

## MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

# TRABAJO FIN DE MÁSTER

## DESARROLLO DE CATALIZADORES Ni-Co BASADOS EN HIDROTALCITAS PARA LA GENERACIÓN DE METANO RENOVABLE

<b>Estudiante</b>	<i>Ibañez, Perez, Julen</i>
<b>Director/Directora</b>	<i>Barrio, Cagigal, Victoria Laura</i>
<b>Departamento</b>	<i>Ingeniería química</i>
<b>Curso académico</b>	<i>2020-2021</i>

*Bilbao, 17-9-2021*

# ÍNDICE

RESUMEN .....	1
LABURPENA.....	2
ABSTRACT .....	3
PALABRAS CLAVE.....	4
1. MEMORIA.....	5
1.1 Introducción.....	5
1.2 Contexto .....	6
1.3 Alcance y objetivos .....	9
1.4 Beneficios que aporta el trabajo .....	10
1.4.1 Beneficios económicos.....	10
1.4.2 Beneficios ambientales .....	10
1.4.3 Beneficios tecnológicos.....	10
1.4.4 Beneficios personales.....	11
1.5 Análisis del estado del arte.....	12
1.6 Alternativas.....	16
1.6.1 Tipos de reactores.....	16
1.6.2 Catalizadores .....	18
1.7 Análisis de riesgos.....	22
1.7.1 Retrasos en la recepción de los materiales y/o equipos.....	22
1.7.3 Manipulación de los distintos materiales .....	22
1.7.3 Fugas.....	23
1.7.4 Errores en las medidas y calibración .....	23
1.7.5 Rotura de los distintos materiales .....	23
1.8 Descripción de la solución propuesta.....	25
2. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO .....	27
2.1 Descripción de tareas, fases, equipos o procedimientos.....	27
2.1.1 Equipos .....	27
2.1.2 Calibración de equipos .....	37
2.1.3 Preparación de catalizadores .....	40
2.1.4 Descripción del ensayo.....	41

2.1.5	Descripción de tareas .....	42
2.2	Diagrama de Gantt .....	45
2.3	Cálculos.....	46
2.4	Resultados experimentales .....	47
Caso 1.	HTC 1 Co.....	48
Caso 2.	HTC 2 Co.....	49
Caso 3.	HTC 3 Co.....	50
Caso 4.	HTC 4 Co.....	51
	Ensayos de actividad fotocatalítica con luz a 470nm.....	52
	Ensayos de actividad fotocatalítica con luz 365nm .....	53
	Ensayos de actividad fotocatalítica .....	54
3.	ASPECTOS ECONÓMICOS .....	55
3.1	Descripción del presupuesto .....	55
3.1.1	Horas internas .....	55
3.1.2.	Amortización .....	56
3.1.2	Gastos.....	57
3.1.3	Costes totales .....	58
3.2	Análisis de rentabilidad .....	58
4.	CONCLUSIONES .....	59
5.	BIBLIOGRAFÍA .....	61
	ANEXO I. NORMATIVA APLICABLE.....	65
1.	Calidad del aire.....	65
2.	Emisiones de gases de efecto invernadero.....	65
3.	Uso de energías renovables .....	66
4.	Biogás .....	66
	ANEXO II. PLANOS, ESQUEMAS.....	68
1.	Esquema planta piloto.....	68
1.1	Vista Frontal .....	68
1.2	Vista interior derecha.....	68
1.3.	Vista interior izquierda.....	69
2.	Plano de diseño .....	69

ANEXO III. CÁLCULOS REALIZADOS PARA LOS CATALIZADORES.....	70
Contenido metálico .....	70
Información de las sales y bases utilizadas .....	70
Cantidades utilizadas.....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Evolución del origen de la energía generada .....	5
Figura 2: Tipos de almacenaje de energía.....	6
Figura 3: Tecnologías de almacenamiento de energía .....	6
Figura 4: Progreso del PtG en Alemania.....	12
Figura 5: Métodos de almacenamiento de H <sub>2</sub> .....	13
Figura 6: Reacción de Sabatier .....	14
Figura 7: Rendimiento de "Power to Gas" .....	14
Figura 8: Reactor de lecho fijo.....	16
Figura 9: Reactor de lecho fluidizado.....	17
Figura 10: Interacción catalizador reactivos .....	18
Figura 11: Energía de activación necesaria .....	19
Figura 12: Resumen de metales activos y soportes utilizados para metanación .....	21
Figura 13: Configuración de la planta .....	25
Figura 14: Diferencia entre un material catalizador y fotocatalizador .....	25
Figura 15: Planta piloto .....	27
Figura 16: Sistema de alimentación, MF.....	28
Figura 17: Válvulas manuales.....	28
Figura 18: Cámara del reactor.....	29
Figura 19: Sección de reacción.....	29
Figura 20: Sistema de separación.....	30
Figura 21: Esquema de la planta .....	30
Figura 22: Controladores de la planta .....	31
Figura 23: Ejemplo de una sesión .....	32
Figura 24: CompactGC.....	33
Figura 25: Esquema cromatógrafo.....	33
Figura 26: Método utilizado en el FID .....	35
Figura 27: Método utilizado en el TCD.....	35
Figura 28: GL SPECTIS 1.0 Touch .....	36
Figura 29: Filtro. ....	36
Figura 30: Flujímetro .....	36
Figura 31: Agitador.....	36
Figura 32: Filtrador.....	36
Figura 33: Mufla .....	37
Figura 34: Balanza .....	37
Figura 35: Prensa hidráulica .....	37
Figura 36: Horno de reducción.....	37
Figura 37: Gráfico de calibración CO <sub>2</sub> .....	38
Figura 38: Gráfico calibración TCD .....	38

Figura 39: Gráfico calibración FID .....	39
Figura 40: Pestaña de calibración del peltier .....	40
Figura 41: Resultados del catalizador HTC 1 Co .....	48
Figura 42: Resultados del catalizador HTC 2 Co .....	49
Figura 43: Resultados del catalizador HTC 3 Co .....	50
Figura 44: Resultados del catalizador HTC 4 Co .....	51
Figura 45: Comparación de los distintos catalizadores con luz de 470nm .....	52
Figura 46: Comparación de los distintos catalizadores con luz de 365nm .....	53
Figura 47: Comparación de los distintos catalizadores sin luz .....	54
Figura 48: Vista frontal de la planta piloto .....	68
Figura 49: Vista lateral (derecho) de la planta piloto .....	68
Figura 50: Vista interior (lateral izquierdo) de la planta piloto .....	69
Figura 51: Plano de diseño de la planta piloto .....	69

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Comparativa de costes entre el Ru y el Ni.....	20
Tabla 2: Matriz de priorización de riesgos .....	24
Tabla 3: Catalizadores obtenidos .....	41
Tabla 4: Hitos del proyecto .....	44
Tabla 5: Horas invertidas por el alumno y el tutor en las distintas tareas .....	55
Tabla 6: Partida de las horas internas .....	55
Tabla 7: Partida de las amortizaciones.....	56
Tabla 8: Partida de gastos de los gases de alimentación .....	57
Tabla 9: Partida de gastos de los materiales que no se consideran activos fijos .....	57
Tabla 10: Gastos totales .....	57
Tabla 11: Desglose de los costes totales .....	58
Tabla 12: Contenido metálico de cada catalizador .....	70
Tabla 13: Especificaciones de las sales precursoras.....	70
Tabla 14: Información de las bases utilizadas .....	70
Tabla 15: Cantidad de sales utilizada caso 1 y 2 .....	70
Tabla 16: Cantidad de sales utilizada caso 3 y 4 .....	71

## **LISTA DE ACRÓNIMOS**

EHU/UPV: Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco

UE: Unión Europea

CAES: Compressed Air Energy Storage

EE UU: Estados Unidos

MF: flujo másico

PID: proportional–integral–derivative

FID: Flame Ionization Detector

TCD: Thermodynamic Conductivity Detector

Dp: Diámetro de partícula

WSHV: Weight Hourly Space Velocity

CE: Comisión Europea

UNE: Una Norma Española

ISO: International Standardization Organization

PtG: Power to gas



## RESUMEN

Como se ha podido ver en los últimos años, no es posible mantener el modelo energético actual. Por ello, se requiere un nuevo modelo energético, que sea sostenible y respetuoso con el medio ambiente; un modelo energético que esté exento de energías fósiles, de tal forma que permita disminuir otro problema derivado, el cambio climático. La tecnología “*power to gas*” encaja en este nuevo modelo energético requerido, ya que, cumple con los requisitos indicados previamente, produciendo metano sintético mediante carbono dióxido e hidrogeno renovable.

En la tecnología “*power to gas*” el carbono dióxido requerido para la reacción junto con el hidrógeno puede provenir de emisiones contaminantes, evitando así su emisión a la atmósfera, así como tener un origen renovable, como el biogás. En cuanto al hidrógeno necesario, éste se obtiene mediante hidrólisis del agua, utilizando energía eólica o energía solar cuando hay excedente. Por ello, y como reto del proceso será necesario obtener una elevada conversión del dióxido de carbono.

A tal respecto, la finalidad de este proyecto consistirá en obtener un catalizador óptimo para el proceso, exento de metales nobles. Tras analizar distintas fuentes bibliográficas, se tomó la decisión de trabajar con catalizadores basados en Ni-Co empleando como precursor una hidrotalcita, y cada uno de ellos con distinto porcentaje de Ni y Co. Con el fin de analizar la idoneidad del catalizador, así como sus condiciones de operación óptimas, se realizaron distintos ensayos catalíticos y fotocatalíticos en el rango de la luz ultravioleta y visible.

Para poder determinar el rango de temperatura y luz óptimas, los ensayos se realizaron a velocidad espacial constante. De todo ello se observó que el catalizador denominado HTC 3 Co obtuvo los mejores resultados; para una luz en el rango de 470nm obteniendo la máxima conversión a temperaturas bajas, entre 250-300°C.

En conclusión, la utilización de catalizadores Ni-Co derivados de una hidrotalcita, y mediante la aplicación de luz en el rango visible durante la reacción, podría ser un nuevo modelo energético eficaz, rentable y sostenible en la producción de metano, utilizando catalizadores exentos de metales nobles. La presente alternativa podría sustituir a las energías fósiles y contribuir, de este modo, a frenar el cambio climático.

## LABURPENA

Azkenaldian ikusi ohi izan denez, gaur egungo eredu energetikoarekin jarraitzea ez da bideragarria. Hori dela eta, jasagarria eta inguruarekiko errespetagarria den eredu energetiko berri baten beharra dago; erregai fosilik gabeko eredu, modu horretan eratorritako beste arazo bat arinduz, klima aldaketa. "*Power to gas*" teknologia bat dator eredu energetiko berri horrekin; izan ere, aurrez adierazitako baldintzak betetzen ditu, eta metano sintetikoa sortzen du karbono dioxidoaren eta hidrogeno berriztagarriaren bidez.

"*Power to gas*" teknologian, hidrogeno berriztagarriarekin batera erreakzionatzeko behar den karbono dioxidoa isuri kutsatzaileetatik etor daiteke eta modu horretan, atmosferara isuria ekidin dezake, edota jatorri berriztagarria izan, biogasa bezala. Beharrezko hidrogenoari dagokionez, uraren hidrolisi bidez lortzen da, energia eolikoa edo eguzki energia erabiliz, beti ere soberakina dagoenean. Horrela, prozesuko erronka nagusia karbono dioxidoaren konbertsio altua lortzea izango da.

Hortaz, proiektuaren helburua prozesurako katalizatzaile optimoa lortzea izango da, metal noblerik gabea. Iturri bibliografiko desberdinak aztertu ondoren, Ni-Co-n oinarritutako katalizatzaileekin lan egitea erabaki zen, aitzindari gisa hidrotaltzita erabiliz, eta horietako bakoitza Ni eta Co ehuneko ezberdinekin. Katalizatzailearen egokitasuna eta funtzionamendu baldintza optimoak aztertzeko, saiakuntza katalitiko eta fotokatalitiko ezberdinak egin ziren argi ultramorearekin eta ikusgaiarekin.

Temperatura eta argi-tarte optimoak zehaztu ahal izateko, saiakuntzak abiadura espazial konstantean egin ziren. Guzti horretatik, HTC 3 Co izeneko katalizatzaileak emaitza onenak lortu zituela ikusi zen; 470nm bitarteko argi batentzat konbertsio maximoa temperatura baxuagotan lortzen zen, 250-300°C artean.

Ondorioz, hidrotaltzita batetik eratorritako Ni-Co katalizatzaileak erabiltzea, erreakzioan zehar ikusgai tartean dagoen argia aplikatuta, metanoaren ekoizpenean eredu energetiko eraginkor, errentagarri eta jasagarri berri bat izan liteke, metal noblerik gabeko katalizatzaileak erabiliz. Alternatiba honek erregai fosilak ordezkatu ditzake eta, hortaz, klima aldaketa geldiarazten lagun dezake.

## ABSTRACT

As it has seen in recent years, it is not possible to maintain the current energy model. Therefore, a new energy model is required, one that is sustainable and respectful of the environment; an energy model that is free of fossil fuels, in such a way as to reduce another derived problem, climate change. The "power to gas" technology fits in this new energy model required, since it fulfills the requirements previously indicated, producing synthetic methane by means of carbon dioxide and renewable hydrogen.

In the "power to gas" technology, the carbon dioxide required for the reaction together with the hydrogen from polluting emissions, thus avoiding emissions to the atmosphere, as well as having a renewable origin, such as biogas. As required hydrogen is obtained from hydrolysis water, using wind energy or solar energy when there is a surplus. For this reason, and as a challenge of the process, it will be necessary to obtain a high conversion of carbon dioxide.

In this respect, the aim of this project will be to obtain an optimum catalyst for the process, free of noble metals. After analyzing different bibliographic sources, the decision was to work with Ni-Co based catalysts using a hydrotalcite as precursor, and each of them with different percentages of Ni and Co. For the purpose of analyzing the suitability of the catalyst, as well as its optimum operating conditions, different catalytic and photocatalytic tests were carried out in the ultraviolet and visible light range.

It was observed that the catalyst called HTC 3 Co obtained the best results; for a light in the 470nm range, the maximum conversion was obtained at lower temperatures, between 250-300°C.

In conclusion, the use of Ni-Co catalysts derived from a hydrotalcite, and through the application of light in the visible range during the reaction, could be a new efficient, profitable and sustainable energy model for methane production, using noble metal-free catalysts. This alternative could replace fossil fuels and thus contribute to curbing climate change.

## **PALABRAS CLAVE**

Power to gas

Metano renovable

Fotocatálisis

Energía renovable

Cambio climático

Efecto invernadero

Conversión

Hidrógeno

Níquel

Cobalto

# 1. MEMORIA

## 1.1 Introducción

Debido al consumo desmedido de combustibles fósiles en las últimas décadas el planeta se halla en una situación crítica; por un lado está el cambio climático (generado por los gases de efecto invernadero, los cuales derivan del uso de los combustibles fósiles) que puede llegar a un punto, el cual, sea irreversible su impacto, y por el otro lado, está la escasez de energía (Greenpeace, 2020). Sí bien este último punto todavía no se ha dado, está cerca de darse, ya que las reservas de los combustibles fósiles son finitas. Por lo tanto, si no se cambia el sistema energético actual, el cambio climático será irreversible y la obtención de energía será un grave problema (Acciona, 2020).

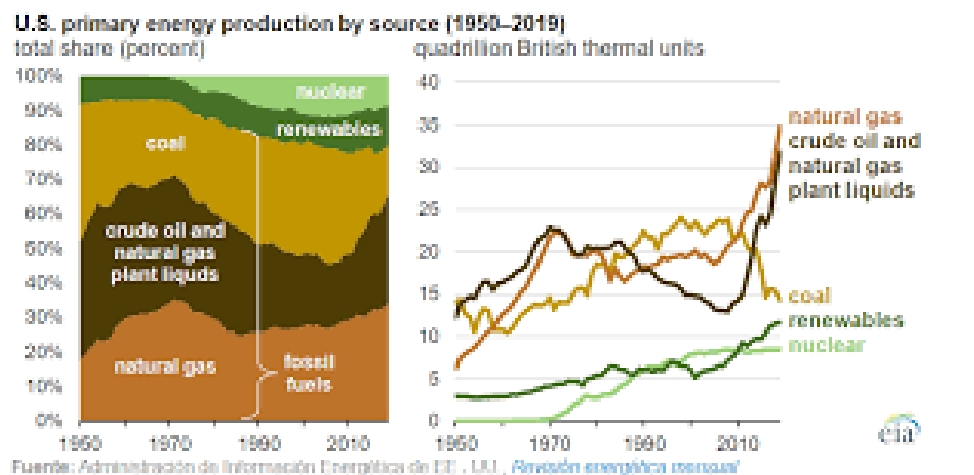


Figura 1: Evolución del origen de la energía generada(A. Roca, 2020)

Por todo lo comentado anteriormente, la Unión Europea (UE) ha marcado unos objetivos a cumplir, con la intención de paliar la situación actual. Dichos objetivos son que para 2030 al menos el 32% de la energía generada sea de origen renovable (este porcentaje se podría revisar al alza en el 2023) y la aplicación del Pacto Verde, para que en 2050 la UE sea climáticamente neutra (European Parliament, 2019).

Mediante el Pacto Verde la UE quiere fomentar el uso eficiente de los recursos mediante una economía circular y limpia, de esta forma reducir la contaminación y restaurar la biodiversidad. Para ello, propuso una Ley climática europea que convirtiera el compromiso con el medio ambiente en una obligación legal (Bruselas, 2020).

Para alcanzar los objetivos nombrados será necesario tomar medidas, siendo algunas de ellas las siguientes; descarbonizar el sistema energético actual, invertir en nuevas tecnologías que sean respetuosas con el medio ambiente, implementar modos de transporte limpio y barato y acabar con la dependencia de los combustibles fósiles.

## 1.2 Contexto

Para poder llevar a cabo los objetivos marcados por la UE es necesario solucionar el principal problema de las energías renovables, el cual, consiste en la intermitente generación de energía. Por ello, son necesarios unos sistemas de almacenaje de energía.

En la actualidad existen varios sistemas para almacenar dicha energía, los cuales pueden clasificarse en cuatro tipos, tal y como se muestra en la (Alonso de Armiño, 2019) (almacenamiento mecánico, químico, eléctrico o térmico). Todos estos sistemas de almacenaje se usan para la energía excedentaria de origen renovable, aunque más abajo no se comenta.

SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA		
<b>MECÁNICO</b>	<b>ELECTROQUÍMICO</b>	<b>ELÉCTRICO</b>
HIDROBOMBEO - PHS	BATERÍAS SECUNDARIAS	CONDENSADOR DE DOBLE CAPA - DLC
AIRE COMPRIMIDO - CAES	Acido de Plomo/ NiCd NiMh / Li / NaS	SUPERCONDUCTORES
VOLANTE DE INERCIA - FES	BATERÍAS DE FLUJO	BOBINA MAGNÉTICA - SMES
	REDOX / FLUJO HÍBRIDO	
	<b>QUÍMICO</b>	<b>TÉRMICO</b>
	HIDRÓGENO	CALOR SENSIBLE
	ELECTRÓLISIS / CELDA DE COMBUSTIBLE / SNG	SALES FUNDIDAS / A-CAES

Figura 2: Tipos de almacenaje de energía (Alonso de Armiño, 2019)

En Figura 3 se muestra el potencial que tienen las distintas tecnologías de almacenamiento de energía. Como puede observarse, el mayor potencial lo tiene la tecnología “power to gas”. Tras la Figura 3 se explicará en que consiste cada una de ellas.

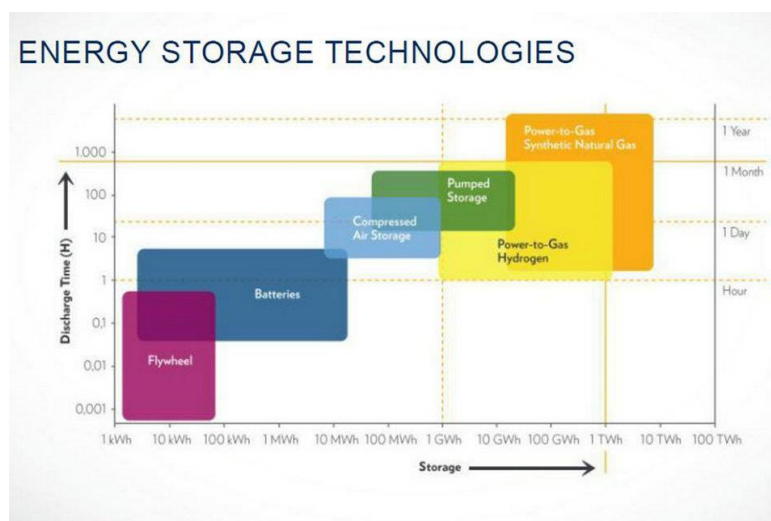


Figura 3: Tecnologías de almacenamiento de energía (Hisour, n.d.)

Dentro del almacenamiento mecánico encontramos tres formas de almacenaje, la primera consiste en el hidrobombeo; es decir, durante la noche o en caso de excedente de energía, se bombea el agua mediante una bomba o una turbina reversible a un depósito superior, y de este modo el agua puede ser usada en un nuevo ciclo. Este sistema de almacenaje tiene un rendimiento entorno al 70-75%, pero su gran inconveniente es que su implantación es limitada (Viaintermedia.com, n.d.).

El segundo método consiste en almacenar la energía mediante aire comprimido; se almacena el aire comprimido usando energía eléctrica excedentaria. Posteriormente, mediante una turbina de gas podrá recuperarse la energía almacenada. Este proceso tiene un rendimiento entorno al 80%, y aunque pueden almacenar grandes cantidades de energía su gran inconveniente es que necesitan grandes cavidades para ello.

Por último están los volantes de inercia. Esta técnica se basa en acelerar un rotor a altas velocidades; de este modo la energía se almacena en el sistema en forma de energía cinética. Después, para liberar la energía almacenada (principio de conservación de la energía) se reduce la velocidad del rotor. Este sistema tiene una eficiencia entorno al 90% y es capaz de almacenar y liberar grandes cantidades de energía en poco tiempo (Egbo, 2017), (Alamri & Alamri, 2009).

Otro de los tipos de almacenamiento es el térmico. Este sistema se basa en la capacidad que tienen los materiales para absorber el calor y retenerlo durante el tiempo. Existen tres tipos distintos; el almacenamiento de calor latente, el almacenamiento de calor sensible y el almacenamiento termoquímico. El primero de ellos se basa en inducir un cambio de estado en el material en el cual se quiere almacenar la energía (Ortega & Gutiérrez, n.d.). En cuanto al calor sensible, ésta se basa en la variación de la temperatura del material, que puede ser un sólido o un fluido, y se almacena a su máxima temperatura. Por último, en el almacenamiento termoquímico se utiliza una reacción química reversible para producir calor; en el momento de almacenamiento de la energía se produce la reacción endotérmica, mientras que cuando se descarga se produce la reacción exotérmica (Ortega & Gutiérrez, n.d.).

En cuanto a los sistemas de almacenamiento eléctrico podemos distinguir los siguientes; los condensadores de doble capa y los superconductores. El primer sistema se usa para estabilizar la irregularidad de la generación de energía, ya que, almacena la energía eléctrica cuando sube la generación y la libera cuando baja. Simplificadamente, el condensador de doble capa se puede considerar un condensador de láminas, el cual trata de que la superficie de los electrodos sea la máxima (Los & Cap, 2011). En cuanto a los superconductores, se trata de un sistema que permite almacenar la energía eléctrica en forma de campo

magnético; para ello se crea una corriente eléctrica a través de un anillo superconductor que está refrigerado a una temperatura inferior a la temperatura crítica de superconductividad (Mírez, 2013).

Antes de empezar con el almacenamiento químico cabe indicar que hay un tipo que es el electroquímico, una mezcla de almacenamiento químico y eléctrico. Dentro de este tipo se encuentran los distintos tipos de baterías, las cuales son capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química. Dicha transformación se da mediante una reacción química.

Por último, como ya se ha indicado, se identifican los almacenamientos químicos, sistema en el que se va a centrar el presente trabajo. Dentro de este grupo se encuentra la tecnología "*power to gas*", en dicho proceso se pueden distinguir dos tipos. El primero consiste en el almacenamiento de hidrógeno y el segundo en el almacenamiento de gas natural sintético. Estos dos sistemas se explicaran más a fondo en el punto 1.5 del presente trabajo.



### 1.3 Alcance y objetivos

El objetivo del presente trabajo es la preparación, análisis y ensayo de nuevos sistemas catalíticos que no se encuentren basados en metales nobles, con el fin de mejorar la conversión del proceso de metanación y la selectividad del mismo. Dicho proceso se basa en energías renovables, ya que el metano se genera a partir de hidrógeno verde mediante el proceso conocido como “*power to gas*”. Mediante el “*power to gas*” se pueden disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como almacenar energía de origen renovable en los casos en los que existen excedentes. Para obtener un catalizador óptimo para el proceso, este debe cumplir los siguientes requisitos: - 1) ser activo, es decir, que obtenga una alta conversión de CO<sub>2</sub>; - 2) minimizar las reacciones secundarias, dicho de otra manera, que sea selectivo hacia el metano; - 3) por último, es necesario un catalizador estable, por lo tanto, sus propiedades físico-químicas como su actividad no deben variar en un periodo de tiempo razonable. Para poder cumplir estos objetivos se plantean los siguientes objetivos parciales.

- Obtener catalizadores activos libres de metales nobles, es decir, que no empleen materiales críticos.
- Obtener fotocatalizadores activos en el rango de la luz visible.
- Disminuir la temperatura de operación, con el fin de reducir el consumo de energía del proceso.
- Desarrollo de catalizadores de Co-Ni, soportados sobre Al y Mg, basados en la estructura de las hidrotalcitas, y preparadas mediante el método de coprecipitación.
- Estudio de la actividad catalítica y la selectividad de los sistemas preparados en las condiciones de operación.
- El estudio de la influencia del contenido metálico de Co y Ni en la actividad catalítica para los sistemas desarrollados.

## 1.4 Beneficios que aporta el trabajo

El presente trabajo se centra en la búsqueda de catalizadores que hagan viable la metanación a nivel industrial evitando el uso de metales nobles, como el rutenio que es una materia prima crítica. Hay que tener en cuenta, además, que este proceso es parte de la tecnología “*power to gas*”, la cual aporta varios beneficios, tanto en el ámbito económico, ambiental como en el tecnológico. Dichos beneficios se explicarán a continuación.

### 1.4.1 Beneficios económicos

Mediante la tecnología “*power to gas*” se puede almacenar la electricidad sobrante de origen renovable cuando haya excesos en la generación eléctrica; de otra forma se perdería dicho exceso de energía.

Respecto al uso del CO<sub>2</sub>, todo apunta a que su precio disminuirá, o incluso el sector industrial lo cederá para evitar así otro tipo de costes, los cuales podrían derivar de la expulsión de ese CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Por otro lado, para esta tecnología innovadora no sería necesario implementar una nueva red de transporte, ya que, permite el uso de redes de transporte ya existentes. Esto conllevaría un gran ahorro económico.

### 1.4.2 Beneficios ambientales

Se basa en un sistema circular, es decir, el CO<sub>2</sub> que se genera al usar metano es el mismo CO<sub>2</sub> que se usa para la reacción de producción de metano; por lo tanto, se podría decir que recicla el CO<sub>2</sub> y no ayuda en su aumento.

Por otro lado, la generación de gas natural sintético hace que disminuyan los procesos de extracción y preparación de este, evitando así que se expulse una cierta cantidad de CO<sub>2</sub> (y otros gases de efecto invernadero), además de los inconvenientes que pueden generar dichos procesos, como por ejemplo el fracking. No solo eso, sino que puede beneficiar al sector industrial, ya que usa sus subproductos y emisiones.

Por último, el impacto visual del “*power to gas*” es menor si lo comparamos con el de la electricidad, debido a que la red de transporte gasista va en su mayoría bajo tierra.

### 1.4.3 Beneficios tecnológicos

En cuanto a los beneficios tecnológicos podemos encontrar los siguientes; por un lado, la red ya existente de gas natural permite transportar una cantidad mayor de energía que las redes eléctricas. Además, transportar la misma energía es 20 veces más barata si se transporta por

la red de gas, y su capacidad de almacenamiento es mayor que el de las baterías. Cabe indicarse también que se prevé que sea más económico.

Por otro lado, el “*power to gas*” puede acabar con el problema de generación de energía existente en los sitios que se encuentran muy alejados tanto de los focos urbanos como de la red eléctrica. Además, y debido a ser un almacenamiento estacional, puede ser una buena opción en aquellos países en los cuales la generación eléctrica, procedentes de energías renovables, se excede en algunas épocas del año.

Por último, como ya se ha indicado anteriormente, puede sustituir al gas natural, sin restricciones, sin importar el lugar, y por lo tanto, sin depender de sus reservas finitas existentes.

#### ***1.4.4 Beneficios personales***

Respecto a los beneficios personales, al tratarse de un trabajo de investigación, el alumno pone en práctica los conocimientos adquiridos durante el máster, además de verse inmerso en un proceso de investigación sobre un tema de la actualidad y con gran repercusión, como son las tecnologías del hidrógeno, tal y como se trata en el presente trabajo.

## 1.5 Análisis del estado del arte

Como se ha indicado anteriormente, en la actualidad existen varias técnicas en vía de desarrollo que cuentan con un elevado potencial en el almacenamiento de la energía, como son los sistemas de almacenamiento químico de energía. Dichos sistemas se basan en el almacenamiento de hidrógeno y de metano sintético.

A dicha técnica se le denomina “*power to gas*”, la cual convierte la energía eléctrica en hidrógeno, o posteriormente, mediante la síntesis, en metano. Uno de los países pioneros en la implantación de esta técnica es Alemania, en la cual en los próximos años se prevén instalar electrolizadores con una potencia superior a 30 MW. Además, en Alemania, esta tecnología ya se prueba en condiciones reales a escala industrial (futur energy, 2020).



Figura 4: Progreso del PtG en Alemania (futur energy, 2020)

El hidrógeno tiene un alto valor energético, y puede ser considerado una gran alternativa a los combustibles fósiles, ya que en su combustión no genera gases de efecto invernadero. Por lo tanto, el hidrógeno se considera una energía limpia y fiable, además de ser no finita. Sin embargo, tiene un gran inconveniente en cuanto a su almacenaje, debido a que sus propiedades físicas suponen un gran reto en cuanto a cómo almacenarlo (Oscar Santiago, 2017),(Mendoza Medellín, 2006).

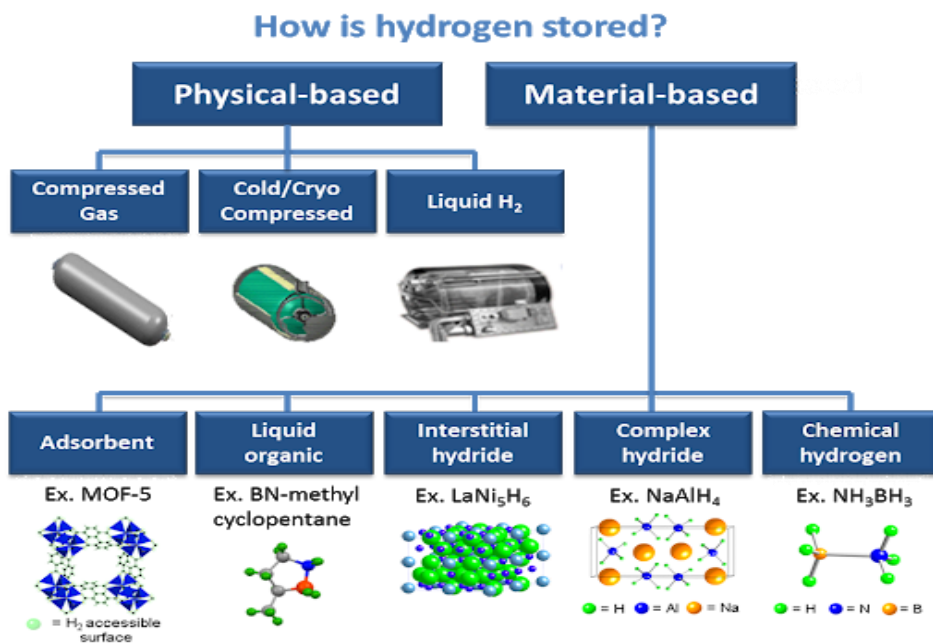


Figura 5: Métodos de almacenamiento de H<sub>2</sub> (Oscar Santiago, 2017)

Actualmente la técnica más madura en cuanto al almacenamiento de hidrógeno es el hidrógeno gaseoso presurizado o líquido. Esta técnica presenta unos buenos ratios de masa, aunque tiene varios aspectos negativos. Por un lado, está la característica criogénica del producto, la cual dificulta su manejo. Por otro lado, está el elevado consumo energético que es necesario para realizar el proceso de compresión o de licuefacción, alrededor del 30% de la energía contenida. Otra tecnología en desarrollo para el almacenamiento de hidrógeno es la tecnología de hidruros metálicos. Sin embargo, el inconveniente de dicha técnica es el elevado peso del producto final (HURTADO & SORIA, 2007).

Las técnicas de nanotubos así como la de clatratos están todavía en su fase de experimentación, y aunque sus resultados son prometedores, su implantación todavía no se espera a corto plazo (HURTADO & SORIA, 2007).

Cabe indicar, también, que dependiendo del origen del hidrógeno se puede clasificar en tres grupos; hidrógeno gris, hidrógeno azul e hidrógeno verde. La diferencia entre las distintas clasificaciones consiste en la forma de obtener dicho hidrógeno. En el caso del hidrógeno gris, el más barato de los tres, se generan gases de efecto invernadero al obtenerlo. El azul, es un hidrógeno gris, pero, para disminuir dichas emisiones, se hace captura y secuestro de CO<sub>2</sub>. Por último, el hidrógeno verde, es el único hidrógeno generado exclusivamente a partir de fuentes de energía renovables (Sostenibilidad, 2019), (EIEconomista, 2021).

En cuanto al almacenamiento en forma de gas natural, cabe indicar que se basa en la reacción de Sabatier, mostrada en la Figura 6. Se trata de una reacción muy exotérmica, y con un rendimiento aproximado del 80%. Actualmente, con la intención de mejorar dicho rendimiento, hay abiertas varias investigaciones con distintos tipos de catalizadores y a diferentes condiciones de operación.

## Reacción de Sabatier

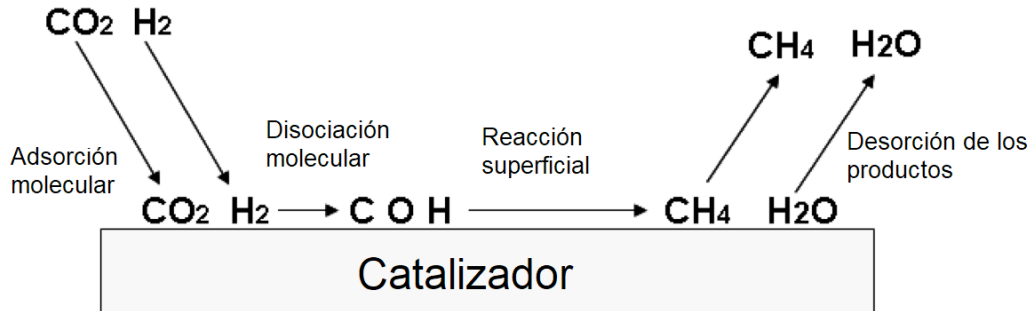
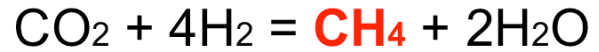


Figura 6: Reacción de Sabatier (Tavorm, 2018)

Como puede observarse en la Figura 7, el rendimiento global de este sistema es de alrededor del 36%. Aunque puede parecer bajo, hay que tener en cuenta que la energía eléctrica utilizada para este proceso es excedentaria y de otra forma se perdería al completo, por lo que es un rendimiento aceptable. No obstante, cabe indicarse que hay dos puntos en los que se podría mejorar dicho rendimiento global; uno de ellos es en la electrólisis del agua mientras que el otro es en el proceso de metanación, siendo éste último el objetivo de la investigación realizada para el presente trabajo.

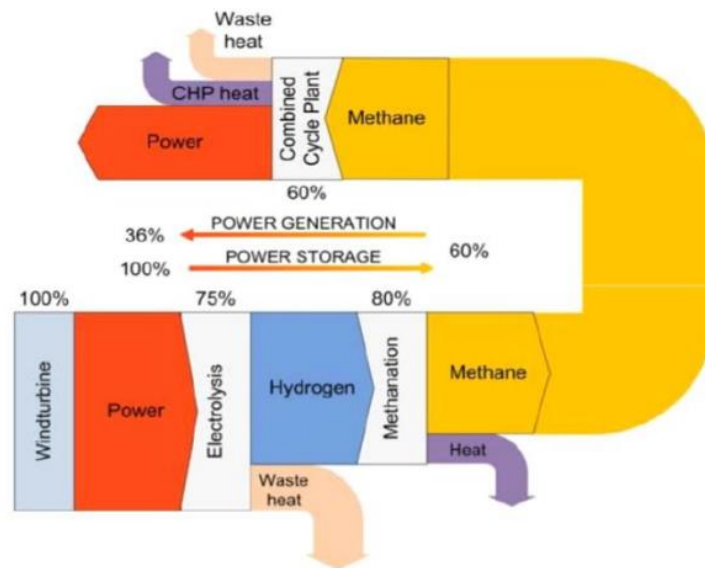


Figura 7: Rendimiento de "Power to Gas" (Ruiz García & Rosa Iglesias, 2018)

Respecto al proceso de metanación, cabe indicarse que existen distintos métodos para llevarlo a cabo, entre los cuales se pueden distinguir la metanación en reactores catalíticos y la metanación en reactores biológicos.

Tal y como se ha indicado previamente, la metanación biológica es una opción para la cadena de proceso "*Power to gas*", en la cual los microorganismos metanogénicos actúan como biocatalizadores. Esta reacción biológica es conocida desde 1906. Cabe indicarse que en este tipo de proceso de metanación el metano se produce a través de la metanogénesis hidrogenotrófica a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  (Thauer et al., 2008). Sin embargo, el bajo rendimiento de estos procesos ha hecho que no se hayan desarrollado.

Cabe destacar que en la actualidad se están desarrollando nuevos catalizadores, denominados fotocatalizadores, con el fin de mejorar el proceso previamente descrito mediante el proceso de fotocatalisis (Zhang et al., 2017). La fotocatalisis cambia la velocidad de reacción química de una sustancia a través de la acción de la luz, mejorando así los fenómenos de conversión y rendimiento. Es por ello que el presente proyecto consiste en desarrollar catalizadores y fotocatalizadores óptimos con el fin de obtener las condiciones óptimas de funcionamiento.

## 1.6 Alternativas

Tal y como se ha indicado anteriormente, es necesario un buen catalizador para mejorar el rendimiento del proceso de metanación. Dicho esto, en la actualidad el proceso de metanación para “power to gas” se estudia en distintos reactores y con distintos catalizadores. Por ello, a continuación se realizará un análisis de los tipos de reactores catalíticos y los catalizadores usados en ellos.

### 1.6.1 Tipos de reactores

#### Reactor de lecho fijo

En la actualidad, el reactor de lecho fijo es el más común para llevar a cabo la reacción de metanación en un reactor catalítico. En este tipo de reactores, el catalizador se introduce dentro del reactor en forma de gránulos, siendo estos de una escala milimétrica. Los gránulos forman un lecho catalítico homogéneo y estático, y son los reactivos los que fluyen a través del mencionado lecho catalítico. El principal inconveniente de este tipo de reactores es el control de la temperatura dentro del reactor, ya que pueden surgir puntos calientes o cambios de temperatura que dañen el catalizador. Además, la alta concentración de los gases reactivos producen un gran aumento de la temperatura, lo que conlleva a que no se dé la metanación completa de los reactivos. Todo lo indicado anteriormente hace que sea muy difícil llevar a cabo el proceso de metanación en una sola etapa, y por ello se utilizan varios reactores en serie (Arranz, 2020).

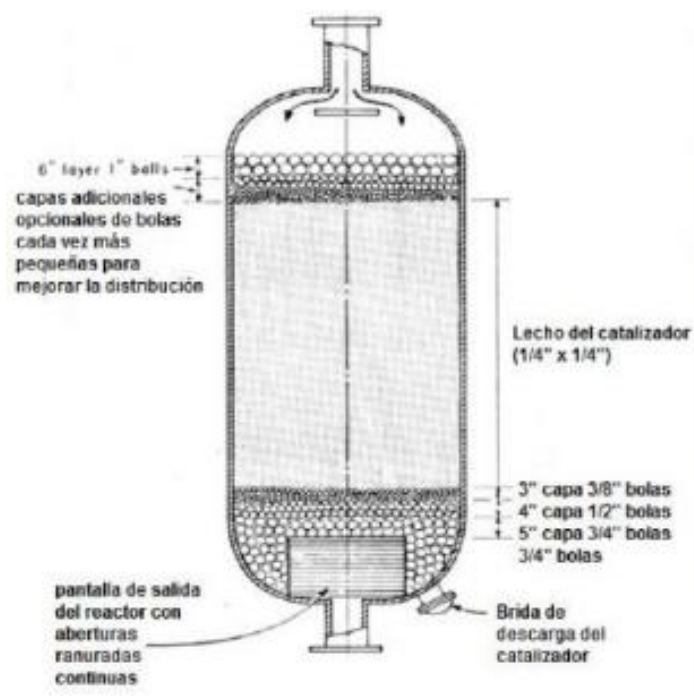


Figura 8: Reactor de lecho fijo (Instituto Tecnológico de Minatitlán, n.d.)



### Reactor de lecho fluidizado

En este tipo de reactores las partículas del catalizador son fluidizadas por los gases reactivos, generando una mezcla uniforme. De este modo se aumenta la transferencia de masa y calor, obteniendo condiciones casi isotérmicas. Por lo indicado anteriormente, los reactores de lecho fluidizado son una alternativa a los reactores de lecho fijo, ya que mediante estos reactores se acaba con gran parte de los inconvenientes, así como con los problemas asociados a la temperatura, previamente mencionados. Además, al ser reactores de mayor escala no es necesario el uso reactores en serie, permitiendo ahorrar en costes y en problemáticas de diseño.

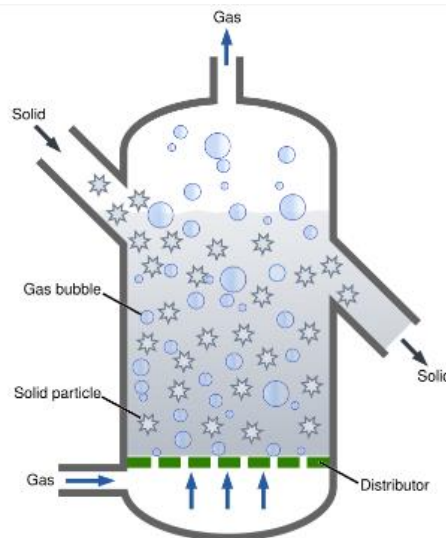


Figura 9: Reactor de lecho fluidizado (Abbasi et al., 2016)

No obstante, los reactores de lecho fluidizado también tienen sus desventajas; por ejemplo, debido a la fluidización de las partículas del catalizador, pueden generarse choques entre la pared del reactor y las partículas, produciendo así la abrasión tanto de la pared como del catalizador. Además, este tipo de reactor está limitado por la velocidad de los gases; la velocidad de los gases no debe ser muy alta para evitar el efecto indicado anteriormente, ni muy baja para poder asegurar la correcta fluidización. Otra de las desventajas es la no conversión total del  $\text{CO}_2$  debido a la creación de burbujas (Arranz, 2020).

### Reactor de tres fases

En el caso de los reactores de tres fases, la temperatura se puede controlar de manera eficaz y precisa, ya que las partículas del catalizador se encuentran suspendidas en un líquido inerte; de este modo el calor generado en la reacción puede disiparse completamente. Este hecho conlleva a que el reactor opere casi de manera isotérmica. De esta manera se simplifica mucho el diseño del reactor. Además, en el proceso PtG es muy ventajoso poder tener un eficaz control de la temperatura.

No obstante, esa misma fase líquida genera inconvenientes a la hora de transferencia de masas, ya que genera una resistencia adicional, y ello puede disminuir la velocidad de reacción. Además, hay que tener en cuenta que el líquido introducido puede evaporarse o descomponerse (Arranz, 2020).

### 1.6.2 Catalizadores

La función del catalizador consiste en incrementar la velocidad de la reacción. Para ello, reactivos y catalizador entran en contacto mediante el mecanismo de reacción y generan los productos. En dicho proceso los reactivos se deben adsorber sobre un centro activo del catalizador formando un complejo, la reacción, y posteriormente, se produce la desorción de los productos generados, dejando libre el sitio activo para que se repita el ciclo. Este proceso se muestra en la Figura 10 (Hernandez Guiance, 2016).

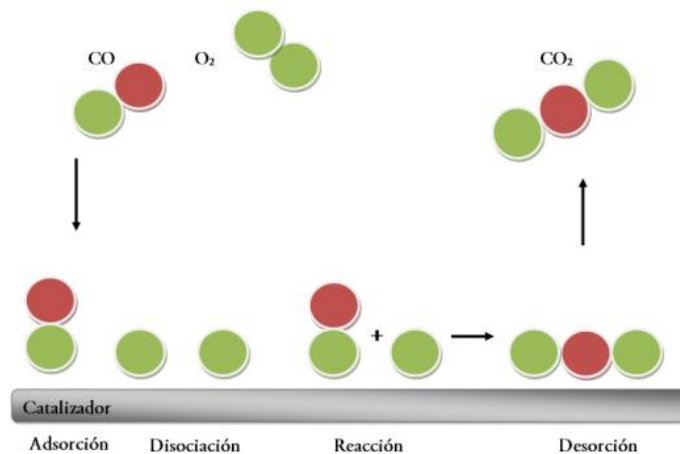


Figura 10: Interacción catalizador reactivos (Hernandez Guiance, 2016)

Por lo tanto, el catalizador disminuye la energía de activación para que se dé la reacción, ya que de este modo se facilita, tal y como se muestra en la Figura 11.

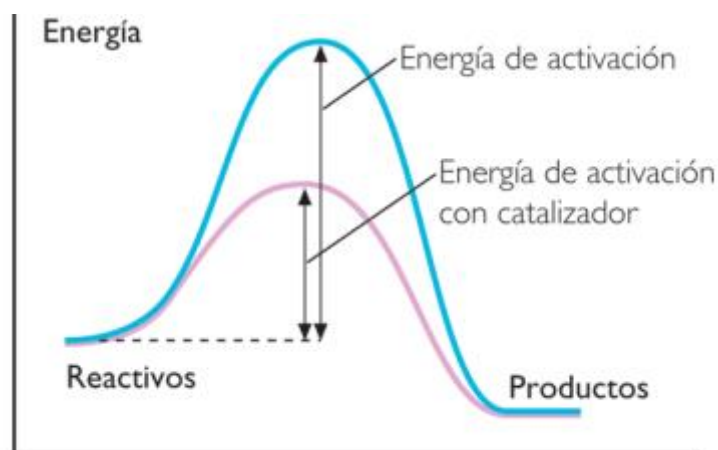


Figura 11: Energía de activación necesaria (Catalizadores – Átomos, Moléculas y Enlaces, 2019)

Los catalizadores en general están formados por distintos componentes, entre los cuales se pueden distinguir los siguientes (Ana Serrano Lotina, 2012):

- Agente activo: Es el elemento/metal en el cual tiene lugar la reacción.
- Soporte: Este elemento no suele ser activo, y su principal función es la de proporcionar área para el agente activo. Es por ello que los soportes suelen tener gran superficie y porosidad.
- Promotor: Sustancia que se añade al catalizador con la intención de mejorar sus propiedades catalíticas.

Respecto a los catalizadores usados para la reacción de metanación, cabe indicarse que los metales nobles tienen una mayor selectividad y actividad que metales como el Ni y el Co. No obstante, su precio también es mucho mayor, y por ello, este segundo grupo es de gran interés. En la Figura 12 se muestra un resumen de los metales y soportes utilizados en la reacción de metanación.

Debido a la alta actividad y selectividad de los metales nobles, el metal más utilizado hasta la fecha en el proceso de metanación es el rutenio, Ru (catalizadores con un contenido metálico entre 0,5-1%). La temperatura de operación de dicho metal se encuentran en el rango de 250-400°C, obteniendo su máxima conversión, del 70%, a 400°C (Aresta et al., 2014). Sin embargo, este material tiene dos grandes inconvenientes, como son el alto coste del metal, el cual es de 589.5€/Oz (COCHILCO, 2016), y la escasez de dicho material. Este último aspecto lo convierte en un material crítico, debido a que en caso de producirse algún problema en su abastecimiento sería complicado encontrar otra fuente, lo que conllevaría, posiblemente, a un parón en el proceso por falta de material. Ejemplo de este problema podría mencionarse la fábrica de Mercedes Benz, la cual se ha visto obligada a parar su planta productiva debido a la falta de chips, material crítico en su proceso productivo (La

*Falta de Microchips Obliga a Parar La Producción En Una Fábrica de Mercedes En Vitoria, 2021).*

A continuación se realiza el análisis de costes de un ensayo utilizando un catalizador con Ru y otro con Ni (precio del Ni 0,47€/Oz) (*PRECIO NIQUEL (17/03/2021) (2021) / Precios / Economía Internacional, n.d.*), teniendo en cuenta que en el caso del Ru se utiliza un 1% de contenido metálico en 150 mg de catalizador, mientras que en el caso del Ni se ha supuesto un contenido metálico del 13%, máximo utilizado en el presente trabajo.

Como puede observarse en la Tabla 1 el coste del catalizador utilizando Ru es 96 veces mayor que el de un catalizador de Ni.

Tabla 1: Comparativa de costes entre el Ru y el Ni

	€/Oz	€/kg	mg catalizador	mg metal	kg metal	coste ensayo
Ru	589,5	20.830,3887	150	1,5	0,0000015	0,031245583
Ni	0,471478	16,66	150	19,5	0,0000195	0,00032487

# Catalizadores usados en metanación

Metales activos		Soportes			
Metales nobles	Metales no nobles	Óxidos metálicos	Óxidos básicos	Arcillas	MOFs
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rutenio</li> <li>-Rodio</li> <li>-Paladio</li> <li>-Platino</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Níquel</li> <li>-Cobalto</li> <li>-Molibdeno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-TiO<sub>2</sub></li> <li>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-CeO<sub>2</sub></li> <li>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>-MgO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Bentonita</li> <li>-Hidrotalcitas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Gran superficie</li> <li>-Adsorción de CO<sub>2</sub></li> <li>-Estructura porosa sintonizable</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Gran capacidad para disociar H<sub>2</sub></li> <li>-Rh y Ru tienen excelente estabilidad y actividad</li> <li>-Alto coste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Baratos y abundantes</li> <li>-Ni buena actividad pero se desactiva fácilmente</li> <li>-Co alta resistencia a la sinterización</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Gran área superficial</li> <li>-Crea una alta dispersión de la fase activa en la superficie del soporte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Abundante, barato y disponible naturalmente</li> <li>-Proporciona una superficie adecuada</li> <li>-Naturaleza básica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-De naturaleza básica, mejora la absorción de CO<sub>2</sub>, dado que es ligeramente ácido.</li> </ul>	<p><b>Catalizadores estructurados</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Monolítica, espumas estructuradas, nanoplacas, redes fibrosas</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Se puede utilizar para producir catalizadores basados en nitruros, sulfuros y carburos a través de diferentes métodos de síntesis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Se puede utilizar para producir catalizadores basados en nitruros, sulfuros y carburos a través de diferentes métodos de síntesis</li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>-Gestión y evacuación del calor más sencillas</li> <li>-Proporciona alta transferencia de calor y masa</li> <li>-Capaz de soportar altos caudales</li> </ul>

Figura 12: Resumen de metales activos y soportes utilizados para metanación (Fan & Tahir, 2021)

## **1.7 Análisis de riesgos**

Al tratarse de un trabajo de investigación es muy importante saber identificar y analizar los posibles riesgos que pueden suceder al llevarlo a cabo, con el fin de evitarlos, o en caso de que se den poder reaccionar de manera rápida y eficaz.

Una vez identificados los distintos riesgos, se deberán evaluar para poder determinar su probabilidad de suceder y su consecuencia, como se muestra en la Tabla 2. Una vez evaluados ambos parámetros debe priorizarse cada uno de ellos y plantear soluciones a los posibles altercados.

Durante los proyectos de investigación, los riesgos más relevantes se darán durante el proceso de investigación, en concreto, por un mal desarrollo del proyecto o unos malos resultados, así como los generados por los factores de operación que ponen en riesgo la seguridad de las personas. A continuación se analizará con mayor grado de detalle cada uno de los posibles riesgos.

No obstante, previo a comenzar con el análisis de los riesgos, cabe indicarse que, para la realización de los trabajos de investigación se deben emplear los equipos de protección individual aplicables. Además, es fundamental disponer y conocer las medidas de seguridad necesarias para hacer frente a las emergencias que puedan generarse en los laboratorios. Todo ello ayuda a evitar o reducir la probabilidad de posibles riesgos.

### ***1.7.1 Retrasos en la recepción de los materiales y/o equipos***

Para el correcto desarrollo de trabajos de investigación es de suma importancia la disposición de la totalidad de equipos y materiales necesarios, además de tener la certeza de su correcto estado, evitando así posibles riesgos por falta de mantenimiento.

Cabe indicarse que, la falta de alguno de los equipos o materiales provoca grandes retrasos durante la ejecución de los trabajos, impidiendo la consecución de resultados y soluciones alternativas a otros métodos.

### ***1.7.3 Manipulación de los distintos materiales***

Para llevar a cabo el proceso de investigación en el laboratorio, son necesarias gran cantidad de reactivos y materiales. Además, para evitar los riesgos asociados a la manipulación de dichos materiales es necesario disponer de la formación adecuada, así como de la ropa correcta, para evitar el contacto de la piel y el material, como bata, guantes y gafas de protección individual.

Por otro lado, en cuanto a la manipulación de los catalizadores, serán necesarios otros medios de seguridad específicos. Para evitar los riesgos asociados a problemas respiratorios,

debido al polvo generado durante la manipulación de los materiales del catalizador, deberá utilizarse una máscara.

### ***1.7.3 Fugas***

El montaje del reactor y los sistemas asociados a ella disponen de multitud de juntas y uniones. Cabe indicarse que dichos puntos son muy delicados, por lo que cualquier movimiento brusco puede generar puntos de fuga. La presencia de fugas genera grandes problemas, además de los errores que provocarían en los resultados de los ensayos; por ejemplo, en el caso de que el gas de hidrógeno, o  $\text{CO}_2$ , saliese fuera del reactor, no todo el gas alimentado reaccionaría, haciendo que la reacción no fuese tan efectiva.

La revisión periódica de las juntas es una de las medidas preventivas más eficaces para evitar la existencia de fugas, que puedan ser causa de una situación de emergencia. Uno de los métodos más sencillos para la revisión se considera la aplicación de agua jabonosa.

Tal y como se ha indicado previamente, el hidrógeno y el  $\text{CO}_2$  son los gases utilizados durante el presente trabajo. Cabe indicarse que el hidrógeno es un gas muy inflamable, siendo, además, explosivas las mezclas con aire. Es por ello que una fuga de dicho reactivo puede generar gran cantidad de problemas asociados. En cuanto al  $\text{CO}_2$ , una gran fuga del mismo puede generar asfixia. A tal respecto, disponer de una zona con adecuada ventilación es de gran importancia. Destacar que, todo el equipamiento se encuentra dentro de una campana extractora.

### ***1.7.4 Errores en las medidas y calibración***

Es fundamental realizar una calibración adecuada de los equipos, debido a que la calibración es el proceso de ajuste para corregir los errores de operación producidos por los equipos.

En ocasiones los errores de medida son generados debido a fallos en los equipos. Es por ello que es fundamental hacer un uso adecuado de las instalaciones, así como llevar a cabo un adecuado programa de mantenimiento de los equipos, con el fin de minimizar los errores asociados a los equipos.

Cuando los errores son generados por el operador conviene repetir las mediciones en cada condición de trabajo estudiada, para considerarlas válidas. Para evitar y minimizar cualquier tipo de error por los operarios, es necesario que éste conozca las condiciones de funcionamiento y operación de las distintas instalaciones.

### ***1.7.5 Rotura de los distintos materiales***

La rotura de los materiales es un aspecto muy habitual durante el desarrollo de la actividad de investigación, debido a su fragilidad. A tal respecto, y de cara a evitar cualquier posible

derrame, fuga, etc., es conveniente revisar cualquier tipo de material y comprobar que ésta se encuentra en las condiciones óptimas para su funcionamiento.

Tabla 2: Matriz de priorización de riesgos

		PROBABILIDAD			
		IMPROBABLE	POCO PROBABLE	OCASIONAL	MUY PROBABLE
CONSECUENCIA	DESPRECIABLE	Bajo	Bajo	Medio	Medio
	MARGINAL	Bajo	Medio	Alto	Alto
	CRÍTICO	Medio	Alto	Alto	Muy alto
	CATASTRÓFICO	Medio	Alto	Muy alto	Muy alto



## 1.8 Descripción de la solución propuesta

Para el desarrollo del proceso previamente indicado, proceso de fotocatalisis, se instaló un sistema de reactor a escala de laboratorio (véase Figura 13), con el fin de poder demostrar la viabilidad de la reacción del CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> fotocatalíticamente; H<sub>2</sub> generado de manera renovable para producir CH<sub>4</sub> de acuerdo con la reacción de Sabatier:

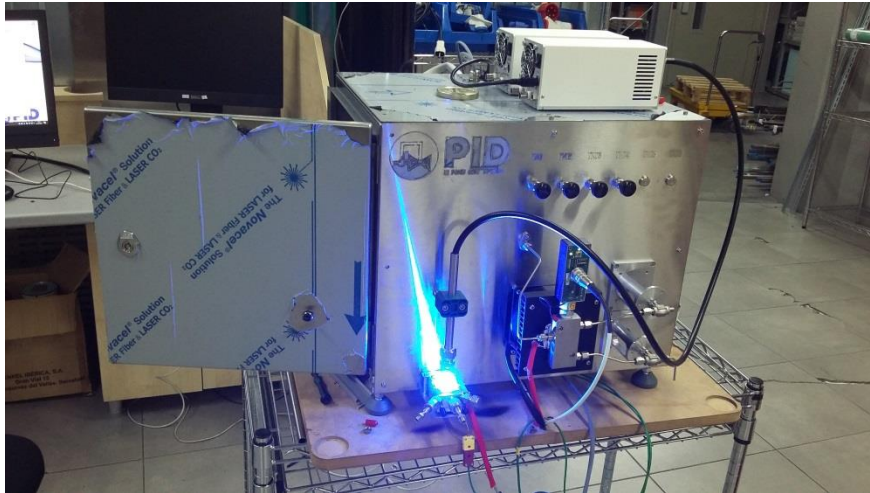
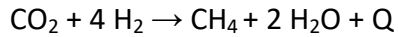


Figura 13: Configuración de la planta

Mediante el proceso de fotocatalisis se convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador, a través de una reacción fotocatalítica, (véase Figura 14). Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.

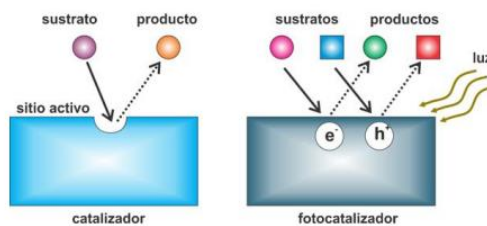


Figura 14: Diferencia entre un material catalizador y fotocatalizador (Nevárez-Martínez et al., 2017)

A día de hoy la fotocatalisis todavía no ha encontrado una aplicación industrial generalizada, a pesar de décadas de investigación activa, debido a los desafíos asociados con la iluminación del catalizador y sus bajos rendimientos. Una demostración de que la luz puede controlar la selectividad del producto en reacciones químicas complejas podría resultar transformadora (Zhang et al., 2017).

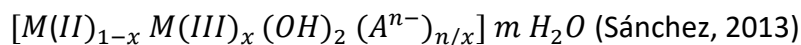
En el presente trabajo de investigación se ha elegido un catalizador de Ni-Co derivado de la hidrotalcita, el cual se obtiene tras someter a la hidrotalcita a un proceso de calcinación. Se

decidió usar este tipo de catalizadores debido a que una vez calcinadas los óxidos resultantes obtienen propiedades muy interesantes, tales como elevada área superficial, formación de centros básicos muy fuertes y óxidos mixtos con pequeño tamaño de cristal (Ana Serrano Lotina, 2012).

Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas encontradas en la naturaleza, aunque también pueden ser sintetizadas de manera sencilla y económica. La arcilla aniónica fue descubierta en Suecia, en el año 1842, cuya fórmula exacta es:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (Sánchez, 2013), (Ana Serrano Lotina, 2012).

En las hidrotalcitas se sustituye parte de los cationes  $Mg^{2+}$  por cationes trivalentes  $Al^{3+}$ , lo cual genera un exceso de carga que debe ser compensado mediante la introducción de aniones y agua. Dicha aplicación estabiliza la estructura (Sánchez, 2013), (Ana Serrano Lotina, 2012).

En el caso de hidrotalcitas sintéticas, denominadas hidróxidos dobles laminares, gran variedad de familias pueden ser sintetizadas; por ello, existe una fórmula general expresada de la siguiente forma:



Para obtener un material tipo hidrotalcita de manera sintética el valor que debe alcanzar la  $x$  deberá estar comprendido entre 0,2 – 0,33; para valores de  $x$  fuera de este intervalo se formarían hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita (Sánchez, 2013).

En la solución utilizada los cationes divalentes  $M(II)$ , son Co, Ni y Mg, mientras que los cationes trivalentes  $M(III)$  son de Al. En cuanto al valor de  $x$ , cabe indicarse que se ha mantenido constante en un valor de 0,25 para todos los catalizadores utilizados. La fórmula para la obtención de la  $x$  es la siguiente:

$$x = M(III)/(M(III) + M(II)) \text{ (Sánchez, 2013)}$$

Diversas investigaciones han demostrado que el níquel es activo a bajas temperaturas, aunque tiene el inconveniente de la formación de coque, lo que desactiva el catalizador. Para evitar este problema se ha decidido introducir Co junto al Ni, debido a que en investigaciones realizadas por diversos autores se ha podido observar como el Co evita la formación de coque y la disociación del CO, evitando la desactivación del catalizador y mejorando la selectividad (Contreras et al., 2021), (Tanios et al., 2017).

Por todo ello, la presente línea de investigación se basa en estudiar el contenido idóneo de ambos metales en el catalizador, para obtener el mayor rendimiento en el proceso de metanación.

## 2. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

### 2.1 Descripción de tareas, fases, equipos o procedimientos

#### 2.1.1 Equipos

##### *Planta piloto*

La investigación se ha llevado a cabo en una planta piloto que se halla en el laboratorio de catálisis del departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente.

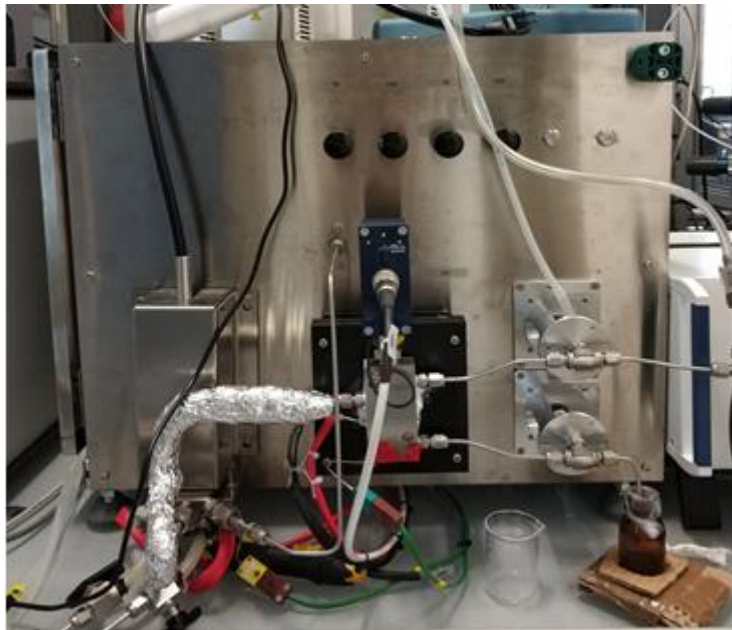


Figura 15: Planta piloto

Se trata de una planta de reacción fotocatalítica a escala laboratorio, completamente automatizada y monitorizada. La planta piloto puede trabajar hasta una temperatura máxima de 500°C y a una presión máxima de 10 bares. Está compuesta de los siguientes elementos:

- Sección de reacción
- Sistema de reacción
- 4 controladores de flujo másico
- Peltier para condensación de líquidos
- Sistema de seguridad
- 2 controladores de temperatura
- 4 válvulas manuales de control para los controladores de flujo
- 2 válvulas para la salida de líquido y gases
- Programa tanto para el control de la planta como para la obtención de datos y

## monitorización

### 1 Sección de alimentación

Esta sección está compuesta por cuatro controladores de flujo másico (MF) cuya función es alimentar la corriente gaseosa, además de las cuatro válvulas manuales que controlan la entrada a la planta.

#### Controladores de flujo másico Bronkhorst

La planta piloto viene equipada con 4 controladores de flujo másico, los cuales miden el caudal en las condiciones normales de presión y temperatura (1 atm, 1 °C). Por lo tanto, son independientes a las condiciones del experimento.

El flujo máximo de cada sustancia está controlado por la planta. En caso de que se supere dicho flujo máximo salta la alarma, siendo 20 ml/min para el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>, 80 ml/min para el H<sub>2</sub> y 5 ml/min para el metano. Este último únicamente se usará a la hora de calibrar.

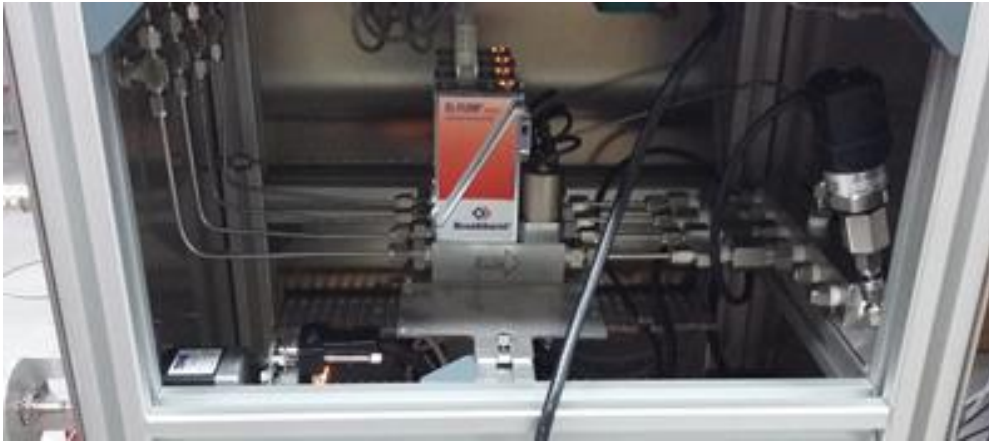


Figura 16: Sistema de alimentación, MF.

#### Válvulas manuales

Las válvulas manuales sirven para cerrar la corriente que entra al reactor de forma manual. Solo se utilizan en caso de un mal funcionamiento o a la hora de apagar la planta.



Figura 17: Válvulas manuales.

## 2 Sección de reacción

En esta planta la sección de reacción se encuentra en el exterior de la planta, debido a que se lleva a cabo una reacción fotocatalítica. Esta sección está formada por el cartucho calentador, el termopar para medir la temperatura, que está situado en el centro del reactor, la caja negra, el foco y el sistema de refrigeración.



Figura 19: Sección de reacción

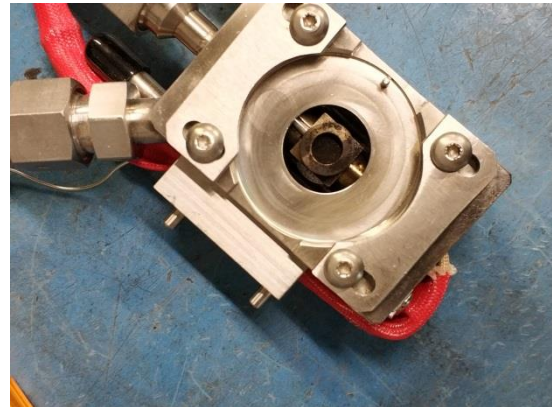


Figura 18: Cámara del reactor

Las condiciones máximas de operación recomendadas son; temperatura de 450°C y presión de 10 bar. Es necesaria una corriente de refrigeración, para que la caja que rodea el reactor no sufra deterioros. La extracción del reactor para su carga es muy sencilla, ya que se encuentra en el exterior; por lo tanto, solo es necesario soltar un par de tornillos.

## 3 Sección de separación

Una vez los gases abandonen el reactor es necesario separar los productos líquidos que se hayan formado de aquellos completamente gaseosos; para ello se hará uso del peltier. El peltier es un separador gas-líquido, el cual consiste en enfriar suficientemente la corriente proveniente del reactor como para condensar los compuestos que se encuentran en forma de vapor a una determinada temperatura (mayoritariamente agua). Una vez se separan las dos corrientes, la corriente gaseosa sale por la parte superior y los líquidos por la parte inferior ambas salidas están reguladas por una válvula de control automática. Controlando la apertura de la válvula de los gases se puede aumentar la presión de la planta.

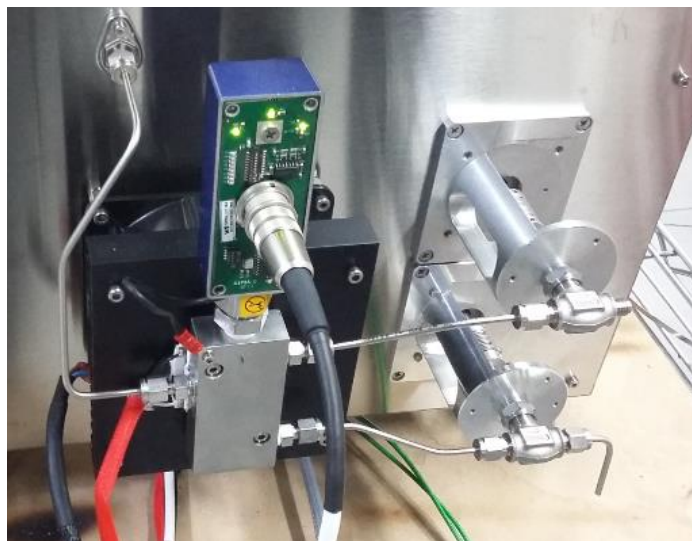


Figura 20: Sistema de separación

#### 4 Sistemas de control

El control de la planta se lleva a cabo mediante control remoto, desde un ordenador instalado con el software DViewer. Los controladores de la planta son del tipo PID (proporcional (P), integral (I) y derivativo (D)), cuya función es la de regular la temperatura del reactor, la temperatura del peltier, la apertura de válvula de líquidos, la apertura de la válvula de gases y la intensidad de la fuente de luz.

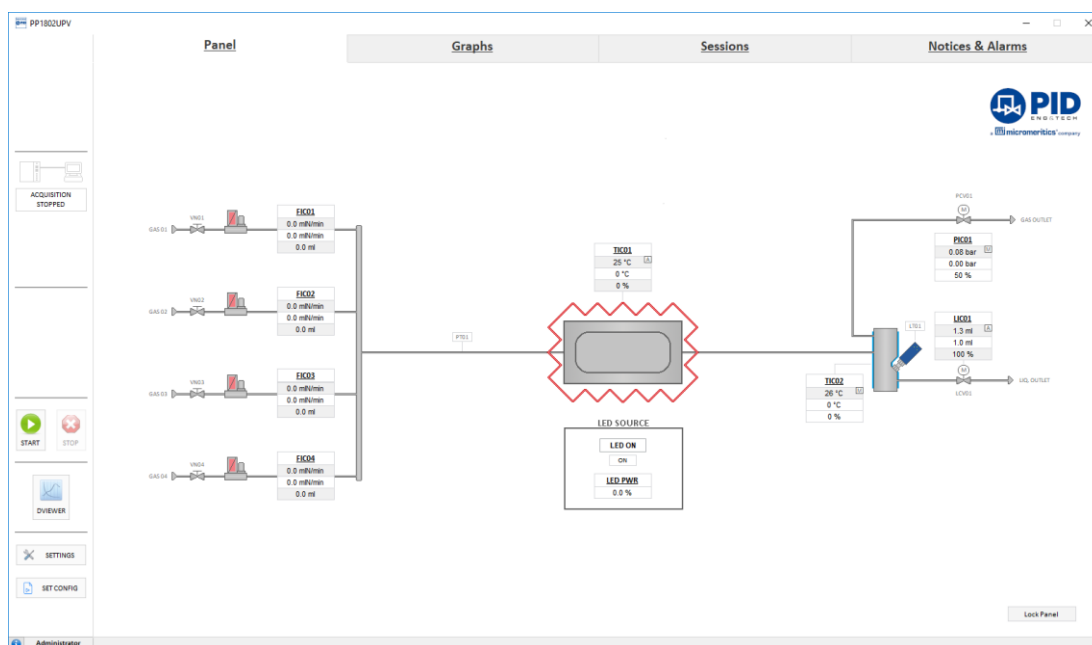


Figura 21: Esquema de la planta

Como se puede ver en la imagen el software controla los MF, los dos controladores de temperatura, el controlador de intensidad y la apertura de las dos válvulas de salida. Estos controladores están colocados en la parte interior izquierda de la planta.

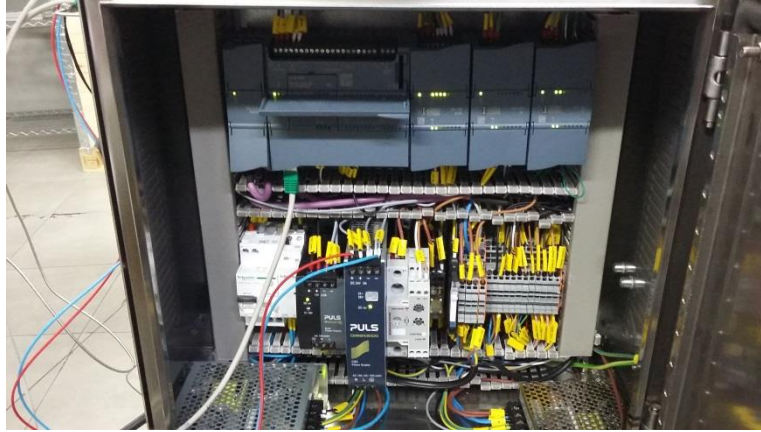


Figura 22: Controladores de la planta

Además de tener un control total de la planta el software da la opción de representar en la pantalla del ordenador las variables del proceso, así como el valor de salida de los distintos controladores a lo largo del tiempo. Otra de las ventajas del software es que se pueden programar ensayos. Los ensayos pueden estar formados por distintas sesiones. Éstas muestran las diferentes etapas, temperaturas, flujos, etc. Estos valores pueden variar de una sesión a otra, dependiendo de los resultados que se quieran obtener.

PP1802UPV

Panel      Graphs      Sessions      Notices & Alarms

CREATE   OPEN   SAVE   CLEAN   EXPORT   VIEW

Sessions TBL: REDUCCIÓN-ACTIVIDAD-ENFRIAR-REPOSO.ses

	Session 15	Session 16	Session 17	Session 18	Session 19	Session 20	Session 21	Session 22	Session 23	Session 24	Session 25	Session 26	Session 27	Session 28
NAME	300-350	R1-350	R2-350	R3-350	350-400	R1-400	R2-400	R3-400	ENFRIAR	REPOSO				
SESSION TIME (min)	20	10	10	60	20	10	10	60	180	666666				
NEXT SESSION	16	17	18	19	20	21	22	23	24	END				
FIC01 SP	20	0	0	0	20	0	0	0	20	0				
FIC01 RESET														
FIC02 SP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
FIC02 RESET														
FIC03 SP	0	20	40	80	0	20	40	80	0	0				
FIC03 RESET														
FIC04 SP	0	20	20	20	0	20	20	20	0	0				
FIC04 RESET														
LIC01 MD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1				
LIC01 MV														
LIC01 SP	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1	1				
PELTIER	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0				
PIC01 MD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
PIC01 MV														
PIC01 SP	9	9	9	9	9	9	9	9	0	0				
TIC01 MD	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1				
TIC01 MV										50				
TIC01 SP	350	350	350	350	400	400	400	400	0	0				
TIC02 MD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1				
TIC02 SP	25	25	25	25	25	25	25	25	15	25				
TIC02 MV										0				
LED ON														
LED PWR														
TIC01 RP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
FIC01 RP														
LIC01 RP														
TIC02 RP														

RUNNING EXPERIMENTS  
 Experiment Name: 20190709122845  
 Experiment Time: 21:05:39  
 Session Number: 24  
 Session Time: 15:00:38  
 Remaining Time: 1178:02:09  
 PAUSE   STOP  
 DVIEWER  
 SETTINGS   SET CONFIG

Administrator 2019/07/10 09:04:37 » Alarm OFF - HI - Mass Flow Controller (FIC04 PV<5 mL/min)

Figura 23: Ejemplo de una sesión



### Cromatógrafo CompactGC

Una vez separados los compuestos en gases y líquidos se pasa a analizarlos. El análisis es distinto dependiendo de si son gases o líquidos.

En el caso de compuestos gaseosos se analizan mediante la cromatografía de gases, usando el equipo CompactGC 4.0. La muestra de gases entra al cromatógrafo mediante la fase móvil, que la transporta mediante un gas inerte (He), el cual no interactúa con la muestra. La fase estacionaria está formada por dos columnas conectadas, tal y como se muestra en la Figura 25.



Figura 24: CompactGC

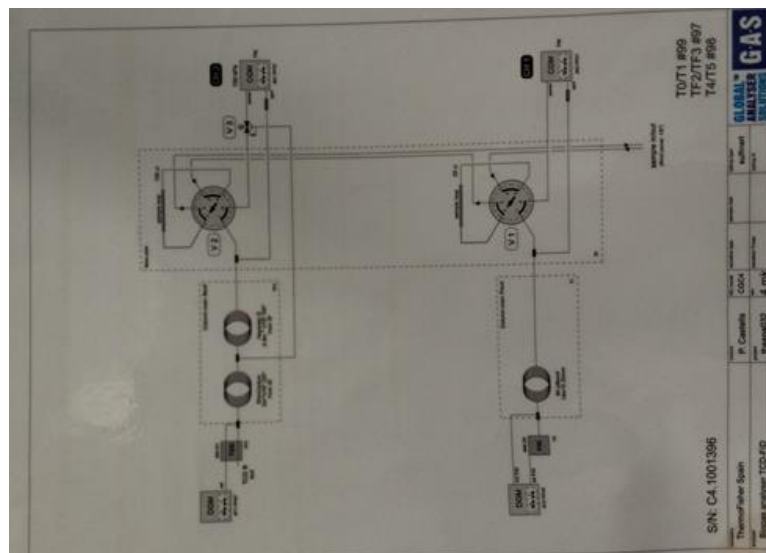


Figura 25: Esquema cromatógrafo

Para realizar un análisis efectivo, al final de la primera columna se encuentra un detector de ionización de llama (FID) y al final de la segunda columna un detector por conductividad térmica (TCD).

A la salida del reactor los gases que se pueden mostrar son  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ . Mientras que las señales tanto del metano como la del carbono monóxido se verán reflejadas tanto en el TCD como en el FID, la de los demás elementos solo se verá refleja en el TCD.

#### Control del CompactGC 4.0

El compactGC 4.0 se controla remotamente desde un ordenador usando el software Chromeleon. Mediante el software puede controlarse el proceso y análisis de la muestra, además de poder procesarse los cromatogramas obtenidos por el TCD y el FID.

Los cromatogramas son gráficos que muestran la señal de salida en función del tiempo, que se ven reflejadas en forma de picos. Para identificar a qué elemento corresponde cada pico, es necesario saber el tiempo de retención de cada gas. Este tiempo se conoce bien a la hora de calibrar el cromatógrafo o bien analizando muestras patrón. Para hacer un análisis cualitativo de la muestra se comparan las áreas o alturas de los picos con la de uno o más estándares, ya que si se controlan las condiciones adecuadamente los parámetros se relacionarán linealmente con la concentración. Para conseguir una separación nítida entre los distintos picos es necesario un buen método de operación, el cual se consigue cambiando las condiciones del método de análisis.

#### Método de análisis

Es necesario que el método tenga una configuración concreta para poder distinguir las señales producidas por los distintos elementos, y así, poder identificarlos correctamente. De este modo se conocerán los compuestos de salida y sus concentraciones. A continuación se muestran los métodos utilizados tanto para el FID como para el TCD:

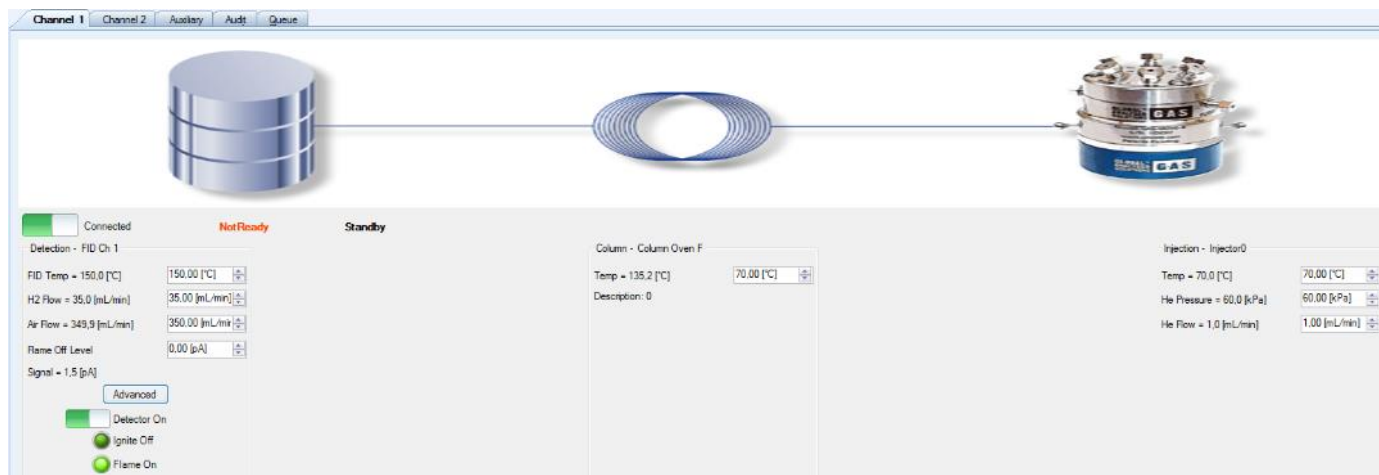


Figura 26: Método utilizado en el FID

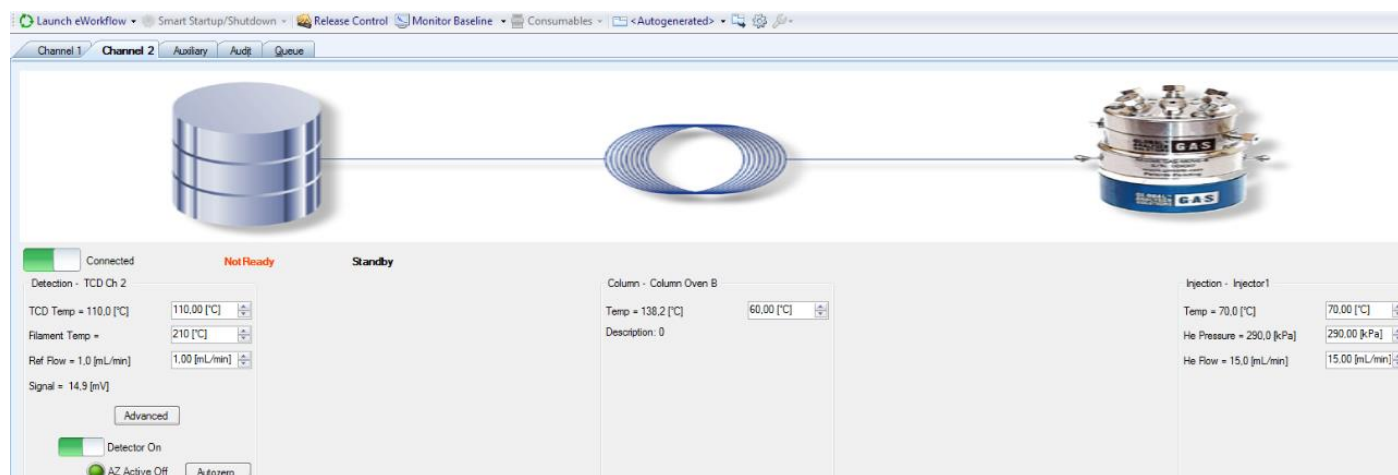


Figura 27: Método utilizado en el TCD

### *Espectro radiómetro GL SPECTIS 1.0 Touch*

El espectro radiómetro es el instrumento que se utiliza para calibrar las distintas fuentes de luz disponibles. La información se procesa mediante el software GL\_SpectroSoft, y este permite graficar las distintas intensidades que dan las fuentes.



Figura 28: GL SPECTIS 1.0 Touch



Figura 29: Filtro.

### *Flujímetro*

El flujímetro utilizado es de la marca Agilent, y se usa para medir el caudal de salida. La información se procesa mediante el software PuTTY.



Figura 30: Flujímetro

### *Equipos para la preparación de los catalizadores*

#### *Agitador*

El agitador es el instrumento utilizado para una mezcla homogénea de las distintas sales utilizadas a la hora de producir la hidrotalcita.

#### *Filtrador*

Es el instrumento que se utiliza para lavar la hidrotalcita una vez que está preparada. Tiene dos filtros, los cuales solo permiten el paso del agua. Mediante el uso de aire a presión se acelera el proceso.



Figura 31: Agitador



Figura 32: Filtrador

### Mufla

La mufla es un horno que se utiliza para calcinar la hidrotalcita una vez que está lavada y seca.



Figura 33: Mufla



Figura 34: Balanza

### Balanza

Es el instrumento que se utiliza para pesar las distintas cantidades obtenidas, así como las que se van a utilizar durante la preparación del catalizador.

### Prensa hidráulica

Es el tipo de prensa que se utiliza para prensar el catalizador para poder tamizarlo.



Figura 35: Prensa hidráulica

### Horno reducción

Es el horno utilizado para reducir el catalizador en una atmósfera determinada.

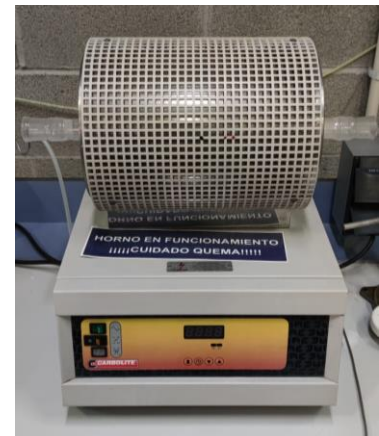


Figura 36: Horno de reducción

## 2.1.2 Calibración de equipos

### Calibración de los MF

La calibración de los MF se lleva a cabo mediante el burbujímetro, proceso el cual consiste en medir el tiempo que tarda una pompa de jabón en recorrer cierto volumen. Se ha realizado la calibración de los 4 MF. No obstante, a continuación se mostrará solo la asociada a uno de ellos.

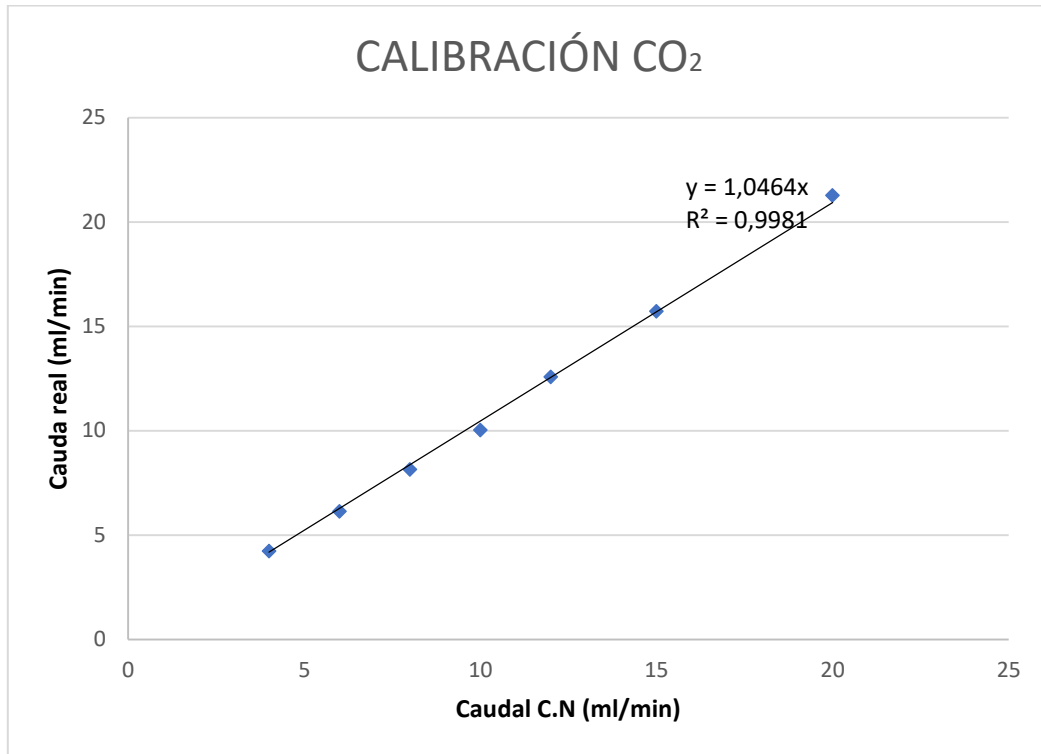


Figura 37: Gráfico de calibración CO<sub>2</sub>

### Calibración del cromatógrafo

Para la calibración del cromatógrafo se inyectan distintas concentraciones de cada compuesto. El área de respuesta medida por el cromatógrafo se compara con la concentración real inyectada, y así se obtiene la curva de calibración.

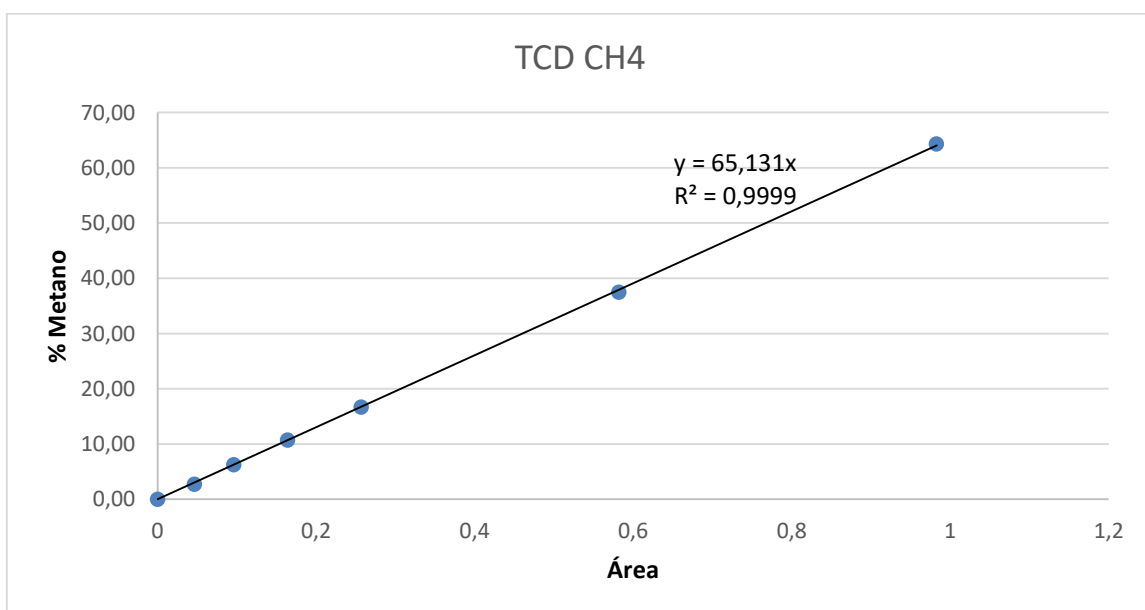


Figura 38: Gráfico calibración TCD

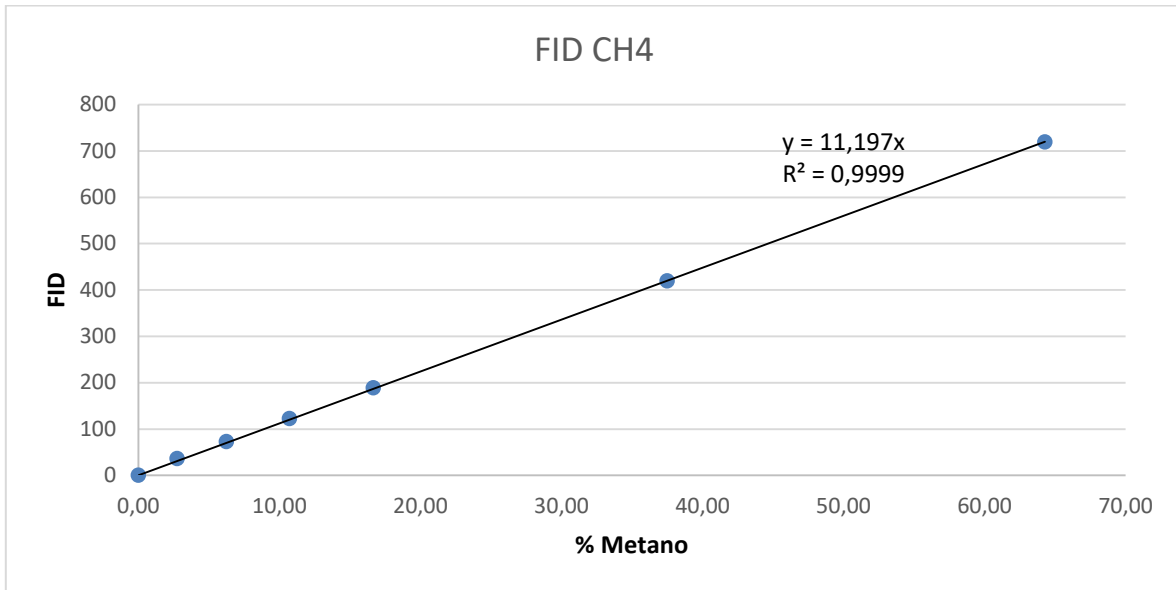


Figura 39: Gráfico calibración FID

### Calibración del Peltier

El mismo programa que se utiliza para controlar la planta da la opción de calibrar el peltier. Para ello se abre el controlador del peltier y se elige la opción de calibración, tal como se muestra en la Figura 40. Una vez en este punto, se vacía el peltier y se comienza con la calibración, que consiste en ir añadiendo agua mediante una jeringuilla y apuntando los puntos. El programa es el que se encarga de hacer la curva de calibración.

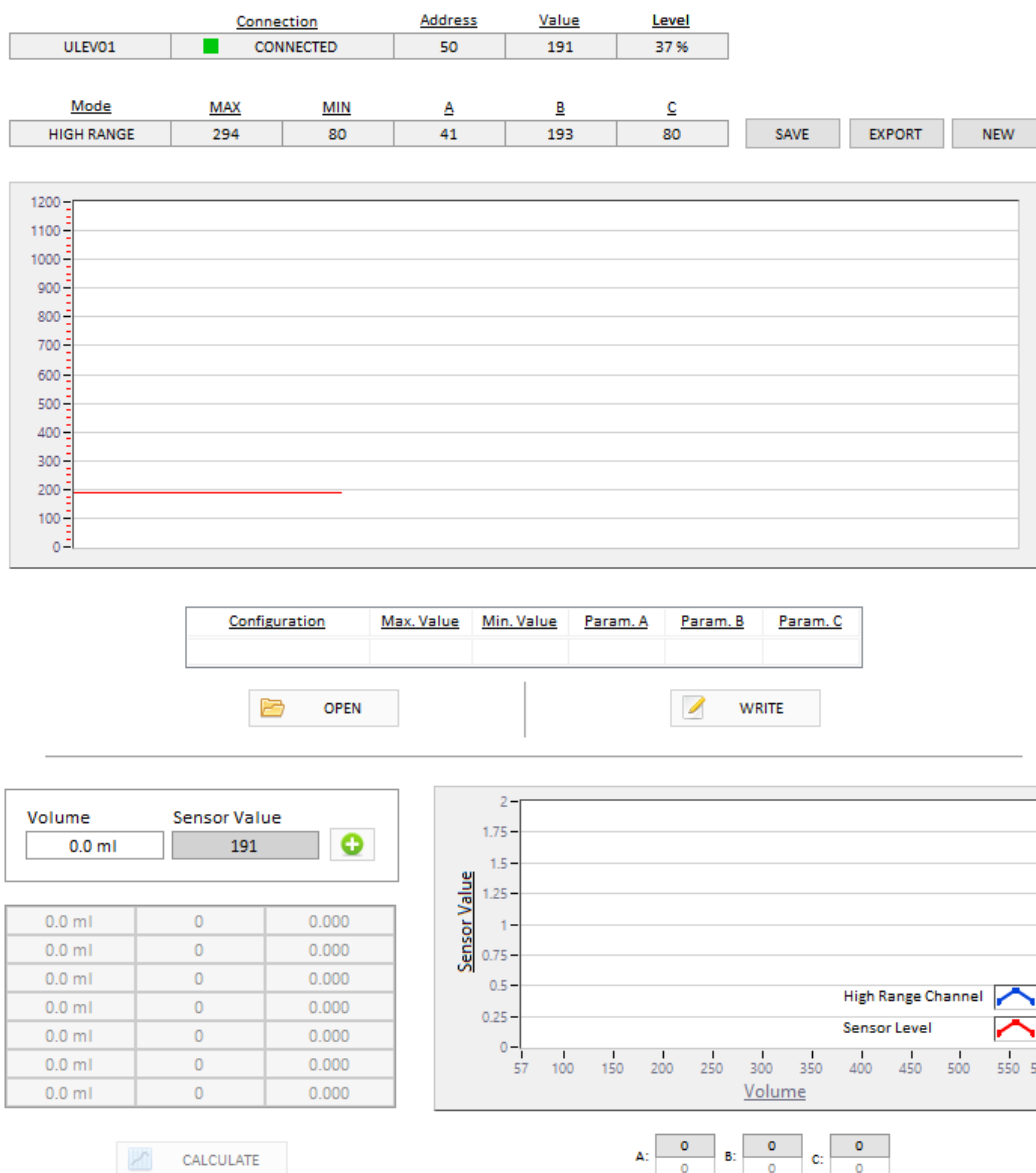


Figura 40: Pestaña de calibración del peltier

### 2.1.3 Preparación de catalizadores

La preparación de los catalizadores de Ni-Co basados en hidrotalcitas se ha llevado a cabo con el método de coprecipitación, dado que estudios anteriores han demostrado que mediante este método se obtienen mejores resultados que por el método de impregnación sucesiva (Gonz, 2011). A continuación se describirá el proceso llevado a cabo para la preparación de uno de los catalizadores, ya que el proceso que se lleva a cabo es el mismo para todos. La única diferencia es la cantidad de sales metálicas utilizadas. Cabe indicarse



que para la preparación de los catalizadores se han seguido los mismos pasos que en estudios anteriores (Muñoz et al., 2014), (Ghungrud et al., 2019), (Tanios et al., 2017).

Para la elaboración de los catalizadores, se prepararon dos disoluciones; en la primera de ellas se añadieron las sales precursoras de Ni, Co, Mg y Al, mientras que la segunda solución se preparó con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Se vertió la primera solución a un recipiente agitado incipientemente y manteniendo a una temperatura constante de 60°C, al que se le añadió la segunda solución gota a gota. Durante todo este proceso se controló el pH manteniéndolo constante en torno a 10. Trascurridas 18h el sólido precipitado se lavó mediante agua destilada, hasta obtener un pH neutro. Una vez lavada la muestra se secó a 100°C durante 18h y, posteriormente, se calcinó durante 5h. La temperatura de calcinación varió entre 700-800°C, dependiendo del catalizador. Una vez obtenida la muestra calcinada se tamizó entre 42-50µm. Los catalizadores obtenidos se nombraron como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Catalizadores obtenidos

Contenido metálico (wt.%)					Nomenclatura
Caso	Ni	Co	Mg	Al	
1	0	13,05	24	10,87	HTC 1 Co
2	4	9,03	24	10,87	HTC 2 Co
3	10	3,01	24	10,87	HTC 3 Co
4	13	0	24	10,87	HTC 4 Co

#### 2.1.4 Descripción del ensayo

Una vez que la planta está puesta a punto y preparado el catalizador, se procede a realizar el ensayo; para ello, lo primero es cargar el reactor con el catalizador. Se extrae el reactor de la planta soltando los tornillos, y posteriormente, una vez relleno con la cantidad deseada de catalizador, se coloca de nuevo. Cabe indicarse que cada vez que se extrae el catalizador hace falta comprobar que no haya ninguna fuga.

La finalidad del ensayo consiste en ver la respuesta que tiene el catalizador a las distintas condiciones de operación, es decir, a distintas temperaturas, velocidad espacial e intensidad de la luz.

La velocidad espacial es la relación entre los reactivos y la cantidad de catalizador usado en la reacción, en este caso 150mg de catalizador. De este modo se puede observar el caudal más adecuado de acuerdo a la cantidad de catalizador utilizado, y garantizar que no hay problemas de transporte.

Con la intención de comparar la actividad catalítica a distintas temperaturas, presión e intensidad de luz, los ensayos se han realizado a temperatura de 200, 250, 300, 350, 400 y

450°C. En cuanto a la luz, se han usado dos fuentes distintas, de 365nm y 470nm. Tal y como se ha indicado, la finalidad es obtener las condiciones óptimas de operación, para, posteriormente, comparar los distintos catalizadores.

Una vez estipulada la velocidad espacial a la que se quiere trabajar, se procede a hacer las pruebas con las distintas condiciones de operación. A continuación se detalla el protocolo de un ensayo.

### **2.1.5 Descripción de tareas**

En este apartado se describirán las distintas fases que se han llevado a cabo para realizar el trabajo de fin de máster, el cual comenzó el 19/04/2021.

#### **Fases**

Fase 1: Revisión bibliográfica

Descripción: Se buscó información sobre los siguientes temas; en el mundo del almacenamiento de energía la situación del “*power to gas*”, la situación de hoy en día, los diferentes métodos para la producción de metano, explicación del funcionamiento del proceso para familiarizarse con el mismo y los distintos catalizadores utilizados hasta el momento y su impacto. Además de ello, se realizó una búsqueda bibliográfica de cara a conocer los distintos puntos de operación a la hora de trabajar con la reacción.

Recursos humanos:

Alumno / Autor del TFG: 200 h

Profesora / Tutora: 60 h

Recursos técnicos: Referencias bibliográficas.

Duración: 7 semanas.

Fase 2: Puesta a punto de las instalaciones

Descripción: En esta fase del proyecto, se ajustarán las instalaciones para su puesta a punto y uso. Para ello, se calibrarán los distintos equipos y se harán pruebas para ver que todo funciona correctamente.

Recursos humanos:

Alumno / Autor del TFG: 10 h

Profesora / Tutora: 2 h

Recursos técnicos: Planta piloto, Micro GC, burbujímetro, ordenadores, cronómetro, gases de alimentación.

Duración: 1 semana.

Fase 3: Preparación de catalizadores

Descripción: Se prepararán los distintos catalizadores que se van a usar durante los ensayos.

Recursos humanos:

Alumno / Autor del TFG: 30 h

Profesora / Tutora: 1 h

Recursos técnicos: Prensa hidráulica, balanza, botes para muestras, agitador.

Duración: 2 semanas.

Fase 4: Experimentación

Descripción: En esta fase se llevarán a cabo pruebas utilizando los distintos catalizadores descritos en apartados anteriores. Dichos ensayos se realizarán en la planta piloto descrita anteriormente.

Recursos humanos:

Alumno / Autor del TFG: 220 h

Profesora / Tutora: 70 h

Recursos técnicos: Planta piloto1802, Cromatógrafo compactGC 4.0, burbujímetro, ordenadores, refrigerador, equipo de luces, termómetro, flujímetro, espectro radiómetro.

Duración: 2 meses.

Fase 5: Análisis de los resultados

Descripción: En esta fase se analizarán los resultados obtenidos en la fase anterior. Se llevará a cabo simultáneamente, es decir, a medida que se vayan haciendo los ensayos y teniendo en cuenta los siguientes parámetros: conversión del carbono dióxido e hidrógeno y la posible producción de carbono monóxido.

Recursos humanos:

Alumno / Autor del TFG: 60 h

Profesora / Tutora: 20 h

Recursos técnicos: Ordenador y Excel.

Duración: 7 semanas.

Fase 6: Redacción del informe

Descripción: En esta última fase se comenzará a escribir el trabajo, teniendo en cuenta los resultados y las conclusiones obtenidas a lo largo del proyecto. Así mismo, se incluye la redacción de la información recogida a lo largo de la revisión bibliográfica y la redacción de la metodología seguida a lo largo del proyecto.

Recursos humanos:

Alumno / Autor del TFG: 300 h

Profesora / Tutora: 40 h

Recursos técnicos: 1 ordenador.

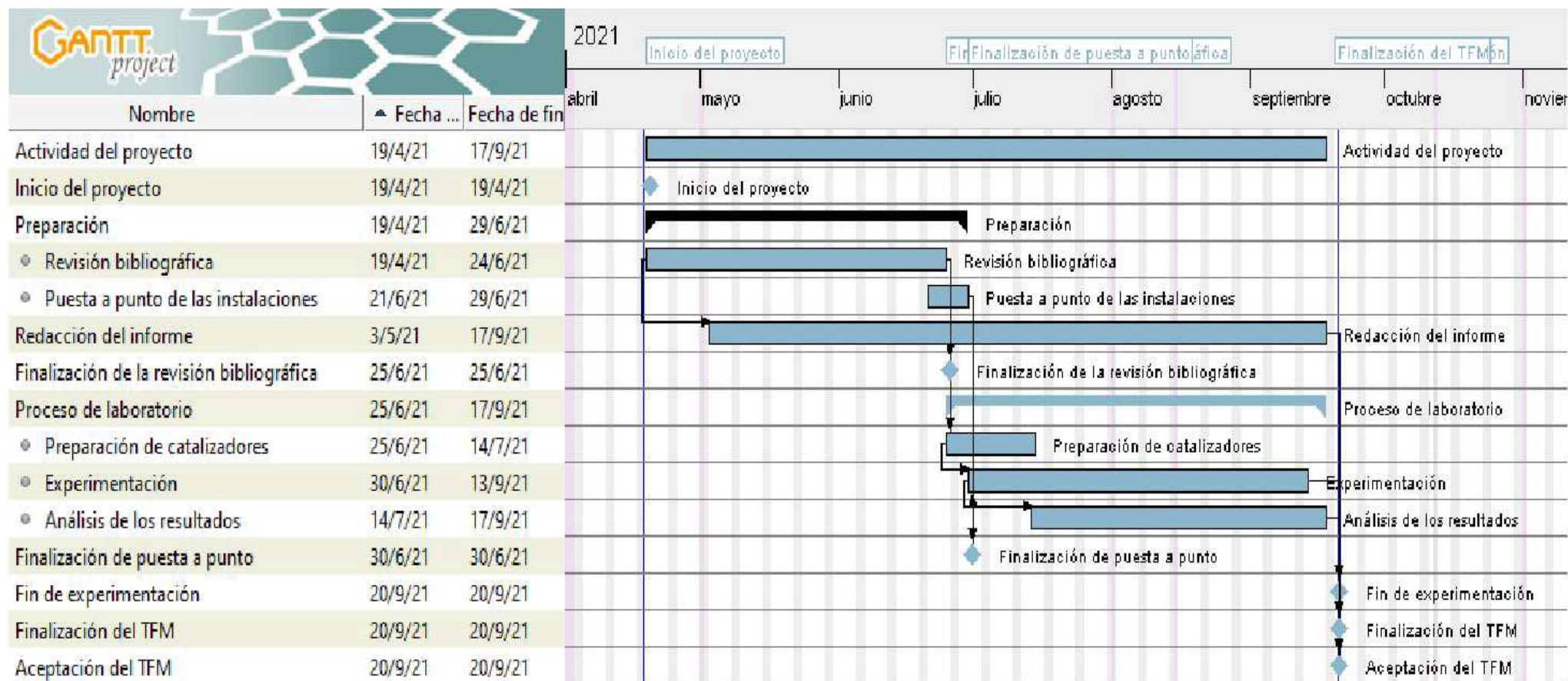
Duración: 3.6 meses.

### Hitos

Tabla 4: Hitos del proyecto

Numero	Hito	Fecha
1	Inicio del proyecto	19/4/2021
2	Fin de la revisión bibliográfica	25/6/2021
3	Fin de la experimentación	15/9/2021
4	Finalización del TFM	20/9/2021
5	Aceptación del TFM	22/9/2021

## 2.2 Diagrama de Gantt



### 2.3 Cálculos

Para poder determinar las condiciones de operación óptimas y establecer una comparación entre los distintos catalizadores utilizados, se han calculado las siguientes relaciones.

Para el cálculo tanto del rendimiento como el de la selectividad se escogerá el CO<sub>2</sub> como reactivo limitante.

- Conversión CO<sub>2</sub>

$$\text{Conversión}_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{\text{Entrada CO}_2 - \text{Salida CO}_2}{\text{Entrada CO}_2} \times 100$$

- Conversión H<sub>2</sub>

$$\text{Conversión}_{\text{H}_2} (\%) = \frac{\text{Entrada H}_2 - \text{Salida H}_2}{\text{Entrada H}_2} \times 100$$

- Rendimiento CH<sub>4</sub>

$$\text{Rendimiento}_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{\text{Salida CH}_4}{\text{Entrada CO}_2} \times 100$$

- Selectividad CH<sub>4</sub>

$$\text{Selectividad}_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{\text{Salida CH}_4}{\text{Entrada CO}_2 - \text{Salida CO}_2} \times 100$$

- Selectividad CO

$$\text{Selectividad}_{\text{CO}} (\%) = \frac{\text{Salida CO}}{\text{Entrada CO}_2 - \text{Salida CO}_2} \times 100$$

- Velocidad espacial

$$\text{WHSV} (\text{h}^{-1}) = \frac{\text{alimentacion total (g/min)}}{\text{gramos catalizador}} \times 60$$

Las fórmulas de conversión y selectividad del metano son las más importantes a la hora de comparar tanto los puntos de operación como los catalizadores empleados, debido a que estos factores son los más críticos. De manera que, interesa una alta conversión, y a su vez, una alta selectividad de metano.

Los cálculos realizados para la preparación de los catalizadores se presentarán en el Anexo III.

## 2.4 Resultados experimentales

Antes de comenzar con los ensayos se hizo una simulación en Aspen para conocer la curva de equilibrio de la reacción a 10 bar y a distintas temperaturas. De esta manera se obtuvo una referencia con la cual comparar los resultados de los ensayos.

Una vez preparados los catalizadores y haber obtenido la curva de equilibrio, se procedió a realizar los ensayos. Como se ha indicado anteriormente, con cada catalizador se realizaron tres ensayos en un rango de temperaturas de 200-450°C.

Una vez obtenidos los resultados, se representaron mediante gráficas, obteniendo las imágenes que están a continuación. En las primeras gráficas se compararon los resultados obtenidos en cada caso a distinto rango de luz, y posteriormente, se compararon todos los catalizadores en cada rango de luz visible.

Por otro lado, con el fin de caracterizar y analizar la superficie de los catalizadores, se realizó un ensayo BET (Brunauer-Emmett-Teller). En dicho ensayo se observa cómo en los catalizadores con contenido en Co aumenta el área superficial, aumentando así la capacidad de reacción, llegando hasta valores de  $194,79\text{m}^2/\text{g}$ . Por el contrario, en el caso del catalizador sin contenido de Co, la superficie de reacción fue bastante inferior,  $118,4\text{m}^2/\text{g}$ .

### Caso 1. HTC 1 Co

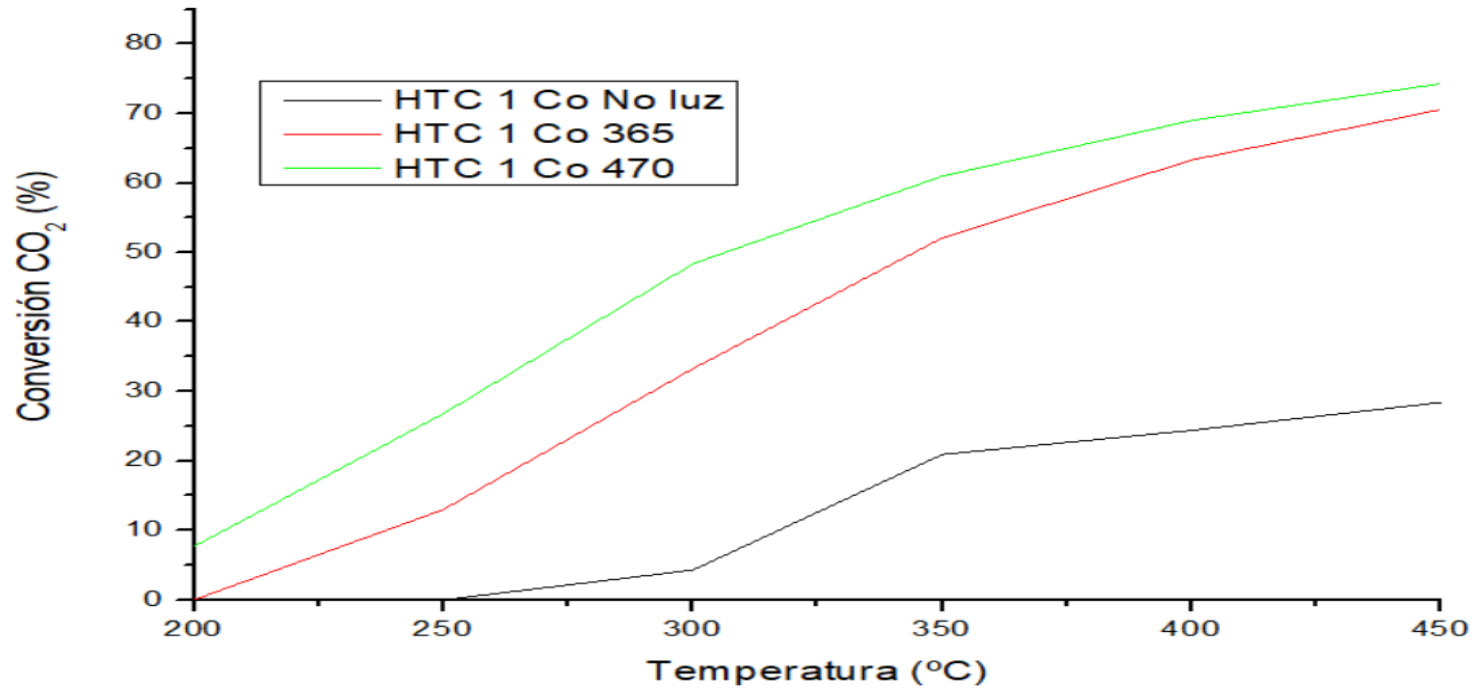


Figura 41: Resultados del catalizador HTC 1 Co

En la Figura 41 se muestran los resultados de conversión obtenidos para el primer catalizador. Como puede observarse, a bajas temperaturas el catalizador apenas es activo, mientras que la conversión aumenta con la temperatura. Puede observarse también que, para todos los rangos de temperatura, el ensayo realizado a 470nm es el que mejores resultados obtiene en el rango del visible. Por lo tanto, el catalizador es más activo en ese rango de luz.



Caso 2. HTC 2 Co

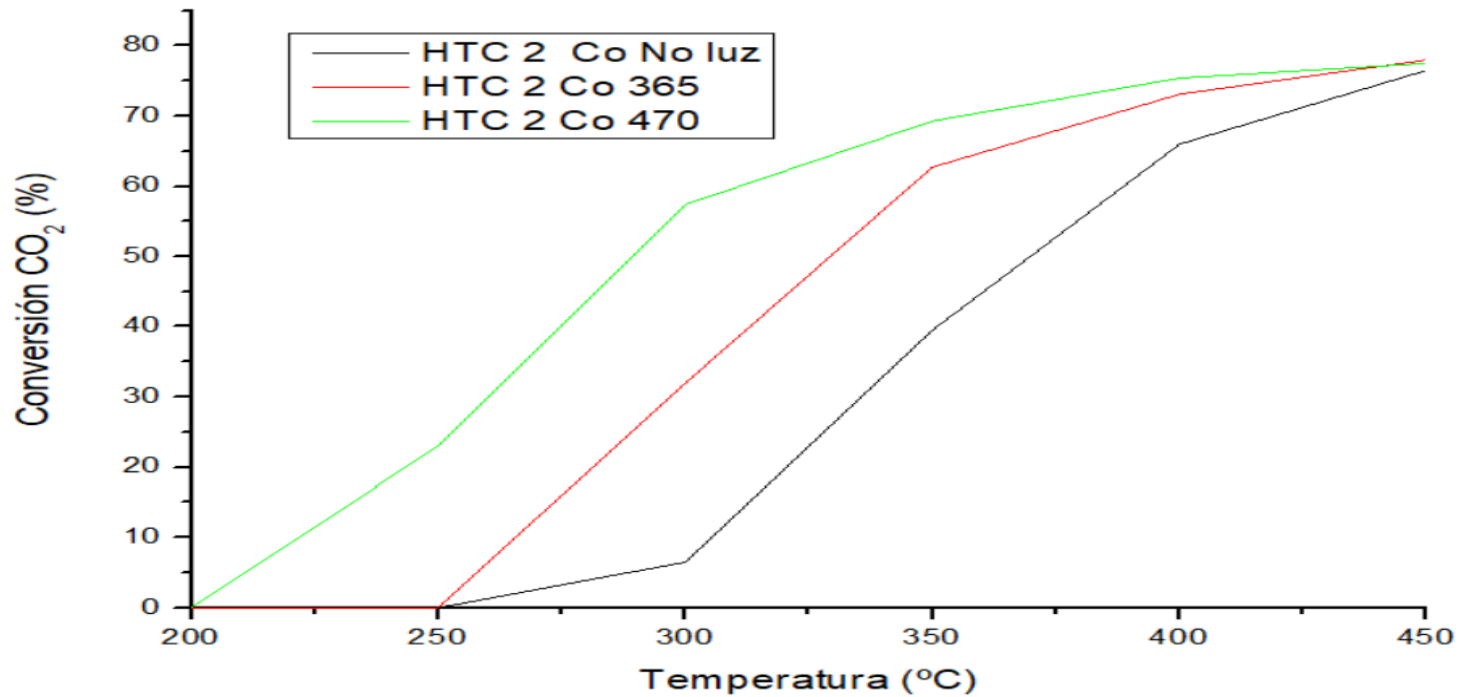


Figura 42: Resultados del catalizador HTC 2 Co

En la Figura 42 se muestran los resultados de conversión obtenidos para el segundo catalizador. Como en el caso anterior, a bajas temperaturas hay muy poca actividad. En cuanto al rango de luz óptimo, cabe indicarse que, de la misma forma que ocurría en el caso anterior, los mejores resultados se obtienen a 470nm.

### Caso 3. HTC 3 Co

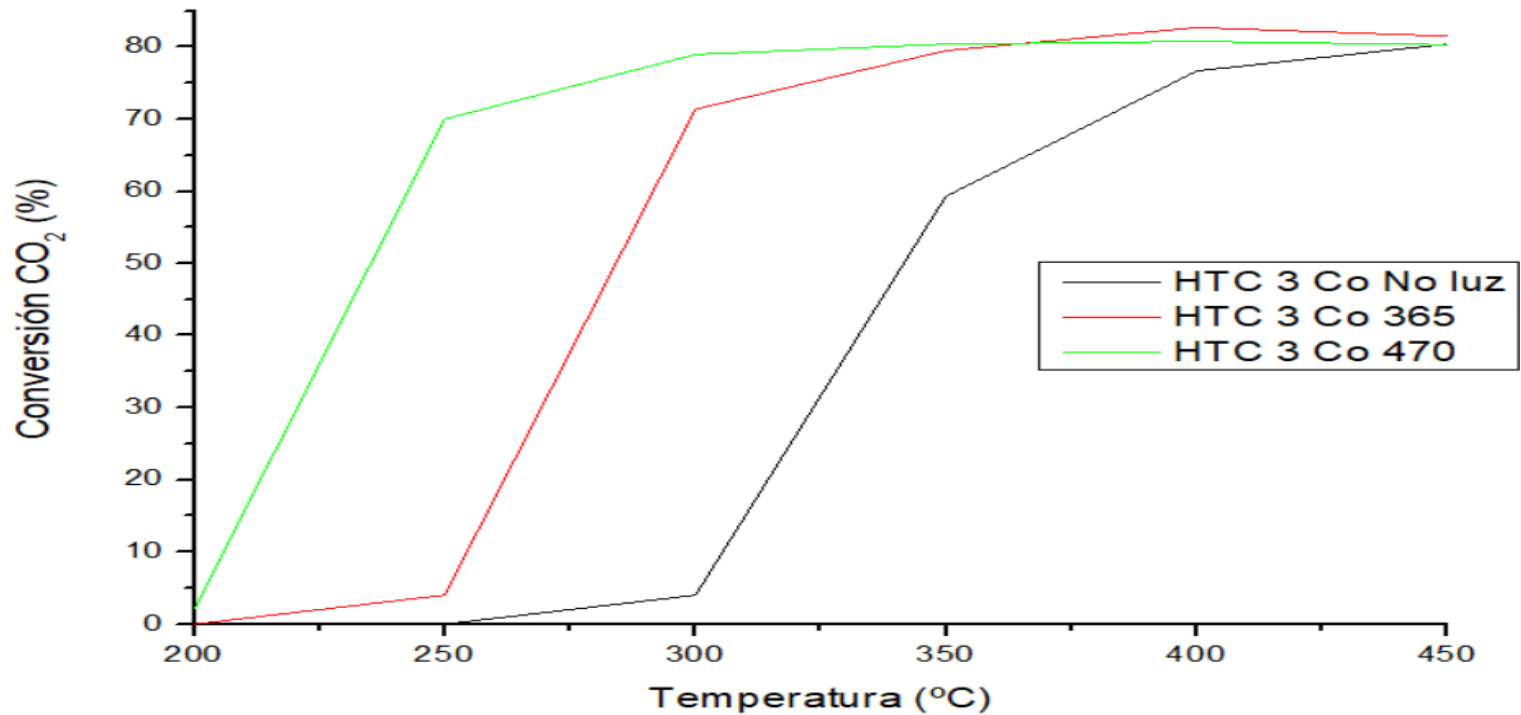


Figura 43: Resultados del catalizador HTC 3 Co

En la Figura 43 se muestran los resultados obtenidos con el tercer catalizador. En este caso, al contrario que en los casos anteriores, a bajas temperaturas puede observarse actividad catalítica. En el rango de luz de 470nm se obtiene una conversión entorno al 70% a 250°C. No obstante, puede observarse que, en ambos rangos de luz, 365 y 470nm, se llega a una estabilización, debido a que a partir de un punto el aumento de la temperatura no supone mejora alguna en la conversión. Esto se debe a que se trata de una reacción exotérmica, y entra en juego la cinética.

#### Caso 4. HTC 4 Co

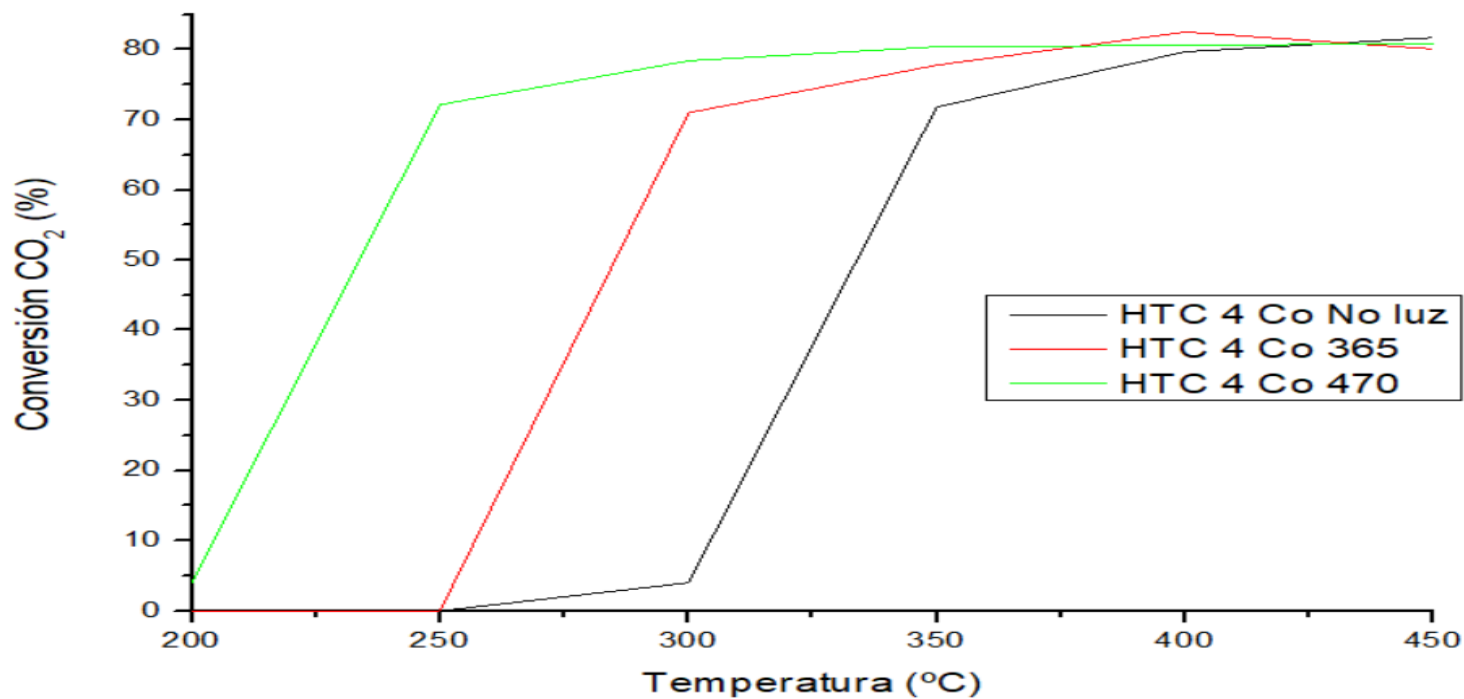


Figura 44: Resultados del catalizador HTC 4 Co

Los resultados de este último catalizador son muy parecidos a los obtenidos en el caso anterior. Del mismo modo que con el catalizador HTC 3 Co, se observa actividad catalítica a bajas temperaturas y una estabilización de la conversión debido al efecto de la cinética comentado anteriormente.

*Ensayos de actividad fotocatalítica con luz a 470nm*

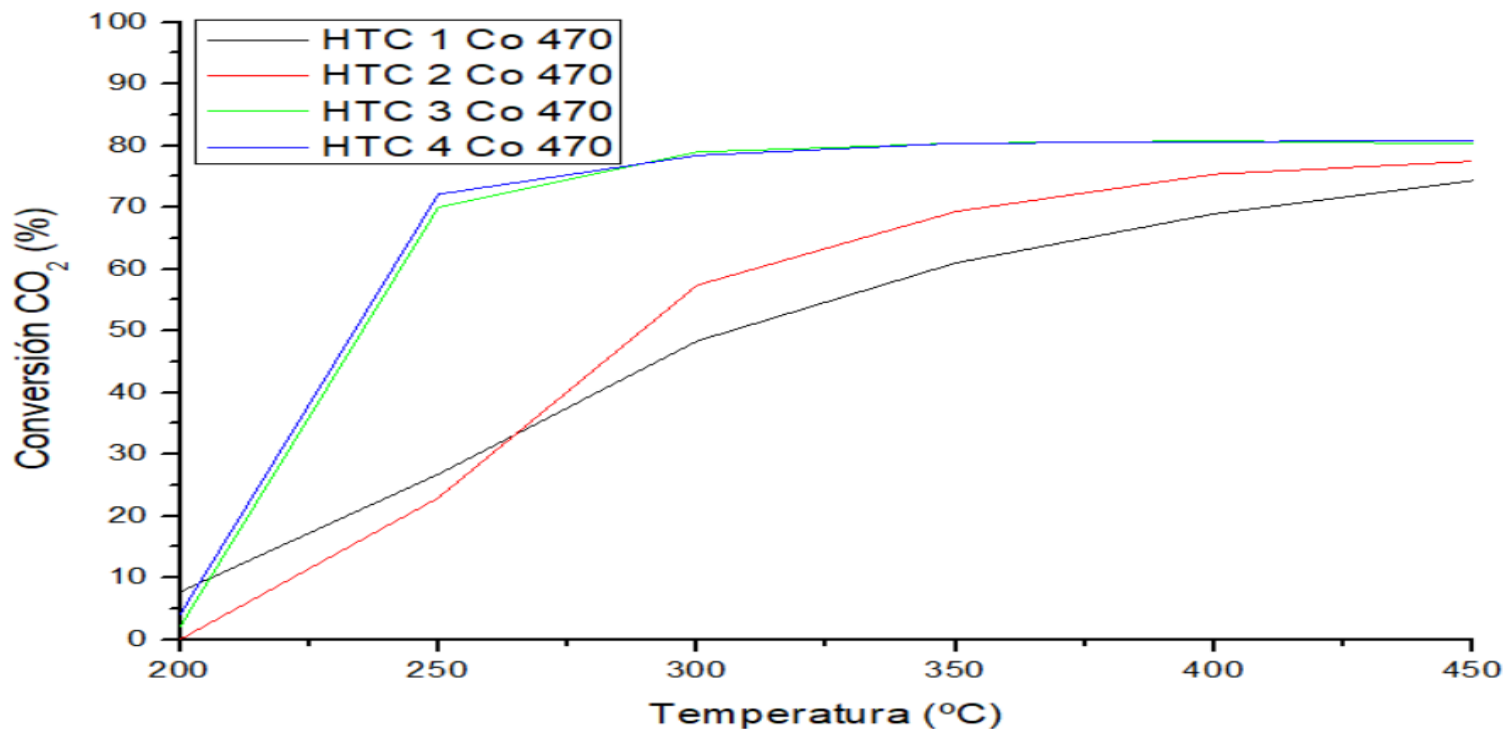


Figura 45: Comparación de los distintos catalizadores con luz de 470nm

Comparando los 4 catalizadores preparados en ensayos con luz de 470nm, se observa que los catalizadores que menos cantidad de cobalto tienen son más activos a bajas temperaturas, y apenas hay diferencia entre los catalizadores 3 y 4. Además, puede verse que en estos dos casos, a temperaturas de alrededor de 250°C se obtienen conversiones superiores al 70%, y posteriormente llega a estabilizarse.

*Ensayos de actividad fotocatalítica con luz 365nm*

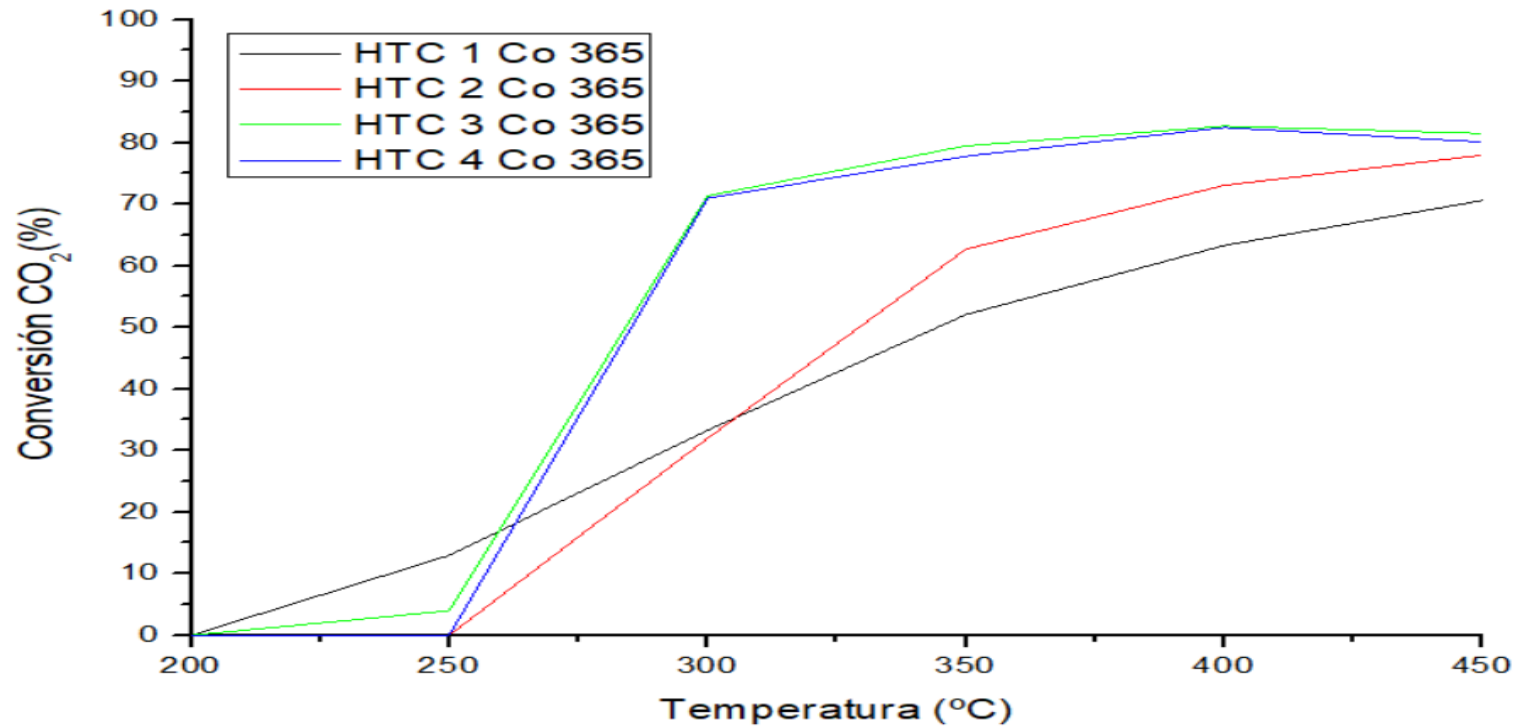


Figura 46: Comparación de los distintos catalizadores con luz de 365nm

En los ensayos de actividad fotocatalítica con luz 365nm, y a diferencia de los casos en los que se aplicaron 470nm, para obtener conversiones superiores al 70% se tendría que operar en torno a una temperatura de 300°C. Del mismo modo que en el caso anterior, en este rango de luz los catalizadores más activos son los que menos contenido en Co tienen.

### Ensayos de actividad fotocatalítica

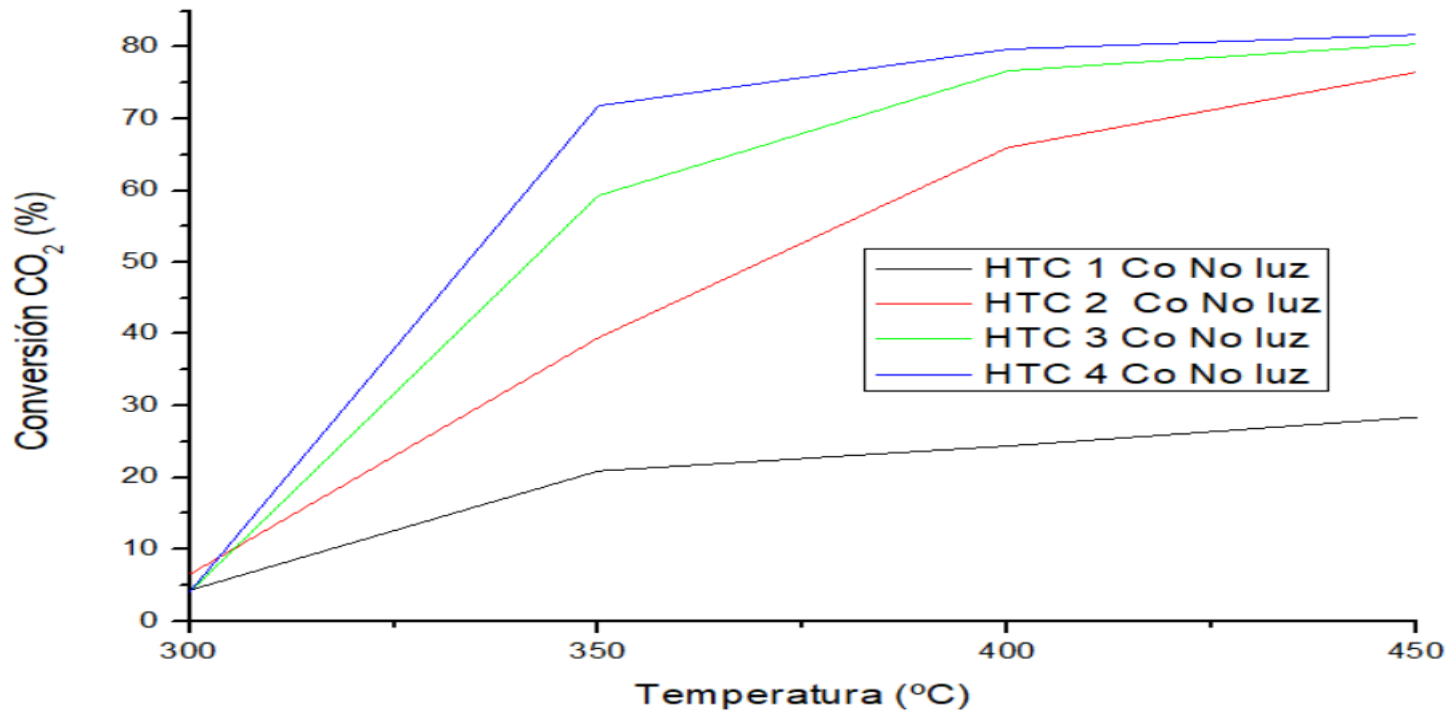


Figura 47: Comparación de los distintos catalizadores sin luz

Por último, en el caso en que el ensayo se realiza sin luz, no se aprecia actividad catalítica por debajo de los 300°C y para obtener conversiones superiores al 70% la temperatura de operación tendría que ser superior a los 300°C.

### 3. ASPECTOS ECONÓMICOS

En el presente apartado se analizarán los distintos gastos producidos durante el proyecto, así como los gastos en los procedimientos experimentales y los relacionados a los recursos humanos. Una vez analizados dichos gastos se hará un presupuesto orientativo del presente proyecto.

#### 3.1 Descripción del presupuesto

##### 3.1.1 Horas internas

Cuando se habla de las horas internas se hace referencia a los recursos humanos, es decir, las horas dedicadas para llevar a cabo cada tarea: revisión bibliográfica, puesta a punto de las instalaciones, preparación de catalizadores, experimentación, análisis de los resultados y redacción del informe. Respecto a lo que a recursos humanos se refiere, son necesarias dos personas para llevar a cabo el presente proyecto, el tutor del proyecto y el alumno que lo lleva a cabo, tal y como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Horas invertidas por el alumno y el tutor en las distintas tareas

TAREAS	Tiempo invertido por el estudiante (h)	Tiempo invertido por el tutor (h)
Revisión Bibliográfica	200	60
Puesta a punto de las instalaciones	10	2
Preparación de catalizadores	30	5
Experimentación	220	70
Análisis de los resultados	40	20
Redacción del informe	240	30

Debido a la diferente titulación de cada operador, la remuneración de cada uno es diferente. La remuneración de cada operador y el coste total de las horas se muestra en la Tabla 6 (*Retribuciones - Gardentasun-Ataria - Portal de Transparencia - UPV/EHU, n.d.*).

Tabla 6: Partida de las horas internas

Personal	Coste horario (€/h)	Horas (h)	Coste total (€)
Estudiante	14	740	10.360
Tutor	20	187	3.740
<b>Subtotal</b>			<b>14.100 €</b>

### 3.1.2. Amortización

En la Tabla 7 se desglosa la amortización de los activos fijos utilizados durante el proyecto.

Tabla 7: Partida de las amortizaciones

Equipos	Cantidad (ud)	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)	Vida útil	Uso	Amortización
Planta piloto + ordenador	1	39.000	39.000	15	0,3	780
Ordenador	1	800	800	8	0,3	30
Micro GC	1	20.000	20.000	15	0,3	400
Espectro radiómetro	1	3.000	3.000	8	0,3	112,5
Fuente de luz LED	3	3.500	10.500	10	0,3	315
Balanza	1	600	600	10	0,3	18
Refrigerador	1	650	650	10	0,3	19,5
Gafas Protectoras	1	200	200	5	0,3	12
Agitador	1	240	240	10	0,3	7,2
Mufla	1	3.200	3.200	10	0,3	96
Horno secado	1	4.000	4.000	10	0,3	120
Millipore	1	8.880	8.880	10	0,3	266,4
Prensa	1	1.700	1.700	10	0,3	51
Horno horizontal	1	4.300	4.300	10	0,3	129
<b>Subtotal</b>						<b>2.356,6 €</b>



### 3.1.2 Gastos

Los materiales que no pueden ser utilizados en futuros proyectos son considerados gastos. En la Tabla 8 y Tabla 9 se hace un desglose de todos ellos.

Tabla 8: Partida de gastos de los gases de alimentación

Concepto	Cantidad	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)
Bombona CH <sub>4</sub>	1	201,04	201,04
Bombona CO <sub>2</sub>	1	95,79	95,79
Bombona N <sub>2</sub>	1	160,43	160,43
Bombona H <sub>2</sub>	1	118,4	118,4
Bombona CO	1	165,24	165,24
Bombona He	1	138	138
<b>Subtotal</b>			<b>878,90 €</b>

Tabla 9: Partida de gastos de los materiales que no se consideran activos fijos

Concepto	Cantidad	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)
Guantes	1	40	40
Burbujímetro	1	81,6	81,6
Botes de muestras	12	0,5	6
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	49,41	49,41
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	18,25	18,25
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	19,9	19,9
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	30,55	30,55
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	7,57	7,57
NaOH	1	10	10
<b>Subtotal</b>			<b>263,28 €</b>

Por lo tanto, el gasto total del proyecto es el mostrado en la Tabla 10.

Tabla 10: Gastos totales

Gastos	Coste total (€)
Gases de entrada	878,9
Material	263,28
<b>Subtotal</b>	<b>1.142,18 €</b>

### 3.1.3 Costes totales

Sumando los costes de todos los apartados anteriores y teniendo en cuenta tanto los gastos indirectos como los financieros se obtiene el coste total del proyecto. Como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11: Desglose de los costes totales

Partida	Coste(€)
Horas internas	14.100
Amortización	2.356,6
Gastos	1.142,18
<b>Subtotal 1</b>	<b>17.598,78</b>
Gastos indirectos (%7)	1.231,915
<b>Subtotal 2</b>	<b>18.830,69</b>
Gastos financieros (%4)	753,2278
<b>TOTAL</b>	<b>19.583,92 €</b>

### 3.2 Análisis de rentabilidad

Debido a que el presente proyecto es un proyecto de investigación, no es posible calcular su rentabilidad hasta que el proyecto haya sido implantado. Por lo tanto, como el caso analizado todavía se encuentra en fase de investigación y desarrollo, no puede analizarse la rentabilidad.

#### 4. CONCLUSIONES

A continuación se expondrán tanto las conclusiones extraídas en relación a los objetivos propuestos, así como los resultados obtenidos tras el análisis de los ensayos realizados. Además, tras verificar las posibilidades de avance que contempla el trabajo, así como el gran potencial que dispone en relación al almacenamiento energético de energías renovables para un proceso en el que se emplean catalizadores libres de metales nobles, se exponen posibles líneas futuras para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Analizados los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados, ha podido determinarse el rango de temperaturas óptimo de funcionamiento del catalizador, así como la relación óptima de Co-Ni y el tipo de luz. Se ha podido observar que cuanto menor es la cantidad de Co, los resultados de actividad catalítica mejoran, hasta un porcentaje de Co del 3%. A partir de ese contenido, los resultados obtenidos son muy parecidos. Por lo tanto, aunque una pequeña cantidad de Co (entorno al 3%) no mejoraría enormemente la actividad catalítica, si podría ser útil para evitar la desactivación del Ni, uno de los mayores problemas de los catalizadores de Ni.

En cuanto a la luz, en los ensayos se ha podido observar que al operar a 470nm, en el rango del visible, se obtienen los mejores resultados; conversiones superiores al 70% a 250°C de temperatura, haciendo viable la reacción a bajas temperaturas y obteniendo, por lo tanto, un ahorro energético considerable en el proceso y en los materiales necesarios. Esta mejora se debe a la condición fotoactiva del catalizador. En cambio, en los ensayos realizados a 365nm, en el rango ultravioleta, se requerían temperaturas superiores a 500°C para alcanzar conversiones del 70% e incluso superiores a 350°C en caso de operar sin luz.

No obstante, cabe indicarse que a temperaturas superiores a las indicadas los valores de rendimiento y conversión se estabilizan, y se mantienen constantes. Es decir, aumentando la temperatura no se obtiene mejoría alguna en los valores de dichos parámetros. Esto se debe a que la reacción es exotérmica, y a partir de cierta temperatura se obtiene el valor de conversión del punto de equilibrio; en el caso de reacción sin luz la temperatura de equilibrio es de 400°C, mientras que en los casos de aplicación de luz el valor de temperatura de equilibrio se sitúa en torno a 350°C con 365nm de luz y 300°C en el caso de 470nm.

El haber logrado unos resultados eficaces mediante el catalizador utilizado sin empleo de metales nobles y activos en el rango de lo visible, hace que el desarrollo de la presente línea de investigación sea una opción interesante a tener en cuenta en el futuro, dejando abiertas futuras líneas de investigación. Añadiendo al mismo que los fotocatalizadores utilizados hasta la fecha, catalizadores de titania, requieren el uso de luz ultravioleta, la cual es dañina para el ser humano.

Así mismo, y gracias a los resultados esperanzadores, en un futuro trabajo podría considerarse la opción de llevar a cabo un estudio de viabilidad del proceso completo “*power to gas*”; 1) hidrólisis del agua mediante aporte de energía renovable (solar o eólica, sobrante o en los casos en que existe una sobreproducción de ésta); 2) proceso de metanación mediante el hidrógeno generado tras la hidrólisis y CO<sub>2</sub> existente en la atmósfera, para producción de metano.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- A. Roca, J. (2020). *Europa, 'enganchada' a los combustibles fósiles – El Periodico de la Energía | El Periodico de la Energía con información diaria sobre energía eléctrica, eólica, renovable, petróleo y gas, mercados y legislación energética.* <https://elperiodicodelaenergia.com/los-combustibles-fosiles-representan-el-80-de-la-produccion-y-el-consumo-de-energia-en-eeuu/>
- Abbasi, M. R., Abbasi, M. R., Hussain, M. A., & Shamiri, A. (2016). Dynamic modeling and Molecular Weight Distribution of ethylene copolymerization in an industrial gas-phase Fluidized-Bed Reactor. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1526–1538. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.05.014>
- Acciona. (2020). *¿Qué es el Cambio Climático y cómo nos afecta? | ACCIONA.* Acciona. [https://www.acciona.com/es/cambio-climatico/?\\_adin=11551547647](https://www.acciona.com/es/cambio-climatico/?_adin=11551547647)
- Alamri, B. R., & Alamri, A. R. (2009). Technical review of energy storage technologies when integrated with intermittent renewable energy. *1st International Conference on Sustainable Power Generation and Supply, SUPERGEN '09.* <https://doi.org/10.1109/SUPERGEN.2009.5348055>
- Alonso de Armiño, C. (2019). *Almacenamiento de efluentes.* <https://acis.org.ar/2019/03/10/almacenamiento-de-energia/>
- Ana Serrano Lotina. (2012). *Obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante catalizadores derivados de hidrotalcita.* 270. <https://repositorio.uam.es/handle/10486/11344>
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Angelini, A. (2014). Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO<sub>2</sub> to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*, 114(3), 1709–1742. <https://doi.org/10.1021/cr4002758>
- Arranz, S. G. (2020). *Power To Gas Y Metanación Subterránea.* 138.
- Bruselas. (2020). *A fondo: las energías renovables en Europa | Comisión Europea.* [https://ec.europa.eu/info/news/focus-renewable-energy-europe-2020-mar-18\\_es](https://ec.europa.eu/info/news/focus-renewable-energy-europe-2020-mar-18_es)
- Catalizadores – Átomos, Moléculas y Enlaces.* (2019). <https://atomosmoleculasenlaces.home.blog/2019/05/12/catalizadores/>
- COCHILCO. (2016). *Precio de los Metales.* <https://www.cooksongold.es/metalprices/>
- Contreras, J. L., Figueroa, A., Zeifert, B., Salmones, J., Fuentes, G. A., Vázquez, T., Angeles, D., & Nuño, L. (2021). Production of hydrogen by ethanol steam reforming using Ni–Co-ex-hydrotalcite catalysts stabilized with tungsten oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(9), 6474–6493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.143>
- Egbo, M. K. (2017). *Utility-scale energy storage systems for electricity : Pumped hydro energy storage ( PHEs )* (Issue April). [https://www.researchgate.net/publication/316460717\\_Utility-](https://www.researchgate.net/publication/316460717_Utility-)

scale\_energy\_storage\_systems\_for\_electricity\_Pumped\_hydro\_energy\_storage\_PHEs

- ElEconomista. (2021). *El hidrógeno verde, la nueva energía renovable que todos quieren* - *elEconomista.es*. <https://www.eleconomista.es/empresas-finanzas/noticias/11155199/04/21/El-hidrogeno-verde-la-nueva-energia-renovable-que-todos-quieren.html>
- European Parliament. (2019). *La energía renovable | Fichas temáticas sobre la Unión Europea | Parlamento Europeo*. <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/es/sheet/70/la-energia-renovable>
- Fan, W. K., & Tahir, M. (2021). Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub>hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
- futur energy. (2020). *Power-to-Gas, una tecnología en crecimiento - FuturEnergy: Revista técnica bilingüe de energía*. <https://futureenergyweb.es/power-to-gas-una-tecnologia-en-crecimiento/>
- Ghungrud, S. A., Dewoolkar, K. D., & Vaidya, P. D. (2019). Cerium-promoted bi-functional hybrid materials made of Ni, Co and hydrotalcite for sorption-enhanced steam methane reforming (SESMR). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 694–706. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.002>
- Gonz, J. (2011). *Reformado con vapor de agua de Bioetanol utilizando catalizadores de cobalto . Influencia del*.
- Greenpeace. (2020). Cambio climático - ES | Greenpeace España. In *Greenpeace*. <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/cambio-climatico/>
- Hernandez Guiance, S. (2016). *Tesis: ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Trabajo de Tesis Doctoral ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATAL*.
- Hisour. (n.d.). *Almacen de energia – HiSoUR Arte Cultura Historia*. Retrieved September 3, 2021, from <https://www.hisour.com/es/energy-storage-42824/>
- HURTADO, J. I. L., & SORIA, B. Y. M. (2007). El hidrógeno y la energía. Análisis de situación y perspectiva de nuevas tecnologías energéticas. *El Hidrógeno y La Energía.*, 25–29.
- Instituto Tecnológico de Minatitlán. (n.d.). *Reactores de lecho fijo - Docsity*. Retrieved September 3, 2021, from <https://www.docsity.com/es/reactores-de-lecho-fijo/5523244/>
- La falta de microchips obliga a parar la producción en una fábrica de Mercedes en Vitoria*. (2021). [https://www.antena3.com/noticias/economia/falta-microchips-obliga-parar-produccion-fabrica-mercedes-vitoria\\_2021062360d3753ee0f1e30001b91527.html](https://www.antena3.com/noticias/economia/falta-microchips-obliga-parar-produccion-fabrica-mercedes-vitoria_2021062360d3753ee0f1e30001b91527.html)

- Los, F., & Cap, S.-. (2011). *SuperCap: Condensadores de doble capa y módulos con capacidades hasta*. 56–58. [www.factron.es](http://www.factron.es)
- Mendoza Medellín, A. (2006). *El hidrógeno y la energía* - Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5167062>
- Mírez, J. (2013). *Almacenamiento de Energía Magnética por Superconductividad*. <https://adunti.net/2019/01/21/almacenamiento-de-energia-magnetica-por-superconductividad/>
- Muñoz, M., Moreno, S., & Molina, R. (2014). The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(19), 10074–10089. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.131>
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Othani, B. (2017). (PDF) *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>*. [https://www.researchgate.net/publication/322328406\\_Fotocatálisis\\_inicio\\_actualidad\\_y\\_perspectivas\\_a\\_traves\\_del\\_TiO2](https://www.researchgate.net/publication/322328406_Fotocatálisis_inicio_actualidad_y_perspectivas_a_traves_del_TiO2)
- Ortega, I., & Gutiérrez, M. (n.d.). *Almacenamiento térmico: el camino hacia la optimización de la gestión energética | CIC energiGUNE*. Retrieved August 30, 2021, from <https://cicenergigune.com/es/blog/almacenamiento-termico-optimizar-gestion-energetica>
- Oscar Santiago. (2017). *Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques | Apilados*. Apilados. <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>
- PRECIO NIQUEL (17/03/2021) (2021) / Precios / Economía Internacional. (n.d.). Retrieved September 9, 2021, from <https://tematicas.org/indicadores-economicos/economia-internacional/precios/precio-niquel/>
- Retribuciones - gardentasun-ataria - Portal de Transparencia - UPV/EHU. (n.d.). Retrieved September 3, 2021, from <https://www.ehu.eus/es/web/gardentasun-ataria/ordainketak>
- Ruiz García, A., & Rosa Iglesias, M. F. (2018). *Equation Chapter 1 Section 1 Sistemas power to gas: contribución a la implementación de fuentes de energía renovables*.
- Sánchez, A. (2013). *Synthesis and characterization of catalysts for the catalytic wet oxidation of colorants and wastewate*. 223. <https://eprints.ucm.es/21676/1/T34519.pdf>
- Sostenibilidad. (2019). *¿QUÉ ES EL HIDRÓGENO VERDE?* Desarrollo Sostenible. <https://www.sostenibilidad.com/desarrollo-sostenible/que-es-el-hidrogeno-verde/>
- Tanios, C., Bsaibes, S., Gennequin, C., Labaki, M., Cazier, F., Billet, S., Tidahy, H. L., Nsouli, B., Aboukaïs, A., & Abi-Aad, E. (2017). Syngas production by the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni–Co–Mg–Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(17), 12818–12828.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.120>

Tavorm. (2018). *Reacción de Sabatier para minimizar el CO2 en la atmósfera*. <https://steemit.com/spanish/@tavorm/reaccion-de-sabatier-para-minimizar-el-co2-en-la-atmosfera>

Thauer, R. K., Kaster, A. K., Seedorf, H., Buckel, W., & Hedderich, R. (2008). Methanogenic archaea: Ecologically relevant differences in energy conservation. *Nature Reviews Microbiology*, 6(8), 579–591. <https://doi.org/10.1038/NRMICRO1931>

Viaintermedia.com. (n.d.). *Hidráulica - La hidroeléctrica de bombeo puede proporcionar no solo días, sino semanas de almacenamiento energético - Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias*.

Zhang, X., Li, X., Zhang, D., Su, N. Q., Yang, W., Everitt, H. O., & Liu, J. (2017). Product selectivity in plasmonic photocatalysis for carbon dioxide hydrogenation. *Nature Communications* 2017 8:1, 8(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms14542>



## ANEXO I. NORMATIVA APLICABLE

En el presente apartado del proyecto se plasmará la normativa aplicable, tanto en materia ambiental como en materia de la energía, así como la normativa existente actualmente en relación al metano. Toda la normativa se ha extraído de las siguientes páginas:

- EUR-Lex. Acceso al derecho de la Unión Europea. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=es>
- Boletín oficial del estado. Disponible en: <http://www.boe.es/>
- Boletín oficial del País Vasco. Disponible en: <https://www.euskadi.eus/y22-bopv/es/bopv2/datos/Ultimo.shtml>
- Asociación Española de Normalización (UNE). Disponible en: <https://www.une.org/>

### 1. Calidad del aire

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

Real Decreto 100/2011, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.

Real Decreto 1042/2017, de 22 de diciembre, sobre la limitación de las emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de las instalaciones de combustión medianas y por el que se actualiza el anexo IV de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

Ley 3/1998, de 27 de febrero, General de Protección del Medio Ambiente del País Vasco.

### 2. Emisiones de gases de efecto invernadero

Real Decreto 837/2002, de 2 de agosto, por el que se regula la información relativa al consumo de combustible y a las emisiones de CO<sub>2</sub> de los turismos nuevos que se pongan a la venta o se ofrezcan en arrendamiento financiero en territorio español.

Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

### 3. Uso de energías renovables

Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE.

La Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, establece la necesidad de que cada Estado miembro elabore y notifique a la Comisión Europea (CE), a más tardar el 30 de junio de 2010, un Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) para el periodo 2011-2020, con vistas al cumplimiento de los objetivos vinculantes que fija la Directiva.

Real Decreto-ley 6/2009, de 30 de abril, por el que se adoptan determinadas medidas en el sector energético y se aprueba el bono social.

### 4. Biogás

REGLAMENTO (CE) No 92/2005 DE LA COMISIÓN de 19 de enero de 2005 por el que se aplica el Reglamento (CE) no 1774/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que se refiere a los métodos de eliminación o a la utilización de subproductos animales y se modifica su anexo VI en lo concerniente a la transformación en biogás y la transformación de las grasas extraídas.

REGLAMENTO (CE) No 208/2006 DE LA COMISIÓN de 7 de febrero de 2006 por el que se modifican los anexos VI y VIII del Reglamento (CE) no 1774/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo, en lo que se refiere a las normas de transformación para las plantas de biogás y compostaje y las condiciones aplicables al estiércol.

REGLAMENTO (CE) No 185/2007 DE LA COMISIÓN de 20 de febrero de 2007 por el que se modifican los Reglamentos (CE) no 809/2003 y (CE) no 810/2003 en lo relativo a la validez de las medidas transitorias para las plantas de compostaje y biogás contempladas en el Reglamento (CE) no 1774/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo.

Real Decreto 661/2007, de 25 de mayo, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial.

UNE-EN 16723-2:2018. Gas natural y biometano para uso en transporte y biometano para inyección en la red de gas natural. Parte 2: Especificaciones del combustible para automoción.

**ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS PROCEDENTES DE FUENTES NO CONVENCIONALES INTRODUCIDO EN EL SISTEMA GASISTA**

Resolución de 22 de septiembre de 2011, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 «medición» de las normas de gestión técnica del sistema gasista.

Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 «Medición, Calidad y Odorización de Gas» de las normas de gestión técnica del sistema gasista.

UNE-EN 16723-1:2017. Gas natural y biometano para uso en transporte y biometano para inyección en la red de gas natural. Parte 1: Especificaciones para la inyección de biometano en la red de gas natural.

## ANEXO II. PLANOS, ESQUEMAS

### 1. Esquema planta piloto

#### 1.1 Vista Frontal

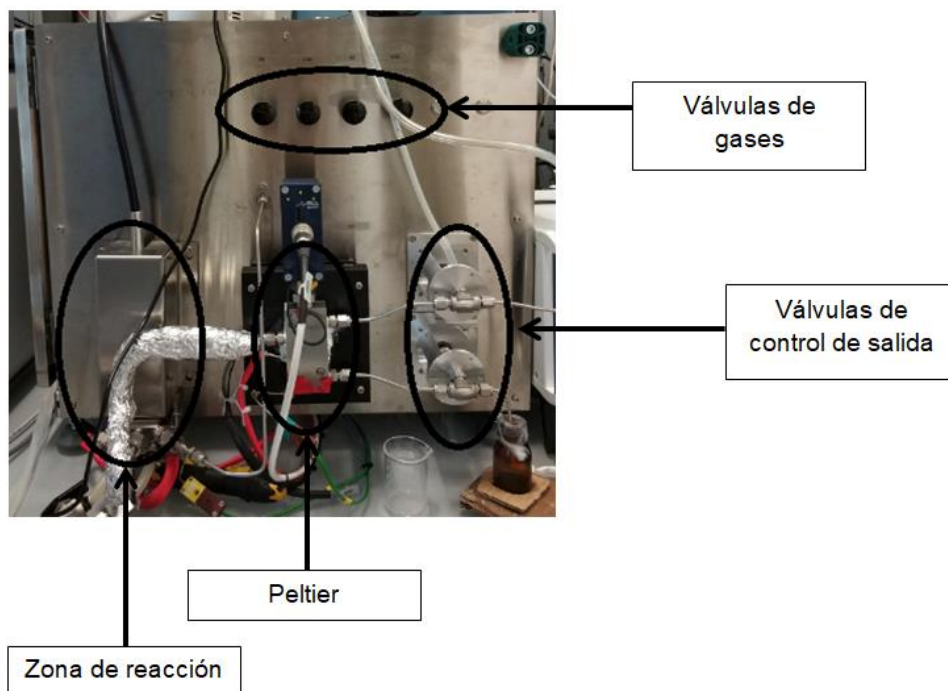


Figura 48: Vista frontal de la planta piloto

#### 1.2 Vista interior derecha

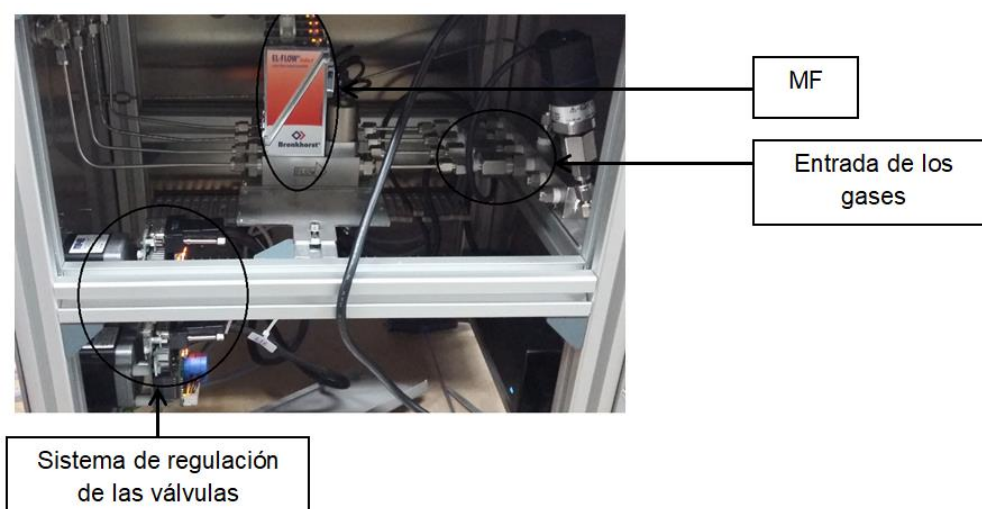
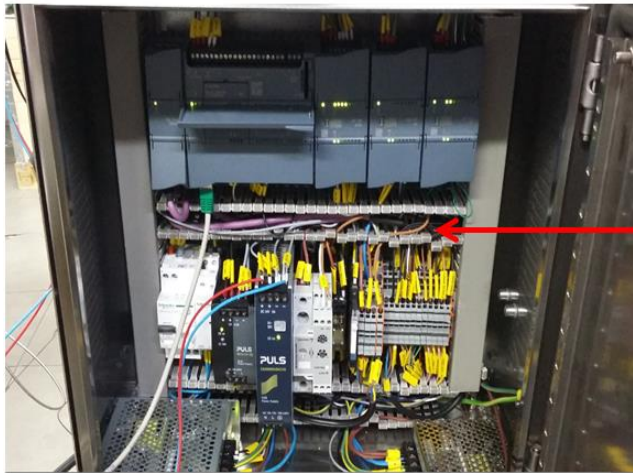


Figura 49: Vista lateral (derecho) de la planta piloto

### 1.3. Vista interior izquierda



Controladores del sistema

Figura 50: Vista interior (lateral izquierdo) de la planta piloto

## 2. Plano de diseño

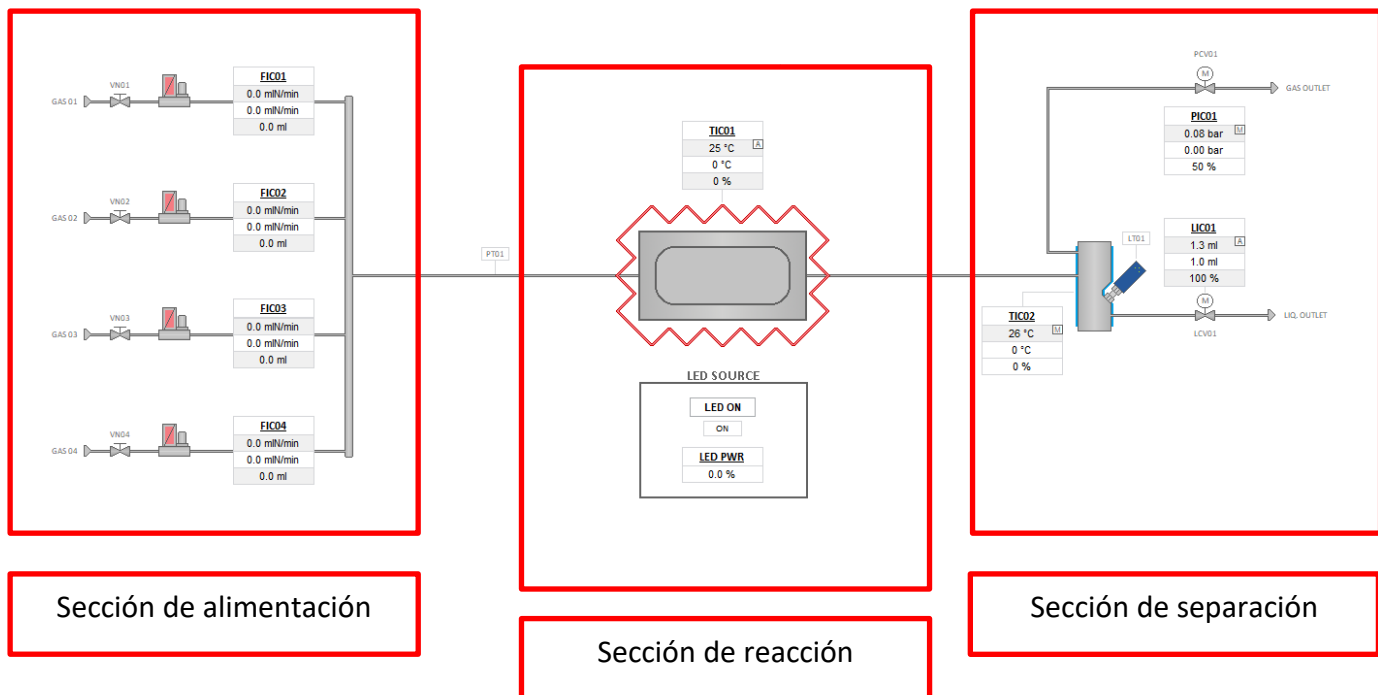


Figura 51: Plano de diseño de la planta piloto

## ANEXO III. CÁLCULOS REALIZADOS PARA LOS CATALIZADORES.

### 1. Contenido metálico

Tabla 12: Contenido metálico de cada catalizador

Caso	Metal content (wt.%)			
	Ni	Co	Mg	Al
1	0,00	13,053	24,00	10,87
2	4,00	9,037	24,00	10,87
3	10,00	3,012	24,00	10,87
4	13,00	0	24,00	10,87

### 2. Información de las sales y bases utilizadas

Tabla 13: Especificaciones de las sales precursoras

Sal precursora	Peso molecular sal	Peso molecular del compuesto	Pureza sal
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	290,79	58,69	99,999
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	290,93	58,93	99
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	256,41	24,3	99,999
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	375,13	26,98	99,997

Tabla 14: Información de las bases utilizadas

Bases	200 ml	moles	g	Peso molecular
NaOH	<b>2 M</b>	0,4	16	39,997
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>0,125 M</b>	0,025	2,65	105,9888

### 3. Cantidades utilizadas

Tabla 15: Cantidad de las sales utilizadas en los casos 1 y 2

Caso 1	g sal/g total	g a emplear	Caso 2	g sal/g total	g a emplear
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0	0	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,41369	2,48214
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,35825	8,14952	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,94065	5,6439
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,28218	31,69312	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,28399	31,70394
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3,15397	18,92386	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3,15505	18,93033
Total	9,79441	58,7665	Total	9,79338	58,76032

Tabla 16: Cantidad de las sales utilizadas en los casos 3 y 4

<b>Caso 3</b>	<b>g sal/g total</b>	<b>g a emplear</b>	<b>Caso 4</b>	<b>g sal/g total</b>	<b>g a emplear</b>
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,03475	6,20854	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,34552	8,07317
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,31371	1,88226	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0	0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,28669	31,72019	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,28805	31,72835
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3,15667	18,94003	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3,15747	18,94488
<b>Total</b>	<b>9,79183</b>	<b>58,75103</b>	<b>Total</b>	<b>9,79106</b>	<b>58,74638</b>