtG.	77
Figura 49. Evolución de la entalpía acumulada para las corrientes frías y calientes en el proceso ajustado a un intervalo de temperatura mínimo de 10 °C.	79
Figura 50. Diagrama de red de intercambiadores para el sistema PtG.....	80
Figura 51. Propuesta de red de intercambiadores adaptado al diseño de la instalación PtG.....	81
Figura 52. Diagrama del método de la diferencia de temperaturas media logarítmica para intercambiadores de calor con flujo a contracorriente. Fuente: Çengel y Ghajar, 2011.	82

LISTA DE ACRÓNIMOS

ΔH_{in}	Entalpía de la corriente de entrada	kJ/kg
ΔH_{out}	Entalpía de la corriente a la salida	kJ/kg
ΔH_R	Entalpía de reacción	kJ/mol
ΔH^0_R	Entalpía de reacción estándar (1atm, 25°C)	kJ/mol
ΔH^0_v	Entalpía de vaporización estándar (1atm, 25°C)	kJ/mol
ΔG_R	Energía libre de Gibbs	kJ/mol
ΔG^0_R	Energía libre de Gibbs estándar (1atm, 25°C)	kJ/mol
$\Delta T_{mín.}$	Intervalo de temperaturas mínimo	°C, K
ε^{HHV_E}	Eficiencia electrolítica	%
ε_v	Eficiencia de potencial	%
η	Eficacia	%
ρ_l	Densidad de la fase líquida	Kg/m ³
ρ_v	Densidad de la fase vapor	Kg/m ³
A	Área de intercambio de calor	m
C_p	Poder calorífico	kJ/kg
e^-	Número de electrones intercambiados	-
E_A	Energía de activación	kJ/mol
E_0	Potencial estándar	V
H_{f, H_2}	Entalpía de formación de H ₂	kJ/mol
H_{f, H_2O}	Entalpía de formación de H ₂ O	kJ/mol
H_{f, O_2}	Entalpía de formación de O ₂	kJ/mol
F	Constante de Faraday	96.485 C
F_{BM}	Factor del módulo desnudo	-
F_M	Factor del material	-
F_P	Factor de presión	-
I	Coste de inmovilizado	M€
k	Constante cinética	mol/s · g _{cat} · atm ⁵ⁿ
k_0	Factor preexponencial	mol/s · g _{cat} · atm ⁵ⁿ
K_{eq}	Constante de equilibrio	-
L_{min}	Longitud mínima	m
m	Constante potencial	-
\dot{m}	Flujo másico	Kg/s
$N_{c.cal}$	Número de corrientes calientes	-
$N_{c.fri}$	Número de corrientes frías	-
n_{H_2}	Flujo molar de H ₂ ,	moles H ₂ /s

$N_{inter.}$	Número de intercambiadores de calor	-
$N_{s.aux}$	Número de servicios auxiliares	-
P	Presión	atm, bar
P_{el}	Potencia eléctrica suministrada	kWh
P_f	Presión final	atm, bar
P_i	Presión inicial	atm, bar
P_n	Presión en la etapa n	atm, bar
P_{out}	Presión de salida	atm, bar
p_{CO_2}	Presión parcial de CO ₂	atm,
p_{H_2}	Presión parcial de H ₂	atm
p_{H_2O}	Presión parcial de H ₂ O	atm
p_{CH_4}	Presión parcial de CH ₄	atm
Q	Caudal de alimentación	m ³ /h
$Q_{interv.}$	Calor disponible en el intervalo de temperatura	kW
Q_{neto}	Calor neto del sistema	kW
R	Constante de gases ideales	8,314 J/mol·K
R_c	Relación de compresión	-
S_{min}	Sección mínima	m ²
T	Temperatura	K, °C
$T_{cal.}$	Temperatura corriente caliente	K, °C
$T_{fri.}$	Temperatura corriente fría	K, °C
T_{out}	Temperatura de salida	K, °C
U	Coefficiente global de transferencia de calor	W/m ² ·°C
V_{cell}	Potencial real de celda	V
V_R	Volumen de reactor	m ³
V_{rev}	Potencial mínimo o reversible	V
V_{th}	Potencial teórico de celda	V
X_{CO_2}	Conversión de CO ₂	%
AEL	Electrólisis alcalina	-
BoL	Beginning of life	-
CAPEX	Capital Expenditure	-
CCU	Carbon dioxide capture and Utilization	-
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index	-
C_{OL}	Cost of operating labor	€/año
COM	Cost of Manufacturing	€/año
COV	Compuestos Orgánico Volátiles	-
C_{RM}	Cost of Raw Materials	€/año

C _{UT}	Cost of Utilities	€/año
C _{WT}	Cost of Waste Treatment	€/año
ddcc	Direct Depreciable Capital Cost	-
DME	Dimetiléter	-
EoL	End of Life	-
FA	Formic Acid	-
GEI	Gases de Efecto Invernadero	-
GLP	Gas Licuado de Petróleo	-
GNS	Gas Natural Sintético	-
GHSV	Gas Hourly Space Velocity	1/h
HHV	Higher Heating Value	kJ/mol
HTEL	High Temperature water Electrolysis	-
idcc	Indirect Depreciable Capital Cost	-
IDEA	Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía	
LHV	Lower Heating Value	kJ/mol
MEA	Membrane Electrode Assembly	
MeOH	Metanol	
NO _x	Óxidos de nitrógeno	
OPEX	Operational Expenditures	
PEM	Proton Exchange Membrane	
PFSA	Perfluorosulfonic acid polymer	
PSA	Pressure Swing Adsorption	
PtH	Power to Hydrogen	
PtM	Power to Methane	
PtX	Power to X	
RWGS	Rewerse Water Gas Shift	
SCR	Selective Catalytic Reduction	
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell	
SO _x	Óxidos de Azufre	

1. INTRODUCCIÓN

A pesar de los esfuerzos de la Unión Europea por potenciar la reutilización, el reciclaje y la recuperación, muchos de los residuos generados siguen depositándose en vertederos. En un vertedero tienen lugar numerosos procesos físicos, químicos y biológicos que permiten la degradación de los residuos, generándose tanto gases como lixiviados.

El gas generado en un vertedero se denomina biogás y es producto de la digestión anaerobia de la materia orgánica presente en los residuos. El biogás está compuesto principalmente por CH_4 en un rango del 50-70 % y CO_2 entre un 30 y un 50 %. Esta relación dependerá de la naturaleza de los residuos y del pH por lo que su composición es muy variable. Además de estos gases, el biogás contiene otros componentes minoritarios como: N_2 (0-3 %), vapor de agua (5-10 %), oxígeno (0-1 %) y elementos traza como H_2S (0-10.000 ppm), amoníaco (NH_3), hidrocarburos 0-200 mg/m^3 y siloxanos 0-41 mg/m^3 . Un biogás con un contenido en metano del 60 al 65 % tiene un poder calorífico entre 20 y 25 MJ/m^3 . Sin embargo, la utilización directa de este gas para la producción de calor y electricidad se encuentra limitada. Esto se debe a que tanto el NH_3 como el H_2S son corrosivos, pudiendo dañar los sistemas de cogeneración. Por otro lado, en la combustión de un biogás con contenido de azufre y amoníaco se generan gases nocivos (SO_x y NO_x). Además, se ha demostrado que la presencia siloxanos también afectan al correcto funcionamiento de los motores y válvulas (Angelidaki y cols., 2018).

Para su aplicación, el biogás es sometido a diferentes etapas de purificado. Una primera etapa consiste en la “limpieza” de biogás. En esta primera etapa se eliminan los componentes traza tales como H_2S , COVs, siloxanos, CO y NH_3 . La segunda etapa se denomina ‘upgrading’ y su objetivo principal es aumentar el poder calorífico del biogás. Tras esta etapa, se consigue un combustible con alto contenido en metano (95-99 %) y bajo contenido en CO_2 (1-5 %) (Adnan y cols., 2019).

Como resultado del proceso de ‘upgrading’ se obtiene un combustible, denominado gas natural sintético (GNS), el cual puede ser incorporado de forma directa a la red de distribución de gas natural de acuerdo con las calidades exigidas (Tabla 1). El principal inconveniente de esta etapa es la gran cantidad de CO_2 producido, representando la principal fuente de emisión de gases de efecto invernadero del proceso de depuración del biogás de vertedero.

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el sistema gasista. Fuente: BOE, 2018.

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
CH ₄	mol, %	90	-
CO	mol, %	-	2
H ₂	mol, %	-	5
Halogenados (F ₂ /Cl ₂)	mg/m ³	-	10/1
NH ₃	mg/m ³	-	3
Hg	µg/m ³	-	1
Siloxanos	mg/m ³	-	10
Benceno, tolueno, xileno (BTX)	mg/m ³	-	500
Microorganismos		Técnicamente puro	
Polvo/Partículas		Técnicamente puro	

* Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: 0°C, V (0°C, 1,101325 bar)

2. CONTEXTO

De acuerdo con los planes establecidos por la Unión Europea, se espera una reducción entre un 80 % y un 95 % de las emisiones de GEI para el año 2050 respecto a los valores de 1990. Para ello, el Marco Político del Clima y la Energía establece como objetivo la reducción al menos en un 40 % los valores de emisión de GEI para 2030 respecto a los valores de 1990 (Perez- Fortes y Tzimas, 2016).

El dióxido de carbono lleva utilizándose a nivel industrial desde hace años (síntesis de urea, ácido salicílico, pigmentos, etc.). Sin embargo, no ha sido hasta estos últimos años cuando ha comenzado a considerarse la posibilidad de capturar y utilizar el CO₂ (CCU) como una fuente de carbono para la síntesis de otros productos químicos.

Hoy en día, los procesos de valorización de CO₂ están cobrando cada vez más importancia en vista a minimizar las emisiones de GEI. Entre los distintos procesos de utilización de CO₂, la producción de combustibles y productos químicos de alto valor añadido se presenta como una gran alternativa.

El CO₂ es la molécula de mayor estado de oxidación del carbono, por lo que se trata de una molécula termodinámicamente muy estable ($\Delta G = -394$ kJ/mol). Esta estabilidad termodinámica se traduce en una muy baja reactividad, lo que implica que cualquier transformación química requerirá de un gran aporte energético (Alper y Orhan, 2017). Por otro lado, debido a las limitaciones cinéticas que presenta la transformación de una molécula de CO₂, el uso de catalizadores es esencial para superar esta barrera energética y alcanzar conversiones significativas en el proceso (Figura 1).

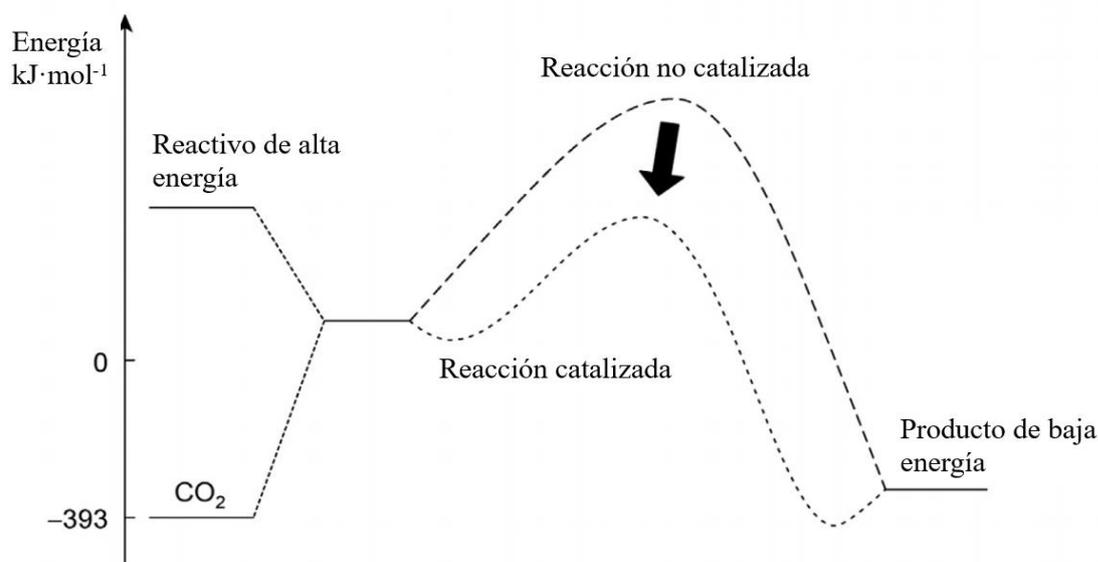


Figura 1. Barrera energética en el proceso de transformación de CO_2 para reacciones catalizadas y no catalizadas. Fuente: Alper y Orhan, 2017.

De acuerdo con sus necesidades energéticas, los procesos de transformación de CO_2 pueden clasificarse en dos categorías: (i) reacciones de incorporación de CO_2 y (ii) reacciones de reducción de CO_2 destinadas a la producción de combustibles (Shu-Yuan y cols., 2018).

- i. Reacciones de incorporación de CO_2 : Se trata de procesos donde a molécula de carbono mantiene su estado de oxidación +4. En este tipo de reacciones no se requiere de un gran aporte energético y por lo general se trata de reacciones de carboxilación. Entre los productos de este tipo de reacciones se encuentran las ureas (RR-NCON-RR), isocianatos (R-NCO), carboxilatos y lactonas (R-COO-R), carbamatos (R1-R2-NCOO- R3) y carbonatos (R-OC-O-OR).
- ii. Producción de combustibles. A diferencia del grupo anterior, la producción de combustibles incluye aquellos procesos de alta energía donde el átomo de carbono se encuentra con estado de oxidación +2 o inferior. Dentro de esta categoría se encuentra la producción de HCOOH, CO, H_2CO , CH_3OH , CH_4 , hidrocarburos y compuestos similares. En todos estos casos se requiere de un gran aporte energético.

En la siguiente tabla (Tabla 2) se resumen los diferentes compuestos químicos de alto valor añadido que pueden ser producidos a partir de la valorización de CO_2 , así como los mercados potenciales y la cantidad de CO_2 consumido en el proceso de síntesis.

Tabla 2. Mercados potenciales y cantidad de CO₂ consumida en la producción de compuestos de alto valor añadido. Fuente. Shu-Yuan y cols., 2018.

Categoría	Químico	Fórmula molecular	Estado de oxidación	Mercado, MT/año	Consumo de CO ₂ , MT/año
Combustibles orgánicos	Metano	CH ₄	-4	-	-
	Metanol	CH ₃ OH	-2	60-100	2-10
	DME	CH ₃ OCH ₃	-2	6,5-14,7	12,4-28,1
Químicos orgánicos	Formaldehido	CH ₂ O	0	9-21	13,1-30,5
	DMC	(CH ₃ O) ₂ CO	+1	10	4,9
	Acrilato	CH ₂ -CHCOOH	+3	5	1,5
	Ácido salicílico	2-(HO)C ₆ H ₄ CO ₂ H	+3	0,07	0,03
	Metil-carbamato	NH ₂ COOCH ₃	+4	-	-
	Urea	(H ₂ N) ₂ CO	+4	150-180	112-132
	Ácido fórmico	HCOOH	+2	0,7-1,0	0,9
	Etilen-carbonato	C ₃ H ₄ O ₃	+4	0,08	0,04
	Carbamato	RNH-COOR	+4	>6	1
	Policarbonatos	-[OC(O)OCH ₂ CHR] _n -	+4	5	1
Inorgánicos	Carbonatos lineales	OC(OR) ₂	+4	>2	0,5
	Carbonatos de magnesio	MgCO ₃	+4	27,7	7,2
	Carbonatos de calcio	CaCO ₃	+4	829	365
	Carbonatos de potasio	K ₂ CO ₃	+4	-	-
	Carbonatos de sodio	Na ₂ CO ₃	+4	13,7	5,7

La transformación de CO₂ a combustibles y productos químicos es una gran alternativa entre los procesos de valorización, siendo el sector transporte e industrial los mayores contribuidores a las emisiones de GEI. Sin embargo, la reducción del dióxido de carbono implica un gran aporte energético dada poca reactividad de la molécula. Por ello, la cantidad de energía requerida para transformar el CO₂ puede superar a la energía recuperada en el propio combustible, haciendo del proceso poco atractivo a nivel comercial. La incorporación de las energías renovables en el proceso de valorización se presenta así, como la mejor alternativa para superar este ‘handicap’ energético.

El uso de fuentes renovables es la principal apuesta para muchos países en busca de la descarbonización energética. Sin embargo, el suministro de estas fuentes no es siempre constante, por lo que el almacenamiento energético aparece como el principal reto tecnológico a tener en cuenta para el uso de este tipo de recursos.

La electro-movilidad, el uso directo de energía eléctrica a través de baterías, se promueve actualmente en numerosos países como una tecnología limpia. No obstante, probablemente ésta no sea la respuesta para el transporte pesado de largas distancias tales como el transporte marítimo o el sector de la aviación. En este sentido, la tecnología Power-to-X (PtX) puede tener un papel importante en vistas a la producción tanto de combustibles como productos químicos a partir de fuentes renovables.

El núcleo de la tecnología PtX es el hidrógeno (Figura 2). El hidrógeno puede obtenerse a partir de fuentes renovable mediante electrolisis del agua (Ecuación 1) con una pureza entre el 99,5 y el 99,999 % con una eficiencia entre el 73 y el 85 % dependiendo del sistema electrolítico utilizado (Mazza y cols., 2018; Shu-Yuan y cols., 2018).



El hidrógeno es un gas con un alto contenido energético (120 MJ/kg), un valor superior al doble respecto a otros combustibles convencionales (Abe y cols., 2019). La energía del enlace químico del hidrógeno puede extraerse a partir de diferentes vías. Se puede almacenar y utilizar fácilmente como combustible directo o como materia prima para la industria química. También puede combinarse con CO₂ para formar combustibles sintéticos y sostenibles, lo cual representa un aspecto clave en los procesos de captura y valorización de CO₂.

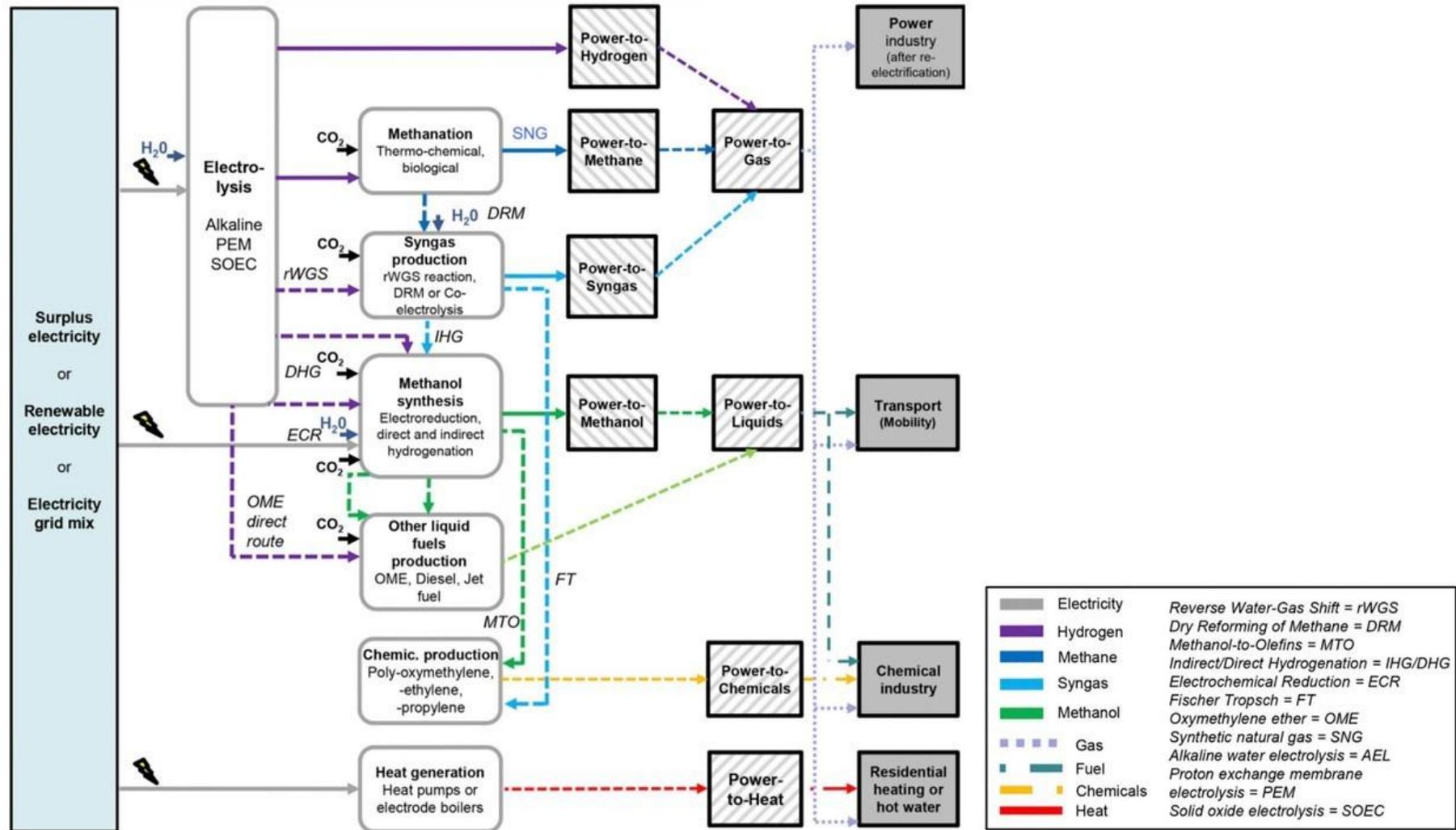


Figura 2. Figura esquemática del sistema Power-to-X y sus diferentes entradas, productos, procesos y tecnologías. Fuente: Koj y cols., 2019

3. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROYECTO

El objetivo principal de este trabajo es el estudio técnico de valorización de una corriente de CO₂ procedente del proceso de purificación del gas del vertedero de Lapatx, Gipuzkoa. Para ello, se ha procedido con los diferentes objetivos parciales para su desarrollo:

- I. Estudio del estado del arte de los procesos de valorización de CO₂. Se evaluarán las diferentes alternativas para la transformación de CO₂ a productos de alto valor añadido, realizando un breve análisis técnico de aquellas rutas más prometedoras.
- II. Selección de la mejor alternativa. Se realizará una comparativa de las diferentes tecnologías propuestas, determinando cuál de estas se adecúa mejor al proceso y a las necesidades de la empresa.
- III. Estudio técnico. Basándose en estudios previos y plantas de características similares en funcionamiento, se analizará la tecnología seleccionada, incluyendo los equipos necesarios y su diseño de cara a una posible implantación.
- IV. Estudio económico. De acuerdo con el diseño seleccionado se realizará un breve estudio del capital necesario (CAPEX), así como el coste de mantenimiento y operacional de la instalación (OPEX).

4. BENEFICIOS QUE APORTA ESTE TRABAJO

Los beneficios de este trabajo pueden dividirse en dos categorías:

- I. Por un lado y principal, intentar generar un beneficio económico a la empresa Nortegas, transformando una corriente residual de CO₂ en un producto de alto valor añadido cuya venta permita generar un flujo de ingresos contante.
- II. En segundo lugar, un beneficio social. Los procesos de captura y valorización de CO₂ permiten disminuir la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, mejorando la calidad del aire y por consiguiente la salud de las personas.

5. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

Entre los diferentes compuestos químicos que pueden sintetizarse a partir de dióxido de carbono, el metano, metanol, ácido fórmico y el dimetiléter tienen un puesto estratégico en la industria química, ya que no solo pueden utilizarse como combustibles, sino que también pueden ser utilizados como vectores energéticos. Adicionalmente, se estudiará el proceso de producción de urea dada su madurez industrial y por su importante papel en los últimos años como agente reductor en la eliminación de gases de nitrógeno (NO_x) en los sistemas de escape de los vehículos diésel.

5.1 PRODUCCIÓN DE METANO

La participación del gas natural en el mix energético de transición es fundamental para alcanzar una economía baja en carbono, permitiendo seguir introduciendo renovables en el sistema energético y desplazando a los combustibles fósiles más contaminantes de forma rápida y eficiente.

La demanda de gas natural en España sigue una tendencia creciente, consecuencia de la buena marcha del consumo industrial (aproximadamente el 60 %) y la positiva evolución de la demanda doméstica-comercial. El gas natural representa una fuente de energía imprescindible para la industria española debido a su competitividad, versatilidad y su alto poder calorífico. El gas natural vehicular también se está posicionando como una gran alternativa ecológica frente a los combustibles tradicionales (SEDIGAS, 2019).

La economía circular baja en carbono está cobrando cada vez más importancia en el sistema energético español. En este sentido el gas renovable procedente de residuos, biomasa y excedente de energía eléctrica renovable se presenta como una gran alternativa. La utilización del gas renovable complementando al gas natural permite la sustitución de gases más contaminantes reduciendo de forma sustancial las emisiones de GEI. Otro punto a favor es el aprovechamiento de todo el potencial de la energía eléctrica renovable a través de la incorporación de la tecnología Power-to-Methane (PtM) y la inyección del GNS a la red de distribución de gas natural nacional. De esta manera se incrementa la sostenibilidad del sistema eléctrico y se reduce la dependencia energética exterior. Según un estudio realizado por el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDEA) el potencial factible de producción de gas renovable (incluyendo hidrógeno renovable y gas sintético) podría representar el 57 % respecto al total de gas demandado en 2017 (Figura 3).

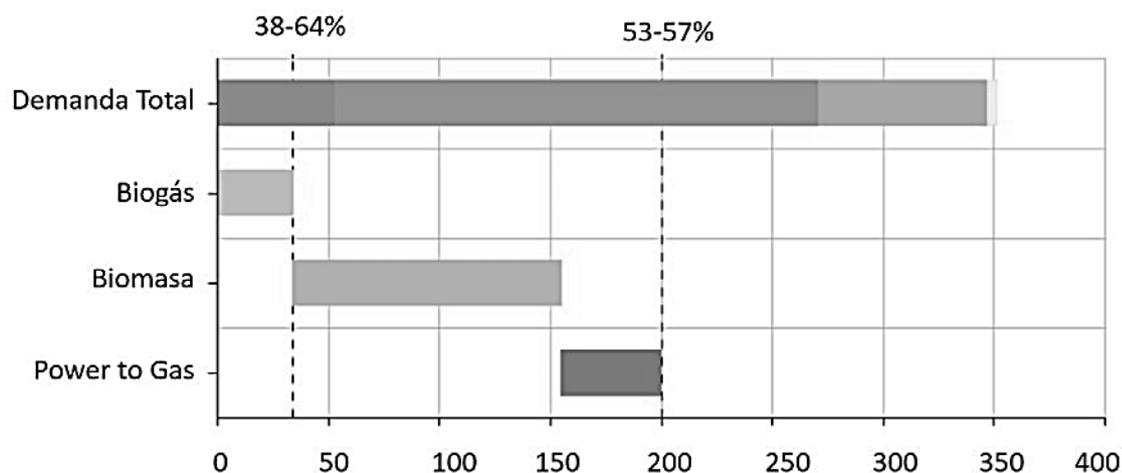


Figura 3. Potencial factible de producción de gas renovable referenciado a la demanda total de gas natural en España en 2017. Datos recogidos por IDEA en 2018. Fuente SEDIGAS, 2019

5.1.1 Resumen técnico

La tecnología Power to Methane (PtM) (Figura 4) es una variante de la tecnología Power-to-Hydrogen (PtH) en la cual, el hidrógeno producido en una primera etapa mediante electrolisis (Ecuación 1), es utilizado en una segunda etapa para reducir el CO_2 a partir de la reacción de metanación (Ecuación 2).

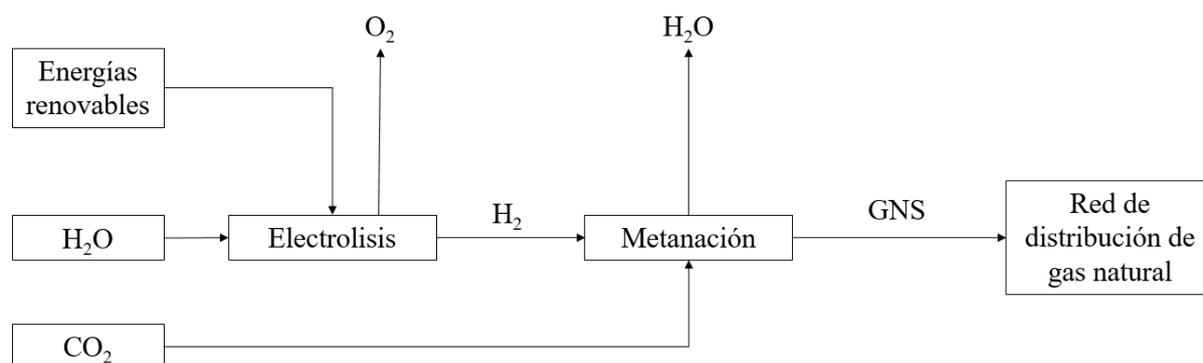


Figura 4. Diagrama de flujo simplificado de la aplicación de la tecnología PtM en el proceso de valorización de CO_2 . Elaboración propia.

La reacción de metanación, también conocida como reacción de Sabatier es exotérmica. Esta reacción se ve favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, sin embargo, a temperaturas bajas la cinética del proceso se ve comprometida por lo que es necesario incorporar sistemas catalíticos en el proceso. Las temperaturas de operación habituales se encuentran comprendidas entre 200 y 450 °C dependiendo del sistema catalítico utilizado (Frontera y cols., 2017). Por otro lado, debido a que se trata de una reacción con número de moles descendiente, según el principio de Le'Chaterlier, la reacción de metanación se verá favorecida al aumentar la presión. Entre los procesos implantados es frecuente el uso de presiones comprendidas entre 1-20 bar (Götz y cols., 2016).

5.2 PRODUCCIÓN DE METANOL

El metanol es un compuesto utilizado como base para la síntesis de numerosos compuestos químicos y como aditivo en las gasolinas. El consumo mundial de metanol se encuentra en constante expansión, superando en la actualidad las 70 MMt/año con una capacidad global instalada de 110 MMt/año. Además, se estima una tasa de crecimiento del 6 % interanual alcanzando para el 2023 una demanda de aproximadamente 110 MMt (Asteazarán, 2019).

La captura y utilización de dióxido de carbono para la síntesis de bio-metanol es una propuesta atractiva en vistas a producir combustible sintético a la par que se reducen las emisiones de GEI a la atmósfera. Sin embargo, la norma EN 288 que regula la calidad de los combustibles establece un contenido máximo de oxígeno en las gasolinas en un 2,7 %, lo que limita la adición de metanol en un 3 % (Faberí y cols., 2014).

En vistas a una transición energética las pilas de combustible se presentan como una alternativa con gran potencial para el uso de bio-metanol. Hasta ahora, las temperaturas de operación de las pilas de metanol eran bajas, lo que reducía su uso a aplicaciones de pequeño tamaño, como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y cargadores de baterías para otros productos electrónicos. En estos últimos años, se han desarrollado nuevos modelos de pilas (Figura 5) que amplían su funcionamiento a temperaturas superiores a 130 °C y proporcionan una autonomía similar a los coches de combustión (Roca, 2019).

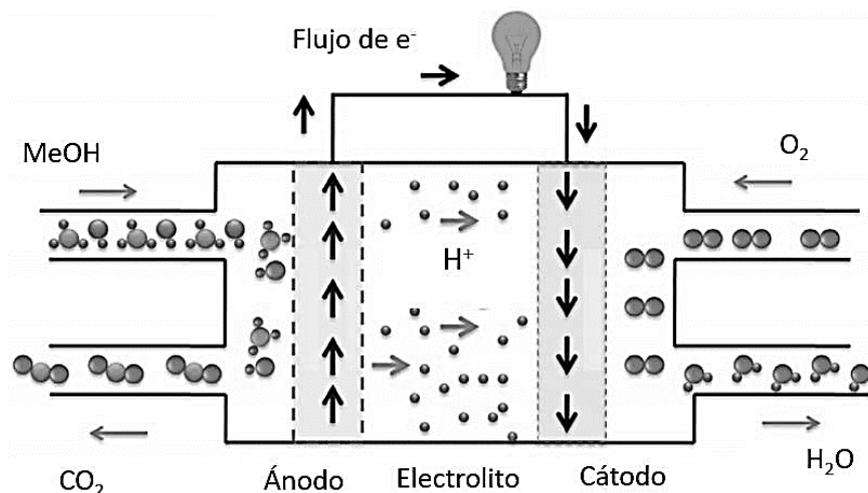


Figura 5. Modelo de pila de metanol. Fuente: Simya y cols.,2018.

A diferencia de las pilas de hidrógeno donde sólo se genera agua como subproducto, en las pilas de metanol se genera CO_2 adicional. Sin embargo, el metanol presenta una ventaja clara frente al hidrógeno y es la facilidad de transporte y almacenamiento. Mientras que el hidrógeno debe comprimirse en las hidrogeneras a altas presiones, el metano puede repostarse como un combustible convencional (diésel o gasolina) por lo que no se requiere de nuevas infraestructuras para su suministro.

5.2.1 Resumen técnico

El metanol (MeOH) es el compuesto más simple entre los alcoholes y es utilizado como combustible y como base para la síntesis de numerosas sustancias químicas. Hoy en día, el metanol es producido industrialmente a partir del gas de síntesis (CO/H_2) a temperaturas medias ($250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$) y a elevadas presiones ($50\text{-}100\text{ bar}$) usando catalizadores de óxidos de zinc-cobre.

La hidrogenación de CO_2 para la producción de MeOH es una gran alternativa de valorización del CO_2 . Sin embargo, la hidrogenación directa del dióxido de carbono a metanol es una reacción termodinámicamente desfavorecida (Ecuación 3), lo que implica que, debido a su gran coste energético, se trate de un proceso comercialmente inviable (Dong y cols., 2017).



Una alternativa a la hidrogenación directa del CO_2 a MeOH es la incorporación al proceso de una etapa intermedia en la cual se genera gas de síntesis a partir de dióxido de carbono en la reacción RWGS (Ecuación 4). Posteriormente, tras retirar el agua como subproducto de la RWGS, el gas de síntesis se transforma en MeOH según la Ecuación 5 (Figura 6).



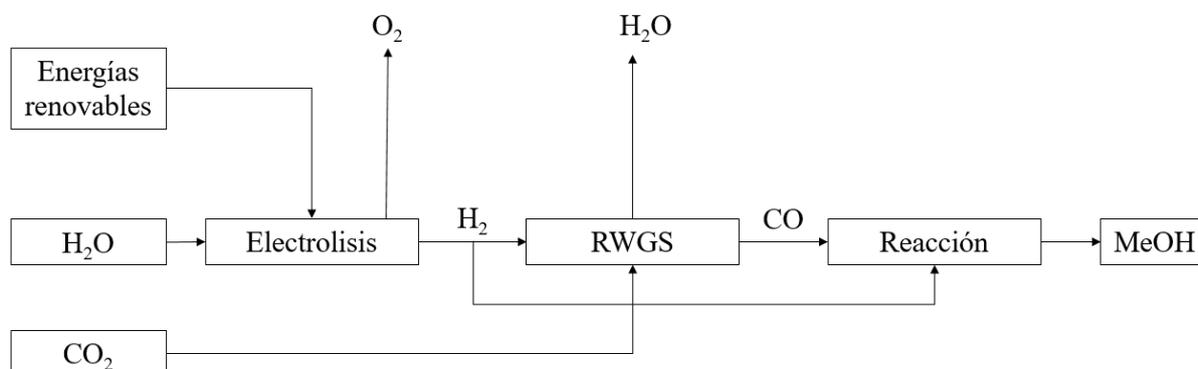


Figura 6. Diagrama de flujo simplificado para el proceso de producción de MeOH a partir de CO₂. Elaboración propia.

Las condiciones de operación de la reacción RWGS son de $T = 510 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 30 \text{ bar}$, mientras que la reacción del gas de síntesis para la producción de MeOH se da a $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 90 \text{ bar}$. La productividad de metanol depende en gran medida de la concentración de CO en el gas de síntesis y por lo tanto del grado de conversión en la etapa de la RWGS (De Falco y cols., 2013).

5.3 PRODUCCIÓN DE DIMETILÉTER

El dimetiléter (DME) es un compuesto orgánico utilizado como propulsor en aerosoles y como materia prima para la síntesis de otros compuestos químicos tales como ácido acético y dimetil sulfato. Recientemente se está investigando el uso del DME como sustituto del gas licuado de petróleo (GLP) y el diésel.

El DME tiene muy buenas propiedades como combustible entre las que destacan, su alto número de cetano y bajas emisiones de gases como CO o NO_x. Además, el DME es libre de azufre, no genera hollín y es biodegradable. Debido a que presenta un comportamiento similar al propano, el DME puede inyectarse en motores de compresión, por lo que puede utilizarse como un combustible limpio alternativo al diésel. Además, debido a que presenta propiedades físicas similares al GLP se pueden utilizar las mismas infraestructuras para su transporte y almacenamiento (Michailos y cols., 2019).

5.3.1 Resumen técnico

El DME es un compuesto base importante en la industria química y también un elemento clave en el proceso de transición a un sistema energético sostenible. El DME se produce habitualmente a partir de gas de síntesis generado en el proceso de reformado de metano. No

obstante, numerosos estudios se han centrado en la síntesis de DME utilizando CO₂ como materia prima (De Falco y cols., 2016). El DME puede ser sintetizado a partir de dos rutas:

1. El proceso tradicional (Figura 6), que consta de dos etapas, una etapa de producción de metanol a partir de gas de síntesis (Ecuación 5) y una segunda etapa de deshidratación del metanol (Ecuación 6).

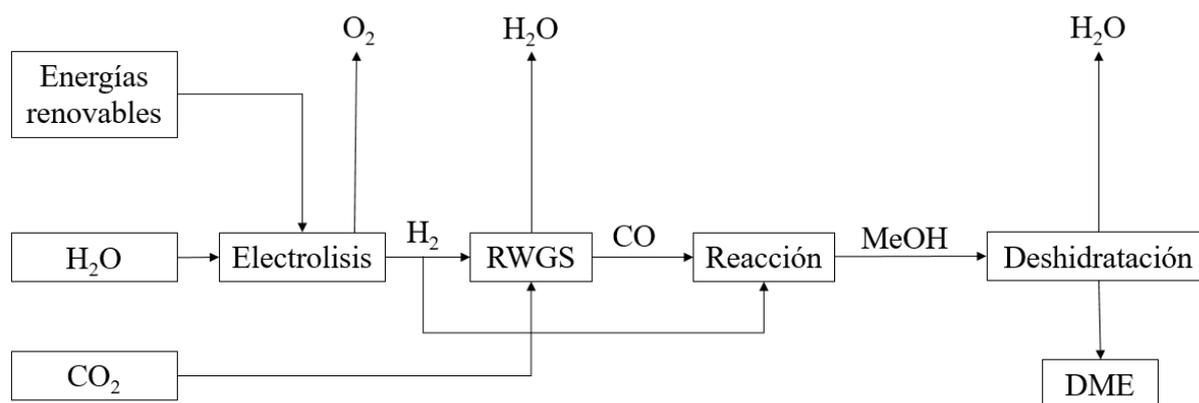


Figura 7. Diagrama de flujo simplificado para la producción de dimetil-éter en dos etapas a través de la deshidratación de metanol. Elaboración propia.

2. El proceso alternativo (Figura 7) que consiste en la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis (Ecuación 7).



Durante la reacción de deshidratación del metanol se genera agua que favorece la reacción Water Gas Shift (Ecuación 8) generándose H₂ adicional en el proceso. Este hidrógeno se combina para producir más metanol, lo que se traduce en mayores conversiones de equilibrio para el monóxido de carbono (Aproximadamente del 93 % a 260 °C y P =50 bar). Por otro lado, el proceso de síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis mejora en un 3% el rendimiento energético respecto al proceso en dos etapas y se requiere un 20% menos de inversión. Los datos recogidos por la planta operativa del Grupo JFE (Japón) muestran conversiones del 93 % de monóxido de carbono y selectividades del 96 % hacia DME a P =50 bar y T=260 °C (Djinovic y Schüt, 2015).

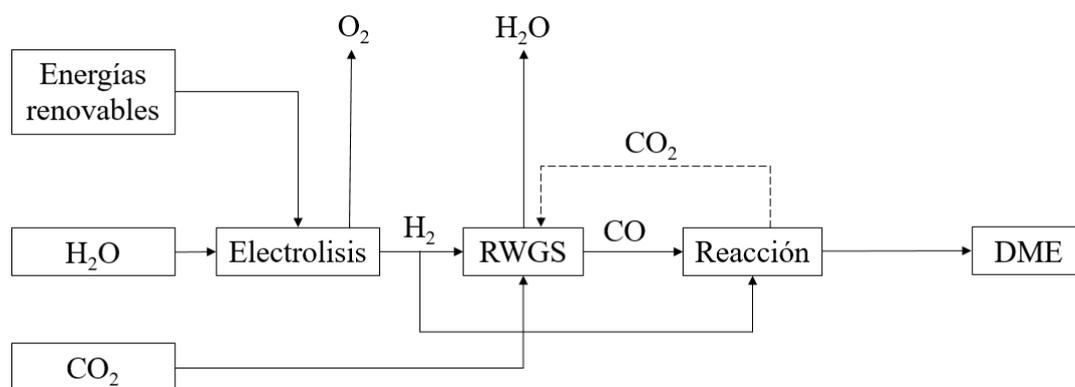


Figura 8. Diagrama de flujo simplificado para la producción de dimetil-éter en una única etapa a partir de gas de síntesis. Elaboración propia.

5.4 PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

El ácido fórmico es un compuesto químico que presenta numerosas ventajas frente a otros ácidos orgánicos e inorgánicos. Es fácilmente biodegradable y no corrosivo, por lo que es ampliamente utilizado en numerosos sectores como la agricultura, industria textil y farmacéutica entre otros. También es utilizado como agente reductor y como base para la síntesis de numerosos compuestos químicos. En 2019 se estimó un mercado global de 620 millones de dólares y se espera que el mercado siga creciendo (Chen y cols., 2019).

En la actualidad los estudios se centran en el uso del ácido fórmico como vía de almacenamiento de hidrogeno. Aunque el H-COOH solo contiene un 4,4 % de H₂ en peso, debido a su elevada densidad (1,22 g/cm) su capacidad volumétrica es de 53 g/L de H₂. Esto equivale a una densidad energética de 1,77 kW·h/L, valor que supera a los sistemas de almacenamiento de hidrógeno convencionales en vehículos (70 MPa, 1,44 kW·h/L), con lo cual se trata de una buena alternativa para su uso en el sector transporte (Figura 9) (Eppinger y Huang, 2017).

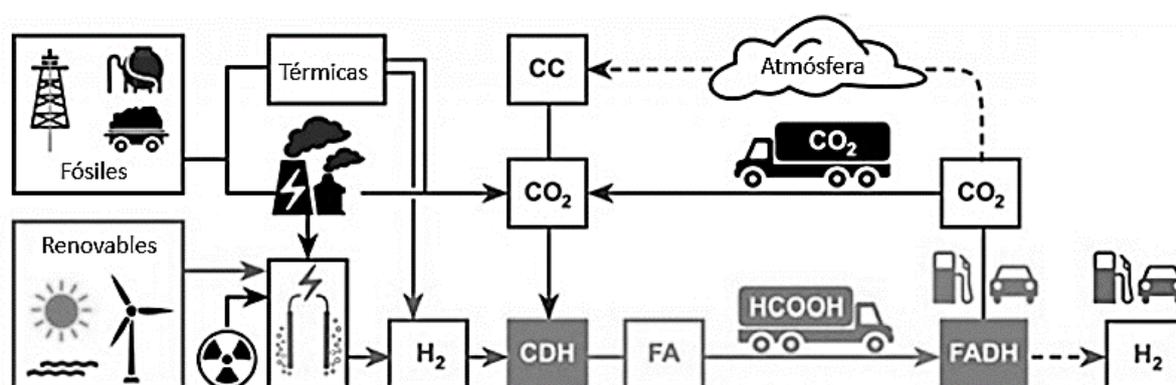


Figura 9. Incorporación de ácido fórmico producido a partir de CO₂ en el sector transporte reduciendo la huella de carbono. Adaptado de Eppinger y Huang, 2017.

5.4.1 Resumen técnico

Los procesos convencionales de producción de ácido fórmico se basan en la utilización de combustibles fósiles y pueden clasificarse en cuatro grupos (Reutemann y Kieczka, 2012):

1. Hidrólisis de metil-formaldehído.
2. Oxidación de hidrocarburos.
3. Hidrólisis de forma mida.
4. Síntesis de FA a partir de formatos.

Entre estos cuatro procesos la hidrólisis de metil-formaldehído destaca respecto a las demás rutas. La producción de FA a partir de esta vía se da en dos etapas: En una primera etapa se carbonila el metanol utilizando CO para formar formiato de metilo (Ecuación 9) y en una segunda etapa se hidroliza el formiato de metilo para producir FA y MeOH (Ecuación 10). El metanol producido en esta etapa se recircula a la anterior (Figura 10).



Entre los procesos convencionales para la generación del gas de síntesis y la obtención del CO necesario para la carbonilación del metanol se encuentran: el reformado de olefinas ligeras, la oxidación parcial de combustibles fósiles y la gasificación del carbón. En todos estos procesos se genera CO₂ como subproducto y se requiere de un gran consumo energético y grandes costes de inversión (Rumayor y cols., 2018). Por otro lado, la síntesis directa de FA a partir de dióxido de carbono (Ecuación 11) se ve termodinamicamente desfavorecida. Para llevar a cabo esta reacción se deben incluir interacciones moleculares que permitan el desplazamiento del equilibrio. Entre las estrategias más empleadas para la extracción del ácido fórmico se encuentran la esterificación o la neutralización con bases débiles (Álvarez y cols., 2017).



Una alternativa a los procesos convencionales es la incorporación de la reacción RWGS (Ecuación 4) para generar el gas de síntesis y posteriormente utilizar el monóxido de carbono en la primera etapa en la síntesis de FA (Figura 10).

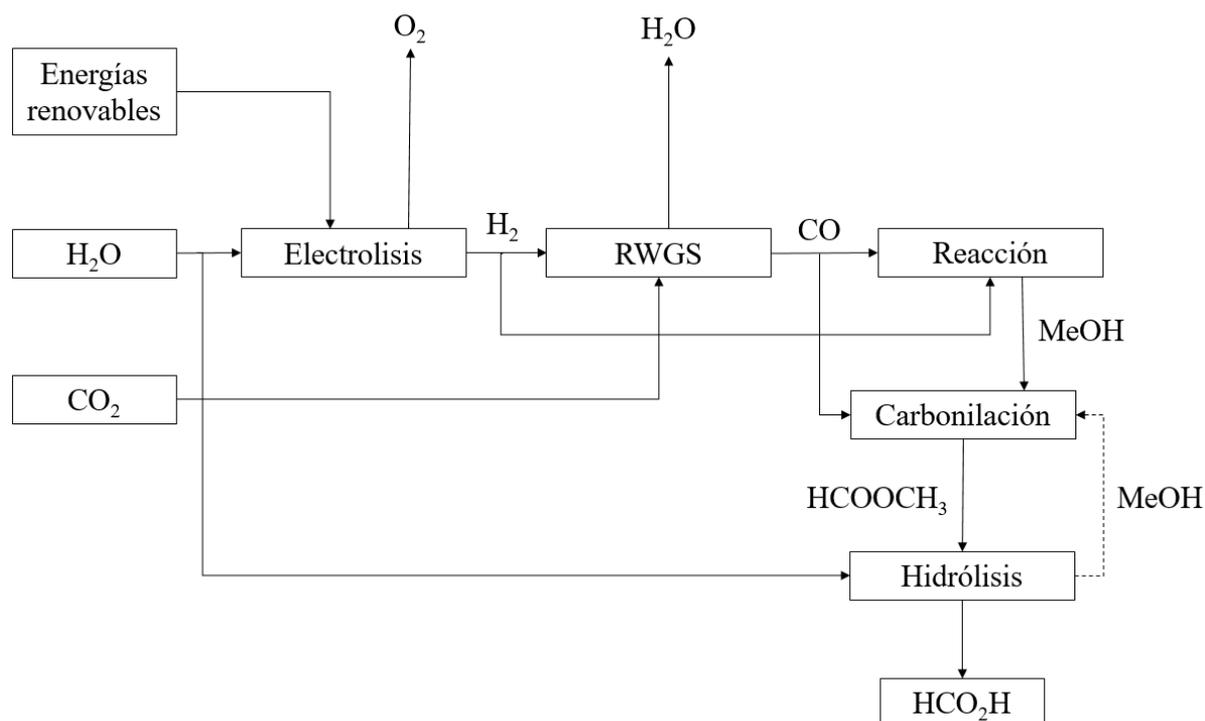


Figura 10. Diagrama de flujo simplificado para la producción de ácido fórmico a partir del método alternativo con incorporación de la reacción RWGS. Elaboración propia.

5.5 PRODUCCIÓN DE UREA

La urea es uno de los compuestos químicos de mayor producción a nivel mundial. Se trata de un compuesto no tóxico y estable por lo que puede transportarse y almacenarse con facilidad. Debido a su gran contenido en nitrógeno, su principal aplicación es la producción de fertilizantes con más del 90 % de la demanda total (Edrisi y cols., 2016). Sin embargo, la urea posee otras muchas aplicaciones y en la actualidad se está estudiando su uso como materia prima para numerosos procesos expandiendo así su mercado.

Uno de los productos con mayor crecimiento en los últimos años es el llamado AdBlue[®]. Este compuesto es una disolución de urea en agua (aproximadamente al 32 %) y es utilizado en los motores diésel actuales para eliminar los óxidos de nitrógeno de los gases de escape a partir de la tecnología SCR (Reducción Catalítica Selectiva). A partir de esta tecnología el AdBlue[®] en contacto con los gases de escape calientes se descompone para dar amoníaco, que actúa como agente reductor para convertir los óxidos de nitrógeno (NO_x) en nitrógeno (N_2) (Figura 11) hasta en un 90 %.

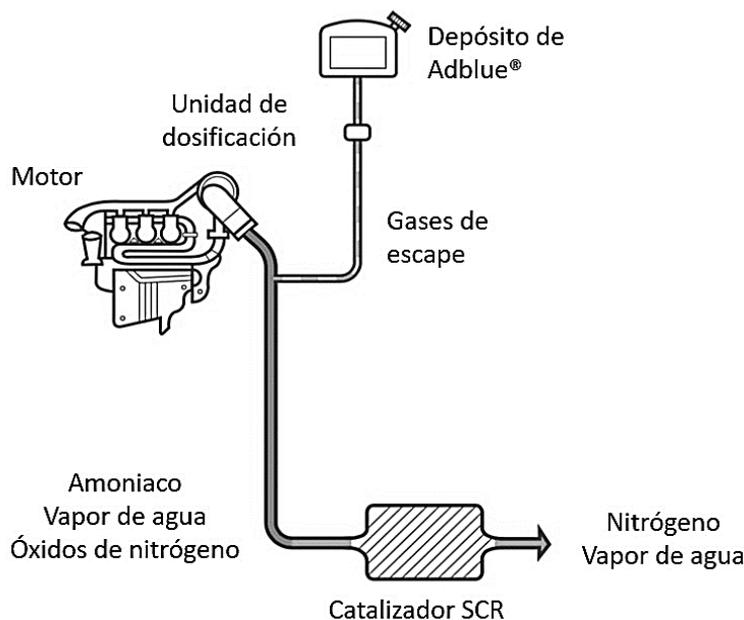


Figura 11. Esquema de funcionamiento de la tecnología SCR para la eliminación de óxidos de nitrógeno. Fuente AdBlue® Fertiberia, 2019.

La norma Euro 6 para turismos y furgonetas que entró en vigor en 2014 obliga a todos los vehículos diésel con una cilindrada igual o mayor a 2000 cc a incorporar la tecnología SCR. Actualmente un 27,5 % de las ventas de nuevos vehículos diésel cuentan con esta tecnología, la mayoría turismos. A comienzos de 2019 aproximadamente 243.000 nuevos vehículos eran consumidores de Adblue® que se sumaban a los ya existentes y se estima que el mercado de Adblue® siga creciendo (ABC, 2019)

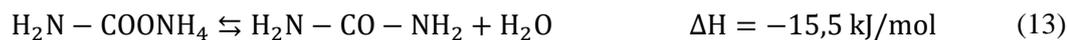
5.5.1 Resumen técnico

La urea es un compuesto orgánico presente en numerosos productos naturales y forma parte de la composición de diversos productos químicos tales como pesticidas, herbicidas y fármacos. Hoy en día, la urea se produce industrialmente por reacción de amoníaco con dióxido de carbono a través del proceso Bosch-Meiser desarrollado en 1922. En este proceso la urea se sintetiza en dos etapas (Bargiacchi y cols., 2019):

1. En una primera etapa se forma carbamato de amonio a partir de dióxido de carbono y amoníaco (Ecuación 12). Esta etapa es altamente exotérmica y se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 170-220 °C y presiones entre 125-250 bar (Meessen, 2014). La conversión de esta etapa es de aproximadamente un 78 %, por lo que parte de los productos no reaccionados se recirculan a la alimentación (Figura 12) (Aresta y cols., 2014).



2. En una segunda etapa el carbamato se descompone en urea y agua (Ecuación 13). Esta reacción es endotérmica por lo que el calor generado en la primera etapa se aprovecha en esta para mejorar la eficiencia del proceso (Meessen, 2012). La conversión del carbamato de amonio a urea aumenta a medida que se aumenta la temperatura. Sin embargo, dependiendo de la presión, la conversión alcanza un máximo a partir del cual la eficiencia cae al aumentar la temperatura. En los procesos industriales este máximo se alcanza a temperaturas comprendidas entre 175-185 °C para una presión de 180 bar (Bhaskar y Chandra-Das, 2007).



El proceso global es exotérmico y de las dos etapas que componen la reacción la segunda es la determinante del proceso. Por ello, la eliminación del agua formada y un buen control de la temperatura son fundamentales para maximizar el rendimiento (Meessen, 2014; Wang y cols., 2017).

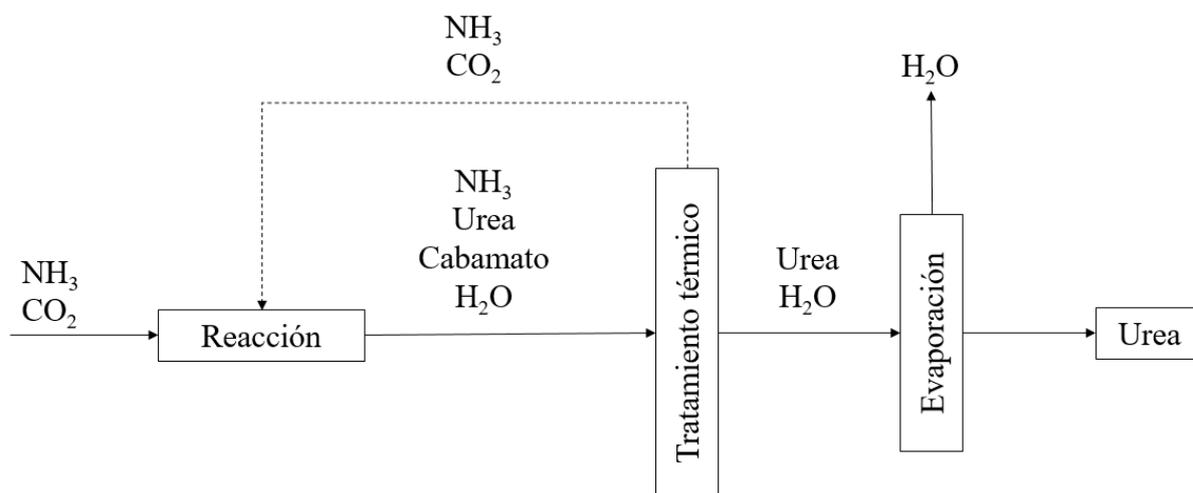


Figura 12. Diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de urea a partir de CO₂. Elaboración propia.

6. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS

En una primera parte, en este proyecto se han estudiado las diferentes rutas de transformación de dióxido de carbono hacia productos de alto valor añadido. De las diferentes alternativas existentes, se han introducido tanto los procesos de producción, como la demanda de mercado de cinco productos químicos: metano, metanol, dimetiléter, ácido fórmico y urea.

Entre estas cinco alternativas, la síntesis de urea es el proceso más estudiado debido a la gran demanda existente para la producción de fertilizantes. Sin embargo, desde un punto de vista medioambiental, la urea también puede ser utilizada como materia prima para la producción de Adblue® y reducir así las emisiones de NO_x en los sistemas catalíticos SCR de los nuevos motores diésel. El principal inconveniente del proceso de producción de urea es la gran demanda energética debido a las elevadas presiones y temperaturas de operación.

La síntesis de metanol, dimetiléter y ácido fórmico, se han propuesto como sistemas conjugados de captura de CO₂ y procesos de almacenamiento energético. La demanda de estos productos ha crecido en la última década, especialmente con la reciente incorporación de nuevas pilas de combustible. Sin embargo, todos estos procesos de obtención parten de una etapa intermedia de producción de gas de síntesis a partir de la reacción Reverse Water Gas Shift. El elevado consumo energético de esta etapa, unido a que se trata de procesos, en muchos casos, en etapas de desarrollo descarta estas opciones para este proyecto.

La reacción de metanación ha sido ampliamente estudiada desde mediados del siglo XX. Si bien en un principio esta reacción ha sido considerada para la transformación del gas de síntesis, en la actualidad se propone como un medio de almacenamiento de los excedentes de energía eléctrica de fuentes renovables en aplicación con la tecnología Power to Gas. A diferencia de los procesos de producción de metanol, dimetiléter y ácido fórmico, la tecnología Power to Gas requiere únicamente de dos etapas, por lo que se reduce el número de equipos y por consiguiente los costes tanto del inmovilizado como de operación. Todo ello, unido a que se maximiza el rendimiento hacia la producción de metano sintetizando GNS adicional, hacen que este proceso sea técnica y económicamente el más atractivo para este proyecto.

7. DESCRIPCIÓN DE LA PORPUESTA

Como ya se ha introducido en el Apartado 2, el principio básico de la tecnología Power to Methane es el almacenamiento en forma de metano de la energía eléctrica procedente de fuentes renovables, utilizando el proceso de electrolisis como etapa intermedia.

En el proceso de transformación del hidrógeno (producido a través de electrólisis) a metano existe una pérdida de eficiencia (Tabla 3), sin embargo, aunque el hidrógeno posee una alta densidad energética (Figura 13), presenta grandes problemas en las etapas de transporte y almacenamiento.

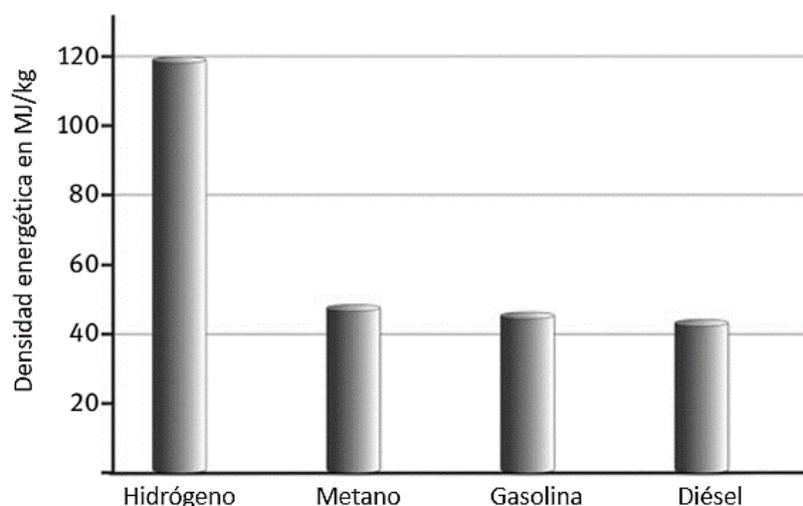


Figura 13. Comparación de las densidades energéticas de diferentes combustibles. Adaptado de Boudellal, 2018.

Tabla 3. Eficiencias en los Power to Hydrogen y Power to Methane para diferentes condiciones de presión. Fuente: Lehner y cols., 2014.

Transformación	Eficiencia, %	Condiciones
Electricidad-Hidrógeno	54-72	Comprimido a 200 bar
Electricidad-Metano	49-64	
Electricidad-Hidrógeno	57-73	Comprimido a 80 bar
Electricidad-Metano	50-64	
Electricidad-Hidrógeno	64-77	Sin comprimir
Electricidad-Metano	51-65	

El hidrógeno tiene una muy baja densidad. 1 Nm³ de hidrógeno tan solo pesa 89,9 g comparado por ejemplo con 1.204 g/Nm³ del aire o 651 g/Nm³ del gas natural, y su densidad en estado líquido (20,39 K) es tan solo de 70,79 g/L. Por ello, se requieren mayores volúmenes para almacenar la misma cantidad de energía comparado con otros combustibles (Tabla 4).

Tabla 4. Comparación de los diferentes volúmenes requeridos para almacenar 250 kWh. Fuente: Boudellal, 2018.

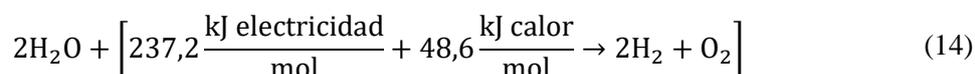
Gasolina	Gas natural comprimido		Hidrógeno comprimido		Hidrogeno licuado
	200 bar	700 bar	200 bar	700 bar	
20kg	18 kg	7 kg	7 kg	7 kg	7 kg
16L	128 L	500 L	194 L	98 L	98 L

En resumen, aunque la eficiencia del proceso PtM es menor que el proceso PtH como sistema de almacenamiento energético, la tecnología PtM destaca por las siguientes características (Blanco y cols., 2018):

1. Conversión de energía eléctrica en combustible, mitigando las fluctuaciones del abastecimiento de las energías renovables.
2. Combinación de los sistemas de almacenamiento energético con los procesos de captura y utilización de CO₂ disminuyendo las emisiones de GEI a la atmósfera.
3. Posibilidad de utilizar la infraestructura disponible de gas natural, tanto para la distribución como para el almacenamiento del gas natural sintético.

8. PROCESO DE ELECTROLISIS

El proceso de electrólisis es un elemento clave en los procesos de valorización del CO₂ a combustibles (Apartado 2), ya que permite almacenar excedentes de energía eléctrica en forma de hidrógeno (Ecuación 1). Para dissociar dos moléculas de H₂O a dos moléculas de H₂ se requieren de 237,2 kJ/ mol de electricidad y 48,6 kJ mol de calor (Ecuación 14) (Boudellal, 2018).



Una unidad de electrólisis se compone de un electrolito y dos electrodos separados por una membrana o diafragma (Figura 14.a). Para una celda electroquímica (electrólisis alcalina) (Figura 14.b), el agua se disocia si se supera una barrera de potencial (potencial crítico) entre los dos electrodos. En el equilibrio, existe siempre una disociación parcial del agua a protones (H⁺) e iones hidroxilo (OH⁻). En el caso de medios alcalinos, predominan los iones OH⁻.

En el ánodo (electrodo positivo), los iones OH^- se descomponen según la Ecuación 15, con un potencial estándar E_0 de $-0,4 \text{ V}$.



En el cátodo (electrodo negativo), se lleva a cabo la reacción de descomposición del agua a hidrógeno (Ecuación 16) con un potencial estándar E_0 de $-0,827 \text{ V}$.

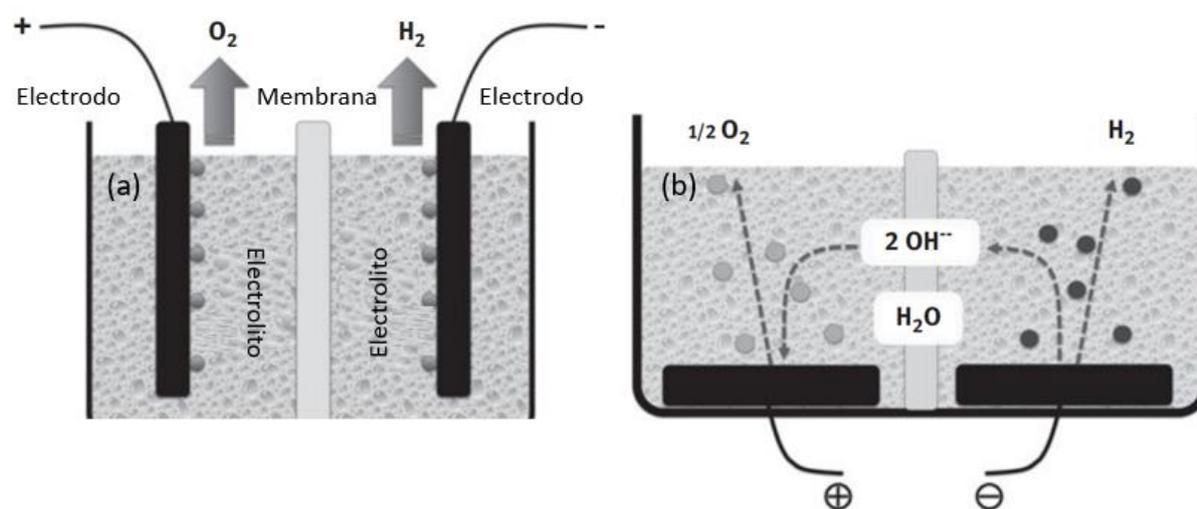


Figura 14. Principio de funcionamiento de (a) una celda electrolítica y (b) una celda electroquímica. Adaptado de Boudellal, 2018.

8.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

En estado estacionario, la descomposición del agua a hidrógeno y oxígeno es un proceso endotérmico, siendo la energía que aportar al sistema la correspondiente a la entalpía de formación del agua (Ecuación 17).

$$\Delta H_R^0 = \left(H_{f,\text{H}_2} + \frac{1}{2} H_{f,\text{O}_2} - H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \right) = 285,8 \text{ kJ/mol} \quad (17)$$

Por definición la entalpía de reacción estándar corresponde al valor del poder calorífico superior (HHV) para la formación de agua líquida a 1 atm y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, el poder calorífico inferior (LHV), tiene en cuenta la formación de vapor de agua y su valor es de $241,8 \text{ kJ/mol}$. Debido a esto, siempre que el agua se encuentre en estado líquido, se requerirá un aporte adicional de energía para producir su evaporación (Ecuación 18).

$$\Delta H_V^0 = \text{HHV} - \text{LHV} \quad (18)$$

A medida que se aumenta la temperatura, la energía demandada en el proceso de electrolisis incrementa ligeramente, sin embargo, la energía libre de Gibbs disminuye drásticamente (Figura 15), lo que permite trabajar con menores diferencias de potencial y reducir el coste eléctrico del proceso (Smolinka y cols., 2015).

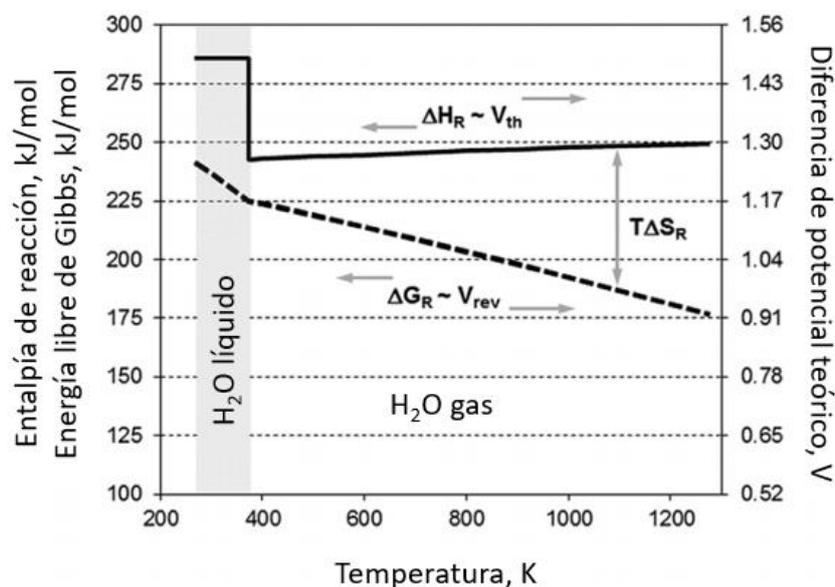


Figura 15. Evolución de los parámetros termodinámicos ΔH_R y ΔG_R con la temperatura y con la diferencia de potencial para la reacción de disociación del agua en equilibrio, tanto en estado sólido como en estado gaseoso. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.

La mínima diferencia de potencial a aplicar para producir la disociación del agua corresponde con el potencial de celda reversible V_{rev} , definido directamente por la energía libre de Gibbs (Ecuación 19).

$$V_{rev} = \frac{\Delta G_R}{e^- F} \quad (19)$$

Donde:

e^- = número de electrones transferido

F = constante de Faraday = 96.485 C

De acuerdo con esta expresión, el potencial mínimo requerido para la disociación del agua en condiciones normales de presión y temperatura ($\Delta G_R^0 = 273,2$ kJ/mol) es de 1,227 V.

Por otro lado, el potencial mínimo de celda en condiciones ideales V_{th} se define a través de la entalpía de reacción (Ecuación 20) y en condiciones estándar ($\Delta H_R^0 = 285,8 \text{ kJ/mol}$) tiene un valor de 1,481 V.

$$V_{th} = \frac{\Delta H_R}{e^- F} \quad (20)$$

8.2 EFICACIA DEL PROCESO DE ELECTROLISIS

La eficiencia de cualquier proceso de conversión de energía se define como la relación entre la energía útil recuperada y la energía incorporada al proceso. En el caso del proceso de electrólisis, la expresión general es la cantidad de energía almacenada en forma de hidrógeno por unidad de tiempo (flujo molar de hidrógeno) con relación a la cantidad de energía eléctrica necesaria para su producción (Ecuación 21).

$$\varepsilon_E^{HHV} = \frac{\Delta H_R^0 \dot{n}_{H_2}}{P_{el}} = \frac{HHV \dot{n}_{H_2}}{P_{el}} \quad (21)$$

La eficiencia también puede expresarse en función del potencial de celda, como la relación entre el potencial mínimo de celda a una determinada temperatura y el potencial real de operación a dicha temperatura (Ecuación 22). Esta expresión incluye tanto las pérdidas Óhmicas como los sobrepotenciales en los electrodos.

$$\varepsilon_V = \frac{V_{th}(T)}{V_{cell}(T, i)} \quad (22)$$

8.3 EQUIPOS ELECTROLÍTICOS

8.3.1 Electrolisis alcalina (AEL)

La electrólisis alcalina es la tecnología más madura y con mayor implantación a nivel industrial. Este proceso utiliza una solución alcalina como electrolito, generalmente hidróxido de potasio al 20-40 % en peso. Los equipos convencionales trabajan a temperaturas comprendidas entre 323-353 K, a presión atmosférica, con una densidad de carga de 0,2-0,45 A/cm² y una diferencia de potencial de 1,8 a 2,4 V (Smolinka y cols., 2015).

8.3.1.1 Componentes de la celda

La celda AEL (Figura 16) se divide en dos compartimentos separados por un diafragma que es impermeable a los iones OH⁻. Los electrodos suelen fabricarse a partir de una lámina metálica perforada y situada en las proximidades del diafragma. La principal desventaja de este diseño es que, debido a la distancia que separa el ánodo del cátodo, se generan grandes pérdidas Óhmicas que reducen la eficacia del proceso.

La membrana de la celda debe ser impermeable al oxígeno y al hidrógeno, además debe ser conductora a los iones y resistente al ambiente básico. En el pasado, estas membranas se fabricaban de asbestos, pero en la actualidad se han sustituido por materiales compuestos basados en polímeros microporosos y/o materiales cerámicos. Por su parte, para la fabricación de los electrodos, se utilizan materiales metálicos, acero y níquel o acero recubierto con níquel principalmente.

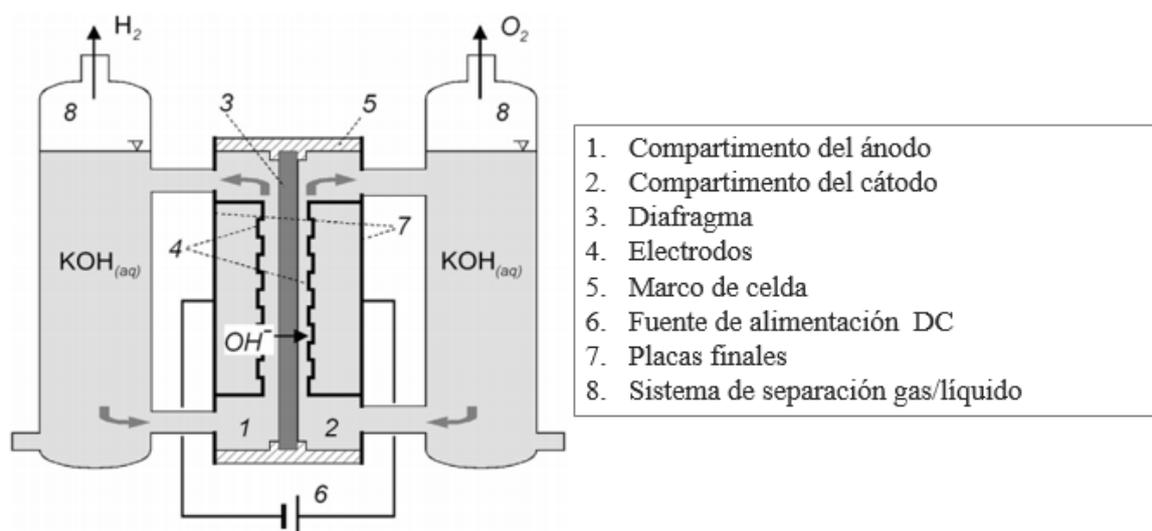


Figura 16. Esquema de una celda electrolítica AEL. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.

8.3.1.2 Disposición y equipamiento

Aunque la pila electrolítica es el componente principal, el sistema de electrólisis cuenta con otros componentes y sistemas de instrumentación y control:

- Los elementos de potencia, formados por un transformador y un rectificador, convierten la entrada de corriente alterna en corriente continua (Figura 17; 1 y 2).
- Los gases formados en los electrodos atraviesan el electrolito y pasan a un separador sólido/líquido situado en la parte superior (Figura 17; 3).
- El oxígeno separado, pasa por unos filtros de coalescencia '*Demisters*' con el objetivo de retirar posibles restos KOH de la corriente (Figura 17; 5).
- El hidrógeno pasa por un absorbedor '*Scrubber*', donde, mediante una corriente de agua, se elimina el contenido residual de KOH en el gas. (Figura 17; 10)
- El electrolito recuperado en las etapas de separación y purificación se recircula de nuevo al proceso (Figura 17; 6 y 7)

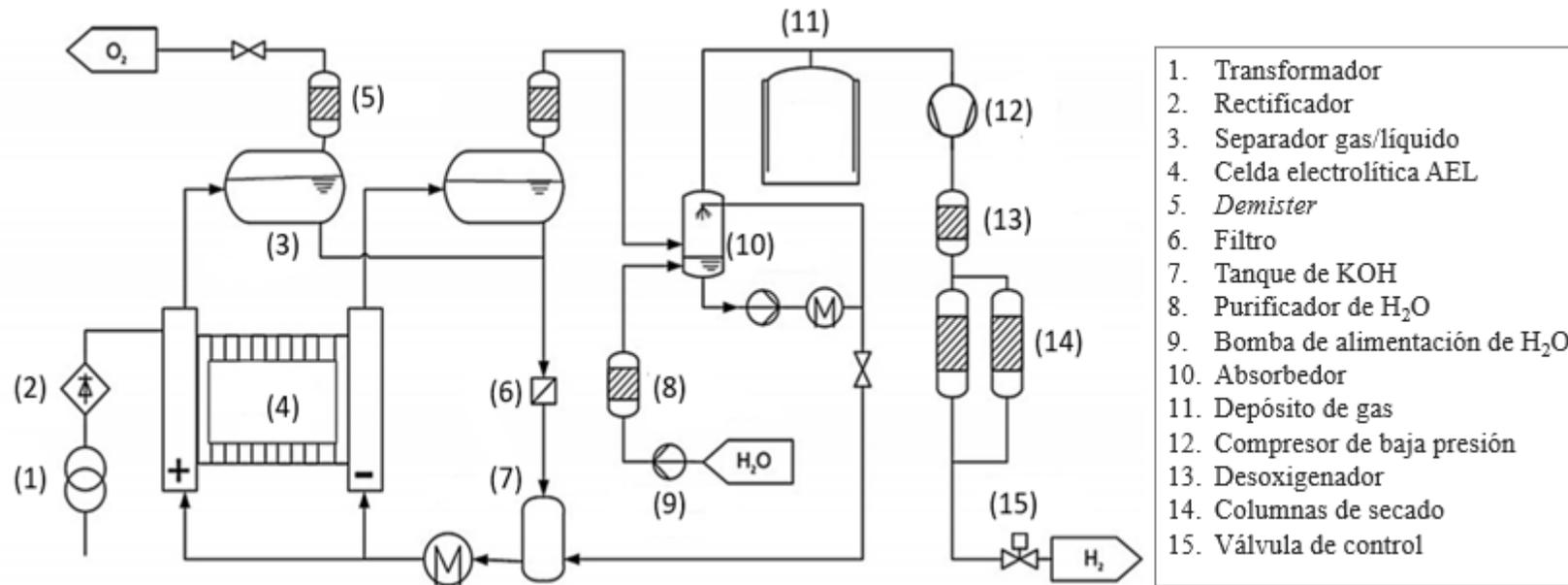


Figura 17. Diagrama de flujo de proceso PFD de un sistema electrolytico AEL con purificación de H₂ a baja presión. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.

8.3.1.3 Calidad del gas, eficiencia y vida útil.

Sin la incorporación de ningún tipo de proceso adicional, las purezas típicas del hidrógeno y del oxígeno a la salida de una celda AEL, se encuentran entre el 99,8-99,9 % y 99,3-99,8 % respectivamente, mientras que, si se incorporan al proceso dos etapas de purificación, se pueden llegar a obtener corrientes de hidrógeno al 99,999 %.

- En una primera etapa, se elimina el O₂ contenido en el H₂ hasta 10 ppm mediante un proceso catalítico (desoxidación) (Figura 17; 13).
- En una segunda etapa, mediante unas columnas de absorción, se elimina la humedad contenida en el H₂ (Figura 17; 14). En este proceso se consume energía e hidrógeno utilizado para la regeneración de las columnas, lo que supone unas pérdidas del 3-8%.

Todos los electrolizadores AEL se diseñan para tener una vida útil de 30-50 años en aplicaciones industriales. No obstante, hasta llegar a las 50.000-100.000 h de operación o un tiempo de servicio superior a 30 años se requieren de tiempos de parada para la revisión de los diferentes componentes del electrolizador.

El consumo eléctrico de un electrolizador AEL para una producción superior a 10 N m³/h de H₂ se encuentra comprendido entre 4,1-6,0 kWh N/m³, que corresponde con una eficiencia energética HHV (Ecuación 23) del 60-88 % (Smolinka y cols., 2015).

8.3.2 Membrana de intercambio protónico (PEM)

La electrolisis PEM utiliza una membrana de polímero sólido permeable al paso de los protones H⁺ generados en las reacciones entre el ánodo y el cátodo. Los equipos convencionales trabajan a temperaturas comprendidas entre 323-343 K y a presiones alrededor de 5 MPa. La densidad de carga en estos equipos se encuentra comprendida entre 0,5-2,5 A/cm² para una diferencia de potencial de 1,7 a 2,1 V (Smolinka y cols., 2015).

8.3.2.1 Componentes de la celda

El principio de funcionamiento de la electrolisis PEM es similar al de las pilas de combustible. La celda electrolítica se divide en dos compartimentos (Figura 18). En un compartimento se encuentra el ánodo, dónde se produce la disociación de los iones OH⁻ (Ecuación 15). En otro compartimento se encuentra el cátodo, donde se disocia el agua a iones OH⁻ y H₂ (Ecuación 16). Ambos compartimentos se encuentran separados por una membrana MEA. Esta membrana únicamente es conductora de protones por lo que mantiene el aislamiento eléctrico entre el ánodo y el cátodo.

En la electrolisis PEM se utiliza una película polimérica de ácido perfluorsulfónico (PFSA) (Ursúa y cols., 2012). El espesor de las membranas PEM se encuentra comprendido entre 100 y 400 μm y afecta en gran medida a el rendimiento de la celda y a la pureza de los gases. Las membranas más gruesas presentan una gran resistencia al paso de los protones, por lo que se alcanzan mayores purezas en la corriente de salida. Sin embargo, se incrementa la resistencia Óhmica, lo que se traduce en una menor eficiencia energética.

Las mayores desventajas de las membranas PFSA son la durabilidad y el coste de producción. A 373K estas membranas tienden a filtrar agua, perdiendo su conductividad protónica y estabilidad mecánica (Smolinka y cols., 2015).

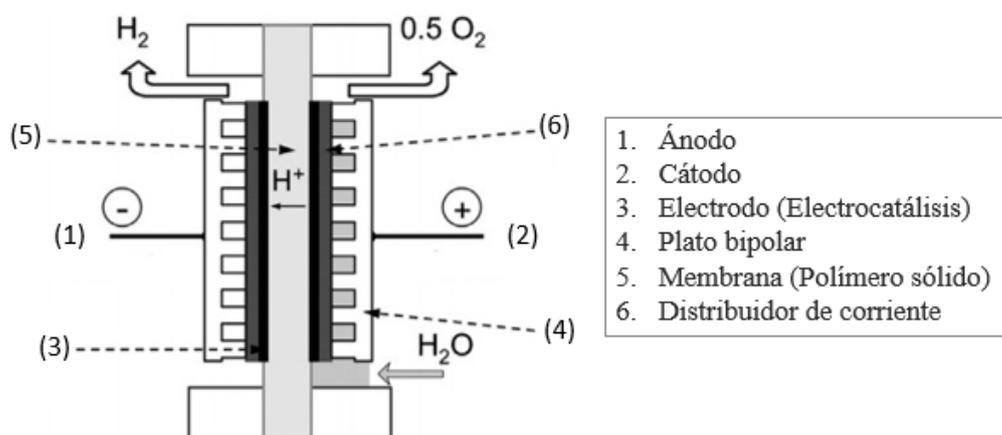


Figura 18. Esquema de una celda electrolítica PEM. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.

8.3.2.2 Disposición y equipamiento

La configuración de un electrolizador PEM es muy similar a uno AEL. Sin embargo, el diseño es más simple debido a la ausencia de un electrolito líquido en el proceso.

- Los elementos de potencia, formados por un transformador y un rectificador, convierten la entrada de corriente alterna en corriente continua (Figura 19; 1 y 2).
- El proceso se alimenta con una bomba de agua a través del circuito de circulación de oxígeno (baja presión) (Figura 19; 7). Opcionalmente, puede incluirse una etapa purificación mediante un sistema de intercambio iónico (Figura 19; 5 y 6).
- Los circuitos de circulación tanto de oxígeno como de hidrógeno cuentan con un separador gas líquido y un *Demister* para eliminar la humedad de las corrientes de salida de la celda (Figura 19; 3 y 9).
- El circuito de circulación de hidrógeno de alta presión incluye una trampa de agua (Figura 19; 10) para disminuir el punto de rocío y facilitar la retirada de cualquier contenido de humedad residual.

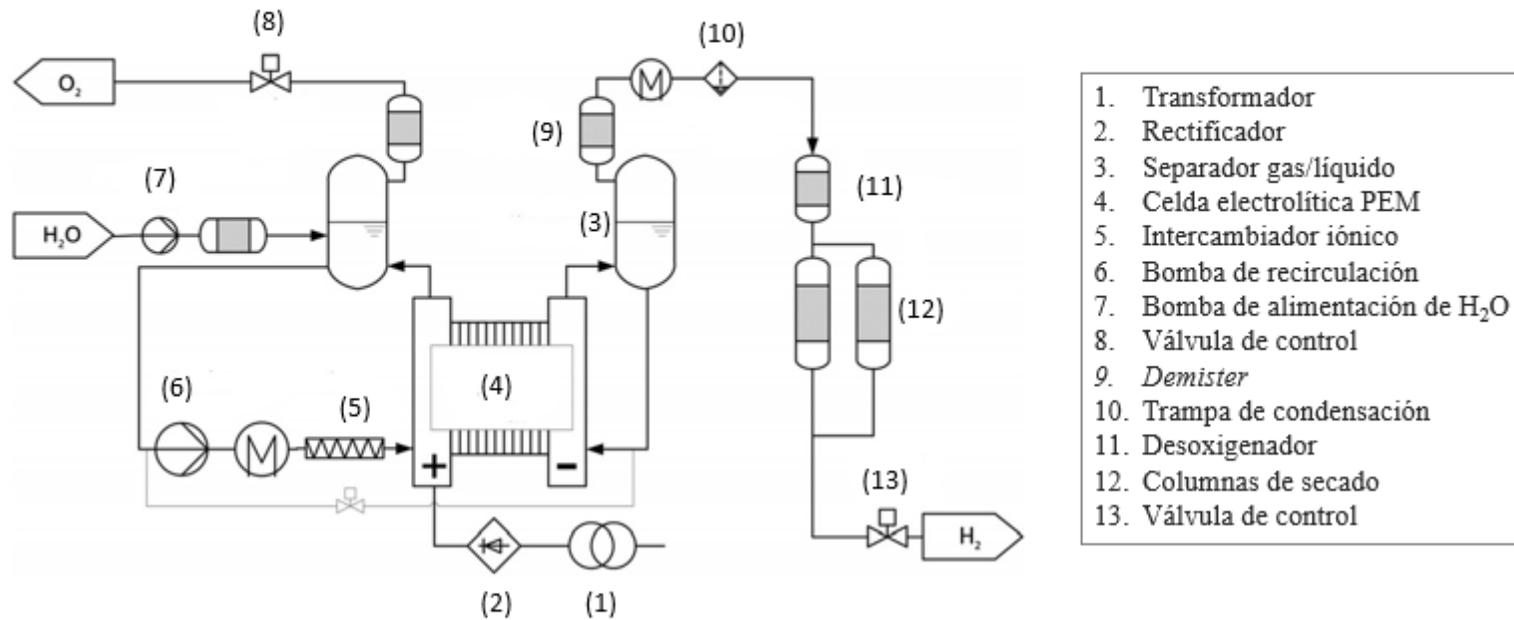


Figura 19. Diagrama de flujo de proceso PFD de un sistema electrolítico PEM con purificación de H₂ a baja presión. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.

8.3.2.3 Calidad del gas, eficiencia y vida útil.

A partir de las celdas electrolíticas PEM se pueden obtener corrientes de hidrógeno de gran pureza (99,99 %) con un contenido en oxígeno inferior a 100 ppm sin necesidad de un sistema de purificación adicional. Aunque el oxígeno puede migrar a través de la membrana, la mayor parte se recombina con el hidrógeno sobre la superficie del electrodo de platino. Por otra parte, el contenido de hidrógeno en la corriente de oxígeno si es un aspecto clave a tener cuenta, ya que el catalizador de iridio del ánodo es menos activo para recombinación de ambos gases. Por este motivo, dependiendo de las condiciones de operación, puede producirse una acumulación de hidrógeno en el ánodo afectando a la seguridad de operación.

Debido al diseño de las membranas, para una densidad de corriente dada, la electrolisis PEM requiere menor voltaje que las celdas AEL, lo que se traduce en mayores eficiencias de proceso. Sin embargo, dado que los electrodos se fabrican a partir de metales nobles, el coste del sistema PEM se incrementa en un factor de 4 a 10 respecto a el AEL para obtener la misma eficiencia.

El consumo energético de las celdas PEM está comprendido entre 4,1 y 5,0 kWh/m³ disminuyendo ligeramente al aumentar su capacidad. Por el contrario, el consumo energético disminuye considerablemente al aumentar la capacidad de producción. Para sistemas pequeños el consumo energético se encuentra entre 6-8 kWh/m³ de H₂, mientras que para sistemas con una producción superior a 10 Nm³/h, el consumo energético se reduce a valores inferiores a 6 kWh/m³ de H₂, unos consumos similares a las celdas AEL.

En términos de durabilidad, las celdas PEM han progresado mucho en las últimas décadas. Aunque la electrólisis alcalina proporcione una mayor durabilidad, el tiempo de vida útil de las celdas PEM ha incrementado hasta las 10.000 h en sistemas industriales y hasta 100.000 en aplicaciones militares (Smolinka y cols., 2015).

8.3.3 Electrólisis a alta temperatura

Como ya se ha expuesto en el Apartado 6.1, al elevar la temperatura, la cinética de disociación del agua se ve favorecida, se disminuye el potencial mínimo V_{rev} (Ecuación 19) y con ello la cantidad de energía eléctrica a aportar a el sistema.

La electrólisis a alta temperatura (HTEL) es una opción interesante a tener en cuenta cuando se dispone de exceso de energía térmica, ya sea geotérmica, solar y/o nuclear. Sin embargo, la tecnología HTEL presenta numerosas desventajas entre las que destacan: la limitación de materiales, los largos tiempos de arranque y la caída de rendimiento con el tiempo.

8.3.3.1 Componentes de la celda

La electrolisis a alta temperatura, también conocida como tecnología SOEC utiliza un óxido sólido como electrolito. La zirconia (ZrO_2) estabilizada con itrio (Y_2O_3) y Sc_2O_3 es el material comúnmente utilizado como electrolito conductor de iones oxígeno. No obstante, la selección de un material adecuado para el diseño de las celdas SOEC tiene que contar con un compromiso entre rendimiento y coste. Debido al elevado coste del Sc_2O_3 , el $LaGaO_3$ estabilizado con Sr y Mg se ha propuesto como alternativa más económica. Sin embargo, este compuesto carece de estabilidad bajo atmósferas reductoras.

El cátodo se fabrica de un material compuesto formado por elementos cerámicos y metálicos (CERAMET) y con una elevada superficie específica. Como atmósfera reductora del cátodo se utiliza una mezcla de gases compuesta por H_2O/H_2 . El ánodo se fabrica con una mezcla de óxidos con estructura perovskítica, ya que esta estructura favorece el desplazamiento de vacantes de oxígeno. Por último, como interconectores se utilizan aleaciones metálicas especiales como *Inconel* (Ni-Cr) o *Crofer* (Cr-Fe) recubiertos con cerámicas conductoras.

En general, todos los materiales de construcción de una celda SOEC son materiales de altas prestaciones, con una gran estabilidad química y física a altas temperaturas.

Las celdas para la electrolisis HTEL (Figura 20) pueden construirse con varias geometrías, planas o tubulares. Las geometrías tubulares facilitan el sellado de la celda, sin embargo, esta geometría limita su uso a densidades energéticas relativamente bajas. Por el contrario, las celdas planas cuentan con una mayor densidad energética pero peor sellado. La configuración plana es el diseño más demandado entre las celdas de nueva construcción por su mayor rendimiento y fácil construcción respecto a las celdas tubulares.

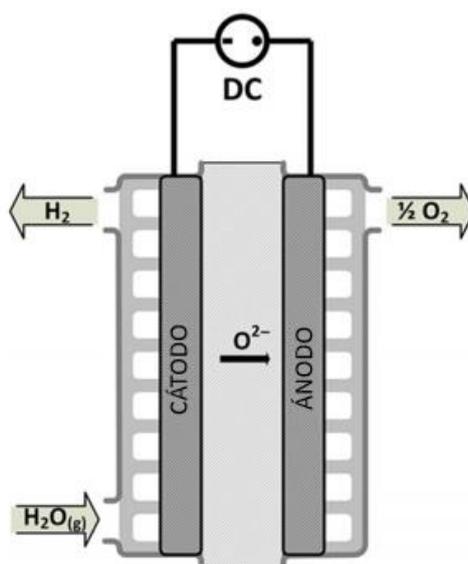


Figura 20. Esquema de una celda electrolítica SOEC. Fuente: Smolinka y cols., 2015.

Debido a las altas temperaturas de operación, la tecnología HTEL es capaz, no solo de disociar el H₂O sino también es capaz de disociar CO₂ (Ecuaciones 23-25).



Como ambas reacciones pueden ocurrir en paralelo, la electrolisis H₂O/CO₂ permitiría la formación de gas de síntesis (H₂/CO), siendo el potencial teórico de 1,48 V si no se incorpora una fuente externa de energía térmica. Debido a las altas temperaturas, en presencia de níquel este el gas de síntesis producido puede transformarse a metano, pudiendo incorporar el proceso de metanación en un solo equipo (Figura 21).

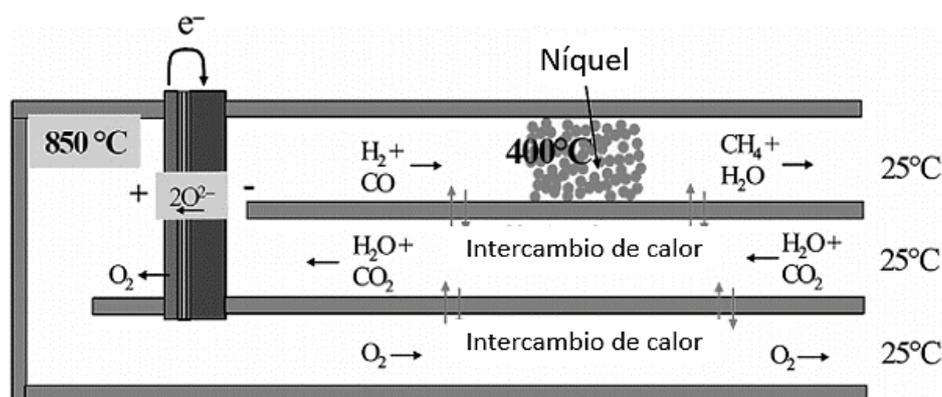


Figura 21. Modelo de producción de gas de síntesis a partir de una celda SOEC e incorporando la reacción de metanación. Fuente: Smolinka y cols., 2015.

8.3.3.2 Disposición y equipamiento

El desarrollo de la electrolisis a alta temperatura se encuentra limitada a escala de laboratorio. En la actualidad, se utilizan simulaciones para la modelizar el comportamiento de la tecnología HTEL al incorporar energía térmica procedente de otras fuentes (Figura 22).

- Un intercambiador de calor de alta temperatura alimenta una corriente a la celda SOEC a una temperatura de 1123 K y 5 MPa. El gas de entrada está formado por una mezcla de H₂O y H₂ con el objetivo de mantener una atmósfera reductora en el cátodo (Figura 22; 6)
- La mezcla H₂O/H₂ a la salida de la celda se alimenta a un separador de membrana donde se retira el exceso de hidrógeno producido y el resto se recircula al proceso (Figura 22 ;8)

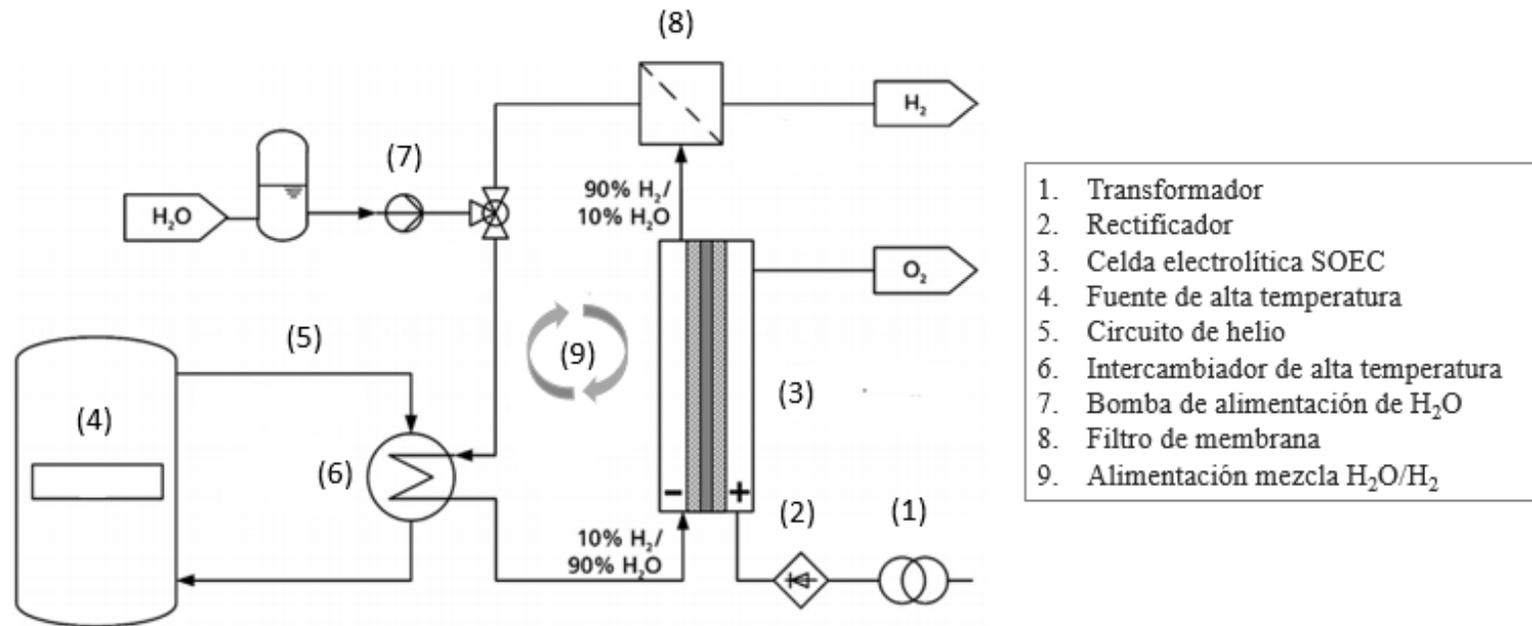


Figura 22. Diagrama de flujo de proceso PFD de un sistema electrolítico SOEC con una fuente de alta temperatura integrada. Adaptado de Smolinka y cols., 2015.

7.3.2.3 Calidad del gas, eficiencia y vida útil.

Las celdas electrolíticas HTEL utilizan densidades de corriente típicas comprendidas entre 0,2-0,8 A/cm². Por otro lado, el voltaje en el proceso HTEL es significativamente menor comparado con las celdas termoneutras. A diferencia de las tecnologías PEM y AEL el potencial de celda HTEL varía con el tiempo. La capacidad de las celdas HTEL aumenta gradualmente desde comienzo de su tiempo de vida útil (BoL), sin embargo, su rendimiento disminuye drásticamente conforme se aproxima el final de su tiempo de vida útil (EoL).

El tiempo de vida de una celda HTEL debe ser al menos de 40.000 h, es decir, el grado de degradación debe ser menor a 10 µV/h si el voltaje al final de su tiempo de vida se establece como el 120 % del voltaje inicial. Desafortunadamente, en la actualidad, el tiempo vida de estas celdas es significativamente menor alcanzando únicamente las 9.000 h de servicio para un sistema SOEC con una densidad de corriente de 1 A/cm² y un incremento de potencial de 40 µV/h (Tietz y cols., 2013). Los procesos de delaminación y desactivación de los electrodos junto con la degradación del electrolito provocan el envejecimiento de la pila. Además, el tiempo de vida se acorta al aumentar la densidad de corriente y la presión parcial de hidrógeno y vapor de agua (Smolinka y cols., 2015).

8.4 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS ELECTROLÍTICAS

Los procesos electrolíticos utilizados a escala industrial se limitan a las tecnologías AEL y PEM puesto que la electrolisis a alta temperatura aún es una tecnología en estado de desarrollo. Cada tecnología presenta sus propias características que pueden resultar ventajosas según sea su aplicación específica (Tabla 5).

Tabla 5. Comparación de las tecnologías electrolíticas AEL, PEM y SOEC. Fuente: Boudellal, 2018.

Propiedad	AEL	PEM	SOEC
Electrolito	KOH	Membrana	Estado sólido
Portador de carga	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Temperatura, °C	40-90	>100	600-800
Presión de H ₂ , MPa	>30	>200	>30
Electrodos	Ni/Fe	Pt, Ir, Ru	Óxidos mixtos
Eficiencia eléctrica, kWh/Nm ³	4,5-5,0	4,5-9,0	4,0
Densidad de corriente, A/cm ²	<1	5-8	-
Vida útil, años	8-15	4-7	-

La tecnología PEM cuenta con la ventaja de no necesitar de una disolución agresiva de KOH como electrolito, por lo que no es necesario instalar ningún equipo adicional para su depuración. Otra ventaja es que tiene mayor rango de operación y una mayor densidad de corriente. Sin embargo, los sistemas de membranas son equipos costosos que requieren de una gran inversión inicial. Por otro lado, la electrolisis AEL tiene como principal ventaja su madurez industrial, por lo que se cuenta con años de experiencia en optimización y datos de costes de implantación.

Por su parte, la electrolisis SOEC promete ofrecer mayores eficiencias al proceso, no obstante, aún queda por determinar la vida útil de esta tecnología debido al gran estrés térmico que están sometidos todos sus componentes.

9. REACCIÓN DE METANACIÓN

El proceso de metanación describe todas aquellas reacciones de síntesis de CH₄ a partir de H₂ y CO/CO₂. La reacción de metanación es conocida desde hace más de un siglo (Sabatier, 1902) y utilizada industrialmente en procesos de producción de GNS a partir de gas de síntesis CO/H₂ procedente de carbón y biomasa y en procesos de depuración de gases en la industria química y petroquímica. Aunque se trata de una tecnología madura en estos campos, su aplicación en la tecnología Power to Gas requiere de cambios y adaptaciones específicas.

9.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

El proceso de metanación incluye un conjunto de reacciones entre las que se encuentra a parte de la reducción del propio CO₂ (Ecuación 2) la reducción de monóxido de carbono (Ecuación 26).



Los procesos de metanación tanto de CO₂ como de CO (Ecuaciones 2 y 26) son reacciones altamente exotérmicas, por lo que se ven termodinámicamente favorecidas a bajas temperaturas. En estas condiciones, aumenta la constante de equilibrio y la conversión hacia metano, no obstante, disminuye la cinética del proceso por lo que el uso de catalizadores resulta esencial.

Debido a su endotermicidad, la reacción RWGS (Ecuación 4), se ve favorecida a altas temperaturas (T>500 °C). La RWGS una reacción competitiva con las reacciones de metanación, aumenta la conversión a CO y disminuye el rendimiento del proceso. Por otro lado, a altas temperaturas también se ve favorecida la reacción Boudouard (Ecuación 27). En esta reacción el monóxido de carbono se convierte en carbono que se deposita sobre la superficie del catalizador desactivándolo.



Tras la reacción de metanación, se obtienen vapor de agua, CO y CO₂ no convertidos además de CH₄. La composición de los productos obtenidos puede variar dependiendo de la configuración, tipo de reactor y condiciones de operación.

El tipo de catalizador utilizado es otro parámetro importante a tener en cuenta ya que afecta directamente a la cinética del proceso, a la selectividad y a la conversión. Los sistemas catalíticos más utilizados para la hidrogenación tanto de CO como de CO₂ son metales nobles como Ru y Pt junto con metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni principalmente).

Debido a su elevada actividad, selectividad y bajo coste comparado con los metales nobles, los catalizadores que utilizan Ni como fase activa son los más utilizados a nivel industrial (Guo y cols., 2018). Este tipo de catalizadores son muy sensibles al envenenamiento ya sea por metales pesados, oxígeno o azufre. Al envenenarse los catalizadores pierden su actividad por lo que es crucial que las corrientes de entrada estén libres de todo tipo de contaminantes.

9.2 EQUIPOS DE METANACIÓN

Durante la crisis del petróleo de 1972, la necesidad de incorporar la reacción de metanación para la obtención de gas natural sintético, propulsó el desarrollo de nuevos equipos. Desde entonces se han diseñado diferentes tipos de reactores en aplicaciones comerciales como procesos de gasificación de carbón o biomasa. Sin embargo, la tecnología PtM requiere de nuevos equipos optimizados para poder ser adaptados a pequeñas plantas y con incorporación de energía procedente de fuentes alternativas a los combustibles fósiles. Los reactores desarrollados hasta la fecha se pueden clasificar en dos categorías (Lehner y cols., 2014):

1. Sistemas bifásicos (corriente gaseosa y catalizador sólido)
 - a. Reactores de lecho fijo
 - b. Reactores de lecho fluidizado
2. Sistemas trifásicos (corriente gaseosa, catalizador sólido, fluido de intercambio de calor)
 - a. Reactores de columna de burbuja

Como se ha descrito anteriormente, las reacciones de metanación son altamente exotérmicas. Por ello, el control del calor generado en el medio de reacción será uno de los parámetros principales para el diseño de cualquier reactor. El principal objetivo del control de la temperatura es evitar la desactivación del catalizador, ya sea por deposición de coque o por sinterización y pérdida de superficie activa.

9.2.1 Reactor de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo utilizan un sistema catalítico en forma de pellets con un tamaño de varios milímetros. El catalizador se introduce en el reactor formando un lecho estático en su interior. Debido a la exotermicidad de la reacción, las temperaturas del gas de alimentación precalentado a 250-300 °C aumentan considerablemente. A temperaturas superiores a los 400-500 °C (dependiendo de la presión de operación), la selectividad y la conversión del proceso disminuyen. Por ese motivo, se incluyen diferentes etapas con varios reactores de lecho fijo colocados en serie, con gas de enfriamiento, recirculación de gas y recuperación del calor de reacción en cada etapa (Figura 24).

Debido a que el catalizador se mantiene estático en operación, evitar la aparición de puntos calientes a lo largo del lecho es uno de los mayores retos en el diseño de este tipo de reactores. Otro factor a tener en cuenta es la transferencia de materia en el medio de reacción. Al no existir movimiento de la fase sólida, la transferencia de materia entre el catalizador y los reactivos se ve limitada, obteniendo menores conversiones respecto a los reactores de lecho fluidizado o de columna de burbuja.

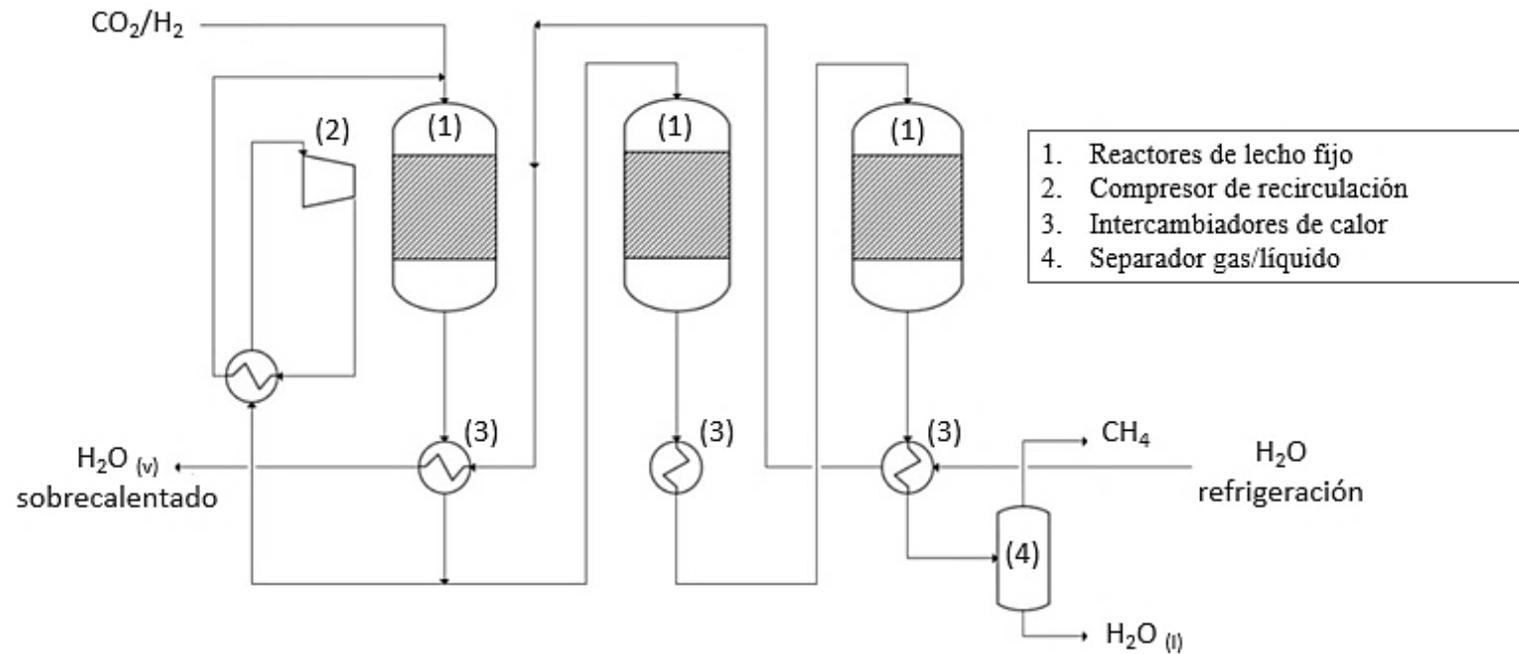


Figura 23. Diagrama PFD del sistema Haldor Topsoe TREMP™ con tres reactores de lecho fijo en serie. Adaptado de Lehner y cols., 2014.

9.2.2 Reactor de lecho fluidizado

Este tipo de reactores se caracterizan por tener un perfil de temperaturas prácticamente isoterma debido a las turbulencias generadas al fluidizar las partículas de catalizador. La fuerza necesaria para fluidizar el catalizador es proporcionada por el propio gas de alimentación, por ello el rango de operación se encuentra limitado a aquellos caudales capaces de fluidizar el lecho.

La principal ventaja de los reactores de lecho fluidizado es el buen control de temperatura y la transferencia de materia, lo cual maximiza la eficacia de la reacción respecto a los reactores de lecho fijo. Por este motivo, estos sistemas no requieren varios reactores en serie (Figura 25). Como principal desventaja destacan los procesos de abrasión tanto para el catalizador como para el propio equipo provocado por el movimiento de partículas.

9.2.3 Reactor de columna de burbuja

Los reactores de columna de burbuja operan con un sistema trifásico. El objetivo de introducir una fase líquida es reducir la exotermicidad de la reacción y proporcionar un perfil de temperaturas isoterma. En comparación con los reactores de lecho fluidizado se reducen los procesos de abrasión tanto del catalizador como de los equipos. Sin embargo, al introducir la fase líquida se genera una nueva resistencia a la transferencia de materia entre la fase gaseosa y el catalizador lo cual influye negativamente en la cinética del proceso.

Este tipo de reactores presentan un diseño más complejo y sofisticado que los dos anteriores. Además, requieren de equipos adicionales para la separación de la fase líquida y su recirculación al proceso. Al igual que los reactores de lecho fluidizado no se requiere de varios reactores en serie (Figura 26).

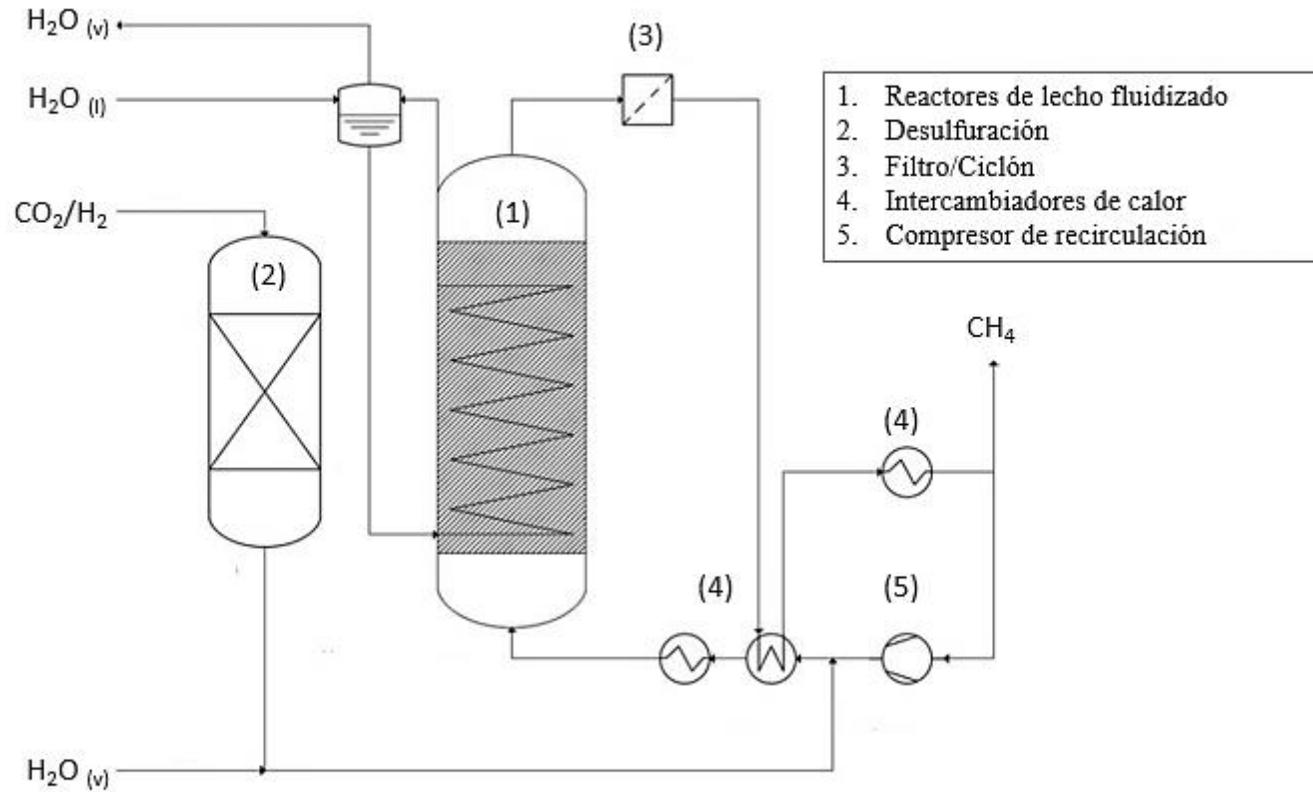


Figura 24. Diagrama PFD del sistema Comflux (Thyssengas) con un reactor de lecho fluidizado y equipo de desulfuración. Adaptado de Lehner y cols., 2014.

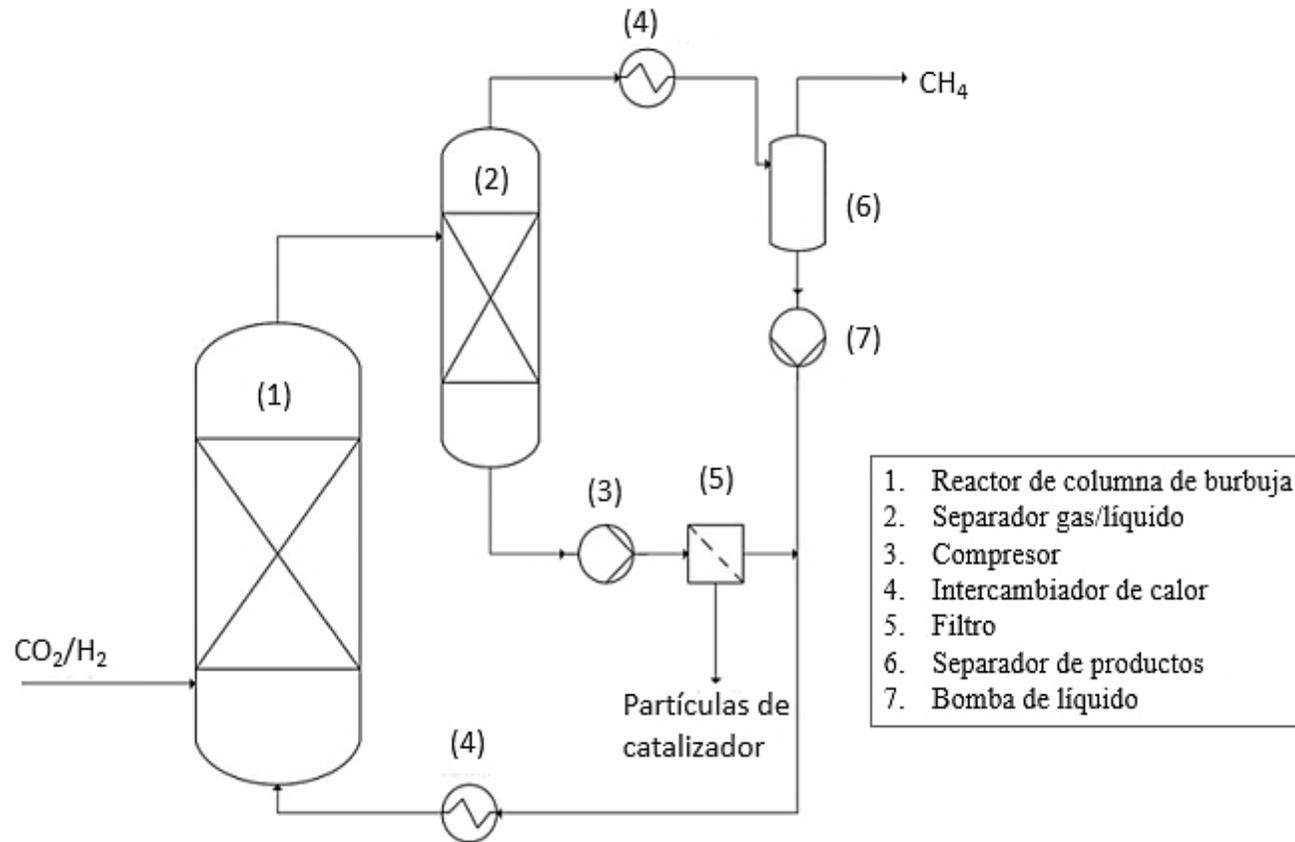


Figura 25. Diagrama PFD del sistema Chem Systems Inc. con un reactor de columna de burbuja Adaptado de Lehner y cols., 2014

9.3 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE METANACIÓN

La principal diferencia entre las tecnologías de metanación es el perfil de temperaturas a lo largo del reactor. Existen diferentes tipos de reactores según su perfil de temperaturas (Tabla 6): (i) adiabáticos, (ii) isoterms y (iii) politrópicos (Rönsch y cols., 2016).

Los reactores de lecho fijo sin refrigeración externa tienen un perfil adiabático, con puntos calientes en el interior del reactor y salida de gases a alta temperatura. Dado que la mayoría de los catalizadores utilizados para la reacción de metanación no pueden someterse a temperaturas superiores a los 550 °C, se requiere la incorporación de etapas de recirculación y/o corrientes de refrigeración con agua. Este tipo de reactores permiten trabajar con velocidades espaciales (GHSV) altas. Además, existe la posibilidad de generar vapor sobrecalentado que puede ser aprovechado. Sin embargo, la puesta en marcha del proceso puede resultar relativamente compleja.

Los reactores de lecho fluidizado y trifásicos son idealmente isoterms. El proceso se lleva a cabo a una temperatura a la cual se garantiza la conversión total de CO/CO₂. Debido a esto tanto el proceso como el equipo son más sencillos. Los principales inconvenientes de estos equipos son la baja productividad a temperaturas moderadas (<300 °C) y la ya mencionada pérdida de catalizador por abrasión.

Los reactores de lecho fijo con refrigeración y los reactores estructurados (monolíticos y micro-canales) tienen un perfil politrópico. A diferencia de los reactores adiabáticos, estos equipos presentan puntos calientes a la entrada del reactor, pero a temperaturas menores y los productos salen del reactor a temperaturas moderadas (alrededor de los 300 °C). Este tipo de reactores combinan las ventajas de los reactores isoterms y adiabáticos. Por otro lado, su configuración permite trabajar con velocidades espaciales significativamente altas a la vez que se obtienen buenas conversiones en el proceso. Por lo general, estos equipos son los más caros entre los tres.

Tabla 6. Comparación de diferentes configuraciones de reactores para la metanación de CO/CO₂. Fuente: Rönsch y cols., 2016

Tipo de reactor	Lecho fijo adiabático	Lecho fijo con refrigeración	Micro-reactor	Lecho fluidizado	Trifásico
Modo de operación	Adiabático	Politrópico	Politrópico	≈ Isotermo	Isotermo
N.º de reactores	2-7	1-2	1-2	1-2	1-2
Recirculación	Normalmente	A veces	No	A veces	No
Rango de temperaturas	250-700 °C	250-500 °C	250-500 °C	300-400°C	300-350 °C
Disposición del catalizador	Empacado	Empacado	Revestido	Fluidizado	Fluidizado/Suspendido
Tamaño de partícula	Milímetros	Milímetros	<200 µm	100-500 µm	<100 µm
Estrés mecánico del catalizador	Bajo	Bajo	Bajo	Alto	Bajo
Estrés térmico del catalizador	Alto	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo
Complejidad de proceso	Alta	Baja	Baja	Baja	Baja
Coste del reactor	Medio	Alto	Alto	Medio-Alto	Medio-Alto
GHSV	Media-Alta	Alta	Alta	Media-Alta	Baja-Media
Madurez industrial	Alta	Alta-Media	Media	Alta-Media	Baja-Media

10. DISEÑO DEL SISTEMA POWER TO GAS

En este apartado se realizará una primera aproximación de diseño del sistema Power to Gas aplicado a la valorización del CO₂ producido en la etapa de purificación del biometano generado en vertedero de Lapatx. El objetivo principal de este diseño es obtener información sobre las condiciones de operación y su influencia sobre la calidad del GNS para posteriormente poder realizar una estimación de costes de la instalación.

En el proceso de upgrading de biometano en este vertedero, **según los datos proporcionados por Nortegas, se generan aproximadamente 100 kg CO₂/h**. El diseño de la planta se centrará en la valorización del CO₂ producido en una unidad de metanación de forma que el GNS a la salida cumpla con las especificaciones requeridas por el BOE, 2018 para ser inyectado en la red de distribución de gas natural (Tabla 1). Una vez diseñada la unidad de metanación, se calculará la energía eléctrica necesaria para generar el hidrógeno requerido en el proceso, dependiendo del sistema electrolítico utilizado. Por último, se realizará la integración energética de la instalación de forma que la eficiencia del proceso sea máxima. Todo esto se llevará a cabo mediante el uso de un simulador de procesos químicos como es el Aspen Plus[®] teniendo en cuenta los parámetros de diseño de plantas similares en funcionamiento, así como valores teóricos recogidos en la bibliografía.

10.1 EQUIPO DE METANACIÓN

De entre las distintas opciones recogidas en el Apartado 7.2, para el diseño de la unidad de metanación se optó por la utilización de reactores de lecho fijo isoterma. La principal justificación para la utilización de este tipo de equipos es su madurez industrial, así como la necesidad de utilización de un menor número de unidades comparado con los reactores adiabáticos como confirman los estudios de Buchholtz y cols., 2014. Esto es debido a que los reactores isotermos permiten un mejor control de la temperatura del proceso, evitando así la aparición de picos de temperatura y la consiguiente pérdida de actividad catalítica debido a la exotermicidad de la propia reacción.

10.1.1 Equilibrio de reacción y determinación del número de reactores

El equilibrio de reacción se evaluó en un rango de temperatura de 250-500 °C en intervalos de 50°C. A temperaturas superiores a 500 °C la reacción RWGS (Ecuación 4) se ve favorecida maximizando la producción de CO y disminuyendo el rendimiento hacia CH₄, mientras que a temperaturas inferiores a 250°C la cinética del proceso es demasiado lenta como para ser considerada, ya que serían necesarios tiempos de residencia excesivamente altos para obtener conversiones de CO₂ significativas (Ecuación 28). El estudio de la reacción se realizó con una relación de alimentación H₂/CO₂ de 4/1, determinada como óptima por numerosos autores (Lazdans y cols., 2016 y Rönsch y cols, 2016 entre otros).

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \quad (28)$$

Para el estudio del equilibrio de reacción se utilizó un modelo de reactor de equilibrio (REquil) en Aspen Plus[®]. El objetivo de este análisis es doble: por un lado, evaluar la influencia de la presión en el equilibrio de la reacción y por otro lado determinar el número de reactores en serie necesarios para alcanzar la calidad de GNS exigida por la legislación.

Entre de los parámetros de este reactor se definieron las reacciones de metanación de CO₂ y CO (Ecuaciones 2 y 26 respectivamente), así como la RWGS (Ecuación 4). Aunque la deposición de coque puede producirse durante la reacción de metanación, especialmente a altas temperaturas (Lalancette, 1974), los estudios realizados por Buchholtz y cols, 2014 muestran como estos valores son despreciables en un reactor de equilibrio, por lo que no se incluyó la reacción de Boudouard (Ecuación 27) en este modelo.

Los resultados obtenidos con el reactor REquil, reflejan como la conversión de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. La influencia de la presión sobre la reacción es notable al pasar de 1 a 10 bar, especialmente a altas temperaturas donde la conversión se incrementa en un 15 % a 500 °C. Por otra parte, también puede apreciarse como por encima de 30 bar el incremento en la conversión es prácticamente inexistente con apenas un 1 % de diferencia entre 30 y 50 bar (Figura 26).

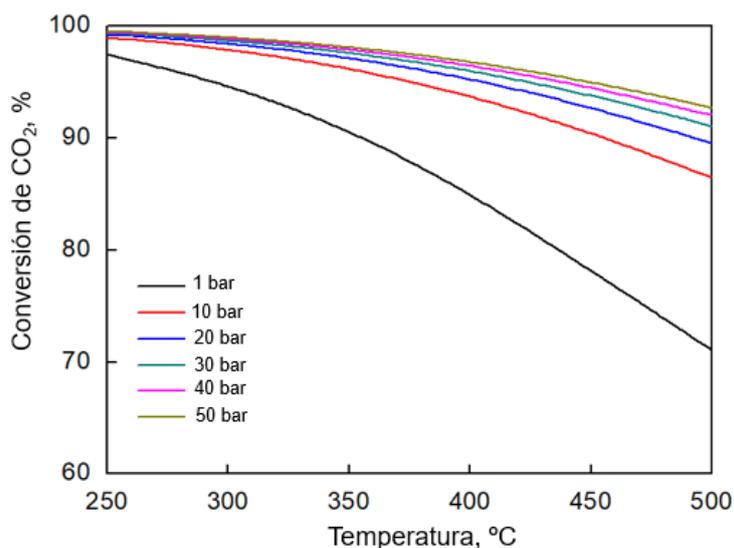


Figura 26. Evolución de la conversión de equilibrio de CO₂ con la temperatura en un rango de presión de 1 a 50 bar.

Estudiada la influencia de la presión sobre la reacción de metanación de CO₂, se midió la calidad del gas a la salida de acuerdo con el Índice de Wobbe (Ecuación 29).

$$W_{L,H} = \frac{LHV_{mix}, HHV_{mix}}{\sqrt{\rho_g/\rho_a}} \quad (29)$$

Siendo:

LHV y HHV los moderes caloríficos inferior y superior del gas respectivamente, calculados a partir de la Ecuación 30.

$$LHV_{mix}, HHV_{mix} = \sum_1^n n_i(LHV_i, HHV_i) \quad (30)$$

ρ_a = Densidad del aire en condiciones normales (0 °C, 1 atm) = 1,293 kg/m³.

ρ_g = Densidad del gas

El BOE, 2006 establece como límites de referencia para el Índice de Wobbe 13,368 y 16,016 kWh/m³ de forma que se asegura así la calidad del gas natural en los puntos de entrada al sistema gasista.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio la influencia de la presión sobre el equilibrio, se optó por simular y medir el Índice de Wobbe a dos presiones de referencia (10 y 30 bares), pudiendo interpolar los resultados obtenidos para cualquier presión intermedia a estas.

El objetivo de utilizar un reactor REquil en un primer ensayo es comprobar si, utilizando un único reactor, la calidad del GNS producido en las condiciones más favorables, es decir, cuando la reacción alcanza el equilibrio termodinámico, cumple con las especificaciones exigidas. Para ello, se incorporó una segunda etapa posterior a la reacción dónde se separa el agua generada y se acondiciona la corriente a los valores de presión y temperatura de referencia (1 atm y 0 °C) (Figura 27).

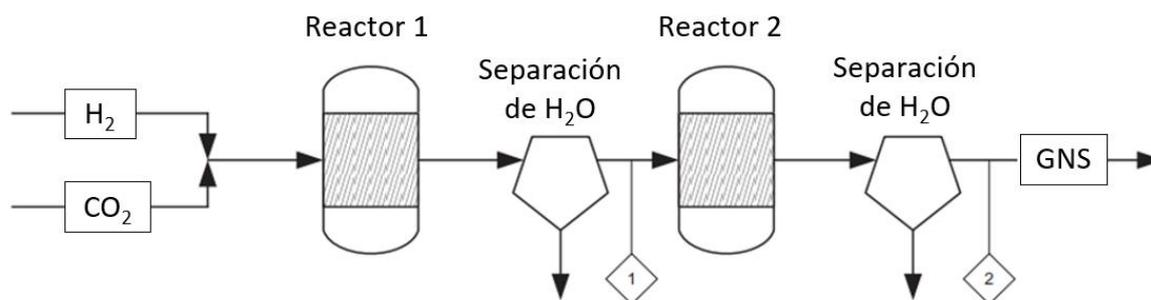


Figura 27. Diagrama PFD del sistema utilizado en Aspen Plus® para la determinación del número de reactores isotermos necesarios para obtener GNS con la calidad exigida por la legislación. Fuente: Adaptado de Buchholtz, 2014.

Al analizar los valores del Índice de Wobbe a diferentes temperaturas, se observa como la calidad del gas disminuye al incrementar la temperatura, siendo este descenso menos acusado al aumentar la presión. De las simulaciones puede determinarse que se requieren al menos dos reactores isotermos en serie para alcanzar los límites exigidos por el BOE, 2016. De estos datos se concluye también que la ventana de operación se limita a temperaturas comprendidas entre 250 y 350 °C (Figura 28). Si bien los valores para el Índice de Wobbe inferior se encuentran ligeramente por debajo del límite exigido en este rango de temperaturas, estos pueden optimizarse.

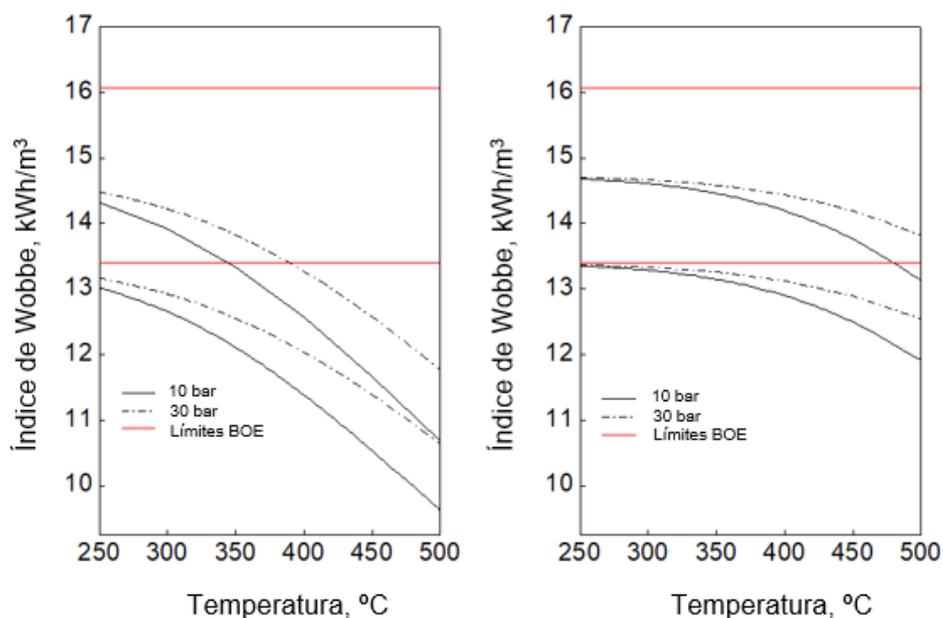


Figura 28. Evolución del Índice de Wobbe con la temperatura (Izquierda) un único reactor de equilibrio y (Derecha) dos reactores de equilibrio en serie con etapa de separación de agua intermedia.

10.1.2 Análisis de velocidad espacial y estimación del volumen de reactor

Para simular el comportamiento de la reacción en condiciones de operación se utilizó un reactor RPlug en Aspen Plus[®]. Este RPlug es un reactor en el que se ha de introducir una determinada cinética, es decir, es un reactor real que funciona de forma ideal con flujo pistón. Esta herramienta simula el comportamiento de un reactor PFR, considerando para este modelo las siguientes suposiciones:

- El sistema trabaja en condiciones de estado estacionario.
- La transferencia de materia y calor en la dirección axial son despreciables.
- El reactor opera en condiciones ideales de isothermicidad. Como resultado, las propiedades físicas de los componentes y los parámetros de reacción son constantes a lo largo del reactor.
- La formación tanto de coque como de monóxido de carbono son despreciables.

En el modelo de reactor RPlug de Aspen Plus[®] se incorporó una cinética potencial para la metanación de CO₂ (Ecuación 31). Esta expresión fue propuesta por Lunde y Kester en 1974 para un catalizador comercial de 0,5 %_{wt}Ru/Al₂O₃ y sus parámetros han sido corregidos recientemente por Falbo y cols., 2018 en condiciones de operación reales para su aplicación en sistemas Power-to-Gas (Tabla 7). Este tipo de ecuaciones son menos rigurosas que las expresiones Langmuir-Hinshelwood ampliamente estudiadas en bibliografía, sin embargo, permiten obtener datos cinéticos aproximados de forma sencilla.

$$r_{\text{CO}_2} = k \left\{ [p_{\text{CO}_2}]^m [p_{\text{H}_2}]^{4m} - \frac{[p_{\text{CH}_4}]^m [p_{\text{H}_2\text{O}}]^{2m}}{(K_{\text{eq}}(T))^m} \right\} \quad (31)$$

En la expresión de Lunde y Kenster, 1974, la constante cinética k sigue una expresión tipo Arrhenius (Ecuación 32), mientras que la constante de equilibrio $K_{\text{eq}}(T)$ puede calcularse a partir de una correlación empírica (Ecuación 33) recogida por los autores Falbo y cols., 2018 y Miguel y cols., 2018.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{R T}\right) \quad (32)$$

$$K_{\text{eq}}(T) = \exp\left[\left(\frac{1}{1,987}\right)\left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \ln T + 0,00557T\right) + 33,165\right] \quad (33)$$

Tabla 7. Parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente por Falbo y cols., 2018 para un catalizador 0,5%_{wt}Ru/Al₂O₃.

Parámetro	Valor	Unidades
k_0	$9,37 \pm 0,01$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{atm}^{5n})$
E_A	$65,2 \pm 0,2$	kJ/mol
m	$0,076 \pm 0,001$	-

Dado que el factor preexponencial y por consiguiente la constante cinética se encuentra expresada en función de la masa de catalizador, con el objetivo de ajustar la cinética potencial de Lunde y Kester, 1974 a la simulación, se definieron en el reactor algunas de las propiedades físicas de los catalizadores de rutenio según los datos recogidos por Garbis y cols., 2019 (Tabla 8).

Tabla 8. Propiedades de catalizadores de Ru. Fuente: Garbis y cols., 2019.

Parámetro	Valor	Unidades
Radio de partícula	1,25	mm
Densidad de partícula	980	Kg/m^3
Porosidad de partícula	0,49	-
Diámetro de poro medio	9,3	Nm
Superficie BET	215	m^2/g
Tamaño de centros de Ru	6	nm

Aunque existen numerosas patentes de diseño para los reactores de metanación, estos pueden optimizarse para adaptarse a condiciones de operación específicas. En la actualidad, se estudian numerosas configuraciones diferentes, la mayoría de ellas enfocadas a la optimización del calor de reacción (Ghaib y Ben-Fares, 2018). Debido a que las medidas de los reactores pueden variar en función el diseño y la configuración seleccionada, en este proyecto únicamente se realizará una estimación del volumen del reactor necesario para alcanzar los mínimos de calidad de GNS.

La influencia del volumen del reactor sobre la reacción de metanación se estudió variando los valores de GHSV (Ecuación 34) en operación y midiendo la evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor a diferentes temperaturas (Tablas 9-10).

$$\text{GHSV} = \frac{Q}{V_R} = h^{-1} \quad (34)$$

Para este estudio, se seleccionó un rango de temperaturas comprendido entre 300 y 350 °C. En este intervalo se incrementa la selectividad hacia metano y los valores de conversión son suficientemente altos como para no requerir de altos tiempos de residencia, lo cual disminuiría la productividad de GNS de la instalación.

Tabla 9. Datos de conversión a la salida de los reactores 1 y 2 en función del GHSV y la temperatura manteniendo una presión constante de 10 bar.

GHSV, h ⁻¹	V _R , m ³	T, °C	X _{CO2 outreactor1} , %	X _{CO2 outreactor2} , %
125	0,66	300	88,14	97,32
		310	88,55	97,02
		320	87,77	96,54
		330	86,43	95,90
		340	84,84	95,16
		350	83,05	94,28
250	0,39	300	74,49	95,89
		310	80,07	95,98
		320	83,27	95,89
		330	84,35	95,57
		340	83,99	95,00
		350	82,75	94,22
500	0,20	300	49,00	83,29
		310	56,29	89,34
		320	63,13	92,28
		330	69,01	93,19
		340	74,48	93,28
		350	76,21	93,02
1000	0,098	300	27,14	51,00
		310	32,25	59,47
		320	37,70	67,77
		330	43,35	75,25
		340	48,98	81,25
		350	54,29	85,25

Al evaluar la evolución de la conversión con la velocidad espacial, se observa como para un valor de 125 h^{-1} , a temperaturas superiores a 310 °C , los valores de conversión se mantienen prácticamente constantes en el último tercio del volumen del reactor, mientras que el CO_2 no convertido en la primera etapa, reacciona a la entrada del segundo reactor (Figura 29).

Para una velocidad espacial de 250 h^{-1} , en el primer reactor no llega a alcanzarse una conversión máxima constante, a excepción de las temperaturas más altas ($340\text{-}350 \text{ °C}$) donde la curva de conversión tiende a valores asintóticos. En el segundo reactor puede observarse una clara evolución del CO_2 no reaccionado en la primera etapa, especialmente a $300\text{-}310 \text{ °C}$. Sin embargo, al igual que para el caso de un GHSV de 125 h^{-1} , el tiempo de residencia del gas en el segundo reactor para temperaturas superiores a 310 °C es demasiado alto. Por este motivo, la conversión tiende a mantenerse constante y una fracción del volumen del reactor no genera ningún tipo de rendimiento adicional en el proceso (Figura 30).

Incrementando la velocidad espacial hasta 1000 h^{-1} la productividad del proceso a GNS se incrementa a costa de reducir el tiempo de permanencia del gas en el interior del equipo. Aunque los valores de conversión son significativos para este valor de GHSV, no son lo suficientemente altos como para alcanzar la calidad de gas exigida (Figura 32).

Comparando el conjunto de datos, puede determinarse que un valor de GHSV de 500 h^{-1} a 330 °C (Figura 31) proporcionan unos resultados óptimos con un aprovechamiento total del volumen de los dos reactores a la vez que se mantiene un compromiso entre productividad de GNS y conversiones de CO_2 elevadas a falta de evaluar la calidad del gas a la salida.

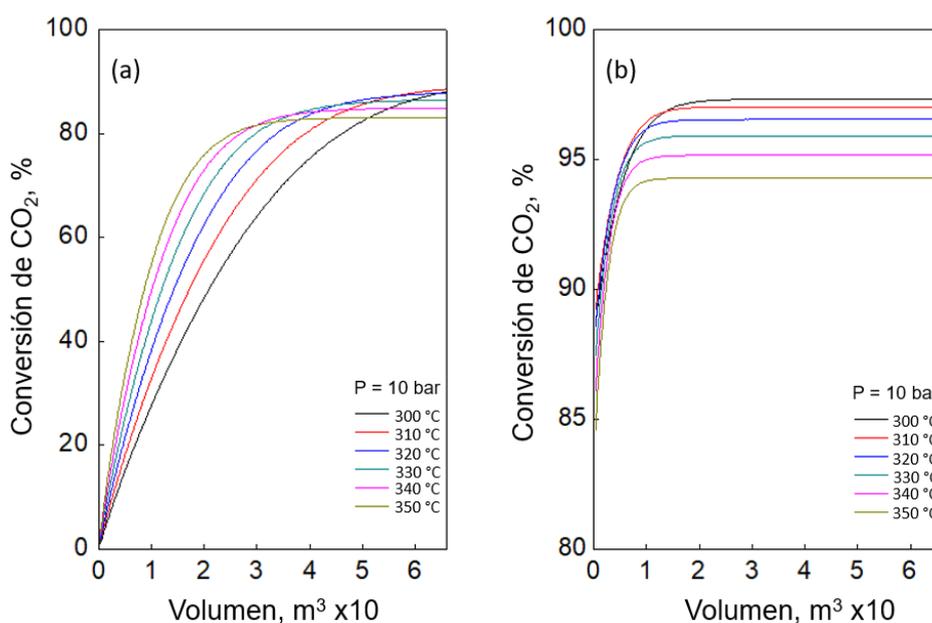


Figura 29. Evolución de la conversión de CO_2 a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y $\text{GHSV } 125 \text{ h}^{-1}$. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

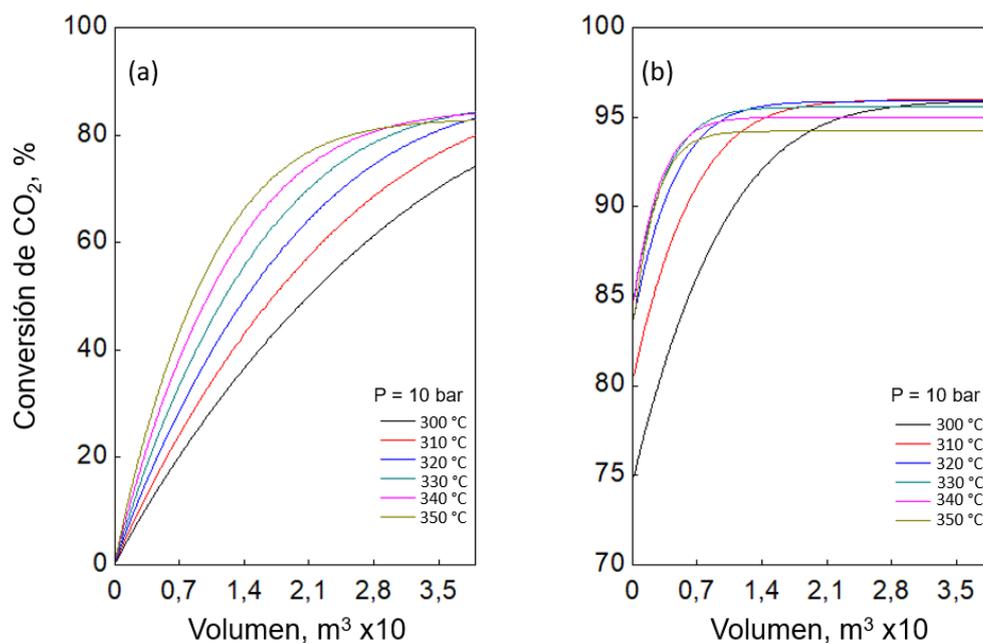


Figura 30. Evolución de la conversión de CO_2 a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 250 h^{-1} . (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

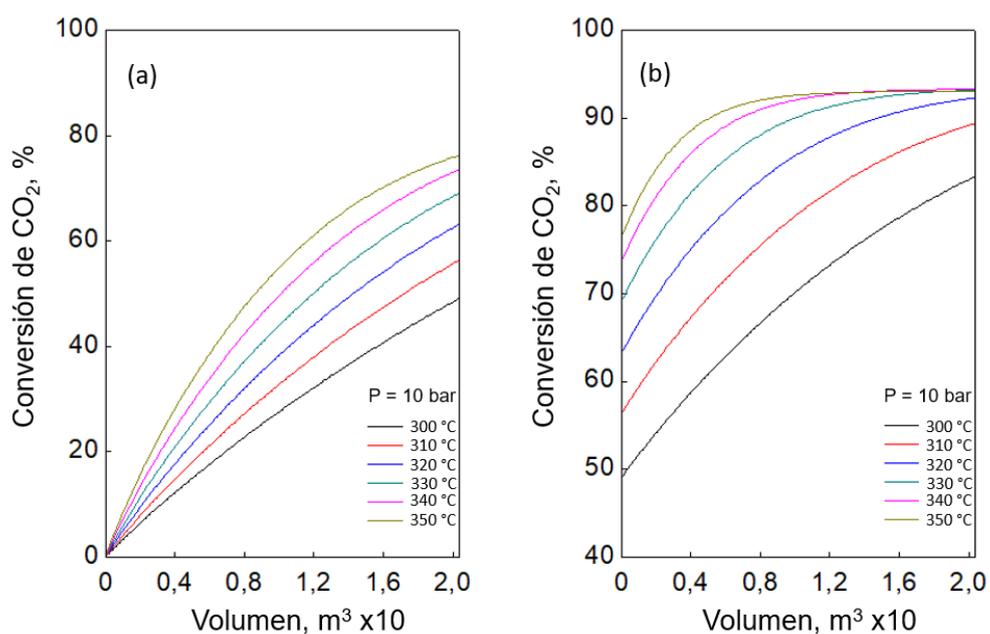


Figura 31. Evolución de la conversión de CO_2 a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 500 h^{-1} . (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

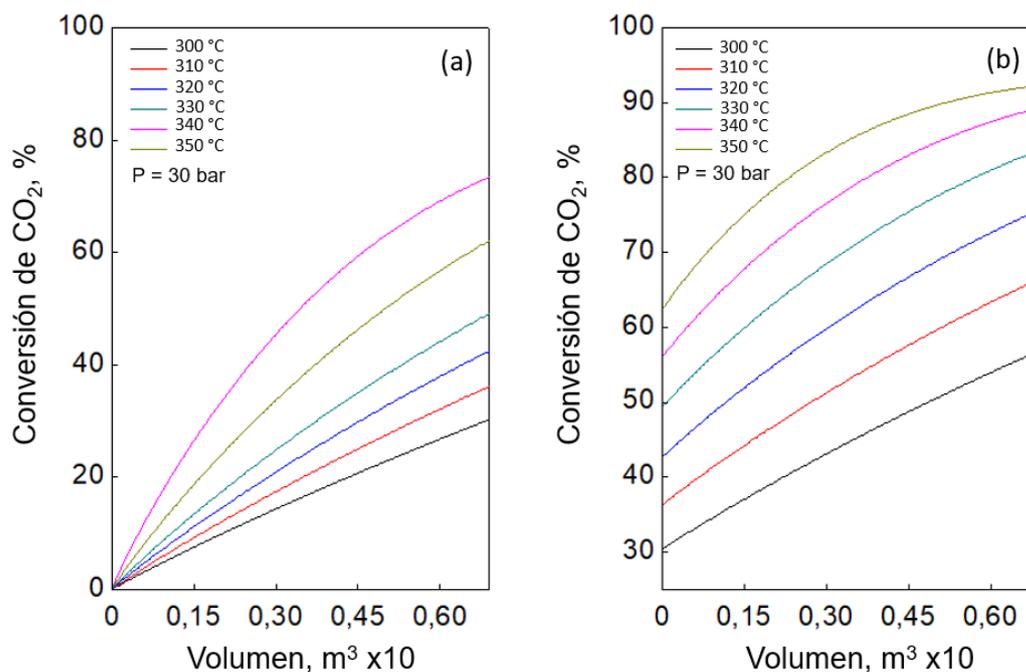


Figura 32. Evolución de la conversión de CO_2 a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 a 350 °C a 10 bar y GHSV 1000 h^{-1} . (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

Alternativamente, se estudió la influencia de la velocidad espacial a 30 bar. El objetivo principal es observar la evolución de la reacción de metanación a mayor presión, manteniendo los mismos valores de GHSV del estudio anterior, pero reduciendo el volumen del reactor (Tabla 10).

A 30 bar, se acentúa la diferencia entre las conversiones obtenidas al incrementar la temperatura. Para valores de GHSV por encima del 500 h^{-1} (Figuras 35-36), dada la reducción en el volumen de los reactores, el volumen de CO_2 reaccionado no es lo suficientemente elevado para alcanzar un GNS con la calidad mínima exigida. Por otro lado, a 1000 h^{-1} el CO_2 reaccionado a la salida del segundo reactor no alcanzan el 70 % por lo que sería necesario incorporar otra unidad de metanación o separar y recircular la corriente del CO_2 no convertido, lo que incrementaría los costes de la instalación.

Comparado con el estudio de la reacción a 10 bar, los datos de conversión son ligeramente inferiores, siendo necesario aumentar el tiempo de residencia en los equipos. No obstante, se consigue reducir el volumen de los reactores en un 60 % para los mismos valores de GHSV. Teniendo en cuenta esto, los resultados obtenidos para GHSV de 125 h^{-1} y 250 h^{-1} a una presión de 30 bar (Figuras 33-34) son equiparables a los obtenidos a 250 h^{-1} y 500 h^{-1} y una presión de 10 bar, pero con un volumen de equipos menor.

De acuerdo con estos datos, a una velocidad espacial de 250 h^{-1} , operando a una temperatura de 330 °C y una presión 30 bar, se obtiene un aprovechamiento óptimo del volumen de los dos reactores de metanación (Figura 34).

Tabla 10. Datos de conversión a la salida de los reactores 1 y 2 en función del GHSV y la temperatura manteniendo una presión constante de 30 bar.

GHSV, h^{-1}	V_R, m^3	T, $^{\circ}\text{C}$	$X_{\text{CO}_2 \text{ out}_{\text{reactor1}}}, \%$	$X_{\text{CO}_2 \text{ out}_{\text{reactor2}}}, \%$
125	0,24	300	76,63	97,44
		310	83,47	97,60
		320	87,66	97,66
		330	89,36	97,57
		340	89,43	97,29
		350	88,84	96,87
250	0,13	300	51,63	87,45
		310	59,84	93,37
		320	67,70	95,60
		330	74,59	96,08
		340	79,90	96,18
		350	83,22	96,13
500	0,069	300	30,36	56,99
		310	36,25	66,58
		320	42,60	75,81
		330	49,24	83,72
		340	55,92	89,35
		350	62,25	92,31
1000	0,035	300	16,65	32,16
		310	20,18	38,69
		320	24,16	45,87
		330	28,57	53,52
		340	33,37	61,39
		350	38,44	69,02

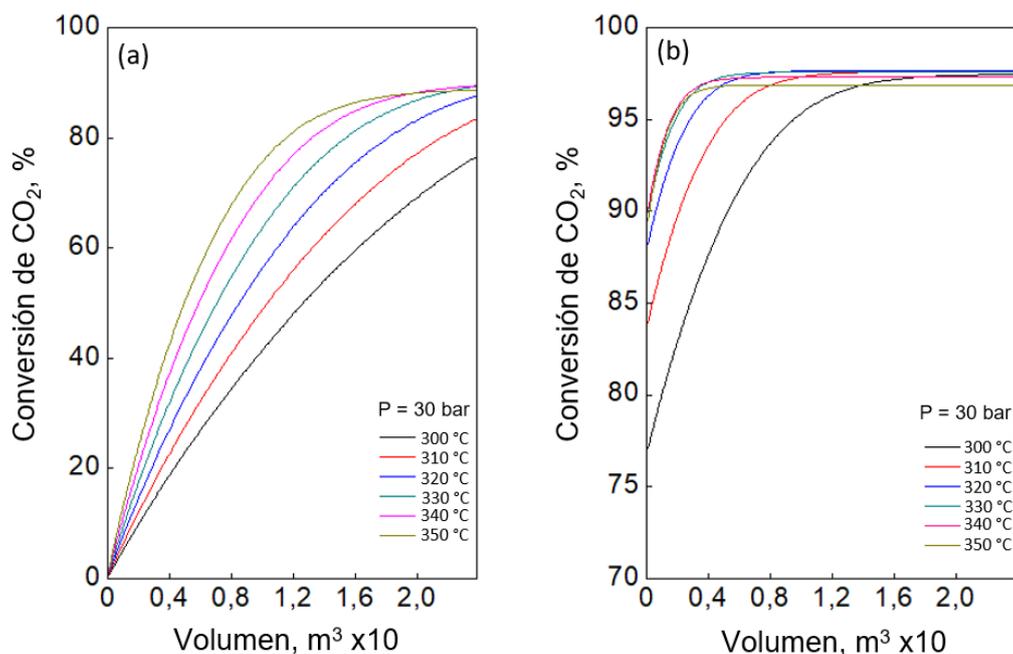


Figura 33. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 125 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

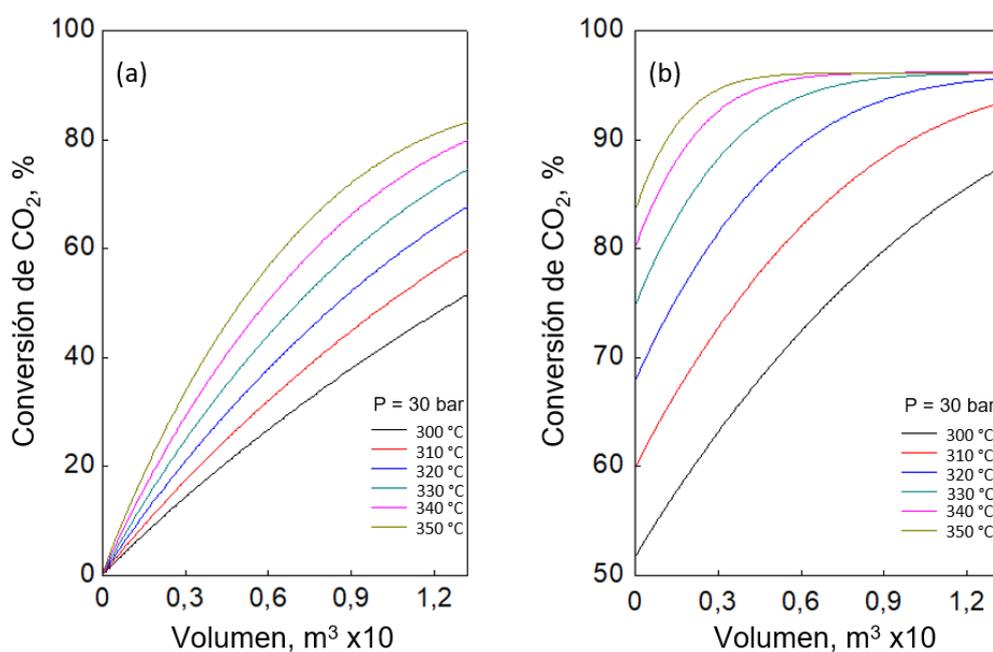


Figura 34. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 250 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

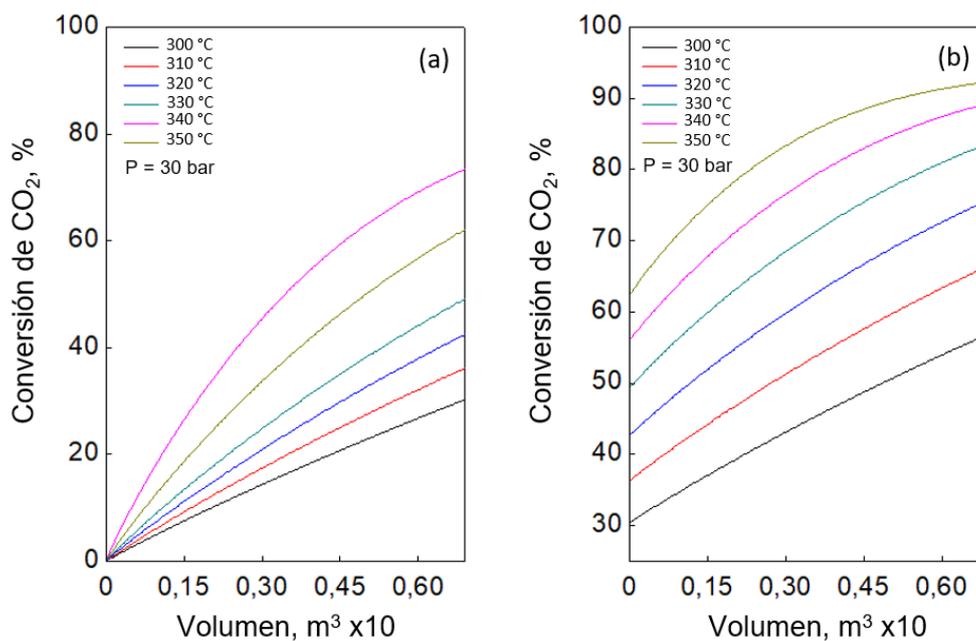


Figura 35. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 500 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

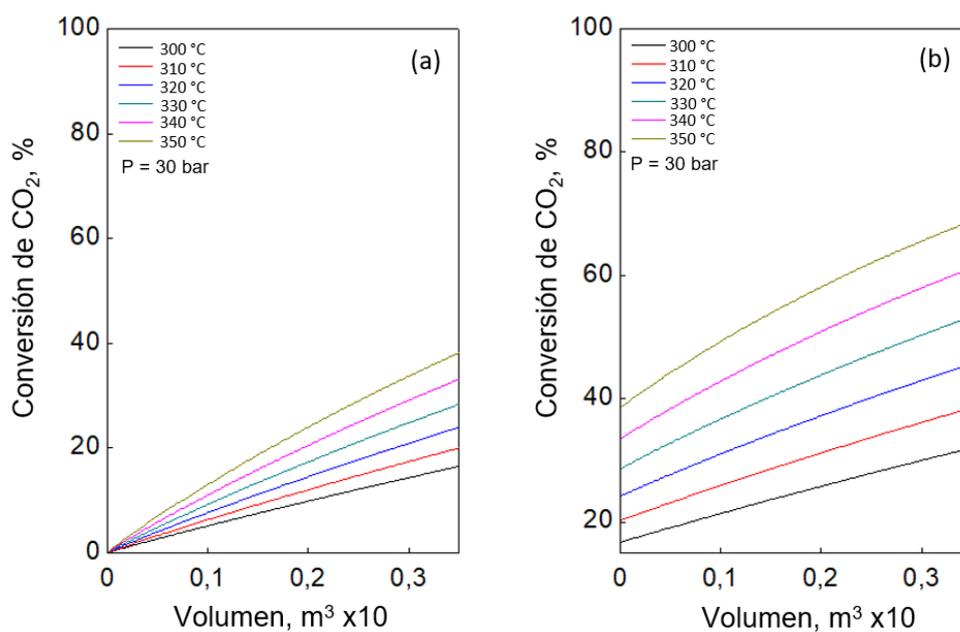


Figura 36. Evolución de la conversión de CO₂ a lo largo del reactor en un intervalo de temperaturas de 300 °C a 350 °C a 30 bar y GHSV 1000 h⁻¹. (a) Reactor 1 y (b) Reactor 2.

Tras evaluar la evolución de la conversión con el volumen de los reactores, se analizó la calidad del gas a la salida para las dos configuraciones óptimas seleccionadas ($P=10$ bar; $T=330$ °C; $V_R=0,20$ m³ y $P=30$ bar; $T=330$ °C; $V_R=0,13$ m³) (Figura 37).

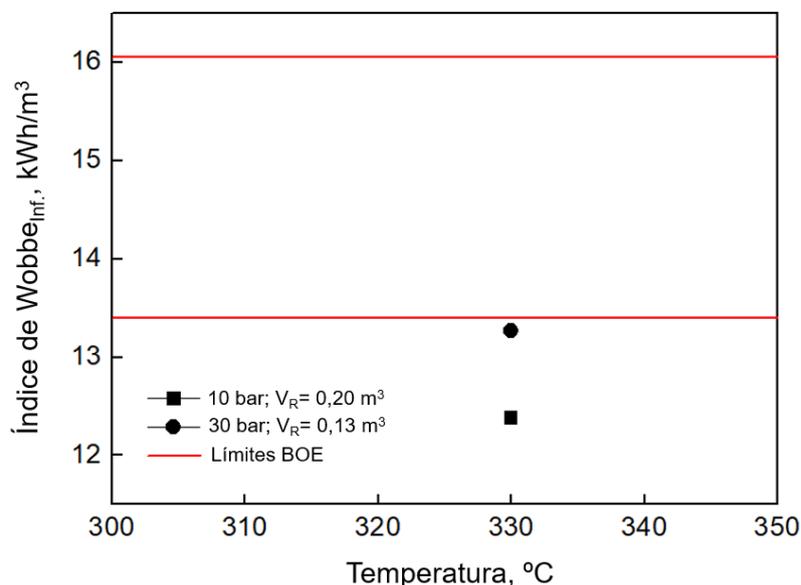


Figura 37. Valores del Índice de Wobbe inferior a $T=330$ °C para las configuraciones del equipo de reacción óptimas seleccionadas: (■) $P=10$ bar y $V_R=0,20$ m³ y (●) 30 -bar y $V_R=0,13$ m³.

Para estas dos configuraciones, el Índice de Wobbe inferior se encuentra por debajo del mínimo exigido por el BOE, 2016 (Figura 37). Esto es debido a que el CO₂ no reaccionado, disminuye el poder calorífico, mientras que, por su parte, el hidrógeno disminuye la densidad del gas. Comparando ambas estrategias, aumentando la presión hasta 30 bar se consigue un GNS de mayor calidad, con un valor del Índice de Wobbe muy próximo al límite inferior.

10.1.3 Optimización del equipo de metanación

Partiendo de los datos obtenidos en el estudio anterior, con el objetivo de aumentar el valor del Índice de Wobbe dentro del rango establecido, se modificaron los parámetros del equipo de metanación. Los resultados de evolución de la conversión de CO₂ con la temperatura para las distintas configuraciones analizadas establecen un límite de 330 °C, temperatura a la cual se maximiza la conversión de CO₂. Por este motivo, se optó por seleccionar esta temperatura de operación para los dos equipos de metanación y optimizar su rendimiento variando la presión y su volumen.

Operando a una presión de 30 bar e incrementando el volumen de los reactores hasta $0,20 \text{ m}^3$ se consigue obtener GNS dentro de los parámetros de calidad (Figura 38), sin embargo, el valor del Índice de Wobbe se encuentra muy próximo al límite inferior lo cual limita el margen operacional. Por otro lado, analizando la composición del GNS a la salida, tanto el volumen de CO_2 como de H_2 se encuentran por encima del límite permitido, mientras que el porcentaje de metano no alcanza el mínimo exigido (Tabla 11).

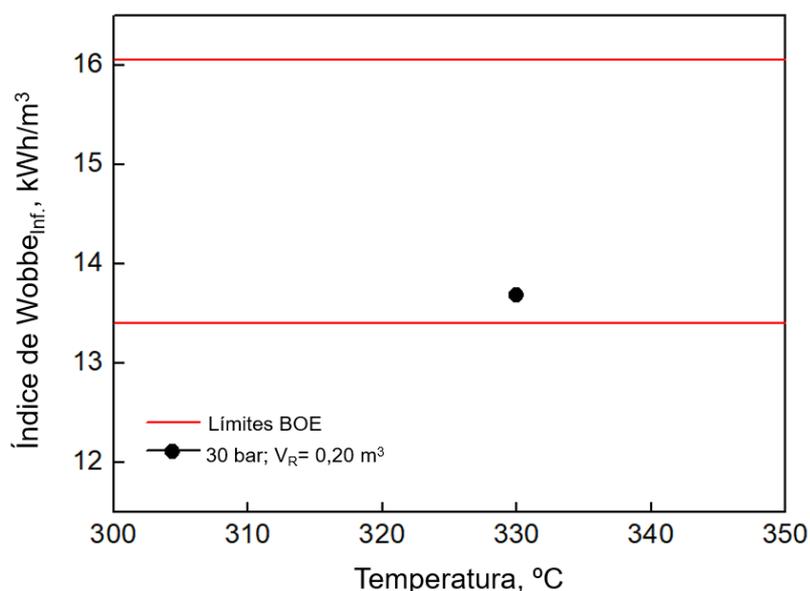


Figura 38. Valores del Índice de Wobbe inferior a $T=330 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=30 \text{ bar}$ y un volumen de reactores de $0,20 \text{ m}^3$ para una relación de alimentación H_2/CO_2 4/1.

Tabla 11. Composición del GNS a la salida del equipo de metanación comparado con los límites exigidos por el BOE, 2018. Parámetros de operación: $P=30 \text{ bar}$; $T=330 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{H}_2/\text{CO}_2=4/1$ $V_R=0,2 \text{ m}^3 \times 2$.

Componente	Unidad	Mínimo BOE	Máximo BOE	GNS
CH_4	mol, %	90	-	87,29
CO_2	mol, %	-	2	2,41
H_2	mol, %	-	5	9,69

Para asegurar la composición de GNS dentro de los parámetros de calidad, se analizaron dos estrategias de operación:

1. Optimizar la relación de alimentación.
2. Alimentar metano a la corriente final.

10.1.3.1 Optimización de la relación H₂/CO₂ en la alimentación

Al alimentar H₂ por encima de la relación estequiométrica se consigue maximizar la conversión de dióxido de carbono sin necesidad de incrementar la presión y/o el volumen de los equipos (Ghaib y Ben-Fares, 2018). Sin embargo, hay que tener en cuenta que al aumentar la relación de alimentación H₂/CO₂ por encima de 4/1, dado el límite establecido de un 5% de H₂ en la corriente final de GNS, es necesario incorporar una etapa posterior de separación de H₂ para asegurar que la composición del gas se ajuste a los valores permitidos.

Alimentando un 1% en exceso en hidrógeno, el valor del Índice de Wobbe incrementa a 14,04 kWh/m³, un valor 4,6 % superior al mínimo recogido por el BOE (Figura 39). Por otra parte, tras incorporar una etapa adicional y separar el H₂ en exceso de la corriente final, la composición del GNS a la salida cumple finalmente con los valores requeridos (Tabla 12).

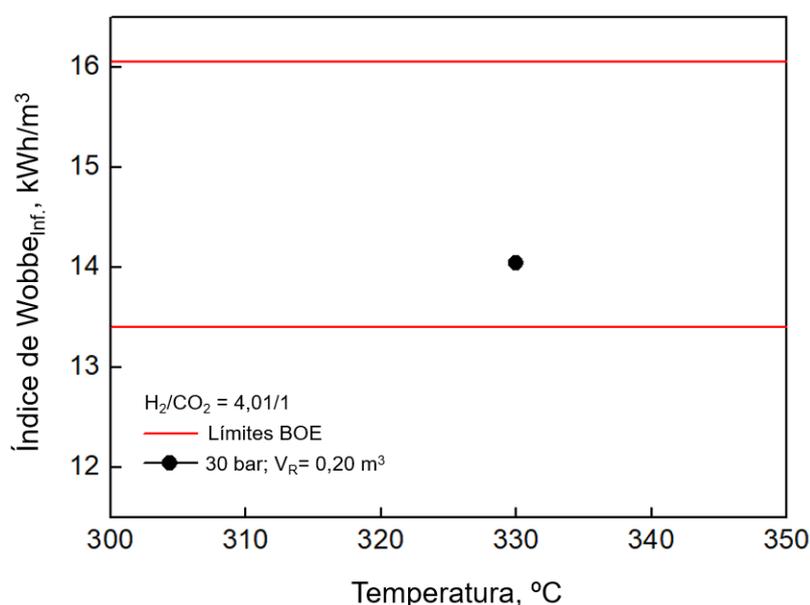


Figura 39. Valor del Índice de Wobbe inferior tras aumentar la relación de alimentación H₂/CO₂ un 1% e incorporar una etapa final de separación de H₂. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H₂/CO₂=4,01/1 V_R=0,2 m³ x 2

Tabla 12. Composición del GNS a la salida del equipo de metanación comparado con los límites exigidos por el BOE, 2018 tras aumentar la relación de alimentación H₂/CO₂ un 1% e incorporar una etapa final de separación de H₂. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H₂/CO₂=4,01/1 V_R=0,2 m³ x 2

Componente	Unidad	Mínimo BOE	Máximo BOE	GNS
CH ₄	mol, %	90	-	92,97
CO ₂	mol, %	-	2	1,85
H ₂	mol, %	-	5	4,51

10.1.3.2 Incorporación de metano a la corriente final

Una alternativa a la modificación de la relación de alimentación e incorporación de una etapa de separación del H₂, es inyectar metano en la corriente final de GNS. Mediante esta estrategia, se consigue aumentar el porcentaje de metano a la vez que se reduce la proporción tanto de CO₂ como de H₂.

Tras estudiar diferentes volúmenes de inyección, se determinó un caudal molar mínimo de CH₄ igual al caudal de GNS producido. Con esta configuración se obtiene una corriente de gas con los parámetros de calidad y la composición exigidas (Figura 40; Tabla 13).

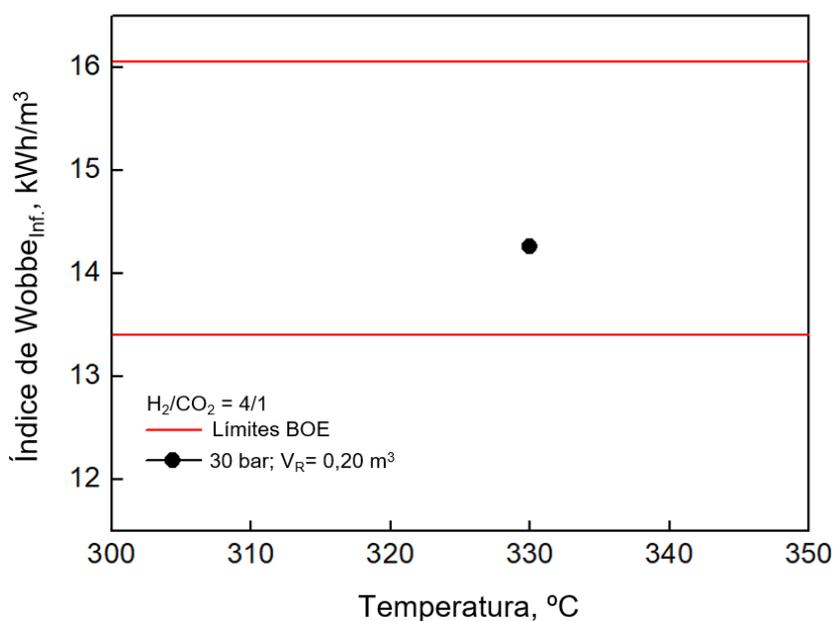


Figura 40. Valor del Índice de Wobbe inferior tras inyectar CH₄ adicional a la corriente final de GNS. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H₂/CO₂=4/1 V_R=0,2 m³ x 2.

Tabla 13. Composición del GNS a la salida del equipo de metanación comparado con los límites exigidos por el BOE, 2018 tras inyectar CH₄ adicional a la corriente final de GNS. Parámetros de operación: P=30 bar; T=330°C; H₂/CO₂=4/1 V_R=0,2 m³ x 2

Componente	Unidad	Mínimo BOE	Máximo BOE	GNS
CH ₄	mol, %	90	-	93,62
CO ₂	mol, %	-	2	1,21
H ₂	mol, %	-	5	4,86

10.1.3.3 Comparación de las estrategias de operación

Como ya se ha mencionado anteriormente, incrementar la relación H_2/CO_2 de la alimentación implica una etapa adicional de separación de H_2 . En la actualidad, las tecnologías más implantadas a nivel industrial para la purificación de hidrógeno son la adsorción con ciclos PSA, la destilación criogénica y la separación con membranas (Brea, 2018)

- El proceso PSA (Pressure Swing Adsorption) es la técnica de purificación de hidrógeno de mayor implantación. En este proceso, la mezcla de gases se hace pasar por un lecho poroso que retiene las diferentes impurezas dejando pasar únicamente el hidrógeno. Aunque la recuperación de este proceso no es muy elevada (70-85 %), el hidrógeno separado es de gran pureza (99,999 %).
- La destilación criogénica es un método de separación que aprovecha la diferencia entre los puntos de ebullición de los distintos componentes que conforman la mezcla de gas. El hidrógeno, al presentar una temperatura de ebullición más baja, se separa como producto ligero, mientras que el resto de los compuestos se mantienen en la corriente de gas. Se trata de un proceso con un alto consumo energético ya que se requieren temperaturas muy bajas para obtener condensados de gases de bajo peso molecular.
- La separación por membranas es una tecnología ampliamente estudiada en los últimos años. En este proceso, una membrana permeable al hidrógeno lo separa del resto de impurezas aprovechando las diferencias entre las velocidades de difusión de los compuestos. Estas membranas son por lo general de naturaleza polimérica o inorgánica.

La elección de una de estas opciones depende de la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa, el grado de recuperación que desea obtenerse y la pureza del hidrógeno recuperado (Tabla 14).

Tabla 14. Características y rendimiento de las principales tecnologías de recuperación de H_2 (Adaptado de: Uehara, 2009)

Técnica	Medio	Concentración de H_2 , %		Recuperación de H_2 , %	Impurezas principales
		Entrada	Salida		
Adsorción PSA	Sólidos adsorbentes	60-90	>99,999	70-90	CH_4 , CO
Destilación criogénica	Agentes refrigerantes	30-90	90-98	95	Hidrocarburos, CO, CH_4 , CO_2 , H_2O
Membrana polimérica	Poliamida	70-95	85-99	85-95	Hidrocarburos, CO
Membrana Pd-Ag	Aleaciones Pd-Ag	>98	>99,999	99	N_2 , O_2 , CO, CO_2

Por el contrario, la inyección de metano a la corriente final de GNS no se requiere equipos de separación adicionales, únicamente se trata de aprovechar la propia corriente de metano purificada en el proceso de upgrading para cumplir con los requisitos de composición establecidos por la legislación.

Para ambas estrategias se analizó la evolución de la conversión de CO₂ en el segundo reactor. La conversión máxima para las dos alternativas es similar: 98 % para una relación de alimentación H₂/CO₂ 4,01/1 (incluyendo una etapa de separación de hidrógeno) y un 97,3 % para una relación H₂/CO₂ 4/1 e inyección adicional de metano. En los dos casos la conversión máxima se alcanza a la mitad de su volumen, a partir de este punto el equipo no genera ningún rendimiento sobre la reacción, por lo que el tamaño del segundo reactor puede reducirse en un 50 % respecto al primero (Figura 41). Tras realizar las simulaciones correspondientes en Aspen Plus[®], los cálculos muestran un volumen V_{R1}=0,35 m³ y V_{R2}=0,17 m³ para el primer y segundo reactor respectivamente.

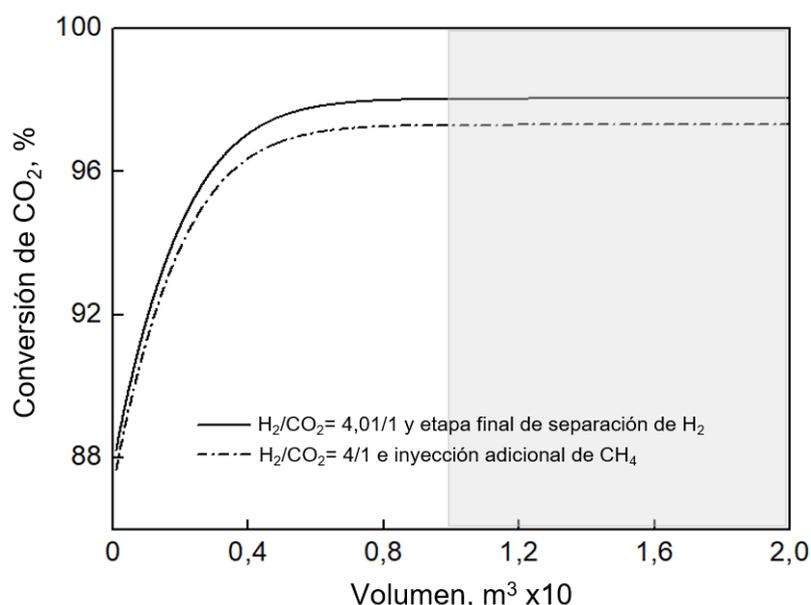


Figura 41. Evolución de la conversión en el segundo reactor de metanación a P=30 bar y T=330°C utilizando una relación de alimentación H₂/CO₂ = 4,01/1 (línea continua) y manteniendo la relación de alimentación estequiométrica H₂/CO₂ = 4/1 (línea discontinua).

Teniendo en cuenta estos resultados, el diseño de los reactores de metanación no varía entre las dos alternativas propuestas. La principal diferencia radica en el coste adicional del equipo de purificación si se alimenta H₂ en exceso. Otro punto a tener en cuenta es que, de las diferentes tecnologías de separación de hidrógeno existentes en el mercado, ninguna cumple con las especificaciones requeridas para este proceso en concreto (Tabla 13). Todas ellas requieren una elevada concentración de H₂ en la corriente gaseosa (mínimo 30 % en destilación criogénica) mientras que, en este caso, la concentración máxima no alcanza un 10 %. Por estos motivos, la inyección de metano adicional a la corriente de GNS resulta técnica y económicamente más atractiva.

10.2 EQUIPO DE SEPARACIÓN GAS/LÍQUIDO

La producción de agua, junto al control de la temperatura, son dos parámetros clave a controlar en la reacción de metanación. Varios autores han demostrado como la presencia del agua afecta negativamente a la conversión del CO_2 . Estos atribuyen este comportamiento a un fenómeno de inhibición de la cinética de la reacción y no a un proceso de desactivación catalítica (Falbo y cols., 2018; Walspurger y cols., 2014; Borgschulte y cols., 2013). Por este motivo, una etapa de separación de agua previa a la alimentación de la corriente a el segundo reactor es esencial.

En la unidad de metanación se incorporaron dos equipos de separación gas/líquido situados en la corriente de salida de los reactores R-1 y R-2. Ambos equipos se diseñaron para obtener una eficacia de separación del 99 % manteniendo la presión a 30 bar. En estas condiciones, el punto de saturación del agua es de 233,9 °C, por lo que es necesario enfriar las corrientes por debajo de esta temperatura para conseguir separar el agua como condensado. Para determinar las condiciones óptimas de enfriamiento se modificaron los valores de temperatura hasta alcanzar el valor mínimo al cual se obtiene una eficacia del 99 %.

En este estudio se determinó una temperatura mínima de enfriamiento de 70 °C para el equipo de separación S-1 y de 77 °C para el equipo de separación S-2 (Figura 41).

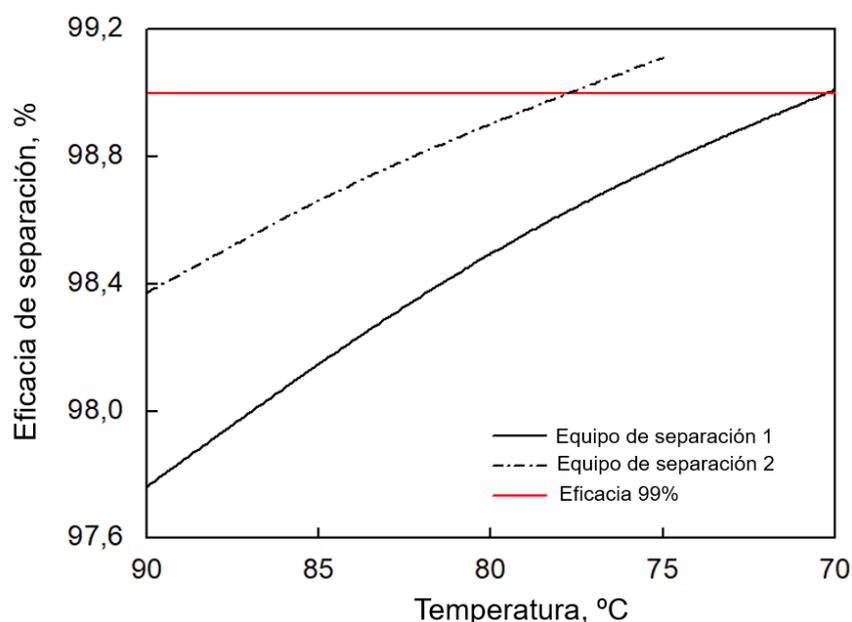


Figura 42. Evolución de la conversión en el segundo reactor de metanación a $P=30$ bar y $T=330^{\circ}\text{C}$ utilizando una relación de alimentación $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4,01/1$ (línea continua) y manteniendo la relación de alimentación estequiométrica $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$ (línea discontinua).

Estudiada la temperatura mínima de enfriamiento, se realizó una estimación del volumen de los equipos de acuerdo con las heurísticas de diseño de Turton y cols., 2009:

- Los equipos de separación gas/líquido son por lo general verticales.
- El tiempo de retención mínimo del condensado en los equipos de separación gas-líquido es de 5 min basado en 1/2 del volumen total del equipo.
- La velocidad espacial de los separadores gas-líquido se define como (Ecuación 35):

$$u = k \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_v} - 1} \quad (35)$$

Donde:

ρ_l =Densidad de la fase líquida

ρ_v =Densidad de la fase vapor

$k=cte= 0,035$ m/s

- Para configuraciones verticales, el coeficiente k se reduce en un factor de 2/3
- Un buen rendimiento se alcanza con un valor de velocidad espacial comprendido entre un 30-100% del valor calculado a partir de la Ecuación 35, siendo común aplicar un factor de corrección del 75%.

La sección del equipo se calculó a partir del caudal de cada corriente según la Ecuación 36 y la altura a partir del tiempo de retención de la fase líquida de 5 minutos (Ecuación 37). Conocidos ambos parámetros se estimaron las dimensiones de los equipos suponiendo una geometría cilíndrica (Tabla 15; Figura 43).

$$S_{\min} = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 = \frac{Q}{u} = \frac{Q}{\frac{2}{3} k \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_v} - 1}} \quad (36)$$

$$L = \frac{Q_l \frac{60 \text{ s}}{\text{min}} 5 \text{ min}}{0,5\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (37)$$

Tabla 15. Estimación de las dimensiones de los equipos de separación gas/líquido a partir de las Heurísticas recogidas por Turton y cols., 2009 y los datos de corrientes calculados mediante simulaciones en Aspen Plus[®].

Parámetro	Equipo 1	Equipo 2	Unidades
Q	$9,48 \cdot 10^{-4}$	$6,88 \cdot 10^{-4}$	m ³ /s
Q _l	$20,17 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	m ³ /s
ρ _l	917,4	910,5	Kg/m ³
ρ _v	14,2	15,8	Kg/m ³
u	0,186	0,176	m/s
D	0,08	0,07	m
L	2,41	0,37	m
V	0,012	0,0014	m ³

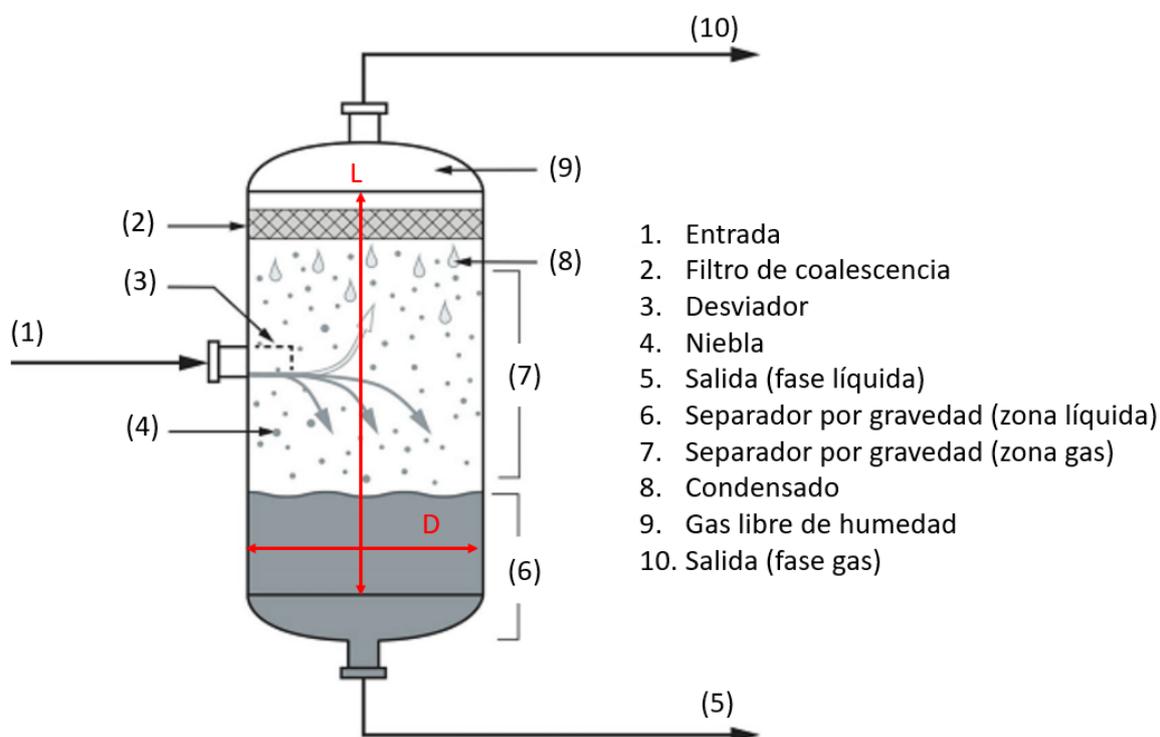


Figura 43. Diagrama de un sistema de separación gas/líquido vertical con filtro de coalescencia. Adaptado de Campbell y cols., 2014.

10.3 EQUIPO DE ELECTRÓLISIS

De las tres tecnologías electrolíticas descritas en el Apartado 6.3 (AEL, PEM y SOEC), los equipos AEL y PEM son los más utilizados a nivel industrial. De estas dos alternativas, se seleccionó la electrólisis alcalina como tecnología preferente para este proyecto. Los principales motivos para la elección de la electrólisis AEL frente a la PEM son: su madurez industrial, su menor coste (≈ 1000 €/kW frente a >2000 €/kW) y un mayor tiempo de vida útil (15-30 años frente a (5-20 años) (Mazza y cols., 2018).

Partiendo del requerimiento de hidrógeno de la unidad de metanación y de acuerdo con los datos de operación para un equipo de electrólisis alcalina a alta presión recogidos por Mazza y cols., 2018 y Bechholtz y cols., (Tabla 16) se desarrolló el balance de materia del electrolizador para determinar el consumo de agua y la demanda eléctrica del proceso y realizar la integración energética y la estimación de los costes de la instalación en etapas posteriores (Figura 44).

Tabla 16. Parámetros de operación de un sistema de electrólisis alcalina. Elaborado a partir de los datos recogidos por: Mazza y cols., 2018 y Bechholtz y cols., 2014

Parámetro	Valor	Unidades
T	65-100	°C
P	1-30	bar
Producción de H ₂	100-330	Nm ³ /h
Consumo energético	4,87-4,3	kWh/Nm ³
Eficiencia	72,7-82,3	%
T _{out} H ₂	30-80	°C
P _{out} H ₂	1-30	bar

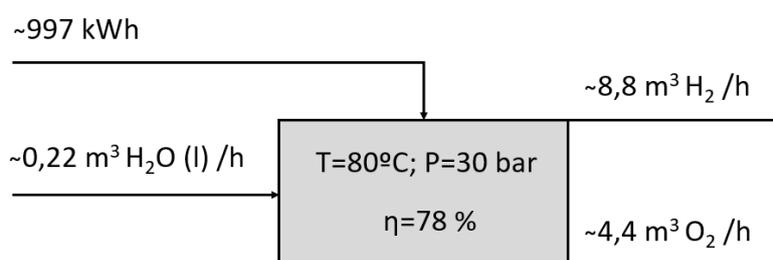


Figura 44. Balance de materia del equipo AEL, suponiendo una eficiencia del 78% y un consumo eléctrico de $4,9$ kWh por Nm³ de H₂ producido. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con la Ecuación 1 para producir $8,8$ m³ de H₂ ($P=30$ bar y $T=80^{\circ}\text{C}$) se requiere un aporte de energía de aproximadamente 1MWh y $0,22$ m³ de agua a temperatura de servicio.

10.4 SISTEMA DE COMPRESORES

A la unidad de metanación se incorporan dos corrientes de entrada: (i) H₂ proveniente del proceso de electrólisis a alta temperatura y (ii) CO₂ separado del proceso de upgrading. Según los estudios realizados por Buchholtz y cols., 2014 para un diseño similar, en la Tabla 17 se recogen las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentran cada una de estas corrientes.

Tabla 17. Condiciones de presión y temperatura de las corrientes de H₂ obtenido a partir de electrólisis AEL a alta temperatura y CO₂ separado a partir de un proceso lavado de gases. Fuente Buchholtz y cols., 2014.

Parámetro	Corriente H ₂	Corriente CO ₂	Unidades
T	80	60	°C
P	30	1,5	bar

Para poder concentrar ambas corrientes a la unidad de metanación han de igualarse sus presiones a las condiciones de operación de los reactores (30 bar). Con el fin de adecuar la corriente de CO₂ a la presión de operación, se definió un sistema de compresores siguiendo las heurísticas de diseño de Turton y cols., 2009:

- La temperatura de salida no excederá los 167-204 °C. Esto corresponde a una relación de compresión (R_c) máxima de 4.
- La relación de compresión (Ecuación 38) deberá ser igual en todas las etapas en un sistema multietapa.

$$R_c = \left(\frac{P_n}{P_1} \right)^{1/n} \quad (38)$$

Siendo n el número de etapas de compresión.

- Las eficiencias de los compresores recíprocos son: 65 % para una relación de compresión de 1,5, 75 % para una relación de compresión de 2,0, y 80-85 % para un valor de 3-6.

De acuerdo con estas heurísticas se calculó el número de etapas teóricas para una relación de compresión máxima igual a 4 (Ecuación 39):

$$n = \frac{\log \left(\frac{P_f}{P_i} \right)}{\log(4)} = 2,16 \rightarrow 3 \quad (39)$$

Donde:

P_f = Presión final = 30 bar

P_i = Presión inicial = 1,5 bar

Conocido el valor del número de etapas se calculó la relación de compresión real de cada etapa según la Ecuación 40 y la presión de salida de cada compresor de acuerdo con la Ecuación 41.

$$R_c = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1/3} = 2,714 \quad (40)$$

$$P_n = P_i R_c^n = 1,5 \cdot 2,714^n \quad (41)$$

Por último, para simular el comportamiento de compresión, se seleccionó en Aspen Plus[®] un modelo de compresores adiabáticos con un rendimiento isentrópico del 80 % (Connor, 2019) y una eficacia mecánica ideal del 100 %. Debido al incremento de temperatura al comprimir una corriente en régimen adiabático es necesario incorporar un sistema de refrigeración en cada etapa para poder cumplir con los límites de temperatura establecidos por las heurísticas de Turton y cols., 2009 (Figura 45; Tabla 18).

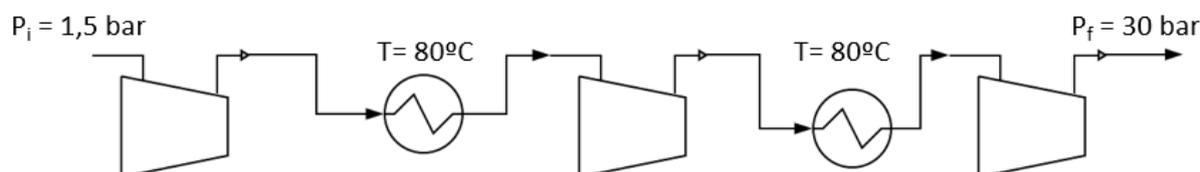


Figura 45. Sistema de compresores isentrópicos con refrigeración intermedia para adecuar la corriente de CO₂ a las condiciones de operación (30 bar).

Tabla 18. Condiciones de presión y temperatura de la corriente de CO₂ en cada una de las tres etapas de compresión con refrigeración intermedia.

Equipo	P_{in} , bar	P_{out} , bar	T_{in} , °C	T_{out} , °C	kW
C-1	1,5	4,1	60	154	2,41
C-2	4,1	11,1	80	178	2,53
C-3	11,1	30,0	80	180	2,49

10.5 RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

El diseño de la red de intercambiadores de la planta se realizó siguiendo la metodología *pinch* de integración energética. Mediante esta tecnología se optimiza el sistema de intercambiadores de forma que se aprovecha al máximo todas las posibilidades de calentamiento y enfriamiento entre las propias corrientes, disminuyendo así la necesidad de utilizar servicios auxiliares. A partir de este método se obtienen el número mínimo de intercambiadores siguiendo un proceso dividido en siete etapas: (Benitez y cols., 2007; Turton y cols., 2009):

1. Identificación de corrientes
2. Selección del intervalo de temperaturas mínimo inicial
3. Construcción del diagrama de intervalo de temperaturas
4. Construcción del diagrama de cascada
5. Construcción de las curvas compuestas
6. Determinación del número óptimo de intercambiadores de calor
7. Construcción de la red de intercambiadores

10.5.1 Identificación de corrientes

En el proceso de integración energética se define como corriente aquella que, conservando su masa y su composición, cambia su valor energético desde la salida de una operación hasta la entrada de otra. Si una corriente no pasa por un equipo de transferencia de calor donde su valor energético se vea modificado, no puede considerarse como corriente.

De acuerdo con este principio, las corrientes energéticas se clasifican en tres grupos:

- Corrientes frías: Aquellas que aumentan su energía (la temperatura de salida es mayor que la temperatura de entrada o existe evaporación)
- Corrientes calientes: Aquellas que disminuyen su energía (la temperatura de salida es menor que la temperatura de entrada o existe condensación)
- Servicios auxiliares: Son todos aquellos fluidos adicionales que se incorporan al proceso como medio de enfriamiento o calentamiento.

En el diseño de esta planta se identificaron un total de siete corrientes, más una corriente adicional correspondiente al flujo de suministro de agua al sistema electrolítico calculado a partir del balance de materia del propio equipo en el Apartado 8.3 (Figura 46). En la Tabla 19 se recogen las características de cada una de estas corrientes tras la simulación del proceso en Aspen Plus[®].

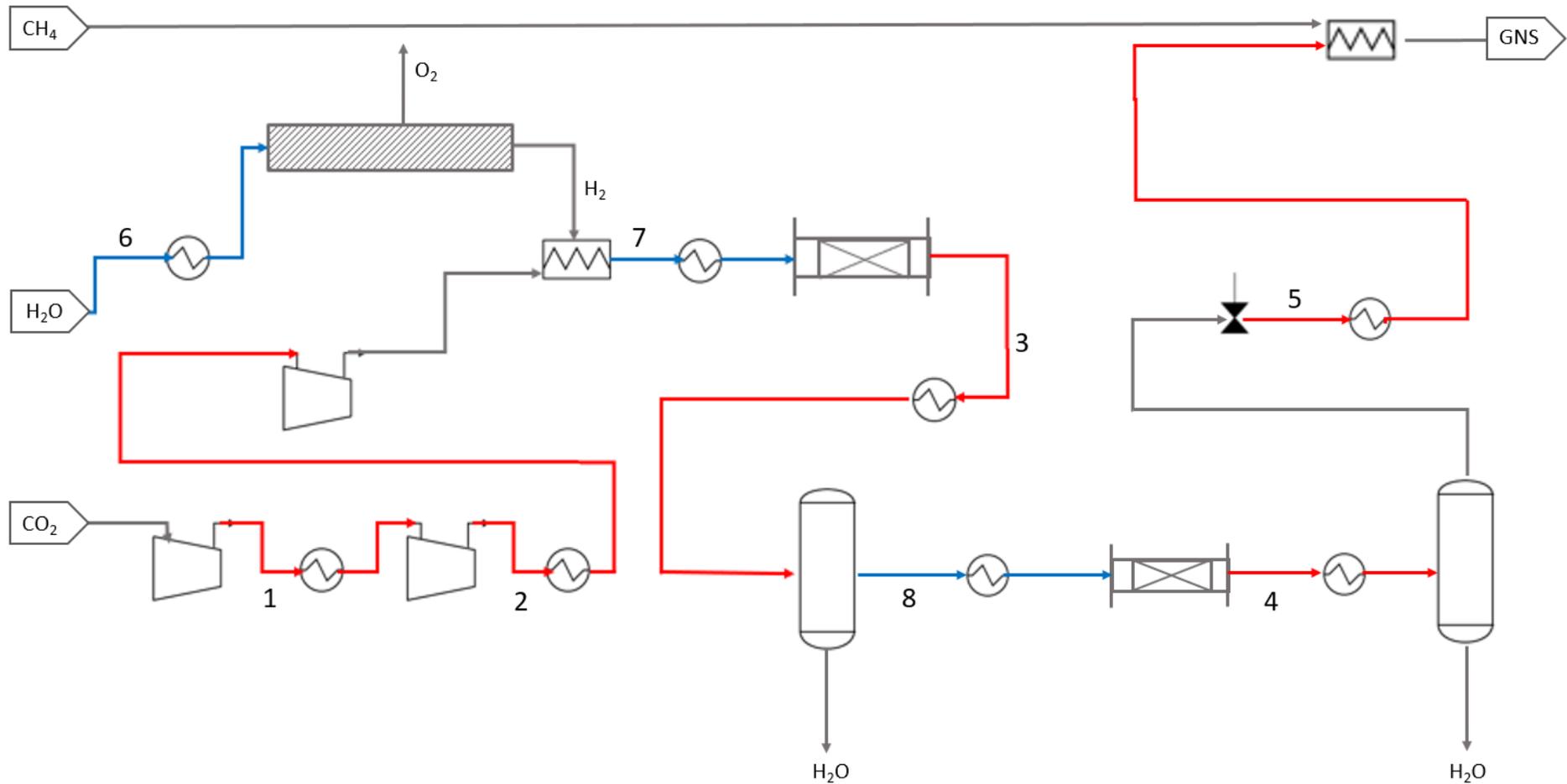


Figura 46. Identificación de corrientes para el diseño de planta PtG. (Rojas) corrientes calientes; (Azules) corrientes frías.

Tabla 19. Características de las corrientes integradas en el diseño de la planta PtG obtenidas a partir de la simulación del proceso en Aspen Plus®.

Corriente	Tipo	Flujo, Kg/h	ΔH_{in} kJ/kg	ΔH_{out} kJ/kg	Q disponible, kW
1	Caliente	99,99	-8825,4	-8896,0	1,96
2	Caliente	99,99	-8804,6	-8900,8	2,67
3	Caliente	118,31	-9637,6	-11617,8	65,08
4	Caliente	47,65	-5712,9	-6804,1	14,44
5	Caliente	39,33	-4933,0	-5091,6	1,73
6	Fría	218,35	-15880,1	-15644,2	-14,31
7	Fría	118,31	-7321,8	-6870,2	-14,84
8	Fría	47,65	-5604,8	-5094,2	-6,76

10.5.2 Selección del intervalo de temperaturas mínimo inicial

El intervalo de temperaturas mínimo o temperatura de aproximación mínima ($\Delta T_{mín.}$) representa la menor diferencia de temperaturas que puede existir entre una corriente caliente y una corriente fría a lo largo de un intercambiador para que la transferencia de calor sea efectiva. Cuanto mayor es la diferencia de temperaturas mínima, el área de transferencia en los intercambiadores de calor disminuye, sin embargo, existe una mayor demanda de servicios auxiliares, es decir, disminuye el coste de los equipos, pero se incrementan los costes de operación.

El rango de valores para la temperatura de aproximación mínima se encuentra entre 5 °C y 20 °C. Para este proyecto se seleccionó una diferencia de 10 °C para obtener una primera aproximación de diseño del sistema de intercambiadores.

10.5.3 Construcción del diagrama de intervalo de temperaturas

El diagrama de intervalo de temperaturas es un gráfico donde se indican todos los niveles de temperatura del proceso. Cada corriente se representa con una flecha vertical que parte desde su temperatura inicial y acaba en su temperatura final. El diagrama se divide en dos zonas: una zona para las corrientes calientes y otra para las frías separadas por un intervalo de temperaturas igual a la temperatura de aproximación mínima seleccionada, en este caso 10 °C.

Incorporadas cada una de las corrientes al diagrama se realizó el balance de energía para cada intervalo identificado con una letra (A-J) según la Ecuación 42 (Figura 47).

$$Q_{\text{interv.}} = \left[(T_{\text{cal.máx.}} - T_{\text{cal.mín.}}) \sum_{i=1}^{\text{Cor.Cal}} (\dot{m}_i C_{p_i}) \right] - \left[(T_{\text{fri.máx.}} - T_{\text{fri.mín.}}) \sum_{i=1}^{\text{Cor.Fri}} (\dot{m}_i C_{p_i}) \right] \quad (42)$$

Tcal. °C	CORRIENTE									Tfri. °C	Qinterv.		
	kW/°C	1	2	3	4		5	6	7		8	EmCpΔT, kW	
330		0,0264	0,0272	0,25	0,0571	0,0315		-0,22	-0,102	-0,0375		320	
260											A	250	21,50
178											B	168	13,74
154											C	144	4,68
114											D	104	8,85
90											E	80	7,76
80											F	70	1,03
77											G	67	0,26
70											H	60	0,21
25											I	15	-8,48
15											J	5	0,32

Figura 47. Diagrama de temperaturas correspondiente al diseño de la planta PtG. (Rojo) corrientes calientes; (Azul) corrientes frías.

El calor neto del sistema es igual a la suma del calor de todos los intervalos (Ecuación 43)

$$Q_{\text{neto}} = \sum_{i=1}^{\text{Interv.}} Q_{\text{interv.}} \quad (43)$$

El calor neto del sistema es de 49,86 kW, lo que significa que la planta requiere de retirada de calor mediante servicios auxiliares.

10.5.4 Construcción del diagrama de cascada

A partir del diagrama de cascada es posible determinar la cantidad óptima de energía que se debe suministrar y/o extraer mediante servicios auxiliares. Además, mediante esta herramienta puede identificarse la temperatura a la que se produce el *pinch* o pliegue energético (Figura 48).

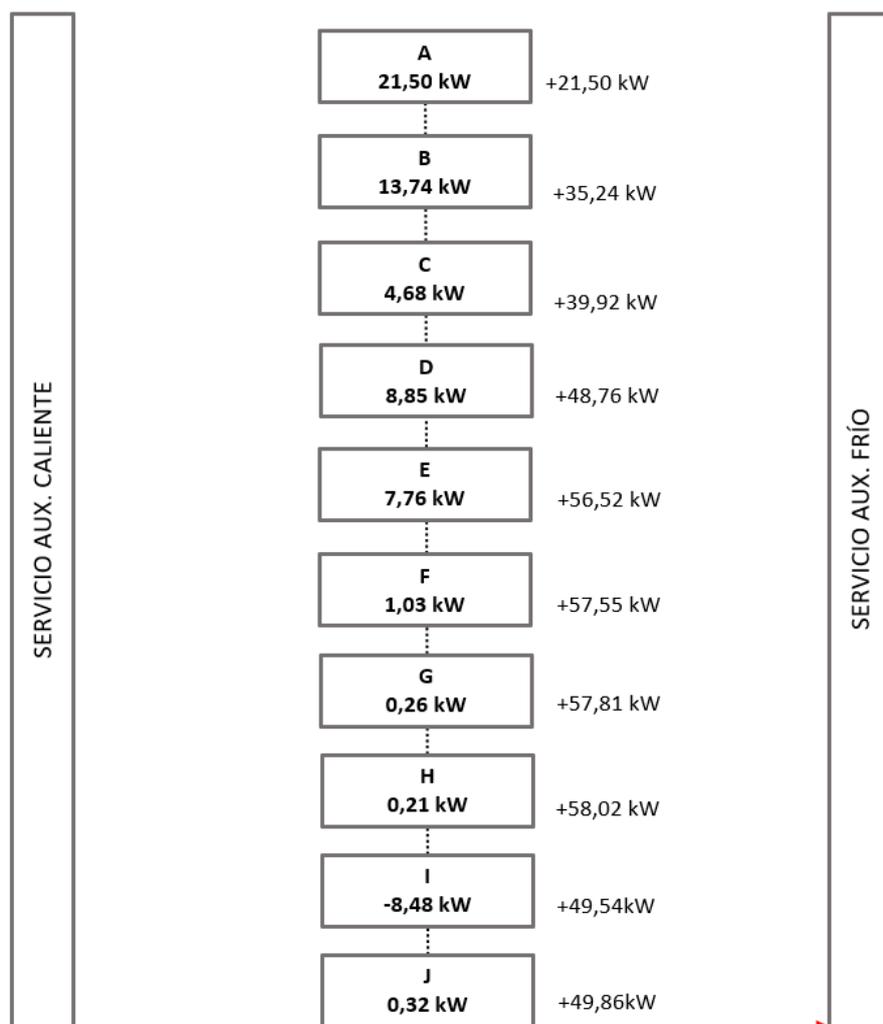


Figura 48. Diagrama de cascada del conjunto de corrientes del diseño de la planta PtG.

Se define como *pinch* aquel punto en donde la diferencia de temperaturas entre la zona caliente y la zona fría del sistema se aproximan hasta un valor igual al $\Delta T_{\text{mín.}}$ seleccionado (10 °C). En el diagrama de cascada el pliegue energético se encuentra en el punto donde el flujo de calor transferido entre dos intervalos de temperatura es cero.

El diagrama de cascada muestra un exceso de energía el sistema (Ecuación 44) por lo que no existe la condición de punto *pinch*. Únicamente se requiere un servicio auxiliar frío para equilibrar el balance energético de la instalación.

$$(\dot{m}C_p)_{\text{corrientes calientes}} > (\dot{m}C_p)_{\text{corrientes frías}} \quad (44)$$

10.5.5 Construcción de las curvas compuestas

Para la construcción de las curvas compuestas (Figura 49) se separaron los datos energéticos de las corrientes caliente y fría en cada intervalo en orden creciente de temperaturas (Ecuaciones 45-46).

$$H_{\text{cal}_{\text{interv.}}} = (T_{\text{cal}_{\text{máx.}}} - T_{\text{cal}_{\text{mín.}}}) \sum_{i=1}^{\text{Cor.Cal}} (\dot{m}_i C_{p_i}) \quad (45)$$

$$H_{\text{fri}_{\text{interv.}}} = (T_{\text{fri}_{\text{máx.}}} - T_{\text{fri}_{\text{mín.}}}) \sum_{i=1}^{\text{Cor.fri}} (\dot{m}_i C_{p_i}) \quad (46)$$

El calor o entalpía acumulada se calculó como la suma de todas las entalpías desde el primer intervalo hasta el último, siendo el calor neto del sistema la diferencia entre la entalpía acumulada de las corrientes calientes y frías (Ecuación 47).

$$Q_{\text{neto}} = \sum_{i=1}^{\text{Interv.}} Q_{\text{interv.}} = \sum_{i=1}^{\text{Interv.}} H_{\text{cal}_{\text{interv.}}} - \sum_{i=1}^{\text{Interv.}} H_{\text{fri}_{\text{interv.}}} \quad (47)$$

En este caso $Q_{\text{neto}} = 85,8 - 35,94 = 49,86 \text{ kW}$, comprobándose así los resultados obtenidos en el diagrama de cascada (Figura 48)

Una vez ajustada entalpía acumulada en cada intervalo al $\Delta T_{\text{mín.}}$ de 10 °C se obtienen dos curvas para las corrientes calientes y frías, cuya diferencia en la parte inferior es igual a el calor que debe ceder el sistema a servicios auxiliares fríos (Figura 49).

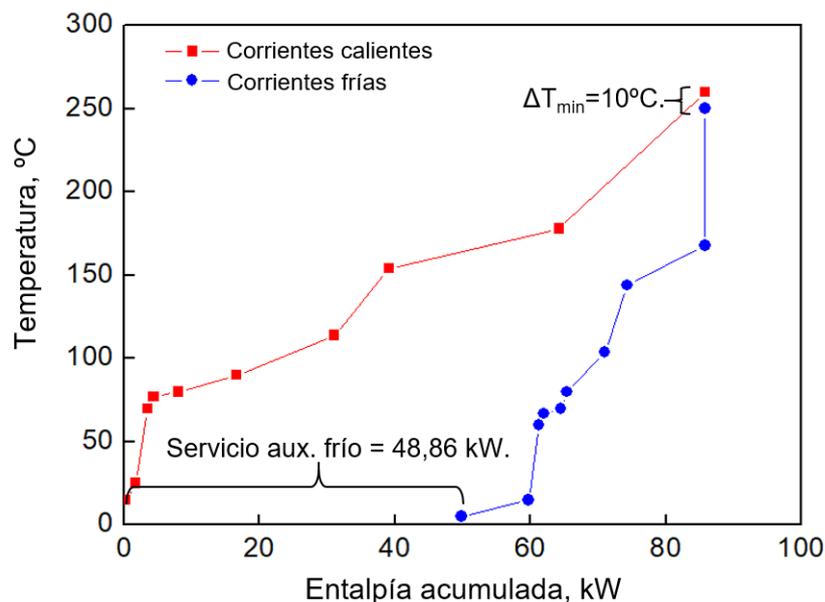


Figura 49. Evolución de la entalpía acumulada para las corrientes frías y calientes en el proceso ajustado a un intervalo de temperatura mínimo de 10 °C.

10.5.6 Determinación del número óptimo de intercambiadores de calor

Para el cálculo del número mínimo de intercambiadores de calor que garanticen una transferencia eficiente es necesario tener en cuenta que una corriente nunca debe transferir calor a través de la temperatura *pinch* o el punto de pliegue energético. En este sistema no existe tal restricción puesto que únicamente se requiere de un servicio auxiliar frío para retirar el exceso de calor.

Teniendo en cuenta esto, el número mínimo de intercambiadores de calor se puede calcular a como la suma de las corrientes calientes y el número de servicios auxiliares necesarios menos uno Ecuación 48.

$$N_{\text{inter.}} = N_{\text{c.cal}} + N_{\text{c.fri}} + N_{\text{s.aux}} - 1 \quad (48)$$

De acuerdo con esta correlación $N_{\text{inter.}} = 5 + 3 + 1 - 1 = 8$. Por lo tanto, se requieren un mínimo de ocho intercambiadores de calor para garantizar una transferencia energética óptima en el sistema.

10.5.7 Propuesta de red de intercambiadores

A partir del número mínimo de intercambiadores calculados, en la Figura 50 se muestra la propuesta de red de intercambiadores para la instalación. En esta configuración, las corrientes calientes a la salida de los reactores 1 y 2 ceden su calor a las corrientes de entrada, mientras que la refrigeración de las unidades de compresión se lleva a cabo mediante servicios auxiliares fríos (Figura 51).

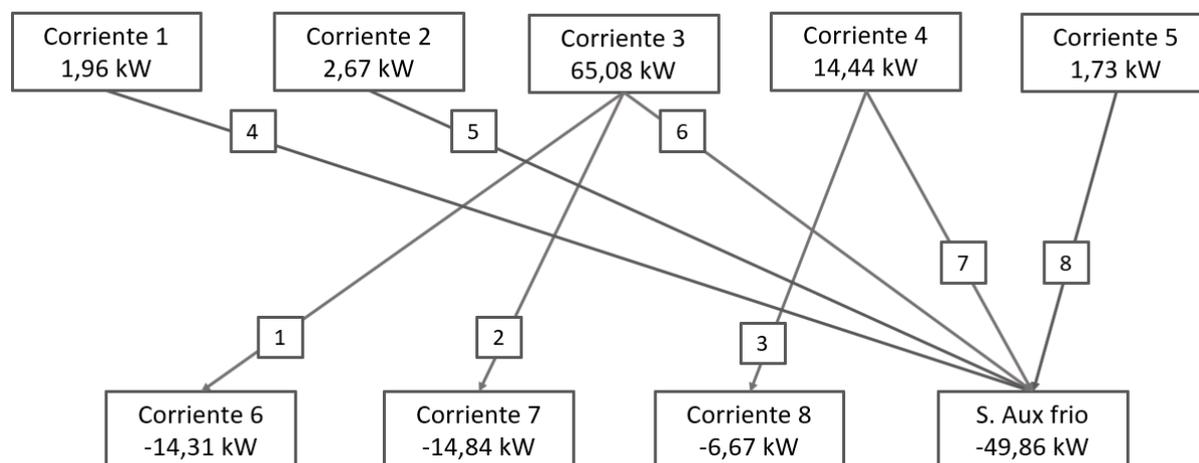


Figura 50. Diagrama de red de intercambiadores para el sistema PtG.

En las Tablas 19 y 20 se recogen las características de cada uno de estos intercambiadores tras la simulación del proceso en Aspen Plus[®]. Para los intercambiadores H-4, H-5, H-6 y H-7 se optó un sistema de refrigeración por agua con una temperatura de entrada de 20 °C y una temperatura de salida del intercambiador de 25 °C.

Por otra parte, la corriente final de GNS se debe adecuar a las condiciones de presión y temperatura para poder ser incorporado a una red de distribución. En este caso, se ha seleccionado una temperatura de diseño de 15 °C y una presión de 4 bar correspondiente al límite superior e inferior para líneas de baja y alta presión respectivamente (gasNatural Distribución SDG, S.A, 2012; BOE, 1993). El intercambiador H-8 es el encargado de enfriar la corriente hasta los 15 °C de referencia. Debido a que esta temperatura es inferior a el agua de servicio, en este intercambiador se debe utilizar un refrigerante a menor temperatura. Para simular las condiciones de este intercambiador se seleccionó en Aspen Plus[®] fluido refrigerante con una temperatura de entrada de -24 °C y una temperatura de salida de -25 °C.

La unidad de metanación requiere de un total de 8 intercambiadores de calor divididos en dos categorías:

- 3 intercambiadores de calor gas-gas: Estos equipos transfieren la energía de las corrientes calientes a las corrientes frías.
- 5 intercambiadores de calor gas-líquido: Estos equipos retiran el exceso de energía de las corrientes calientes mediante refrigeración líquida.

El área de intercambio para los equipos de refrigeración gas-líquido se calculó a partir de las heurísticas de Turton y cols., 2009:

- En los intercambiadores de carcasa y tubos donde no existe un cambio de fase el calor intercambiado puede calcularse a partir de la Ecuación 49, siendo común utilizar un factor $F = 0,9$ para la obtención de valores estimativos.

$$q = UAF\Delta T \rightarrow A = \frac{q}{U0,9\Delta T} \quad (49)$$

- Los coeficientes globales de transferencia de calor con fines estimativos son $60 \text{ W/m}^2\text{°C}$ para intercambiadores gas-líquido y $30 \text{ W/m}^2\text{°C}$ para intercambiadores gas-gas.

Para el cálculo del gradiente de temperaturas ΔT en cada uno de los equipos de intercambio de calor, se utilizó el método de la diferencia de temperaturas media logarítmica (Ecuación 50) para intercambiadores de flujo en contracorriente (Figura 52).

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (50)$$

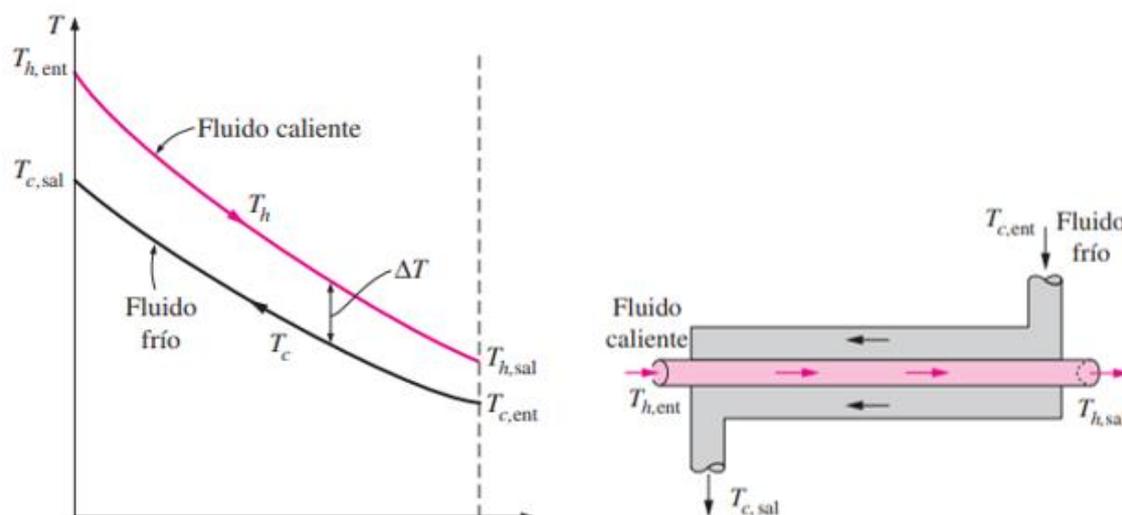


Figura 52. Diagrama del método de la diferencia de temperaturas media logarítmica para intercambiadores de calor con flujo a contracorriente. Fuente: Çengel y Ghajar, 2011.

Atendiendo a estas heurísticas de diseño y tomando los resultados obtenidos tras realizar el análisis energético y optimización del sistema de intercambiadores, en las Tablas 20 y 21 se recogen las características de los equipos gas-gas y de refrigeración líquida respectivamente obtenidos mediante simulaciones en Aspen Plus[®].

Tabla 20. Características de los intercambiadores de calor gas-gas obtenidas a partir de las simulaciones en Aspen Plus[®].

Nº	Corriente fría, °C		Corriente caliente, °C		A, m ²	q, kW
	Entrada	Salida	Entrada	Salida		
1	104,4	250	330	196,5	6,39	14,84
2	15	80	196,5	184,7	3,74	14,31
3	70	250	330	150,2	3,08	6,76

Tabla 21. Características de los sistemas de refrigeración gas-líquido obtenidos a partir de las heurísticas de Turton y cols., 2009 y los datos recogidos a partir de las simulaciones en Aspen Plus[®].

Nº	Corriente caliente, °C		Servicio	ΔT °C	Consumo kg/h	A, m ²	q, kW
	Entrada	Salida					
4	154,4	80	Agua	20/25	338	0,40	1,96
5	178,4	80	Agua	20/25	460	0,50	2,67
6	184,6	70	Agua	20/25	6195	7,04	35,92
7	150,2	77	Agua	20/25	1325	1,64	7,69
8	69,8	15	Refrigerante	-25/-20	1560	0,52	1,73

10.5 SISTEMA DE REFRIGERACIÓN DE LOS REACTORES

En las condiciones óptimas de operación ($T=330$ °C y $P=30$ bar) los reactores R-1 y R-2 generan 91 y 8 kW respectivamente. Para mantener las condiciones de isothermicidad en la reacción este calor debe retirarse mediante un sistema de refrigeración. Como refrigerante se ha seleccionado agua con temperatura de entrada de 27 °C y una temperatura de salida de 45°C, siguiendo las heurísticas para el diseño de sistemas de refrigeración de Turton y cols., 2009.

De acuerdo con este intervalo de temperaturas, el flujo másico de agua puede calcularse según la Ecuación 51 para un sistema sin cambio de fase.

$$q = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} C_p \Delta T \rightarrow \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{q}{C_p \Delta T} \quad (51)$$

En el rango de temperaturas de diseño el C_p del agua es de 4,175 kJ/kg·K. Por lo tanto, el flujo másico necesario para mantener los reactores R-1 y R-2 en régimen isoterma es de 4359 y 383 kg/h de agua respectivamente.

11. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA INSTALACIÓN

11.1 UNIDAD DE METANACIÓN

11.1.1 Coste de inmovilizado

En este apartado se recoge el coste total del conjunto de los equipos incluidos en el diseño de la planta PtG. La estimación del coste de cada equipo individual se fundamenta en el método de Guthrie basado en cálculo del módulo desnudo, el cual incluye el coste del propio equipo más su instalación (Turton y cols., 2009) (Ecuación 52).

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} \quad (52)$$

Donde C_{BM} el coste del módulo desnudo, C_p^0 el coste del equipo y F_{BM} la suma de los multiplicadores utilizados en este método función del equipo y las condiciones de operación.

Siguiendo el método de Guthrie, el coste individual de cada equipo puede estimarse a partir de la Ecuación 53.

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(X) + K_3 [\log_{10}(X)]^2 \quad (53)$$

Siendo K_1 , K_2 y K_3 contantes características y X el parámetro de capacidad de cada equipo (Tabla 22).

Tabla 22. Parámetros para el cálculo del coste de equipos incluidos en el diseño de la planta PtG. Valores de moneda de 2001 (CEPCI=397). Adaptado de Turton y cols., 2009.

Equipo	K_1	K_2	K_3	X, Uds.	Tamaño mín.	Tamaño máx.
Compresor rotatorio	5,0355	-1,8002	0,8253	Potencia, kW	18	950
Turbina de vapor	2,6259	1,4191	-0,1798	Potencia, kW	70	7500
Intercambiador de calor	3,3444	0,2745	-0,0472	Área, m ²	1	10
Recipiente vertical	3,4974	0,4485	0,1074	Volumen, m ³	0,3	520
Bomba recíproca	3,8696	0,3161	0,122	Potencia, kW	0,1	200
Reactor encamisado sin agitación	3,3496	-0,2765	0,0025	Volumen, m ³	5	45

Por otro lado, el factor F_{BM} (Ecuación 54) se calcula a partir del factor de presión F_p (Ecuación 55) y el factor de material F_M . El factor de material depende de las condiciones de

temperatura de trabajo de cada equipo. En el diseño de la instalación PtG ningún equipo trabaja a muy bajas o altas temperaturas ($T < -28$ °C; $T > 600$ °C), por lo que el factor del material es igual a la unidad en todos los casos.

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_P F_M \quad (54)$$

$$F_P = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850 - 0,6(P+1)]} + 0,00315}{0,0063} \quad \text{para recipientes a presión (ASME)} \quad (55)$$

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 [\log_{10} P]^2 \quad \text{para otros equipos}$$

Para asegurar un margen de confianza en la estimación del coste de los equipos, la capacidad de cada uno de estos se incrementó en un 50 % respecto al tamaño calculado en los apartados anteriores (Tabla 23). Por otro lado, los costes obtenidos a partir de la Tabla 22 se actualizaron al CEPCI correspondiente al año 2019 (607,5) de acuerdo con la Ecuación 56 (Chemical Engineering, 2020).

$$\text{Coste de equipo} = C_p^0 \frac{\text{CEPCI}_{2019}}{\text{CEPCI}_{2001}} \quad (56)$$

Tabla 23. Cálculo del coste de los equipos incluidos en el diseño de la planta PtG.

Equipo	Nombre	Capacidad	Material*	Coste equipo, €
Compresor: Rotatorio	C-1	3,6 kW	CS	24913
	C-2	3,8 kW	CS	23854
	C-3	3,7 kW	CS	24227
Intercambiador: Doble tubo	H-1	9,6 m ²	CS	4758
	H-2	5,6 m ²	CS	4291
	H-3	4,6 m ²	CS	4121
	H-4	0,6 m ²	CS	2456
	H-5	0,8 m ²	CS	2621
	H-6	10,6 m ²	CS	4841
	H-7	2,5 m ²	CS	3577
	H-8	0,8 m ²	CS	2650
Recipiente a presión: Vertical	S-1	0,018 m ³	CS	694
	S-2	0,0021 m ³	CS	81
Reactor: Encamisado sin agitación	R-1	0,5 m ³	CS	6427
	R-2	0,3 m ³	CS	3122

*CS = Acero al carbono

Una vez realizada la estimación del coste individual, se calculó el coste del módulo desnudo (C_{BM}) a partir del factor de material (F_M), el factor de presión (F_P) y las constantes B_1 y B_2 . En este caso dados los equipos necesarios para el diseño de la planta estos factores solo son aplicables a intercambiadores y los equipos de separación gas-líquido (Turton y cols., 2009) (Tablas 23-24).

Tabla 24. Valores de las constantes B_1 y B_2 para el cálculo del módulo desnudo de los intercambiadores de calor y recipientes incluidos en el diseño de la planta PtG. Fuente Turton y cols, 2009.

Equipo	Descripción	B_1	B_2
Intercambiador	Doble tubo	1,74	1,55
Recipiente	Vertical	2,25	1,82

Tabla 25. Cálculo del módulo desnudo de los equipos incluidos en el diseño de planta PtG.

Equipo	Nombre	C_p^0 , €	F_M	F_P	F_{BM}	C_{BM} , €
Compresor: Rotatorio	C-1	24913	1	1	2,5	62282
	C-2	23854	1	1	2,5	59635
	C-3	24227	1	1	2,5	60567
Intercambiador: Doble tubo	H-1	4758	1	1	3,29	15653
	H-2	4291	1	1	3,29	14117
	H-3	4121	1	1	3,29	13559
	H-4	2456	1	1	3,29	8080
	H-5	2621	1	1	3,29	8622
	H-6	4841	1	1	3,29	15928
	H-7	3577	1	1	3,29	11769
	H-8	2650	1	1	3,29	8719
Recipiente a presión: Vertical	S-1	7711	1	3,19	8,06	5595
	S-2	7711	1	3,19	8,06	653
Reactor: Encamisado sin agitación	R-1	53986	1	1	4	22708
	R-2	26222	1	1	4	12487

De acuerdo con el método Guthrie, el valor total del módulo desnudo sumando todos los equipos incluidos en la unidad de metanación asciende a 323.373 €. A este valor hay que añadirle las partidas de imprevistos y honorarios (3-15%) y los costes auxiliares que representan el 50% del coste total del módulo desnudo (Turton y cols., 2009). Aplicando el porcentaje máximo a las partidas de imprevistos y honorarios el coste total del inmovilizado se estimó según la Ecuación 57.

$$I = 1,15C_{BM} + 0,5C_{BM} = 1,15 \cdot 323.373 + 0,5 \cdot 323.373 = 533.565\text{€} \quad (57)$$

11.1.2 Coste de operación

Para determinar la viabilidad de una planta química, es necesario estimar los costes asociados a la producción (COM_d). Estos costes son la suma de las partidas divididas en tres categorías (Tabla 26):

1. Costes directos de fabricación (DMC): Corresponden a los gastos derivados de la propia operación de la planta y varían con la producción.
2. Costes fijos de fabricación (FMC): Incluyen los costes de la planta, depreciación e impuestos y seguros y su valor es independiente de la producción.
3. Gastos generales (GE): Representan los costes comerciales y financieros del negocio.

Tabla 26. Desglose de los costes de operación. Fuente: Turton y cols., 2009.

DMC	
Materias primas	C_{RM}
Tratamiento de residuos	C_{WT}
Servicios auxiliares	C_{UT}
Mano de obra	C_{OL}
Supervisión	$0,18C_{OL}$
Mantenimiento y reparaciones	$0,06I$
Suministros de operación	$0,09I$
Laboratorio	$0,15C_{OL}$
Patentes	$0,03COM$
FMC	
Depreciación	$0,1I$
Impuestos y seguros	$0,032I$
Gastos de planta	$0,708 C_{OL}+0,036I$
GE	
Gastos financieros	$0,177C_{OL}+0,009I$
Gastos comerciales	$0,11COM$
Investigación y desarrollo	$0,05COM$

De acuerdo con este desglose, agrupando los diferentes términos y sin tener en cuenta los costes de mano de obra, los costes de operación pueden estimarse según la Ecuación 58.

$$COM = 0,18I + 1,23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (58)$$

En este caso, al tratarse de un proceso de recuperación de CO₂, el coste de las materias primas se reduce a las corrientes de entrada al proceso de electrólisis que se desarrollarán en apartados posteriores y el coste de tratamiento de residuos puede despreciarse frente al resto (Ecuación 59).

$$\text{COM} = 0,18I + 1,23C_{\text{UT}} \quad (59)$$

El coste total del inmovilizado necesario en la unidad de metanación es de 533.565 euros mientras que, en la Tabla 27, se recoge el coste derivado del consumo de servicios auxiliares de refrigeración, tanto de los intercambiadores de calor como el de los reactores aplicando el precio de consumo establecido por Aspen Plus[®]. Suponiendo que la planta trabaja de forma continua con un total de 8300 h/año el coste de consumo de servicios auxiliares asciende a 509 €/año. Teniendo en cuenta estos valores el coste de operación de la unidad de metanación asciende a 96.668 €/año (Ecuación 60)

$$\text{COM} = 0,18 \cdot 533.565 + 1,23 \cdot 509 = \mathbf{96.668 \text{ €/año}} \quad (60)$$

Tabla 27. Desglose de los costes derivados del consumo de servicios auxiliares obtenidos mediante la simulación en Aspen Plus[®].

Unidad	Servicio auxiliar	Coste €/kg	m, kg/h	Coste €/h
H-4	Agua	$3,6 \cdot 10^{-6}$	338	0,0012
H-5	Agua	$3,6 \cdot 10^{-6}$	461	0,0017
H-6	Agua	$3,6 \cdot 10^{-6}$	6195	0,022
H-7	Agua	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1389	0,005
H-8	Refrigerante	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1560	0,014
R-1	Agua	$3,6 \cdot 10^{-6}$	4359	0,016
R-2	Agua	$3,6 \cdot 10^{-6}$	383	0,0014

11.2 EQUIPO DE ELECTROLISIS

En la actualidad cada vez son más las plantas que incorporan sistemas electrolíticos en sus unidades de proceso. Sin embargo, encontrar este tipo de equipos en plantas químicas no es habitual. Por ese motivo, no existen suficientes referencias que permitan generar correlaciones para el cálculo de costes mediante el método Guthrie. Dada esta limitación, la estimación de los costes de la unidad de electrolisis se ha realizado por separado, partiendo de los datos recogidos por Kuckshinrichs y cols, 2017 y Bertuccioli y cols., 2014 para un equipo de electrolisis alcalina (Tabla 28-29)

Tabla 28. Características técnicas de un equipo de electrólisis alcalina. Fuente: Kuckshinrichs y cols., 2017

Características de planta		
Capacidad	6	MW
Tiempo de vida	20	Años
Tiempo de vida de celda	83.000	horas
Operación	8300	horas/año
Producción	118	kg H ₂ /h
Corrientes de entrada		
Agua desionizada	10,1	kg/kg H ₂
Disolución de KOH	2,75	10 ⁻⁴ kg/kg H ₂
Vapor de agua	0,038	kg/kg H ₂
Nitrógeno	0,71	10 ⁻⁴ kg/kg H ₂
Electricidad	53,9	kWh/kg H ₂

Tabla 29. Desglose de costes de un equipo de electrólisis alcalina. Fuente: Kuckshinrichs y cols, 2017

Inversión		
Activo depreciable (ddcc)	0,85	M€/MW
Sustitución de celda	50	%/ddcc
Desmantelamiento	6	%/ddcc
Costes indirectos depreciables (idcc)	0,14	M€/MW
Costes fijos de operación		
Material	2,5	%/ddcc
Costes variables de operación		
Agua desionizada	0,01	€/kg
KOH	2,51	€/kg
Vapor	0,01	€/kg
Nitrógeno	0,28	€/kg

Al igual que para el caso de la unidad de metanación, se incrementó en un 50 % la capacidad de producción del electrolizador. De acuerdo con este dato, en la Tabla 30 se recoge el conjunto de costes del equipo de electrolisis teniendo en cuenta el consumo de materias primas y los costes del inmovilizado.

Tabla 30. Desglose de costes del equipo de electrolisis alcalina incluido en el diseño de la planta PtG.

Características de planta			
Capacidad	1,5	MW	
Tiempo de vida	20	años	
Tiempo de vida de celda	83.000	horas	
Operación	8300	horas/año	
Producción	27	kg H ₂ /h	
Corrientes de entrada			Costes, €/año*
Agua desionizada	272,7	kg/h	22634
Disolución de KOH	7,4·10 ⁻³	kg/h	154
Vapor de agua	1,26	kg/h	105
Nitrógeno	1,92·10 ⁻³	10 ⁻⁴ kg/kg H ₂	5
Inversión			Costes, M€*
Activo depreciable (ddcc)	0,85	M€/MW	1,3
Sustitución de celda	50	%/ddcc	0,64
Desmantelamiento	6	%/ddcc	0,08
Costes indirectos depreciables (idcc)	0,14	M€/MW	0,21
Costes fijos de operación			Costes, M€/año*
Material	2,5	%/ddcc	0,032

*Moneda de 2015

Actualizando el CEPCI de 2015 (570,5) a 2019 el coste total del inmovilizado relativo al equipo de electrolisis asciende a 2,37 millones de euros con un coste de operación anual de 58.458 euros sin tener en cuenta el consumo de electricidad del electrolizador.

12. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente trabajo se han estudiado las diferentes vías de valorización del dióxido de carbono generado en el proceso de purificación (upgrading) del biometano generado en el vertedero de Lapatx. Tras evaluar técnicamente varias alternativas se optó por desarrollar la reacción de metanación e incorporarla en un proceso Power to Gas en vistas a maximizar el rendimiento hacia la producción de gas natural sintético utilizando para ello energía eléctrica procedente de fuentes sostenibles. En el diseño de la planta Power to Gas se seleccionó una configuración con reactores isotermos refrigerados por agua para la unidad de metanación y un equipo de electrólisis alcalina a presión para el proceso de producción de hidrógeno.

Mediante simulaciones en Aspen Plus[®] se analizaron diferentes configuraciones de proceso, determinando un mínimo de dos reactores isotermos en serie para alcanzar la calidad de GNS exigida por el BOE medida a partir del Índice de Wobbe. Las condiciones óptimas de operación utilizando esta configuración, se alcanzaron a P=30 bar y T=330 °C. No obstante, en estas condiciones, el GNS producido no cumplía con las especificaciones de composición, por lo que fue necesario inyectar parte del metano recuperado en el proceso de upgrading en la corriente final de GNS. Debido a la inhibición de la cinética de reacción por la presencia de agua, tras cada reactor se incorporaron dos equipos de separación gas-líquido operando a 77 °C y 70 °C y 30 bar. Adicionalmente, para poder adecuar la corriente de CO₂ captado a las condiciones de presión de los reactores, se realizó un diseño preliminar del sistema de compresión necesario en la instalación. Por último, dada la exotermicidad de la reacción, se llevó a cabo un análisis energético a la unidad de metanación y se diseñó una red de 8 intercambiadores para garantizar un aprovechamiento óptimo del calor generado en el proceso.

El análisis económico de la unidad de metanación se realizó de acuerdo con el método del módulo desnudo propuesto por Guthrie. Mediante este método se obtuvieron para la unidad de metanación unos costes de capital (CAPEX) de 533.565 euros y unos costes de operación (OPEX) de 96.667 €/año. Por su parte, los costes del equipo de electrólisis se calcularon siguiendo referencias bibliográficas. De acuerdo con los datos recopilados por diferentes autores, la estimación del CAPEX para este equipo es de 2,37 millones de euros, mientras que el OPEX asciende a 58.458 euros.

13 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo y su detallado análisis se puede concluir:

- I. Los recientes estudios en sistemas de almacenamiento energético y tecnologías de hidrógeno destacan la síntesis de compuestos como el metano, metanol, dimetiléter y ácido fórmico como principales alternativas en procesos de captura de CO₂. Sin embargo, la necesidad de una etapa intermedia para la generación de gas de síntesis hace que la producción de metanol, dimetiléter o ácido fórmico sea económicamente poco competitivas.
- II. El control de la temperatura y del agua generada durante la reacción de metanación son dos parámetros clave a tener en cuenta a la hora de optimizar el proceso. En este aspecto, el correcto diseño de los equipos de reacción es esencial. Uno de los puntos de mejora respecto al diseño preliminar realizado en el presente trabajo, es la sustitución del agua de refrigeración de los reactores por el aprovechamiento del calor de reacción para la generación de vapor sobrecalentado que puede ser incorporado a un ciclo Bryton y recuperar de parte de la energía eléctrica demandada por el proceso de electrolisis.
- III. La aplicación de la tecnología Power to Gas en el proceso de recuperación de biometano evita la emisión de aproximadamente 830 T/año de CO₂ equivalente a 464 vehículos de tamaño medio (118g CO₂/km; 41,6 km/día de recorrido para la media española). Por otro lado, durante el proceso, se obtienen 15 m³/h de GNS (14,26 kWh/m³) adicionales al biometano generado en el vertedero equivalente al consumo 224 hogares (media española de consumo 7.921 kWh/año).
- IV. En la estimación de costes de la instalación Power to Gas, el equipo de electrolisis representa la fracción mayoritaria, con un coste de inmovilizado cuatro veces superior a los equipos de metanación. Hoy en día, se trata de un proceso de baja implantación, por este motivo, el diseño y la instalación de este tipo de equipos se realiza a medida en función del campo de aplicación. No obstante, los datos recogidos en bibliografía reflejan como el aumento del número de plantas de Power to Gas va a facilitar la estandarización de los equipos y el consiguiente descenso de los precios de compra.
- V. Por último, debido al tamaño de la planta el coste de consumo de servicios auxiliares tan solo representa una pequeña fracción de los costes de operación. El mayor gasto deriva de la electricidad demandada por el equipo de electrolisis, cuyo coste dependerá de la fuente de obtención y las tasas de consumo.

14. BILIOGRAFÍA

A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makke, J. Gascon y F. Kapteijn, 2017. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalysed CO₂ Hydrogenation Processes.

A. Benítez Hernandez, Y. Martinez Ochoa, F. J. Domínguez Alonso, 2007. Tecnología Pinch: Introducción a la Integración Energética. Departamento de Química e Ingeniería Química. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Cuba.

A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni H. Geerlings y A. Züttel, 2013. Sorption enhanced CO₂ methanation. Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 9620-9625.

AdBlue Fertiberia, 2019. Qué es Adblue. <https://adbluefertiberia.com/que-es-adblue.html> [Fecha de consulta: 15/01/2020].

A. Edrisi, Z. Mansoori y B. Dabir, 2016. Urea synthesis using chemical looping process – Techno-economic evaluation of a novel plant configuration for a green production. International Journal of Greenhouse Gas Control. 44, 42-51.

A. I. Adnan, M. Y. Ong, S. Nomanbhay, K. W. Chew y P. L. Show, 2019. Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review. Bioengineering, 6, 92.

A. Lazdans, E. Dace y J. Gusca, 2016. Development of the experimental scheme for methanation process. Energy Procedia 95, 540-545.

A. Mazza, E. Bompard y G. Chicco, 2018. Applications of power to gas technologies in emerging systems. Sustainable Energy Reviews 92, 794-806.

Asociación española del Gas (SEDIGAS), 2019. El gas en España, en Europa y en el Mundo. Informe anual 2018.

A. Ursúa, L. M. Gandía y P. Sanchís, 2012. Hydrogen Production from Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. Proceedings of the IEE. 100, 2. 410-427.

BOE, 1993. Real Decreto 1953/1993 de 22 de octubre por el que se aprueba el Reglamento de instalaciones de gas en locales destinados a usos domésticos, colectivos o comerciales. Núm. 281. 33010.

BOE, 2016. Resolución de 13 de marzo de 2006, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se establecen los protocolos de detalle de las Normas de Gestión Técnica del Sistema Gasista. Ministerio de Industria Turismo y Comercio. Núm 80. 13003.

BOE, 2018. Resolución de 8 de octubre de 2018, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por las que se modifican las normas de gestión técnica del sistema

NGTS-06, NGTS 07 y los protocolos de detalle PD-01 y PD-02. Ministerio para la transición ecológica. Sec. III. Núm. 256, 102917-102950.

Chemical Engineering. Essentials for the CPI Professional, 2020. 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average. <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/> [Última modificación 20/03/2020; Fecha de consulta:06/08/2020]

C. V. Miguel, A. Mendes y L. M. Madeira, 2018. Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst. Journal of CO₂ Utilization 25, 128-136.

Diario ABC, 2019. Qué es el AdBlue que usan los coches diésel y para qué sirve. https://www.abc.es/motor/reportajes/abci-adblue-usan-coches-diesel-y-para-sirve-201910110147_noticia.html [Última modificación 11/10/2019] [Fecha de consulta: 15/01/2019].

E. Alper y O. Y. Orhan, 2017. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. Petroleum 3, 1709-1742.

E. Bargiacchi, M. Antonelli y U. Desideri, 2019. A comparative assessment of Power-to-Fuel production pathways. Energy 183, 1253-1265.

F. Tietz, D. Sebold, A. Brisse y J. Schefold, 2013. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000h of operation. Journal of Power Sources 223, 129-135.

GasNatural Distribución SDG, S. A, 2012. Red de suministro de gas natural distribución SDG, S. A A Béjas Industrial con punto de entrega en MOP 16 bar y AR MOP 16/5 bar en T. M. de Béjar (Salamanca). Proyecto Administrativo. Universidad Rey Juan Carlos, Salamanca, España.

H. Blanco, W. Nijs, J. Ruf y A. Faaij, 2018. Potential of Power-to-Methane in the EU energy transition to a low carbon system using cost optimization. Applied Energy. 232, 323-340.

I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Lou, S. Campanaro, H. Wenzel y P. G. Kougias, 2018. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. Biotechnology Advances. 1- 15.

I. Uehara, 2009. Hydrogen Separation and Handling. Energy Carriers and Conversion Systems. Vol 1. Encyclopaedia of Life Support Systems (EOLSS) 252-268.

J. A. Roca, 2019. La pila de combustible de metanol iguala la autonomía de los coches de combustión. El periódico de la energía. <https://elperiodicodelaenergia.com/la-pila-de-combustible-de-metanol-igual-a-la-autonomia-de-los-coches-de-combustion/> [Última modificación 16/03/2019] [Fecha de consulta 17/01/2020].

J. C. Koj, C. Wulf y P. Zapp, 2019. Environmental impacts of power-to-X systems-A review of technological and methodological choices in Life Cycle Assessments. Renewable and Sustainable Energy Reviews 112, 865,879.

J. Eppinger y K.W. Hueang, 2017. Formic acid as a hydrogen energy carrier. American Chemical Society Energy Letters. 2, 188-195.

J. H. Meessen, 2012. Urea. Ullmann's Encyclopaedia on Industrial Chemistry. 37, 657-693. J. Meessen, 2014. Urea synthesis. Chemie Ingenieur Technik. 86, 2180-2189.

J. M. Campbell, L. L. Lilly, R.N. Maddox., 2014. Gas Conditioning and Processing, Vol. 2: The Equipment Modules. Campbell Petroleum Series, 9th Edition. Oklahoma U.S.A.

J. M. Lalancette, 1974. Methanation processes. Patent N°. Us. 3847963.

J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja y O.M. Papoola, 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation.

K. Bhaskar y P. Chandra-Das, 2007. Manufacture of urea. PhD Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India.

K. Dong, R. Razzaq, Y. Hu y K. Ding, 2017. Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrogen. Chemical Transformations of Carbon Dioxide. Springer International Publishing AG, Switzerland. 6, 203-228.

K. Ghaib, F-A. Ben-Fares, 2018. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 81, 433-446.

L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lenher, B. Madden y E. Standen, 2014. Study on development of water electrolysis in the EU. E4tech. element energy Ltd for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking., Switzerland.

L. Falbo, M. Martinelli, C. G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano y P. Deiana, 2018. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. Applied Catalysis B. Environmental 225, 354-363.

M. Aresta, A. Dibenedetto y A. Angelini, 2014. Catalysis for the valorisation of exhaust carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂. Chemical Reviews 114, 1709-1742.

M. Asteazarán, 2019. Preparación y caracterización de materiales catalíticos para una Celda de Combustible de Metanol Directo. Análisis del desempeño de un prototipo. PhD Thesis. Universidad Tecnológica Nacional. Argentina.

M. Boudellal, 2018. Power to Gas. Renewable Hydrogen Economy. De Gruyter, Germany.

M. De Falco, G. Iaquaniello y G. Centi, 2013. CO₂: A Valuable Source of Carbon. Springer-Verlag, London. 171-186.

M. De Falco, M. Capocelli y G. Centi, 2016. Dimethyl ether production from CO₂ rich feedstocks in one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation. Chemical Engineering Journal. 294, 400-409.

- M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel-Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert y T. Kolb, 2016. *Renewable Energy* 85, 1371-1390.
- M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller y M. Koppe, 2014. *Power to Gas: Technology and Business Models*. Springer, London.
- M. Pérez-Fortes y E. Tzimas, 2016. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production. European Commission. JRC Science for policy report. Luxembourg.
- M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos y A. Irabien, 2018. Formic Acid Manufacture: Carbon Dioxide Utilization Alternatives. *Appl. Sci.* 8, 914.
- N. Connor, 2019. What is Isentropic Efficiency-Turbine/Compressor/Nozzle-Definition. Thermal Engineering. <https://www.thermal-engineering.org/what-is-isentropic-efficiency-turbine-compressor-nozzle-definition/> [Última modificación: 22-05-2019] `Fecha de consulta: 15-07-2020]-
- O. K. Simya, P. Radhakrishnan y A. Ashok, 2018. Engineered Nanomaterials for Energy Applications. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. 41, 751-766.
- O. S. Buchholtz, A. G. J. van der Ham, R. Veneman, D.W.F. Brilman y S. R. A. Kersten, 2014. Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy. A design study. *Energy Procedia* 63, 7993-8009.
- P. Brea Prieto, 2018. Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA. PhD Thesis. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- P. Djinovic y F. Schüth, 2015. Energy Carriers Made from Hydrogen. *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*. Elsevier B. V, Germany. 12, 183-198.
- P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro y P. Antonucci, 2017. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A review. *Catalysts* 7,59.
- P. Garbis, C. Kern y A. Jess, 2018. Kinetics and Reactor Design Aspects of Selective Methanation of CO over a Ru/ γ -Al₂O₃ Catalyst in CO₂/H₂ Rich Gases. *Energies*, 12. 469 1-15.
- P. Lunde y F. L. Kester, 1974. Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* Vol. 13 N°1, 27-33.
- P. Shu-Yuan, C. Pen-Chi, P. Weibin y K. Hyunook, 2018. Advances in state of art valorisation technologies for captured CO₂ toward sustainable carbon cycle. *Critical reviews in environmental science and technology*. Vol. 0, 1-64.
- R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting y J. A. Shaeiwitz, 2009. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Third Edition. Pearson Education, Inc. USA.
- S. Faberi, L. Paolucci, D. Velte e I. Jiménez, 2014. Methanol: a future transport fuel based on hydrogen and carbon dioxide. *Science and Technology Options Assessment (STOA)*.

- S. Michailos, S. McCord, V. Sick, G. Stokes y P. Styring, 2019. Dimethyl ether synthesis via captured CO₂ hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment. *Energy conversion and management*. 184, 262-276.
- S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Gotz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran y S. Bajohr, 2016. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*. 166, 276-296.
- S. Walspurger, G. D. Elzinga, J. W. Dijkstra, M. Sarić y W. G. Haije, 2014. Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. *Chemical Engineering Journal* 242, 379-386.
- T. Smolinka, E. T. Ojong y J. Garche, 2015. Hydrogen Production from Renewable Energies. *Electrolyzer Technologies*. 8, 103-127. *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*.
- W. Kuckshinrichs, T. Ketelaer y J. C. Koj, 2017. Economic Analysis of Improved Alkaline Water Electrolysis. *Frontiers in Energy Research*. Vol. 5 1, 1-13.
- W. Reutemann y H. Kieczka, 2012. Formic Acid. *Ullmann's Encyclopaedia on Industrial Chemistry*. Vol. 16, pp. 13-31.
- X. Chen, Y. Liu y J. Wu, 2019. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide. *Molecular Catalysis*. 1-16.
- X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng y C. Li, 2018. Carbon dioxide methanation over Nickel-based catalysts supported on various mesoporous material. *Energy Fuels* 32, 3681-3689.
- Y. A. Çengel y A. J. Ghajar, 2011. *Transferencia de calor y masa. Fundamentos y aplicaciones*. Cuarta Edición. McGraw-Hill, España.