



# La reacción de metanación

Autora: Laura Martín Burillo  
Directora: Lucía García Nieto  
Convocatoria: Septiembre 2010

# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 REACCIÓN DE METANACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO.....	2
1.2 REACCIÓN DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	8
1.3 REACTORES DONDE TIENE LUGAR LA REACCIÓN DE METANACIÓN .....	13
<b>2. PROCESOS INDUSTRIALES EN LOS QUE SE APLICA LA METANACIÓN</b> .....	<b>16</b>
2.1 SÍNTESIS DE AMONIACO. (MÉTODO DE REFORMADOR CON VAPOR DE AGUA) .....	18
2.1.1. <i>Desulfuración</i> .....	19
2.1.2. <i>Reformado</i> .....	20
2.1.2.1. Reformador primario .....	20
2.1.2.2. Reformador secundario .....	20
2.1.3. <i>Purificación</i> .....	21
2.1.3.1. Etapa de conversión de CO en CO <sub>2</sub> .....	21
2.1.3.2. Etapa de eliminación del CO <sub>2</sub> .....	22
2.1.3.3. Etapa de metanación.....	22
2.1.4. <i>Síntesis de amoníaco</i> .....	23
2.1.5. <i>Usos del amoníaco</i> .....	25
2.2 PILAS DE COMBUSTIBLE .....	26
2.2.1. <i>Introducción</i> .....	26
2.2.2. <i>El hidrógeno</i> .....	27
2.2.3. <i>Obtención de hidrógeno</i> .....	29
2.2.4. <i>Descripción de la pila</i> .....	33
2.2.5. <i>Tipos de pilas</i> .....	36
2.2.6. <i>Aplicaciones, ventajas y desventajas</i> .....	47
2.3 PROCESOS FISCHER- TROPSCH.....	53
2.4 SÍNTESIS DE METANOL .....	55
2.5 PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO A PARTIR DE CARBÓN.....	57
<b>3. INVESTIGACIÓN EN METANACIÓN</b> .....	<b>63</b>
3.1 METANACIÓN SELECTIVA DE CO SOBRE CATALIZADORES DE RUTENIO SOPORTADOS (VERYKIOS Y COLS. 2009).....	64
3.1.1 <i>Objetivo de la investigación</i> .....	64
3.1.2. <i>Condiciones utilizadas</i> .....	65
3.1.3. <i>Resultados</i> .....	65
3.1.4. <i>Conclusiones</i> .....	71
3.2 LA ALTA SELECTIVIDAD DE LA METANACIÓN USANDO UN REACTOR DE MICROCANALES (SCHUBERT Y COLS. 2005).....	72
3.2.1. <i>Objeto de la investigación</i> .....	72
3.2.2. <i>Condiciones utilizadas</i> .....	73
3.2.3. <i>Resultados</i> .....	74
3.2.4 <i>Conclusiones</i> .....	77
3.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE WATER GAS SHIFT Y METANACIÓN DE CO PARA LA PURIFICACIÓN DE GASES DE REFORMADO Y LA COMBINACIÓN AL SISTEMA DE PILAS DE COMBUSTIBLE PEM. (TICIANELLI Y COLS. 2005).....	78
3.3.1. <i>Objeto de la investigación</i> .....	78
3.3.2. <i>Condiciones utilizadas</i> .....	79
3.3.3. <i>Resultados</i> .....	80
3.3.4. <i>Conclusiones</i> .....	84
3.4 LA METANACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO, PROCESO DE SABATIER, EN REACTORES DE MICROCANALES (KEE Y COLS. 2007) .....	85
3.4.1. <i>Objetivo de la investigación</i> .....	85
3.4.2. <i>Condiciones utilizadas</i> .....	86
3.4.3. <i>Resultados</i> .....	88
3.4.4. <i>Conclusiones</i> .....	89

3.5 LA METANACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO USANDO UN REACTOR DE MEMBRANA INTEGRADO CON MEMBRANA QUE PERMEA SELECTIVAMENTE EL VAPOR DE AGUA. (NEGISHI Y COLS. 1997).....	90
3.5.1. <i>Objeto de la investigación</i> .....	90
3.5.2. <i>Condiciones utilizadas</i> .....	90
3.5.3. <i>Resultados</i> .....	92
Estudio de la permeabilidad del gas puro.....	92
3.5.4. <i>Conclusión</i> .....	95
3.6 LA PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO (SNG) A PARTIR DE CARBÓN Y BIOMASA SECA – UNA REVISIÓN DESDE 1950 A 2009. (BIOLLAZ Y COLS. 2010) .....	96
3.6.1. <i>Objetivo de la investigación</i> .....	96
3.6.2. <i>Tecnologías para la producción de SNG a partir de fuentes de carbono sólido.</i> .....	97
3.6.3. <i>Los primeros procesos desarrollados para SNG a partir de carbón.</i> .....	97
3.6.3.1. La metanación en lecho fijo.....	97
3.6.3.2. La metanación en lecho fluidizado.....	109
3.6.3.3. Otros conceptos.....	115
3.6.4. <i>Desarrollos recientes del SNG a partir de carbón y biomasa</i> .....	118
3.6.4.1. SNG a partir de carbón.....	118
3.6.4.2. SNG a partir de biomasa.....	119
3.6.4.3. Proyectos internacionales de SNG a escala industrial .....	124
3.6.5. <i>Conclusión</i> .....	125
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>127</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>130</b>
5.1 ARTÍCULOS.....	131
5.2 LIBROS .....	132
5.3 PÁGINAS WEB .....	132
5.4 OTRAS FUENTES.....	133



# 1. Introducción

La reacción de metanación o más concretamente las reacciones de metanación, en las que CO y CO<sub>2</sub> reaccionan con hidrógeno para formar metano y agua, son objeto de este proyecto fin de carrera.

En este primer capítulo se analiza detalladamente los factores, presión y temperatura entre otros, que afectan a estas reacciones con la finalidad de conocer las condiciones más favorables para la formación de metano.

Además, se presentan las características generales de los reactores más frecuentemente utilizados para llevar a cabo las reacciones de metanación que son el lecho fijo y el lecho fluidizado.

## **1.1 Reacción de metanación de monóxido de carbono**



Las características principales de esta reacción son:

1. Es un equilibrio.
2. Es altamente exotérmica.
3. Está favorecida a bajas temperaturas, por ser exotérmica.
4. Está favorecida a altas presiones, ya que el equilibrio se desplaza hacia el lado de la reacción donde hay menor número de moles.
5. El metal principalmente utilizado es el níquel.
6. El soporte más frecuentemente usado del catalizador es el de alúmina.

## **Cálculos de entalpías, entropías y energía libre de Gibbs para distintas temperaturas**

### Entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y Kp a 298.15 K

Los datos utilizados a continuación de entalpía de formación y energía libre de Gibbs se obtuvieron del libro Perry y cols. (2001).

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{298.15K} &= \Delta H_{f_{CH_4}} + \Delta H_{f_{H_2O}} - \Delta H_{f_{CO}} - 3 \Delta H_{f_{H_2}} = \\ &= -74.52 - 241.81 + 110.53 + 0 = - 205.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_{298.15K} &= \Delta G_{CH_4} + \Delta G_{H_2O} - \Delta G_{CO} - 3 \Delta G_{H_2} = \\ &= -50.49 - 228.59 + 137.15 + 0 = - 141.93 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298.15K} = (\Delta H^{\circ}_{298.15K} - \Delta G^{\circ}_{298.15K}) / T = - 0.2142 \text{ kJ/K}$$

Donde  $\Delta H_{f_{CH_4}}$ ,  $\Delta H_{f_{H_2O}}$ ,  $\Delta H_{f_{CO}}$  y  $\Delta H_{f_{H_2}}$  son entalpías de formación a 298.15 K y  $\Delta G_{CH_4}$ ,  $\Delta G_{H_2O}$ ,  $\Delta G_{CO}$  y  $\Delta G_{H_2}$  son la energía libre de Gibbs a 298.15 K.

Utilizando la ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_T = -R \times T \times \ln K_p$$

Se obtiene el valor de Kp a 298.15 K es igual a  $7.35 \times 10^{24}$ .

### Ejemplo de cálculo para la temperatura de 473.15 K

Para calcular los términos de entalpía de reacción, energía libre de Gibbs y Kp a una temperatura dada se precisa conocer las expresiones de calores específicos con la temperatura.

Las ecuaciones para el cálculo de  $\Delta H_T$ ,  $\Delta S_T$ ,  $\Delta G_T$  y Kp son:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298.15} + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT \quad (1.2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_1} + \int_{298.15}^T \left( \frac{\Delta C_p}{T} \right) dT \quad (1.3)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - (T \Delta S_T) \quad (1.4)$$

$$\Delta G_T = - R \times T \times \ln K_p \quad (1.5)$$

Los calores específicos se obtuvieron del libro Smith y cols. (1996).

Las ecuaciones de los calores específicos partidos por R con dependencia de la temperatura para los distintos compuestos son:

$$\frac{C_{pCO}(g)}{R} = 3.376 + 0.557 \times 10^{-3} T - 0.031 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\frac{C_{pCH_4}(g)}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T - 2.164 \times 10^{-6} T^2$$

$$\frac{C_{pH_2}(g)}{R} = 3.249 + 0.422 \times 10^{-3} T + 0.083 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\frac{C_{pH_2O}(g)}{R} = 3.470 + 1.45 \times 10^{-3} T + 0.121 \times 10^5 T^{-2}$$

Sustituyendo el valor de  $R = 8.314 \text{ J/molK}$ , se obtienen las siguientes ecuaciones de calores específicos:

$$C_{pCO}(g) = 28.068 + 4.6309 \times 10^{-3} T - 25773.4 T^{-2}$$

$$C_{pCH_4}(g) = 14.15043 + 0.075499 T - 1.799 \times 10^{-5} T^2$$

$$C_{pH_2}(g) = 27.012 + 3.5085 \times 10^{-3} T + 69006.2 T^{-2}$$

$$C_{pH_2O}(g) = 28.849 + 12.055 \times 10^{-3} T + 100599.4 T^{-2}$$

$$\Delta C_p = C_{pH_2O} + C_{pCH_4} - C_{pCO} - 3 \times C_{pH_2} = -66.10457 + 0.0723975 T - 1.799 \times 10^{-5} T^2 - 80645.8 T^{-2}$$

Para calcular la entalpía a una temperatura  $T_2$  (473.15 K) teniendo como referencia la  $T_1$  (298.15 K).

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \left[ -66.10457 T + \left( \frac{0.0723975}{2} \right) T^2 - \left( \frac{1.799 \times 10^{-5}}{3} \right) \right. \\ \left. T^3 - \left( \frac{80645.8}{-1} \right) T^{-1} \right]_{T_1}^{T_2} = -205800 - 66.1047 (473.15 - 298.15) + 0.036198 \times$$



$$(473.15^2 - 298.15^2) - 0.599 \times 10^{-5} (473.15^3 - 298.15^3) + 80645.8 \left( \frac{1}{473.15} - \frac{1}{298.15} \right) = -213058.159 \text{ J} = -213.058 \text{ kJ}$$

$$\Delta C_p / T = - (66.10457 / T) + 0.0723975 - 1.799 \times 10^{-5} T - 80645.8 T^{-3}$$

Para calcular la entropía a una temperatura  $T_2$  (473.15 K) teniendo como referencia la  $T_1$  (298.15 K).

$$\begin{aligned} \Delta S_{T_2} &= \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\Delta C_p}{T} \right) dT = \Delta S_{T_1} + [-66.10457 \ln T + 0.0723975 T - \\ &- \left( \frac{1.799 \times 10^{-5}}{2} \right) T^2 - \left( \frac{80645.8}{-2} \right) T^{-2}]_{T_1}^{T_2} = -214.2 - 66.104 \ln \left( \frac{473.15}{298.15} \right) + \\ &+ 0.0723975 (473.15 - 298.15) - 0.8995 \times 10^{-5} (473.15^2 - 298.15^2) + \\ &+ 40322.9 \left( \frac{1}{473.15^2} - \frac{1}{298.15^2} \right) = -233.54 \text{ J} = -0.23354 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Para calcular la energía libre de Gibbs a una temperatura  $T_2$  (473.15 K) teniendo como referencia la  $T_1$  (298.15 K).

$$\begin{aligned} \Delta G_{T_2} &= \Delta H_{T_2} - (T_2 \Delta S_{T_2}) = -213.058 - (473.15 \times (-0.23354)) = -102.55 \text{ kJ} \\ \Delta G_{T_2} &= -R \times T \times \ln K_p \rightarrow -102550 = -8.314 \times 473.15 \times \ln K_p \rightarrow K_p = 2.10 \times 10^{11} \end{aligned}$$

Luego la  $K_p$  para la reacción de metanación del CO es  $2.10 \times 10^{11}$ .

Repitiendo los cálculos anteriores se construye la Tabla 1.1, que muestra la entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y  $K_p$  a distintas temperaturas.

Tabla 1.1 Entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y  $K_p$  para la reacción de metanación del CO a distintas temperaturas.

Temperatura (K)	$\Delta H$ (kJ)	$\Delta S$ (kJ/K)	$\Delta G$ (kJ)	ln Kp	Kp
298,15	-205,800	-0,214	-141,930	57,257	7,353E+24
373,15	-209,142	-0,224	-125,475	40,445	3,672E+17
423,15	-211,174	-0,229	-114,131	32,441	1,228E+14
473,15	-213,058	-0,234	-102,556	26,071	2,101E+11
523,15	-214,800	-0,237	-90,788	20,873	1,162E+09
573,15	-216,404	-0,240	-78,860	16,549	1,539E+07
623,15	-217,877	-0,242	-66,797	12,893	3,975E+05
673,15	-219,224	-0,245	-54,621	9,760	1,732E+04
723,15	-220,448	-0,246	-42,349	7,044	1,146E+03
773,15	-221,555	-0,248	-29,997	4,667	1,063E+02
823,15	-222,550	-0,249	-17,576	2,568	1,304E+01
873,15	-223,438	-0,250	-5,097	0,702	2,018E+00
923,15	-224,222	-0,251	7,429	-0,968	3,799E-01
973,15	-224,907	-0,252	19,995	-2,471	8,447E-02
1023,15	-225,499	-0,252	32,594	-3,832	2,167E-02
1073,15	-226,001	-0,253	45,220	-5,068	6,293E-03
1123,15	-226,418	-0,253	57,868	-6,197	2,035E-03
1173,15	-226,755	-0,253	70,533	-7,231	7,234E-04
1223,15	-227,016	-0,254	83,211	-8,183	2,795E-04
1273,15	-227,206	-0,254	95,898	-9,060	1,162E-04

En la Figura 1.1, se representa el ln Kp respecto a la temperatura, se observa la disminución del ln Kp al aumentar la temperatura, lo cual era previsible por tratarse de una reacción exotérmica.

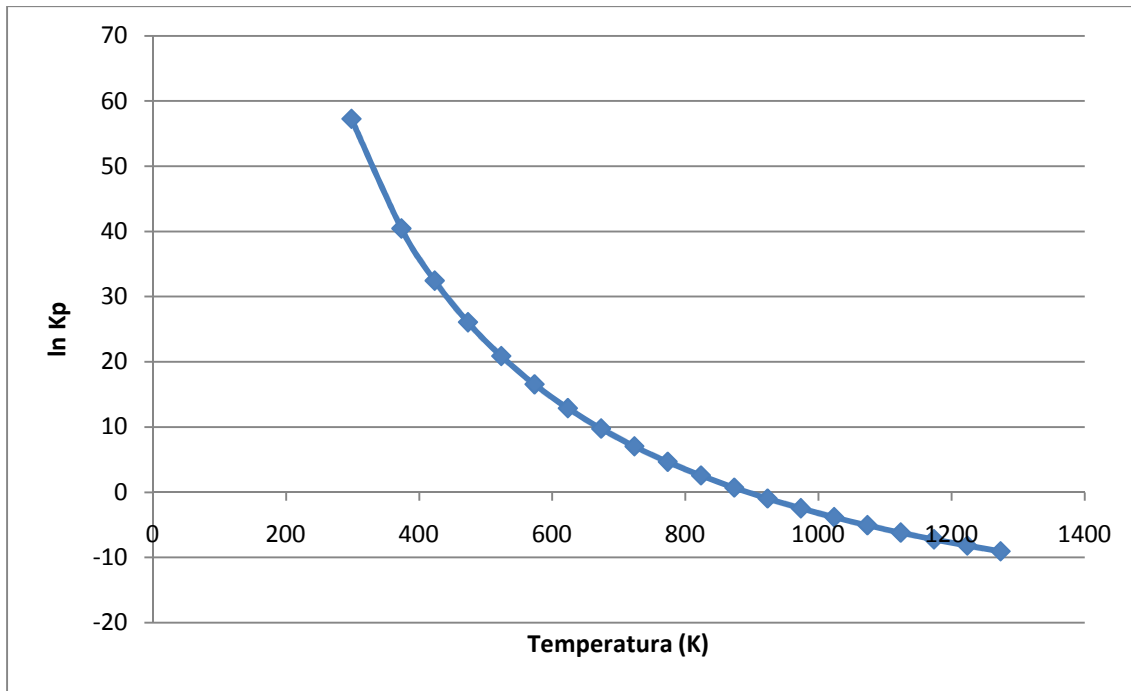


Figura 1.1. Representación del  $\ln K_p$  frente a la temperatura para la reacción de metanación del CO.

El  $\ln K_p$  es igual a cero para la temperatura de 900 K, es decir 627 °C. Para que se cumpla  $\ln K_p$  sea cero,  $K_p$  es igual a 1. Para temperaturas mayores de 627 °C estará favorecida la reacción inversa, el reformado de metano, y para temperaturas menores de 627 °C está favorecida la reacción de metanación del CO.

Todos estos cálculos son termodinámicos y por tanto proporcionan valores de equilibrio y alcanzar este valor depende de la cinética, la cual está favorecida a altas temperaturas.

## 1.2 Reacción de metanación de dióxido de carbono

Esta reacción se llama también, reacción de Sabatier, que fue quien descubrió esta reacción en 1902.



Las características de la reacción son:

1. Es un equilibrio.
2. Es altamente exotérmica.
3. Está favorecida a bajas temperaturas, por ser exotérmica.
4. Está favorecida a altas presiones, ya que el equilibrio se desplaza hacia donde hay menor número de moles.
5. El metal que más habitualmente se usa es el rutenio.
6. El soporte que más se usa con este catalizador es de dióxido de titanio.

### **Cálculos de entalpías, entropías y energía libre de Gibbs para distintas temperaturas**

#### Entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y Kp a 298.15 K

Los datos utilizados a continuación de entalpía de formación se obtuvieron del libro Perry y cols. (2001).

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{298.15\text{K}} &= \Delta H_{\text{fCH}_4} + 2 \times \Delta H_{\text{fH}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{fCO}_2} - 4 \times \Delta H_{\text{fH}_2} = \\ &= -74.52 + 2 \times (-241.81) - (-393.51) + 0 = -164.63 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{298.15\text{K}} &= \Delta G_{\text{CH}_4} + 2 \times \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{CO}_2} - 4 \times \Delta G_{\text{H}_2} = \\ &= -50.49 + 2 \times (-228.59) - (-393.37) + 0 = -113.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298.15\text{K}} = (\Delta H^{\circ}_{298.15\text{K}} - \Delta G^{\circ}_{298.15\text{K}}) / T = -0.17216 \text{ kJ/K}$$

Donde  $\Delta H_{f,CH_4}$ ,  $\Delta H_{f,H_2O}$ ,  $\Delta H_{f,CO_2}$  y  $\Delta H_{f,H_2}$  son entalpías de formación a 298.15 K y  $\Delta G_{CH_4}$ ,  $\Delta G_{H_2O}$ ,  $\Delta G_{CO_2}$  y  $\Delta G_{H_2}$  son la energía libre de Gibbs a 298.15 K.

Utilizando la ecuación:

$$\Delta G^0_T = -R \times T \times \ln K_p$$

Se obtiene el valor de  $K_p$  a 298.15 K es igual a  $7.08 \times 10^{19}$ .

### Ejemplo de cálculo para la temperatura de 473.15 K

Para calcular los términos de entalpía de reacción, energía libre de Gibbs y  $K_p$  a una temperatura dada se precisa conocer las expresiones de calores específicos con la temperatura.

Las ecuaciones para el cálculo de  $\Delta H_T$ ,  $\Delta S_T$ ,  $\Delta G_T$  y  $K_p$  son las ecuaciones (1.2) a (1.5) previamente indicadas.

Los calores específicos se obtuvieron del libro Smith y cols. (1996).

Las ecuaciones de los calores específicos partido por R con dependencia de la temperatura para los distintos compuestos son:

$$\frac{C_{pCO_2}(g)}{R} = 5.457 + 1.045 \times 10^{-3} T - 1.157 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\frac{C_{pCH_4}(g)}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T - 2.164 \times 10^{-6} T^2$$

$$\frac{C_{pH_2}(g)}{R} = 3.249 + 0.422 \times 10^{-3} T + 0.083 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\frac{C_{pH_2O}(g)}{R} = 3.470 + 1.45 \times 10^{-3} T + 0.121 \times 10^5 T^{-2}$$

Sustituyendo el valor de  $R = 8.314 \text{ J/molK}$ , se obtienen las siguientes ecuaciones de calores específicos:

$$C_{pCO_2}(g) = 45.3969 + 8.688 \times 10^{-3} T - 961929.8 T^{-2}$$

$$C_{pCH_4}(g) = 14.15043 + 0.075499 T - 1.799 \times 10^{-5} T^2$$

$$C_{p_{H_2}}(g) = 27.012 + 3.5085 \times 10^{-3} T + 69006.2 T^{-2}$$

$$C_{p_{H_2O}}(g) = 28.849 + 12.055 \times 10^{-3} T + 100599.4 T^{-2}$$

$$\Delta C_p = 2 \times C_{p_{H_2O}} + C_{p_{CH_4}} - C_{p_{CO_2}} - 4 \times C_{p_{H_2}} = -81.5965 + 0.076887T - 1.799 \times 10^{-5} T^2 + 887103.8 T^{-2}$$

Para calcular la entalpía a una temperatura  $T_2$  (473.15 K) teniendo como referencia la  $T_1$  (298.15 K).

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2} &= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \left[ -81.5965 + \left(\frac{0.076887}{2}\right) T^2 - \left(\frac{1.799 \times 10^{-5}}{3}\right) T^3 + \left(\frac{887103.8}{-1}\right) T^{-1} \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= -164630 - 81.5965 (473.15 - 298.15) + 0.03844 \times (473.15^2 - 298.15^2) - 0.599 \times 10^{-5} (473.15^3 - 298.15^3) - 887103.8 \left( \frac{1}{473.15} - \frac{1}{298.15} \right) \\ &= -137090 \text{ J} = -137.09 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta C_p / T = - (81.5965 / T) + 0.076887 - 1.799 \times 10^{-5} T + 887103.8 T^{-3}$$

Para calcular la entropía a una temperatura  $T_2$  (473.15 K) teniendo como referencia la  $T_1$  (298.15 K).

$$\begin{aligned} \Delta S_{T_2} &= \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\Delta C_p}{T} \right) dT = \Delta S_{T_1} + \left[ -81.5965 \ln T + 0.076887 T - \left(\frac{1.799 \times 10^{-5}}{2}\right) T^2 + \left(\frac{887103.8}{-2}\right) T^{-2} \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= -172.1 - 81.5965 \ln \left( \frac{473.15}{298.15} \right) + 0.076887 (473.15 - 298.15) - 8.995 \times 10^{-6} (473.15^2 - 298.15^2) - 443551.9 \left( \frac{1}{473.15^2} - \frac{1}{298.15^2} \right) \\ &= -194.59 \text{ J} = -0.19459 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Para calcular la energía libre de Gibbs a una temperatura  $T_2$  (473.15 K) teniendo como referencia la  $T_1$  (298.15 K).

$$\Delta G_{T_2} = \Delta H_{T_2} - (T_2 \Delta S_{T_2}) = -137.09 - (473.15 \times (-0.19459)) = -81.02 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{T_2} = -R \times T \times \ln K_p \rightarrow -81020 = -8.314 \times 473.15 \times \ln K_p \rightarrow K_p = 8.81 \times 10^8$$

Luego la  $K_p$  para la reacción de metanación del  $CO_2$  es  $8.81 \times 10^8$

Repitiendo los cálculos anteriores se construye la Tabla 1.2, que muestra la entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y Kp a distintas temperaturas.

Tabla 1.2 Entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y Kp para la reacción de metanación del CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas.

Temperatura (K)	$\Delta H$ (kJ)	$\Delta S$ (kJ/K)	$\Delta G$ (kJ)	ln Kp	Kp
298,15	-164,630	-0,172	-113,300	45,707	7,086E+19
373,15	-168,369	-0,183	-99,951	32,218	9,817E+13
423,15	-170,780	-0,189	-90,628	25,761	1,541E+11
473,15	-173,096	-0,195	-81,024	20,597	8,815E+08
523,15	-175,305	-0,199	-71,181	16,365	1,281E+07
573,15	-177,400	-0,203	-61,131	12,829	3,728E+05
623,15	-179,378	-0,206	-50,903	9,825	1,849E+04
673,15	-181,238	-0,209	-40,521	7,240	1,395E+03
723,15	-182,981	-0,212	-30,005	4,991	1,470E+02
773,15	-184,609	-0,214	-19,372	3,014	2,036E+01
823,15	-186,124	-0,216	-8,637	1,262	3,533E+00
873,15	-187,528	-0,217	2,187	-0,301	7,399E-01
923,15	-188,825	-0,219	13,088	-1,705	1,817E-01
973,15	-190,019	-0,220	24,057	-2,973	5,113E-02
1023,15	-191,113	-0,221	35,085	-4,125	1,617E-02
1073,15	-192,110	-0,222	46,164	-5,174	5,661E-03
1123,15	-193,016	-0,223	57,288	-6,135	2,166E-03
1173,15	-193,833	-0,224	68,450	-7,018	8,957E-04
1223,15	-194,566	-0,224	79,645	-7,832	3,969E-04
1273,15	-195,220	-0,225	90,869	-8,585	1,869E-04

En la Figura 1.2, se representa el ln Kp respecto a la temperatura, se observa la disminución del ln Kp al aumentar la temperatura, lo cual era previsible por tratarse de una reacción exotérmica.

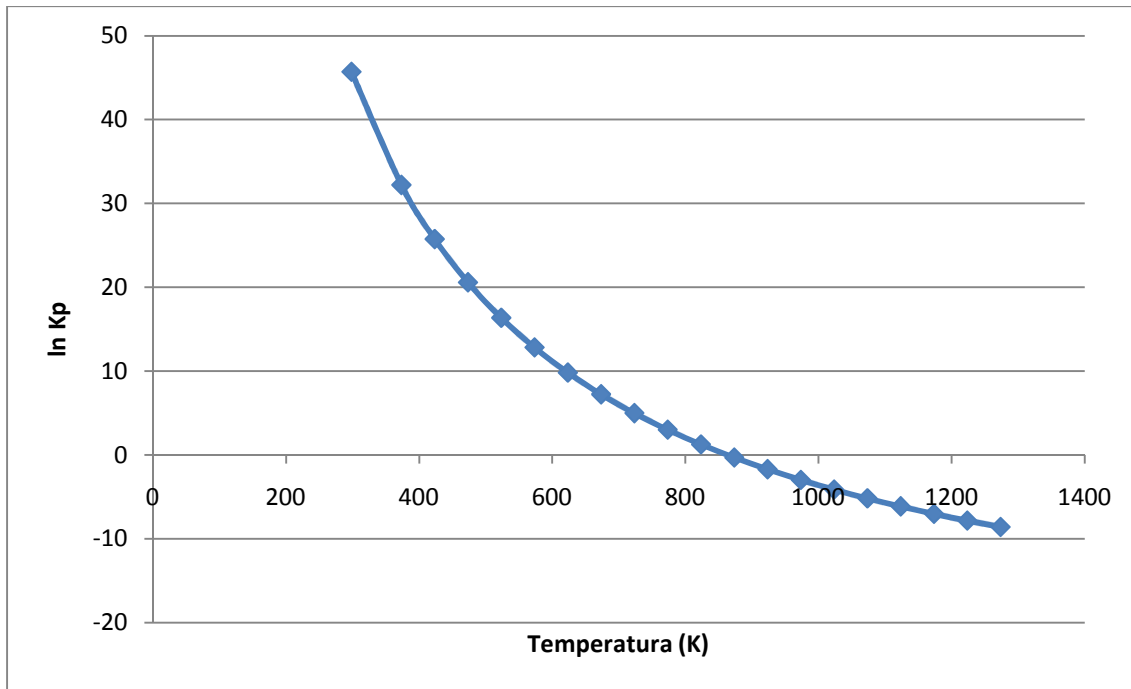


Figura 1.2. Representación del  $\ln K_p$  frente a la temperatura para la reacción de metanación del  $\text{CO}_2$ .

El  $\ln K_p$  es igual a cero para la temperatura de 860 K, es decir 587 °C. Para que se cumpla  $\ln K_p$  sea cero,  $K_p$  es igual a 1. Para temperaturas mayores de 587 °C estará favorecida la reacción inversa, el reformado de metano, y para temperaturas menores de 587 °C está favorecida la reacción de metanación del  $\text{CO}_2$ .

Todos estos cálculos son termodinámicos y por tanto proporcionan valores de equilibrio y alcanzar este valor depende de la cinética, la cual está favorecida a altas temperaturas.

A partir de este análisis se concluye que la reacción de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2$  para formar metano está favorecida a altas presiones y temperaturas menores de 580 °C, lo que es concordante con las condiciones industriales utilizadas, por ejemplo en la etapa de purificación de la síntesis del amoníaco, cuyas condiciones son: 300 °C y presión de 30 atm.



### **1.3 Reactores donde tiene lugar la reacción de metanación**

La reacción de metanación frecuentemente se lleva a cabo con los reactivos en fase gas y el catalizador en fase sólida, esto hace que el sistema sea bifásico y heterogéneo. Se utilizan reactores de lecho fijo y fluidizado. A continuación se presentan las características generales de este tipo de lechos así como sus ventajas e inconvenientes.

Un lecho fijo es un lecho empaquetado de partículas que es atravesado por el fluido.

#### Características del lecho fijo

- Es un cilindro vertical, simple, que permite alta carga de catalizador por unidad de volumen, y el flujo de gas puede ser hacia abajo o flujo radial (menor pérdida de carga que en un flujo hacia abajo).
- Se aproxima al flujo pistón.
- Se producen perfiles de temperatura, consecuencia de que la transmisión de calor no es muy buena.
- Se genera un perfil de concentración de los reactantes en el lecho. Se alcanza la máxima concentración de reactantes a la entrada. Cuando en las reacciones la velocidad depende de la concentración, será máxima a la entrada y luego irá disminuyendo a lo largo del reactor.
- Presenta una conversión alta.

#### Ventajas

- Operan en condiciones de flujo pistón (mejora la conversión del proceso). La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo en pistón. Si la eficiencia del contacto es muy importante para la reacción considerada es mejor usar un reactor de lecho fijo.

- No hay problemas de atrición.

### Desventajas

- Se puede formar perfiles de temperatura y puntos calientes (reacción exotérmica). Es difícil controlar la temperatura en los lechos fijos sobre todo si éstos son grandes ya que su conductividad térmica es baja, por lo tanto, en reacciones muy exotérmicas se formarán zonas calientes o frentes calientes móviles que pueden perjudicar al catalizador e incluso desactivarlo.
- En los lechos fijos no se puede emplear un catalizador de un tamaño muy pequeño ya que se formarían tapones y habría grandes pérdidas de presión.
- Si el catalizador utilizado en el proceso se desactiva fácilmente, hay que regenerarlo muy a menudo o poner varios lechos para que mientras uno se regenera el resto estén trabajando. Por lo que de las dos maneras se incrementa el coste de operación.

### Características del lecho fluidizado

- Alta transmisión de calor, por tanto, temperatura homogénea.
- Facilidad para renovar el catalizador.
- Tiene un cierto grado de retromezcla (las partículas se mueven hacia arriba y hacia abajo), esto con lleva a temperatura homogénea y menor conversión y selectividad.
- Se pueden operar en condiciones de mezcla perfecta y flujo pistón.  
Si se opera con mezcla perfecta, menor concentración y menor velocidad de reacción.  
Si se opera en flujo pistón, se evitan los problemas por una elevada retromezcla.
- Difícil de caracterizar el flujo de gas (da baja conversión).

Ventajas

- Mezcla rápida, por tanto, control de temperatura fácil.
- Condiciones isotermas.
- No hay que parar para regenerar, debido a que los sólidos en movimiento (como un fluido) se pueden manejar mucho más fácilmente y puede haber una recirculación de sólidos desde un lecho de reacción a un lecho de regeneración.
- Puede utilizarse un tamaño de partícula del catalizador pequeño, lo que proporciona una mayor superficie de reacción para una reacción química muy rápida y etapa de difusión interna lenta.

Desventajas

- Menor conversión y selectividad.
- Hay atrición, por tanto el catalizador debe tener una adecuada resistencia mecánica.
- Se forman burbujas en el gas, esto hace que no haya buen contacto con el catalizador y una baja conversión.

## **2. Procesos industriales en los que se aplica la metanación**

## Procesos industriales en los que se aplica la metanación

Los procesos industriales en los que se lleva a cabo la metanación son varios, pero en cada uno de ellos la metanación tiene un papel distinto que depende de las condiciones del proceso.

Así en algunos casos, la metanación se utiliza como purificación de corrientes.

En la síntesis de amoníaco, la corriente que entra al reactor de síntesis de amoníaco no puede contener monóxido de carbono ni dióxido de carbono debido a que son venenos para el catalizador de síntesis de amoníaco; por eso se realiza la metanación en la síntesis de amoníaco.

El amoníaco es uno de los productos químicos más importantes, ya que a partir del amoníaco se obtiene otros productos como nitrato amónico, sales amónicas y urea que se utilizan como fertilizantes. También se obtiene otros productos químicos del amoníaco como el ácido nítrico (que lleva a la fabricación de explosivos como el T.N.T.,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y la nitroglicerina), se utiliza el proceso Solvay (para la fabricación de jabones, polvo de jabón, vidrio y depuradores de aguas duras), para la producción de HCN (para luego obtener metacrilato de metilo) y la hidracina como combustible ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Además se utiliza en fabricación de plásticos y fibras, se usa para refrigerantes, productos farmacéuticos, pulpa y papel, minería y metalurgia (extracción de metales), y productos de limpieza domésticos (limpiacristales).

Debido a la importancia del amoníaco se explicará su síntesis más adelante.

En la pila de combustible de membrana polimérica (PEM), estas pilas operan con un catalizador de platino que además de ser sensible al envenenamiento por monóxido de carbono, es caro y por tanto no se puede permitir que se dañe el catalizador. De ahí que la corriente de hidrógeno que entre a la pila no puede contener monóxido de carbono en concentración mayor de 40 ppm.

El hidrógeno si proviene de la electrólisis del agua no contiene monóxido de carbono, pero si el hidrógeno se obtiene de otras fuentes como puede ser el petróleo, carbón, gas natural y biomasa entre otros, la presencia de CO es segura. Debido a la importancia de las pilas de combustible se presentará una amplia descripción de ellas.

Además, la metanación ocurre como reacción secundaria en los procesos de Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol. En la síntesis de Fischer-Tropsch se obtiene productos como gasolinas, alquenos, alcanos y oxigenados entre otros. Los usos del metanol son ácido tereftálico, ácido acético, MTBE, alcoholes, formaldehidos, metil metacrilato, eteno y propeno entre otros.

También la metanación en conjunto con otras etapas se utiliza para obtener metano a través de carbón. El metano obtenido se destina como combustible como principal uso.

## **2.1 Síntesis de amoníaco. (Método de reformador con vapor de agua)**

A continuación se explica el proceso de obtención de amoníaco teniendo como referencia la Figura 2.1 correspondiente al método de reformado con vapor de agua. Este método es el más empleado a nivel mundial para la producción de amoníaco.

Se parte del gas natural, constituido por una mezcla de hidrocarburos siendo el 90% metano ( $\text{CH}_4$ ), para obtener el  $\text{H}_2$  necesario para la síntesis de  $\text{NH}_3$ .

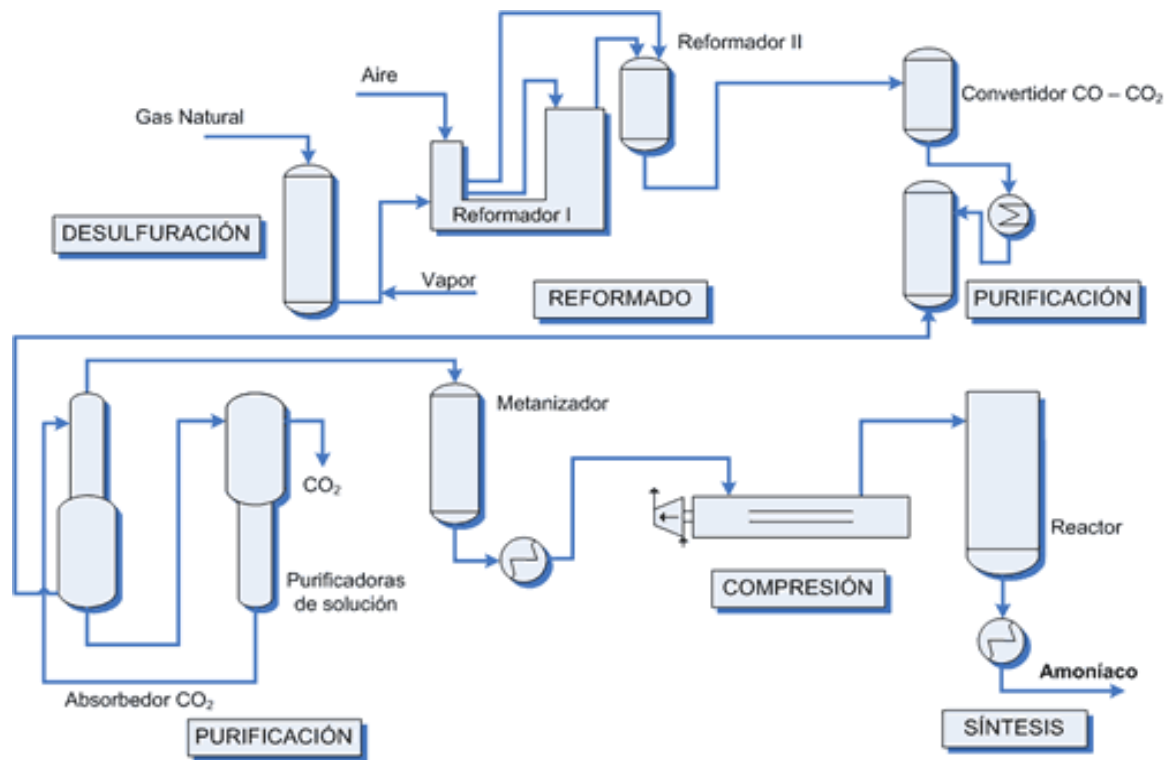
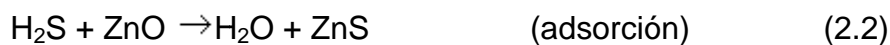
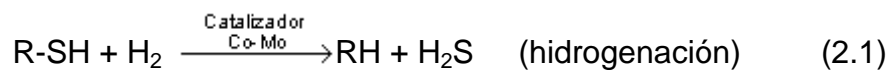


Figura 2.1 Diagrama de bloques de obtención de amoníaco mediante el reformado de gas natural con vapor de agua.

En este proceso se distinguen las siguientes etapas: desulfuración, reformado, purificación y síntesis de amoníaco.

### 2.1.1. Desulfuración

Antes del reformado se elimina el S que contiene el gas natural, dado que la empresa distribuidora le añade compuestos orgánicos de S para odorizarlo.



### **2.1.2. Reformado**

Una vez adecuado el gas natural se le somete a un reformado catalítico con vapor de agua (craqueo- rupturas de las moléculas de CH<sub>4</sub>). El gas natural se mezcla con vapor de agua en la proporción (1 : 3,3)-(gas : vapor de agua) y se conduce al proceso de reformado, el cual se lleva a cabo en dos etapas:

#### 2.1.2.1. Reformador primario

El gas junto con el vapor de agua se hace pasar por el interior de los tubos del equipo donde tiene lugar las reacciones siguientes:



Estas reacciones son fuertemente endotérmicas, se llevan a cabo a 800 °C y están catalizadas por óxido de níquel (NiO), así se favorece la formación de H<sub>2</sub>.

En el reformador primario se introduce aire porque como las reacciones (2.3) y (2.4) son endotérmicas, se aporta el calor necesario para estas reacciones quemando un fuel con aire, ya que es una reacción muy exotérmica.

También se introduce aire en el reformador secundario pero por un motivo distinto al del reformador primario, que es introducir nitrógeno para el reactor de síntesis de amoníaco.

#### 2.1.2.2. Reformador secundario

El gas de salida del reformador anterior se mezcla con una corriente de aire en este 2º equipo, de esta manera se aporta el N<sub>2</sub> necesario para el gas de síntesis estequiométrico, N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>. Además, tiene lugar la combustión del metano alcanzándose temperaturas superiores a 1000 °C.





En resumen, después de estas etapas la composición del gas resultante es aprox. N<sub>2</sub> (12,7%), H<sub>2</sub> (31,5%), CO (6,5%), CO<sub>2</sub> (8,5%), CH<sub>4</sub> (0,2%), H<sub>2</sub>O (40,5%), Ar (0,1%). Se ha alcanzado una conversión del 99% de hidrocarburo.

### **2.1.3. Purificación**

El proceso de obtención de NH<sub>3</sub> requiere un gas de síntesis de gran pureza, por ello se debe eliminar los gases CO y CO<sub>2</sub>.

Con este propósito se llevan a cabo tres etapas: conversión de CO en CO<sub>2</sub>, eliminación de CO<sub>2</sub> y metanación.

#### 2.1.3.1. Etapa de conversión de CO en CO<sub>2</sub>

Tras enfriar la mezcla se conduce a un convertidor donde tiene lugar la reacción de intercambio (Water Gas Shift). Mediante esta reacción se transforma el monóxido de carbono en dióxido de carbono.



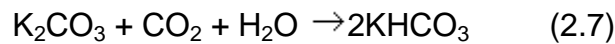
esta reacción requiere de un catalizador que no se desactive con el CO. La reacción se lleva a cabo en dos pasos,

a) A aproximadamente 400 °C con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador se alcanza el 75% de la conversión.

b) A aproximadamente 225 °C con un catalizador más activo y más resistente al envenenamiento: Cu-ZnO se consigue prácticamente la conversión completa.

#### 2.1.3.2. Etapa de eliminación del CO<sub>2</sub>

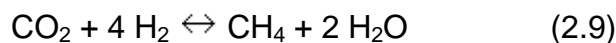
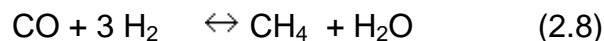
Seguidamente el CO<sub>2</sub> se elimina en una torre con varios lechos mediante absorción con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a contracorriente, formándose KHCO<sub>3</sub> según,



éste se hace pasar por dos torres a baja presión para desorber el CO<sub>2</sub>, el bicarbonato pasa a carbonato liberando CO<sub>2</sub> (subproducto que se utiliza para la fabricación de bebidas refrescantes).

#### 2.1.3.3. Etapa de metanación

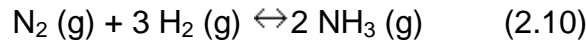
Las trazas de CO (0,2%) y CO<sub>2</sub> (0,09%), que son peligrosas para el catalizador del reactor de síntesis, se convierten en CH<sub>4</sub>:



Estas reacciones están favorecidas a altas presiones y bajas temperaturas. Se llevan a cabo sobre lecho catalítico con un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperatura a la entrada es de 300 °C y un presión de 30 atm. Son las reacciones inversas a (2.3) y (2.4) que ocurren en el reformador primario. El metano producto se comporta como inerte en el reactor de síntesis.

#### 2.1.4. Síntesis de amoníaco

El gas de síntesis, con restos de CH<sub>4</sub> y Ar, que actúan como inertes, se comprime a la presión de 200 atm aproximadamente (compresor centrífugo con turbina de vapor) y se lleva al reactor donde tiene lugar la producción del amoníaco, sobre un lecho catalítico de Fe.



En un solo paso por el reactor la reacción es muy incompleta, con un rendimiento del 14-15%. Por tanto, el gas de síntesis que no ha reaccionado se recircula al reactor pasando antes por dos operaciones:

- a) separación del amoníaco, mediante una condensación.
- b) eliminación de inertes, mediante una purga, la acumulación de inertes es perjudicial para el proceso. El gas de purga se conduce a la unidad de recuperación de Ar para comercializarse y el CH<sub>4</sub> se utiliza como fuente de energía, mientras que N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> se introducen de nuevo en el bucle de síntesis, tal y como se muestra en la Figura 2.2.

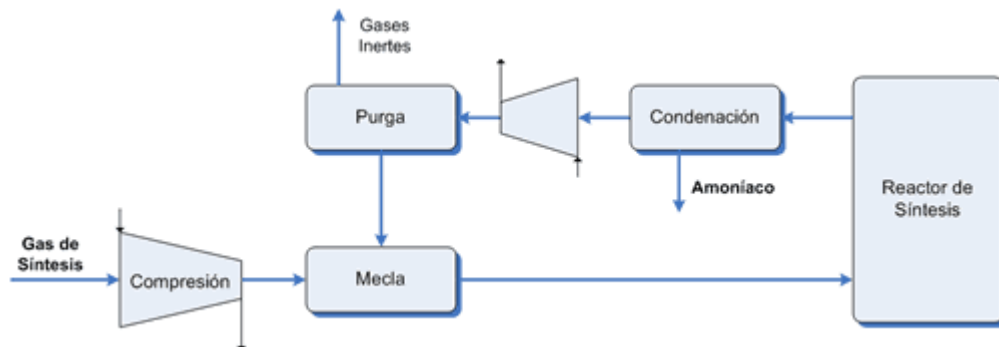


Figura 2.2. Diagrama de bloques de la síntesis del amoníaco, a partir del gas de síntesis purificado.

El amoníaco se almacena en un tanque criogénico a  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el amoníaco que se evapora (necesario para mantener la temperatura) se vuelve a introducir en el tanque.

En la Figura 2.3 se presenta el diagrama de flujo de una planta de obtención de amoníaco, con las etapas de purificación del gas de síntesis entre ellas la metanación.

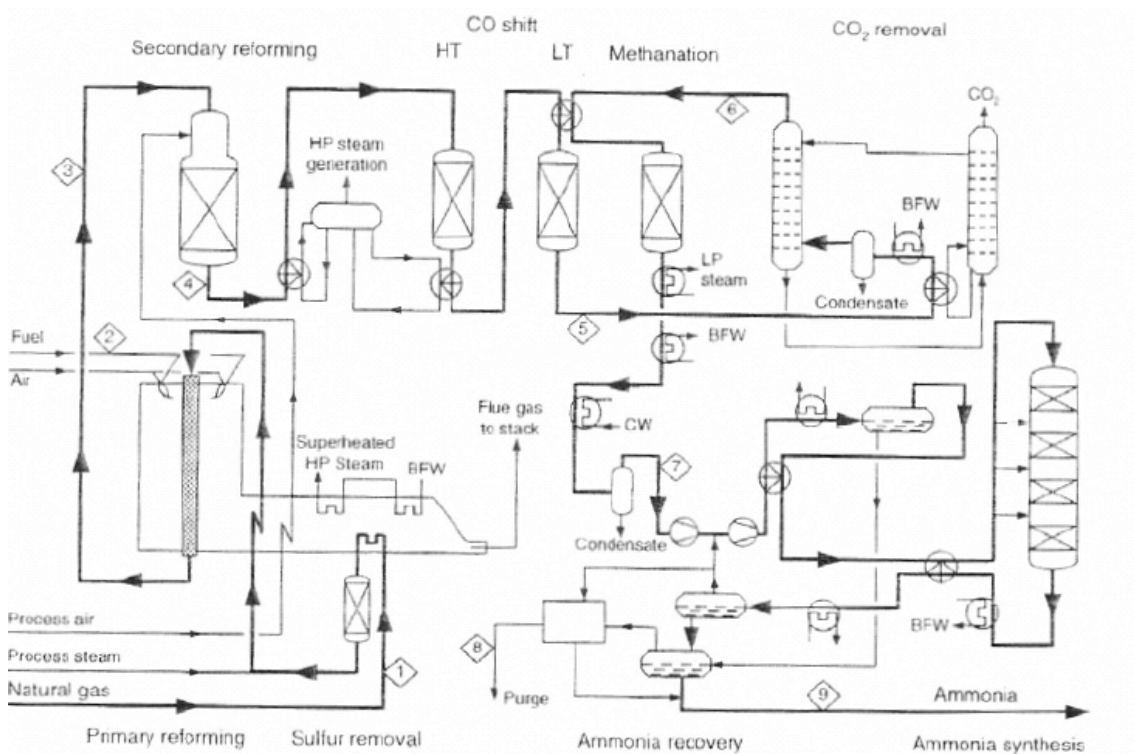


Figura 2.3. Diagrama de flujo de una planta de amoníaco

La fabricación de amoníaco es un proceso muy limpio, ya que no existen vertidos líquidos. Es un proceso que consume mucha energía, por lo que, es necesario la máxima recuperación y el eficiente empleo del calor liberado.

### 2.1.5. Usos del amoníaco

La mayor parte del amoníaco (80%) se destina a la fabricación de fertilizantes, como

- nitrato amónico:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- sales amónicas:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
- urea:  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$

Otros usos del amoníaco incluyen:

- Fabricación de  $\text{HNO}_3$ . Explosivos y otros usos.
- Caprolactama, nylon
- Poliuretanos
- Gas criogénico por su elevado poder de vaporización.
- Productos de limpieza domésticos tales como limpiacristales.

## **2.2 Pilas de combustible**

### **2.2.1. Introducción**

El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo debido fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles suponen una fuente agotable de recursos además de un alto grado de contaminación atmosférica. Expertos del Worldwatch Institut han elaborado diversas recomendaciones para frenar el cambio climático: usar combustibles con menos carbono (como es el caso del gas natural), mejorar la intensidad energética, aumentar las fuentes de energías renovables e impulsar las pilas de hidrógeno como sistema energético del futuro.

Dentro de este último punto, el hidrógeno, como vector energético, se presenta como uno de los candidatos ideales con múltiples aplicaciones: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte y generación de electricidad entre otros.

Además constituye una esperanza hacia la consecución de una economía energética sostenible.

La utilización del hidrógeno como combustible presenta grandes ventajas: es una fuente abundante y tras su combustión solamente se produce calor y vapor de agua. Consecuentemente, estaríamos ante un sistema limpio y silencioso. En contrapartida, es un gas altamente inflamable con lo cual supondría que para su utilización habría que rediseñar los vehículos; además sería costosa la realización de infraestructuras para su distribución.

Recientemente han surgido opiniones contrarias a la utilización del hidrógeno. John Eiler y Tracey Tromp, expertos del Instituto Tecnológico de California, advirtieron en la revista Science acerca de las consecuencias que conllevaría la generalización de esta tecnología. El empleo del hidrógeno en masa liberaría

millones de toneladas de este gas, debido a los escapes que se producirían en contenedores, vehículos y canalizaciones. En la estratosfera se produciría vapor de agua extra, lo cual daría lugar a un descenso térmico. Este enfriamiento, podría acelerar la destrucción de la capa de ozono aproximadamente en un 10%.

Es importante señalar, que el hidrógeno no es un recurso natural y debe obtenerse a partir de otras materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles), y a través de una serie de transformaciones en las que se consume alguna fuente de energía primaria (nuclear (electrólisis, termólisis), renovable (gasificación, electrólisis) o fósil (oxidación parcial, reformado con vapor de agua, gasificación), resultando un proceso de producción menos "limpio" de lo esperado.

En los últimos años han surgido diversas iniciativas para el desarrollo de las tecnologías del hidrógeno. Con este fin, el Departamento de Energía de los Estados Unidos ha destinado más de 1.700 millones de euros para los próximos cinco años y la Unión Europea, dentro del VI Programa Marco (2003-2006), unos 275 millones de euros. Los comisarios Busquin y Loyola de Palacio constituyeron en 2002 el Grupo de Alto Nivel sobre Hidrógeno y Pilas de Combustible, que se fija como principal objetivo alcanzar la cuota del cinco por ciento en combustibles de hidrógeno en el transporte para el año 2020.

En España, el Plan Nacional de I+D+i 2004-2007 también incluye apartados específicos para el desarrollo de este tipo de tecnologías.

### **2.2.2. El hidrógeno**

El hidrógeno es el átomo más ligero y simple de todos los elementos del sistema periódico, con número atómico 1 y peso atómico 1,00794 g/mol. Fue descubierto en 1776 por el químico y físico inglés Henry Cavendish al que bautizó como aire inflamable. Finalmente fue el químico francés Antoine Laurent de Lavoisier quien le dio el nombre de hidrógeno.

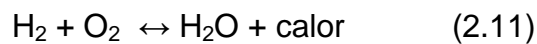
## Procesos industriales en los que se aplica la metanación

En condiciones normales de presión y temperatura es un gas biatómico de fórmula  $H_2$ , no tóxico y muy inflamable (sobre todo en contacto con flúor y cloro), incoloro e inodoro. Tiene una gravedad específica de 0.0899 g/l (el aire es 14.4 veces más pesado). Su punto de ebullición de tan sólo 20,27 K (-252,88 °C) y un punto de fusión de 14,02 K (-259,13 °C).

El hidrógeno a pesar de ser el elemento más abundante en el universo, no constituye directamente un combustible aprovechable, y por lo tanto, no es una fuente de energía, sino un vector energético (es decir, un portador de energía).

Aunque el hidrógeno no constituye un recurso renovable, éste puede producirse mediante energía solar, eólica o hidráulica como fuentes de electricidad, aunque hoy en día aproximadamente el 95 % se obtiene a partir de combustibles fósiles.

Su densidad energética es tres veces superior a la de la gasolina. Su combustión con el oxígeno, produce agua y calor, de acuerdo con la reacción:



La producción de hidrógeno actual está distribuida según la Tabla 2.1

Tabla 2.1. Producción de hidrógeno a partir de las distintas fuentes.

<b>Fuente</b>	<b>Cantidad en billones de Nm<sup>3</sup> por año</b>	<b>Porcentaje</b>
Gas natural	240	48
Petróleo	150	30
Carbón	90	18
Electrólisis	20	4
Total	500	100



*Ventajas frente a otros combustibles fósiles*

- Alta densidad energética en base másica. Bajo peso de combustible en los tanques de almacenamiento
- Alta disponibilidad. Se puede producir a partir de distintas materias primas
- Elemento estable y no corrosivo
- Combustible "limpio". La combustión del hidrógeno con oxígeno sólo produce agua (aunque con determinadas relaciones H<sub>2</sub>/aire se producen óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)).

*Desventajas frente a otros combustibles fósiles*

- Baja densidad energética en base volumétrica. Se requieren tanques contenedores grandes y pesados
- Transporte y almacenamiento costosos y de implementación compleja
- Combustible secundario: se debe consumir energía para conseguirlo a partir de las distintas materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles) ya que no existe en estado elemental.

### **2.2.3. Obtención de hidrógeno**

En la actualidad, prácticamente el 95% del hidrógeno que se produce, se obtiene a partir de combustibles fósiles. A continuación se detallan los métodos de obtención:

- Reformado con vapor de agua (steam reforming): Con este proceso el hidrógeno se obtiene a partir de hidrocarburos, fundamentalmente del gas natural. Si el gas natural contiene azufre se tiene que hacer una desulfuración. El principal componente del gas natural es metano CH<sub>4</sub> y la reacción consiste básicamente en separar el carbono del hidrógeno. Hay dos reformadores: el primario y el secundario.

En el reformador primario, los gases de HC purificados + vapor de H<sub>2</sub>O desionizada son combinados en una relación H<sub>2</sub>O: C de 2.5 a 4, correspondiendo a una concentración de entrada alrededor de 20-25% CH<sub>4</sub> (para una alimentación de gas natural)

La mezcla es precalentada alrededor de 400 °C a una presión de 20 - 30 atm e introducida en los tubos del reactor conteniendo catalizador Ni/MgO o Ni/CaO a alrededor de 800 °C. Alrededor del 50% de la alimentación de CH<sub>4</sub> es convertida en un reactor reformador primario.

El gas natural se convierte en hidrógeno y monóxido de carbono por la ecuación de reformado con vapor de agua (2.3).

Después el reformador secundario, el gas de salida del reformador de vapor primario contiene alrededor de 10-13% de CH<sub>4</sub> que no ha reaccionado, el cual puede ser reformado más aún en un segundo reactor teniendo una temperatura de entrada de alrededor de 800 °C y una temperatura de salida de 900-1000 °C, lo cual decrece el contenido de CH<sub>4</sub> a menos de 1% y se obtiene una concentración de salida de CO de 10-13%.

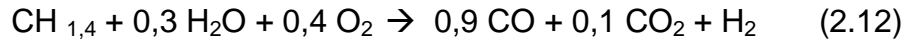
A continuación del reformador secundario tiene lugar la reacción de intercambio (Water Gas Shift) (2.6). La reacción de water gas shift se hace en dos etapas, una a alta y otra a baja temperatura.

La etapa de alta temperatura tiene lugar a 400 °C y la de baja temperatura tiene lugar a 200 °C, tal como se ha explicado en el apartado 2.1.3.

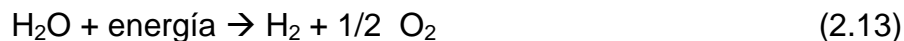
Posteriormente, se hace una purificación mediante el proceso PSA (pressure swing adsorption) y se obtiene un 99.9% de H<sub>2</sub>. El hidrógeno producido, se almacena en tanques, que requieren gran cantidad de energía.

La mayoría del hidrógeno empleado por la industria petroquímica se genera de esta manera. El proceso tiene una eficiencia entre el 70 y el 90%.

- Oxidación parcial de combustibles fósiles con defecto de O<sub>2</sub>. Se obtiene una mezcla de hidrógeno que posteriormente se purifica. Las cantidades de oxígeno y vapor de agua son controladas para que la gasificación continúe sin necesidad de aporte de energía. La siguiente reacción global representa el proceso.



- Electrólisis del agua: El paso de la corriente eléctrica a través del agua, produce una disociación entre el hidrógeno y el oxígeno, componentes de la molécula del agua H<sub>2</sub>O. El hidrógeno se recoge en el cátodo (polo cargado negativamente) y el oxígeno en el ánodo. El proceso es mucho más caro que el reformado con vapor de agua, pero produce hidrógeno de gran pureza. Este hidrógeno se utiliza en la industria electrónica, farmacéutica o alimentaria.



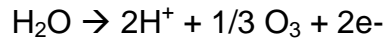
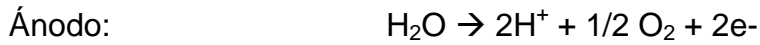
- Fotoelectrólisis: Básicamente, este procedimiento aprovecha la radiación solar para generar la corriente eléctrica capaz de producir la disociación del agua y en definitiva la producción de hidrógeno.

- Biomasa: Utilizando la biomasa como fuente de producción de hidrógeno, éste se puede producir por dos procedimientos fundamentalmente: gasificación de la biomasa o pirólisis.

Gasificación de biomasa: Se trata de someter a la biomasa a un proceso de combustión incompleta entre 700 y 1200 °C. El producto resultante es un gas combustible compuesto fundamentalmente por hidrógeno, metano y monóxido de carbono.

Pirólisis: Es la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, a 500 °C. Se obtiene carbón vegetal, líquidos y gas mezcla de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

- Membranas de intercambio iónico o de electrolito polimérico sólido: dejan pasar los protones ( $H^+$ ). Se producen las siguientes reacciones:



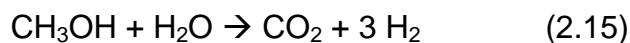
- Producción fotobiológica: Por ejemplo, la cianobacteria y las algas verdes pueden producir hidrógeno, utilizando únicamente luz solar, agua e hidrogenasa como una enzima. Actualmente, esta tecnología está en periodo de investigación y desarrollo con eficiencias de conversión estimadas superiores al 24%. Se han identificado más de 400 variedades de plantas primitivas candidatas para producir hidrógeno.

- Producción de hidrógeno a bordo del vehículo, a partir de metanol como combustible, para su consumo in situ parece ser la alternativa más idónea. El hidrógeno puede obtenerse por tres vías catalíticas diferentes:

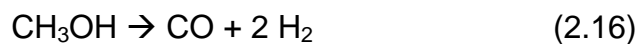
- Oxidación parcial con oxígeno o aire:



- Reformado con vapor de agua:



- Descomposición:



De estas tres alternativas, la oxidación parcial (2.14), ofrece algunas ventajas claras con respecto al reformado con vapor de agua en cuanto que utiliza aire en vez de vapor de agua y es una reacción exotérmica por lo que no requiere un aporte de energía externa durante la operación. Estas ventajas se contrarrestan con la producción de una cantidad de hidrógeno menor.

- Producción de hidrógeno a bordo del vehículo, a partir de etanol como combustible, donde se produce la siguiente reacción:



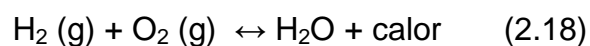
Para este caso se produce monóxido de carbono, el cual es un veneno de la membrana de intercambio de protones de las pilas de combustible.

La producción del hidrógeno a partir de la materia primaria (hidrocarburos o agua) necesita de importantes cantidades de energía. La investigación se centra ahora en saber si es posible el empleo de energías renovables sin carbono: descomponer el hidrógeno del agua a partir de energía fotovoltaica, eólica, hidráulica o geotérmica.

#### **2.2.4. Descripción de la pila**

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila. Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible —comúnmente hidrógeno, amoníaco o hidracina— y un cátodo en el que se introduce un oxidante —normalmente aire u oxígeno. Los dos electrodos de una pila de combustible están separados por un electrolito iónico conductor.

Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis. Por ejemplo, en la electrólisis del agua, se separa este compuesto en sus dos componentes, hidrógeno y oxígeno, mientras que en una pila de combustible se obtendría una corriente eléctrica por medio de la reacción entre estos dos gases:

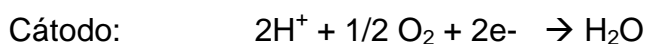


El sistema opera con dos tipos de gases, combustible y oxidante, que pasan a través de las superficies del ánodo y cátodo opuestas al electrolito, respectivamente, y generan energía eléctrica por oxidación electroquímica del combustible, generalmente hidrógeno, y la reducción electroquímica del oxidante, normalmente oxígeno.

Se transforma entonces la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula H<sub>2</sub>, en energía eléctrica y vapor de agua.

La forma más simple de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas por el tráfico rodado es aumentar la eficiencia de los motores desde sus niveles actuales de 12 – 15% mediante la mejora de los diseños de los motores de combustión y la estructura del propio vehículo. Además, está surgiendo con fuerza una tecnología alternativa, basada en un motor eléctrico alimentado por una pila de combustible. Este concepto nuevo ofrece ventajas sustanciales sobre la tecnología clásica de combustión, no solamente por el aumento de la eficiencia hasta niveles de 30-40% sino también porque la única emisión producida es vapor de agua, (Fierro y cols. [www](http://www)). De forma global, los automóviles que utilizan H<sub>2</sub> como combustible son 22% más eficientes que los movidos por gasolina.

Las pilas de combustible están constituidas por un conjunto de celdas apiladas, cada una de las cuales posee un ánodo o electrodo negativo y un cátodo o electrodo positivo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica entre los electrodos. Cada una de las sustancias que participan en la reacción es alimentada a un electrodo distinto. Así, el combustible, generalmente rico en hidrógeno, es alimentado de forma continua al ánodo, y el oxidante, normalmente el oxígeno del aire, al cátodo. Allí los reactivos se transforman electroquímicamente, de acuerdo con las semirreacciones:



Se genera de esta forma una corriente eléctrica entre ambos electrodos que, a diferencia de lo que ocurre en una pila o batería convencional, no se agota con

el tiempo de funcionamiento, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos.

El rendimiento de la reacción viene determinado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - (RT) / (nF) * \ln K$$

Donde  $E^{\circ}$  (1.229 V) es el potencial estándar, R la constante de los gases (8.31 J/Kmol), T la temperatura absoluta (K) y F la constante de Faraday (96.480 J/Vmol)

El rendimiento real de la pila puede calcularse considerando las siguientes pérdidas:

- polarización por concentración
- polarización por activación
- polarización óhmica

Dependiendo del tipo de pilas de combustible, se obtienen eficacias entre un 35 % hasta un 60 %. El problema actual reside en la duración de las pilas y en los costes. Aunque las pilas de combustible se conocen hace más de 150 años, sólo en las últimas dos décadas han sido reconocidas como una de las tecnologías más prometedoras de producción de energía. El Programa del Departamento de Energía de los Estados Unidos junto con instituciones de otros países, llevan invirtiendo desde hace tiempo en estas tecnologías. No obstante, aun se está investigando en la resolución de aspectos técnicos que afectan a la corrosión y fiabilidad de algunos de los componentes.

Los sistemas de pilas de combustible se caracterizan por sus reducidas emisiones. Si solo se utiliza hidrógeno (derivado de fuentes renovables) como combustible en las celdas, se obtendrá vapor de agua y electricidad. La utilización de hidrocarburos para la producción de hidrógeno eliminaría prácticamente las emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Considerando que sus eficacias son potencialmente superiores a las de los motores de combustión interna, las emisiones de dióxido de carbono se verían además reducidas.

Las pilas de combustible pueden ofrecer la respuesta a diversos requerimientos energéticos. La eficacia de estos dispositivos no depende del tamaño como sucede en otros sistemas energéticos. Este hecho permite su aplicación en sistemas de energía miniaturizados y portátiles. Su eficacia es potencialmente superior a cualquier otro sistema, haciendo las particularmente atractivas para aplicaciones estáticas de alta o baja energía. Además, las pilas de combustible suponen actualmente una esperanza real dentro del mercado del transporte.

### **2.2.5. Tipos de pilas**

Las pilas de combustible se clasifican por el tipo de electrolito empleado. Dependiendo del electrolito, se producirán diferentes reacciones químicas en la propia pila, así como diferentes agentes catalíticos, intervalos de temperatura, combustible requerido y algunos otros factores. Estas características, a su vez, determinan el tipo de aplicaciones para las que son más apropiadas estas pilas. Actualmente se está investigando en varios tipos de pilas de combustible, con sus ventajas, limitaciones, y posibles aplicaciones. Entre las más prometedoras se encuentran:

- Membrana polimérica (PEM)
- Ácido fosfórico (PAFC)
- Conversión directa de metanol (DMFC)
- Alcalina (AFC)
- Carbonato fundido (MFCF)
- Óxido sólido (SOFC)
- Reversible (Regenerativa)

#### Membrana polimérica (PEM)

Las pilas de membrana polimérica (PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras pilas. Las pilas PEM usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Necesitan hidrógeno y oxígeno, y no requieren el uso



de fluidos corrosivos como otras pilas de combustible. Normalmente usan hidrógeno puro como combustible almacenado en depósitos o convertidores incorporados.

Las pilas de membrana de electrolito polímero operan a relativamente bajas temperaturas (80 °C). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento. Esto representa una ventaja, ya que supone menor desgaste entre los componentes del sistema, y por tanto aumenta la duración del mismo. Estas pilas operan con un catalizador de platino, lo que encarece mucho el sistema. Además, el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO, por lo que es necesario utilizar un reactor adicional para reducir el nivel de CO en el gas combustible.

La concentración de CO no puede ser mayor de 40 ppm, es decir 40 mg/L.

Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburo. Actualmente, se están estudiando reemplazar estos catalizadores por los de platino/rutenio, que presentan más resistencia a la contaminación por CO.

Las pilas PEM se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias. Debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación, y su relación favorable entre peso y energía producida, las pilas de combustible PEM son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como por ejemplo coches y autobuses.

Un obstáculo importante para el uso de estas pilas en vehículos es el almacenamiento del hidrógeno. La mayoría de los vehículos que funcionan con hidrógeno deben almacenarlo en el propio vehículo en forma de gas comprimido dentro de depósitos presurizados. Debido a la baja densidad energética del hidrógeno, es difícil almacenar suficiente hidrógeno a bordo para conseguir que los vehículos tengan la misma autonomía que los que usan gasolina (entre 200 y 250 km).

Combustibles líquidos de alta densidad tales como metanol, etanol, gas natural, gas licuado de petróleo y gasolina, pueden usarse como combustible, pero entonces los vehículos deben de contar con un procesador de combustible a bordo para convertir el metanol u otro componente líquido en hidrógeno. Esto incrementa los costes y las necesidades de mantenimiento. Aunque el procesador también desprende dióxido de carbono (un gas de efecto invernadero), la cantidad desprendida es menor que la de los motores convencionales de gasolina.

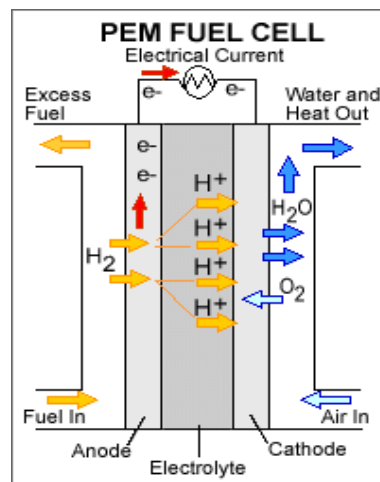


Figura 2.4 Esquema de la pila de combustible PEM

Como se ha explicado previamente, la utilización de un catalizador de platino con lleva limitar la concentración de CO en el gas combustible. Para evitar la inactivación irreversible por el monóxido de carbono se realiza una purificación a la corriente de entrada al proceso catalítico eliminando el monóxido de carbono mediante la reacción de metanación. Mediante la cual se obtiene metano y agua a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

Otras alternativas para la eliminación del CO para las pilas de membrana polimérica, es la difusión en membranas de paladio, reactores de oxidación catalítica y la oxidación preferencial.

La oxidación preferencial opera en intervalos de 130 – 200 °C, se usan como catalizadores metales nobles como Pt, Pd y Ru. La alta actividad y selectividad favorece este método, además de que la velocidad espacial es más alta que

para la metanación. Las desventajas de este método es su naturaleza exotérmica, que el intervalo de temperaturas está limitado, se pierde 1% de rendimiento a vapor de agua, un enfriamiento efectivo, la selectividad del método no puede ser del 100% por tanto a parte de la oxidación del CO se produce la oxidación del hidrógeno y entonces se produce pérdida de producto deseado. La pérdida de hidrógeno hace que este método no sea muy atractivo. La instrumentación y control del proceso complejo tiene relativamente altos requerimientos.

### Ácido fosfórico (PAFC)

Estas pilas utilizan ácido fosfórico líquido como electrolito y electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino.

La pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) es considerada como la primera generación de pilas de combustible modernas. Es uno de los tipos de pilas de combustible más desarrollados y el más usado en la actualidad (existen más de 200 unidades en uso actualmente). Este tipo de pila se usa normalmente en la generación de energía estacionaria, pero también se ha usado en vehículos pesados, como los autobuses urbanos.

Las pilas PAFC son menos sensibles a la contaminación del CO que las pilas PEM. Presentan una eficacia del 85% cuando se utilizan como generadores de energía eléctrica y calórica, pero son menos eficaces cuando generan sólo energía eléctrica (entre el 37 y el 42%). La diferencia en su eficacia con las plantas energéticas de combustión (33 a 35%) es muy pequeña. Las pilas PAFC también producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen. Por este motivo, estas pilas normalmente presentan gran tamaño y peso y son más caras. Análogamente que las PEM, estas pilas necesitan un catalizador de platino, lo que incrementa su coste. Una pila de combustible de ácido fosfórico cuesta normalmente entre 3.500 y 4.000 € por kilovatio.

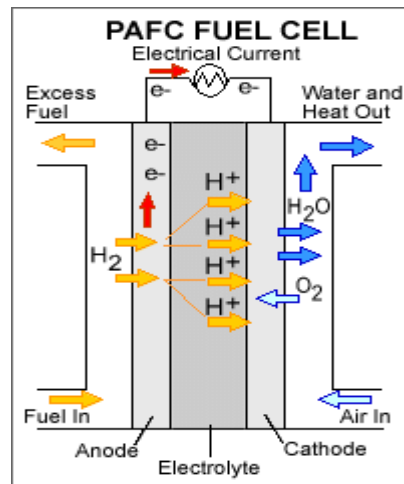


Figura 2.5 Esquema de la pila de combustible de ácido fosfórico.

### Conversión directa de metanol (DMFC)

La mayoría de las pilas de combustible funcionan con hidrógeno, que se puede suministrar directamente en el sistema de la pila, o ser generado dentro de la propia pila convirtiendo combustibles ricos en hidrógeno (como por ejemplo el metanol, etanol y los hidrocarburos). Sin embargo, las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), funcionan con metanol puro mezclado con vapor de agua y suministrarlo directamente al ánodo de la pila.

Las pilas de combustible de metanol directo, no tienen muchos de los problemas de almacenamiento que tienen otras pilas, ya que el metanol tiene mayor densidad energética que el hidrógeno (aunque menos que la gasolina). El metanol, al ser líquido como la gasolina, es también más fácil de transportar y suministrar al público usando la infraestructura ya existente.

La tecnología de la pila de combustible de metanol directo es relativamente nueva si se compara con la de otras pilas de combustible que funcionan con hidrógeno, y su investigación y desarrollo va 3 ó 4 años por detrás de las otras pilas de combustible.

Alcalina (AFC)

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) fueron una de las primeras pilas de combustible en ser desarrolladas, y el primer tipo usado de forma extensiva en el programa espacial de Estados Unidos para producir energía eléctrica y agua a bordo de las naves espaciales. Estas pilas de combustible utilizan una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo. Las pilas AFC de altas temperaturas pueden funcionar a temperaturas entre 100 y 250 °C. No obstante, diseños más modernos de estas pilas funcionan a temperaturas más bajas, entre 23 y 70 °C aproximadamente.

Las pilas AFC son de alto rendimiento debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en ellas. También son muy eficientes, alcanzando un 60% de rendimiento en aplicaciones espaciales.

Su desventaja reside en su sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). De hecho, incluso una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> en el aire puede afectar el funcionamiento de la pila, haciendo necesario purificar tanto el hidrógeno como el oxígeno utilizados. Este proceso de purificación incrementa el coste de la pila, y además duran menos debido a la susceptibilidad que presentan a este tipo de contaminación.

En ambientes como el espacio o el fondo del mar, esta desventaja no tiene lugar. Sin embargo, para competir en mercados más generales, estas pilas de combustible tendrán que hacerse más rentables. Las pilas AFC han demostrado ser suficientemente estables durante más de 8.000 horas de funcionamiento. Para ser viables desde el punto de vista económico en aplicaciones útiles a gran escala, tienen que superar las 40.000 horas. Posiblemente, éste es el obstáculo más significativo para la comercialización de esta tecnología.

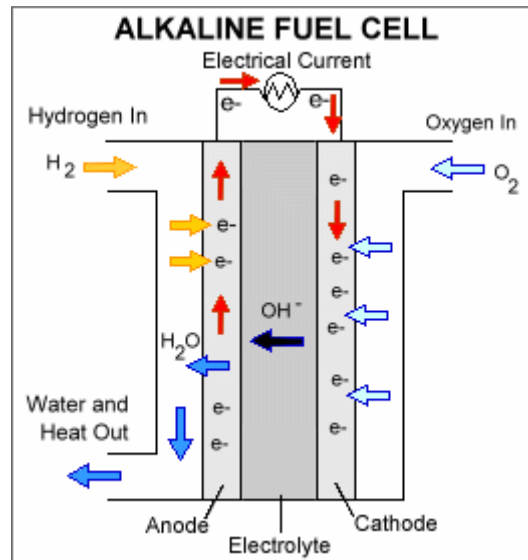


Figura 2.6 Esquema de pila de combustible de AFC.

### Carbonato fundido (MCFC)

Las pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) se están desarrollando en la actualidad para plantas de energía de carbón en la producción de electricidad. Las pilas MCFC son pilas de combustible de alta temperatura que utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales de carbonato fundidas dispersas en una matriz cerámica porosa y químicamente inerte de óxido de litio-aluminio. Dado que operan a temperaturas extremadamente altas de entre 600 y 650 °C, se pueden utilizar en el ánodo y los cátodos metales que no sean nobles como catalizadores, lo que reduce los costes.

Las pilas MCFC son más eficientes y cuestan menos que las pilas de ácido fosfórico. Estas pilas pueden tener un rendimiento de aproximadamente el 60%, considerablemente más alto que las plantas de pilas de ácido fosfórico que sólo obtienen entre un 37 y un 42% de rendimiento. Cuando el calor que se desprende es captado y utilizado, el rendimiento total del combustible puede ser de hasta un 85%.

Al contrario que las pilas alcalinas, de ácido fosfórico y de membrana de electrolito polímero, las pilas MCFC no necesitan un reformador externo para convertir en hidrógeno combustibles de energía más densa. Debido a las altas temperaturas a las que operan, estos combustibles se convierten en hidrógeno

dentro de la propia pila de combustible mediante un proceso que se denomina conversión interna, lo que también reduce costes.

Las pilas de carbonato fundido no son propensas a la contaminación por monóxido o dióxido de carbono (pueden incluso usar óxidos de carbono como combustible), permitiendo que se puedan usar en ellas como combustible gases fabricados del carbón. Aunque son más resistentes a las impurezas que otros tipos de pilas, los científicos están buscando formas de hacer la pila MCFC suficientemente resistente a las impurezas procedentes del carbón, como pueden ser el azufre y las partículas.

La desventaja más importante de la tecnología existente de MCFC es la duración. Las altas temperaturas a las que operan estas pilas y el electrolito corrosivo que se utiliza en ellas, hacen que sus componentes se deterioren, reduciendo la duración de la pila. Los científicos están buscando materiales resistentes a la corrosión para fabricar los componentes, así como diseños que aumenten la duración de la pila sin hacer que disminuya su rendimiento.

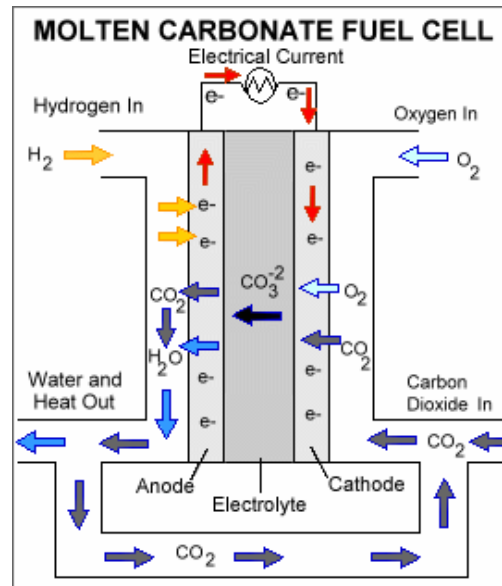


Figura 2.7 Esquema de pila de combustible de MCFC.

Óxido sólido (SOFC)

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) usan como electrolito un componente de cerámica duro y no poroso. Al ser el electrolito sólido, las pilas no se tienen que construir con una configuración laminar, como ocurre con las otras pilas. Se espera que las pilas SOFC tengan un rendimiento en la conversión de combustible en electricidad de entre el 50-60%. En aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor que desprende el sistema (cogeneración), el rendimiento total del combustible puede llegar hasta el 80-85%.

Las pilas de óxido sólido operan a temperaturas muy elevadas (alrededor de los 1000 °C). Las elevadas temperaturas hacen que no sea necesario utilizar metales nobles como catalizadores, reduciendo el coste. También permite a la pila SOFC convertir los combustibles internamente, lo que supone la posibilidad de usar diferentes combustibles y reduce el coste asociado que supone añadir un convertidor al sistema.

Estas pilas también son las más resistentes al azufre. Además, no se contaminan con monóxido de carbono (CO), que puede incluso ser utilizado como combustible. Esto permite el uso en estas pilas de gases procedentes del carbón.

Las elevadas temperaturas tienen desventajas: su arranque es lento y necesitan abundante protección para evitar que el calor se escape y para proteger al personal que trabaja con ellas, lo que puede ser aceptable para algún tipo de aplicaciones, pero no para el transporte y para algunos aparatos portátiles. Las altas temperaturas afectan también a la duración de los materiales que se utilizan. El desarrollo de materiales a bajo precio y de larga duración a las temperaturas a las que funciona la pila, es la clave del reto tecnológico al que se somete esta tecnología.

Los científicos están estudiando en la actualidad el potencial para desarrollar pilas SOFC que funcionen a 800 °C o menos, que tengan menos problemas de duración y que cuesten menos. Las pilas SOFC a temperaturas más bajas



producen menos electricidad, y no se han encontrado materiales para estas pilas que funcionen a este intervalo de temperaturas.

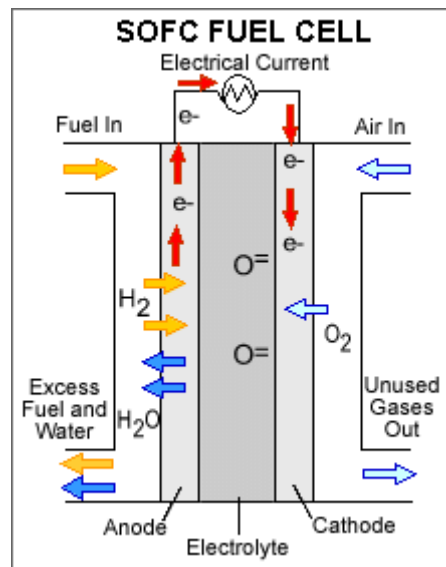


Figura 2.8 Esquema de la pila de combustible de SOFC.

### Pilas de combustible reversibles (regenerativas)

Las pilas de combustible reversibles producen electricidad a partir del hidrógeno y el oxígeno y generan calor y agua como bioproductos, al igual que otras pilas de combustible. No obstante, las pilas de combustible regenerativas pueden usar también electricidad procedente de la energía solar o de otra fuente para dividir el exceso de agua en combustible de oxígeno e hidrógeno (este proceso se llama electrólisis). Este es un tipo de pila relativamente nuevo que está siendo desarrollado por la NASA y otros grupos de investigación.

En la Tabla 2.2, se presentan a modo de resumen las características más importantes de las pilas de combustible.

Tabla 2.2. Principales características de las pilas de combustible.

Procesos industriales en los que se aplica la metanación

<b>Tipo</b>	<b>Electrolito Temperatura (°C) Combustible</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
poliméricas (PEM)	Nafion 60-100 H <sub>2</sub>	Transporte, equipos, portátiles y electricidad.	Las pilas son ligeras y pequeño tamaño. Baja temperatura, arranque rápido. Menos tiempo de calentamiento. Electrolito sólido (reduce corrosión, fugas, entre otras). Buena relación peso y energía producida.	Sensible a la concentración de CO (40 ppm). La baja temperatura requiere catalizadores muy activos y por tanto caros (Pt) y H <sub>2</sub> puro.
alcalinas (AFC)	KOH (aq.) 90-100 H <sub>2</sub>	Militares y espaciales.	Alto rendimiento. Suficientemente estables. Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica.	Alta sensibilidad al CO <sub>2</sub> . Requiere eliminar el CO <sub>2</sub> de aire y combustible.
de ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 175-200 H <sub>2</sub>	Electricidad	Menos sensible a la concentración de CO. Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). Posibilidad de usar H <sub>2</sub> impuro como combustible.	Produce menos energía que otras pilas de igual peso y volumen. Catalizador de Pt. Corriente y potencia bajas. Peso y tamaño elevados.
de carbonatos fundidos (MCFC)	carbonatos Li, Na, K 600-1000 H <sub>2</sub>	Electricidad	Más eficientes. Cuestan menos que las PAFC. No necesita un reformador externo debido a las altas temperaturas. No son sensibles al CO y CO <sub>2</sub> . Resistente a impurezas de azufre y partículas. Catalizador más barato que Pt.	Electrolito corrosivo. Las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes
de óxido sólido (SOFC)	(Zr,Y)O <sub>2</sub> 800-1000 H <sub>2</sub>	Electricidad	Muy altas temperaturas. Más resistentes al azufre y poco sensibles al CO. El electrolito sólido reduce corrosión y fugas entre otros. Catalizador más barato que Pt.	Arranque lento. Protección para evitar que el calor escape. Menos duración del material. Las altas temperaturas facilitan la ruptura de componentes (sellos entre otros)
Conversión directa de metanol (DMFC)	Nafion 60-100 CH <sub>3</sub> OH	Transporte, equipos, portátiles y electricidad.	Combustible líquido, más cercano a la tecnología actual, más las ventajas de las PEM. No hay problemas de almacenamiento.	

### **2.2.6. Aplicaciones, ventajas y desventajas**

Las aplicaciones de las pilas de combustible pueden abarcar una amplia variedad de productos: desde dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores, pequeños electrodomésticos), donde las pilas empleadas son de pequeño tamaño, pasando por aplicaciones móviles como vehículos de todo tipo (coches, autobuses y barcos), hasta generadores de calor y energía en aplicaciones estacionarias para empresas, hospitales y zonas residenciales entre otros.

Se ha previsto que los futuros sistemas energéticos dispondrán de convertidores mejorados de energía convencional basados en el hidrógeno (motores de combustión interna, motores de Stirling o turbinas), así como otros vectores energéticos (calor y electricidad producidos directamente a partir de energía renovable y biocarburantes para el transporte).

Los principales usos que pueden tener las pilas de combustible son: industria militar, dispositivos portátiles, abastecimiento energético en viviendas, misiones espaciales, generación de energía a gran escala y transporte.

Una aplicación en el transporte es que para la muestra internacional de Zaragoza 2008 se pusieron en funcionamiento tres minibuses, un autobús, cinco scooter y 20 bicicletas que funciona con pila de combustible. Además se puso en funcionamiento la primera estación suministradora de hidrógeno de España.

A continuación se detallan las ventajas de las pilas de combustible, dentro de las cuales destacan los beneficios medioambientales.

- Beneficios medioambientales

a) Altas eficiencias en la utilización del combustible. El hecho de la conversión directa del combustible a energía a través de una reacción electroquímica, hace que las pilas de combustible puedan producir más energía con la misma cantidad de combustible si lo comparamos con una combustión tradicional. El proceso directo hace que las eficiencias puedan alcanzar entre 30% y 90%, dependiendo del sistema de pila de combustible y además se puede emplear el calor adicional producido. La generación de energía basada en la combustión convierte previamente el combustible en calor, limitándose el proceso a la ley de Carnot de la Termodinámica y después a energía mecánica, la cual produce movimiento o conduce a que las turbinas produzcan energía. Los pasos adicionales implicados en la combustión hacen que la energía escape en forma de calor, fricción y otras pérdidas de conversión, provocando una disminución de la eficiencia del proceso global. Las pilas de combustible al no ser máquinas térmicas, su rendimiento no se limita por el ciclo de Carnot y se puede alcanzar teóricamente el 100%. Únicamente las limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en su construcción impiden alcanzar este valor.

b) Emisión cero de contaminantes. Cuando el combustible es hidrógeno, los productos obtenidos en la reacción electroquímica catalizada de la pila de combustible entre el hidrógeno y el oxígeno son agua, calor y electricidad, en lugar de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otras partículas inherentes a la combustión de combustibles fósiles. Para extraer hidrógeno puro, los combustibles fósiles deben pasar primero por un reformador. En este proceso las emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otros contaminantes, son solamente una fracción de aquellos producidos en la combustión de la misma cantidad de combustible.

c) Reducción del peligro medioambiental inherente de las industrias extractivas. Las pilas de combustible no producen el deterioro ambiental asociado a la extracción de combustibles fósiles de la Tierra cuando el hidrógeno es producido a partir de fuentes renovables. Si se produce un

escape de hidrógeno, éste se evaporará de forma instantánea debido a que es más ligero que el aire. Esta sería una solución para paliar el dramático legado que ha sido dejado en nuestro planeta debido a las perforaciones petrolíferas, el transporte, el refinó y los productos de deshecho asociados.

d) Funcionamiento silencioso. Al carecer de partes móviles, se ha estimado que el nivel de ruido a 30 m de una pila de combustible de tamaño medio es únicamente de 55 decibelios. Es por ello que podrían usarse pilas de combustible en recintos urbanos.

De acuerdo a la Tabla 2.3. que presenta los decibelios encontrados en distintos lugares, 55 dB corresponde a una sensación poco ruidosa.

Tabla 2.3. Decibelios encontrados en distintos lugares y la sensación que producen.

<b>Lugar</b>	<b>Decibelios (dB)</b>	<b>Sensación</b>
Bodega/ Estudio de TV	20	Silencioso
Dormitorio	30	
Cocina	40	Poco ruidoso
Aula	50	
Oficina	60	
Centro comercial	70	Ruidoso
Calle con tráfico	80	
Taller de chapa	90-100	Muy ruidoso
Aeropuerto	100-120	Intolerable

- Beneficios en la ingeniería de pilas de combustible

a) Admisión de diversos combustibles. Cualquier combustible si incluye hidrógeno en su composición puede ser reformado. Pueden emplearse para este proceso por ejemplo gas natural, carbón gasificado, gasóleo o metanol.

b) Altas densidades energéticas. La cantidad de energía que puede generar una pila de combustible con un volumen determinado es normalmente dada en kWh/litro. Estos números continúan aumentando conforme se realizan nuevas investigaciones y desarrollos asociados de los productos respectivos.

c) Bajas temperaturas y presiones de operación. Las pilas de combustible dependiendo del tipo de éstas, operan desde 80 °C a más de 1000 °C. Estos números parecen ser altos, pero hay que pensar que la temperatura dentro de los vehículos con motores de combustión interna pueden alcanzar más de 2.300 °C.

d) Flexibilidad de emplazamiento. Las celdas de combustible, con su inherente operatividad sin ruidos, emisión cero y requerimientos mínimos, pueden ser instaladas en multitud de lugares, de interior o exterior, residenciales, industriales o comerciales.

e) Capacidad de cogeneración. Cuando se captura el calor residual generado por la reacción electroquímica de la pila de combustible, éste puede emplearse por ejemplo para calentar agua o en aplicaciones espaciales para calentar la nave. Con las capacidades de cogeneración, la eficiencia de una pila de combustible puede alcanzar el 90%.

f) Rápida respuesta a variaciones de carga. Para recibir energía adicional de la celda de combustible, se debe introducir más combustible en el sistema. La respuesta de la carga en la celda es análoga a la presión que se realice en el acelerador de nuestro vehículo, a más combustible, más energía.

g) Carácter modular. La construcción modular supone una menor dependencia de la economía de escala. La disponibilidad de las pilas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos

h) Simplicidad del dispositivo. Las pilas de combustible carecen de partes móviles. La falta de movimiento permite un diseño más simple, una

mayor fiabilidad y operatividad y un sistema que es menos propenso a estropearse.

- Seguridad energética

El hidrógeno usado como combustible en las pilas de combustible puede ser producido a nivel doméstico a través del reformado de gas natural, electrólisis del agua o fuentes renovables como eólicas o fotovoltaicas. La generación de energía a este nivel evita la dependencia de fuentes extranjeras que pueden localizarse en regiones del mundo inestables.

El rápido consumo de los combustibles fósiles, que la sociedad moderna requiere para el nivel de vida actual, está acabando con unos recursos limitados. La utilización del hidrógeno, el elemento más abundante en el Universo, es ilimitada. La transición hacia una economía del hidrógeno es posible y evitaría los problemas asociados al agotamiento del petróleo.

- Independencia de la red de suministro energético

Un sistema de pilas de combustible residencial, permite una independencia a sus habitantes respecto a la red de suministro eléctrico, la cual puede tener irregularidades. Una de éstas, serían los cortes de corriente que pueden causar daños importantes a sistemas informáticos, a equipamientos electrónicos y en general a la calidad de vida de las personas.

- Pilas de combustible frente a baterías tradicionales

Las celdas de combustible ofrecen una reducción en el peso y en el tamaño para la misma cantidad de energía disponible respecto a las baterías tradicionales.

Para incrementar la energía en una pila de combustible, simplemente debe introducirse más cantidad de combustible en el dispositivo. Para aumentar la energía de una batería, se deben adicionar más baterías viéndose incrementado el coste, el peso y la complejidad del sistema. Una pila de combustible nunca se agota, mientras haya combustible continúa produciendo electricidad. Cuando una batería se agota debe experimentar un largo e

inconveniente tiempo de recarga para reemplazar la electricidad gastada. Dependiendo de donde se genere la electricidad, la contaminación, los costes y los problemas en cuanto a la eficiencia se transfieren desde el emplazamiento de las baterías a la planta generadora central.

A continuación se enumeran las desventajas de las pilas de combustible:

- La producción del hidrógeno resulta muy costosa al no ser éste una fuente primaria.
- La obtención del hidrógeno puro supone un precio elevado.
- Alto coste destinado a los sistemas de almacenamiento y suministro (de hidrógeno, metanol o gas natural).
- Elevado peso de las pilas de combustible para los prototipos actuales
- Elevado gasto energético para licuar el hidrógeno.
- La producción de algunos componentes, al no efectuarse a gran escala, implica un coste elevado. Se estima que un coche con pila de combustible cuesta un 30 % más que uno de gasolina o diesel con prestaciones similares.
- Tecnología emergente. Determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de las pilas de combustible, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo que repercute en su comercialización.
- Al tratarse de una tecnología en desarrollo y contar todavía con una baja demanda de unidades, su precio no puede, hoy en día, competir con el de las tecnologías convencionales. Es de esperar que, conforme la demanda se incremente, los precios se vayan equiparando.
- Sensibilidad hacia los venenos catalíticos. Los electrodos empleados incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, tales como el monóxido de azufre u otros compuestos de azufre, o el monóxido de carbono provocan su inactivación irreversible. En la actualidad se está estudiando la sustitución de estos catalizadores por materiales más resistentes.

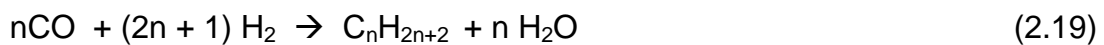


## 2.3 Procesos Fischer- Tropsch

Los procesos de Fischer-Tropsch se basan en una reacción principal de monóxido de carbono e hidrógeno para obtener gasolinas de cinco a doce carbonos además de alquenos, alcanos y oxigenados.

Las reacciones que tienen lugar son:

- Para alcanos



Se trata de la reacción de formación de alcanos de forma general que también incluye el metano.

- Para alquenos



- Water Gas Shift



Al reaccionar el monóxido de carbono con el hidrógeno puede dar esas reacciones que son las principales y también da la reacción de metanación dando un alcano el metano.

Una de las características que describen el proceso de Fischer- Tropsch es el tipo de catalizador que se utilice, se utiliza un catalizador de hierro o cobalto debido a su actividad y selectividad. Otra característica es el tipo de reactor y dependiendo del tipo de reactor se utilizará una alimentación, una temperatura, una presión y una determinada cantidad de catalizador.

A continuación, se muestra en la Tabla 2.4 las características para los tres tipos de reactores que se utilizan en la síntesis de Fischer -Tropsch.

Tabla 2.4 Reactores utilizados, condiciones de operación y productos obtenidos en la síntesis de Fischer-Tropsch.

	<b>Reactor de lecho fijo multitubular</b>	<b>Reactor “Riser”</b>	<b>Reactor “Slurry”</b>
<b>Dimensiones</b>			
Longitud del reactor (m)	12	46	22
Diámetro del reactor (m)	-	2.3	5
Diámetro del tubo (m)	0.05	-	-
Número de tubos	>2000	-	-
Catalizador	1-3 mm	40-150 µm	50 µm
<b>Condiciones</b>			
Temperatura a la entrada (K)	496	593	533
Temperatura a la salida (K)	509	598	538
Presión (bar)	25	23	15
Relación de alimentación H <sub>2</sub> /CO	1.7	2.54	0.6
Conversión (%)	60-66	85	87
<b>Productos (% en peso)</b>			
Metano	2.0	10.0	6.8
Eteno	0.1	4.0	1.6
Etano	1.8	4.0	2.8
Propeno	2.7	12.0	7.5
Propano	1.7	2.0	1.8
Buteno	2.8	9.0	6.2
Butano	1.7	2.0	1.8
Gasolina (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> )	18.0	40.0	18.6
Diesel (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )	14.0	7.0	14.3
Ceras (C <sub>14</sub> )	52.0	4.0	37.6
Oxigenados	3.2	6.0	1.0

El producto obtenido a la salida de un reactor de Fischer-Tropsch consiste en una mezcla de hidrocarburos con una distribución muy amplia de pesos moleculares, que van desde los gases hasta las ceras pasando por la gasolina, el keroseno y el gasóleo. La naturaleza y proporción de los productos depende del tipo de reactor y del catalizador. En general los procesos que operan a alta temperatura producen mayoritariamente gasolinas olefínicas, mientras que los de baja temperatura generan sobre todo gasóleos parafínicos.

Siempre es necesaria una etapa última de hidrotratamiento para que los productos alcancen la calidad exigida por el mercado. La principal aplicación de estos productos es como combustible.

## 2.4 Síntesis de metanol

El metanol se obtiene a través de las siguientes reacciones:



Estas reacciones son las principales para la producción de metanol. Pero se producen también otras reacciones que dan subproductos, es decir, productos que en principio no son deseados. Dos de ellas son las reacciones de metanación del monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Las condiciones del proceso son:

- Alimentación ideal: 70% de H<sub>2</sub>, 14.19% de CO, 13.4% de CO<sub>2</sub>, 2.41% de CH<sub>4</sub>.

Esta es la alimentación ideal, pero se puede introducir cualquier alimentación que cumpla la siguiente ecuación:

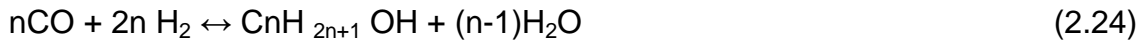
$$S = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$$

Para que la alimentación sea adecuada, S debe ser igual a 2. Si es menor de dos hay un déficit de hidrógeno y si es mayor de 2 hay un exceso de hidrógeno.

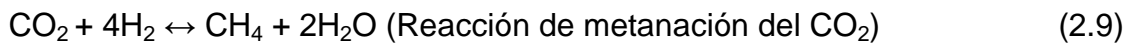
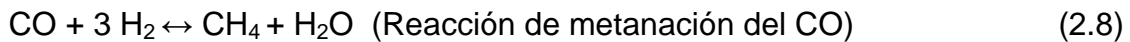
- En el proceso actual la presión utilizada es 50 bar, la temperatura es 500 K y el catalizador es Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las reacciones que dan los subproductos en la síntesis de metanol son:

1. Alcoholes superiores formados por catálisis con trazas de álcali.



2. Hidrocarburos y ceras formados por catálisis con trazas de Fe, Co y Ni, según el proceso F-T.



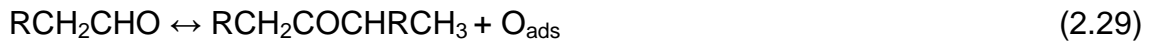
3. Ésteres



4. Dimetiléter



5. Cetonas



Los usos del metanol incluyen ácido acético, metil formato, alcoholes, metil terbutil eter, metil cloruro, formaldehído, metil aminas, metil metacrilato, dimetiltereftalto, eteno y propeno entre otros.

## 2.5 Producción de gas natural sintético a partir de carbón

El aumento del precio de gas natural y las bajas reservas de gas natural, menor dependencia del suministro de energía y la posibilidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, motivan el uso de carbón para producir gas natural sintético (SNG), además de las grandes reservas de carbón que existen.

La producción de SNG mediante un proceso termo-químico requiere varias etapas de conversión como se describe en la Figura 2.8.

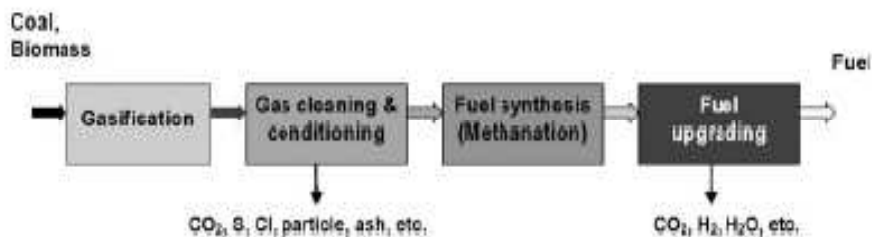


Figura 2.8. Esquema general del proceso para producir gas natural sintético desde las fuentes de carbono sólido.

El primer paso es la gasificación de la fuente de carbono sólido (carbón y biomasa) con vapor de agua y/o oxígeno y la producción de un gas que contiene una mezcla principalmente de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> y algunas impurezas tales como especies sulfuradas y/o cloradas e hidrocarburos pesados. La composición del gas obtenido está influenciada por la tecnología de la gasificación, es decir, el tipo de reactor, el agente gasificante y las condiciones de operación.

El posterior proceso de síntesis de combustible define el intervalo de composiciones de gas permisible y el máximo nivel de impurezas en la entrada; por lo tanto la limpieza y acondicionamiento del gas son cruciales.

La limpieza del gas se entenderá como las etapas, en las cuales las impurezas y venenos del catalizador (tales como azufre y cloro) son eliminados del gas generado. Por el contrario, el acondicionamiento del gas incluye todos los procesos, en los cuales cada componente del gas generado es convertido de manera, que las composiciones resultantes son apropiadas para la aplicación principal.

Los pasos de acondicionamiento más comunes son el reformado con vapor de agua (2.33) y la reacción de water gas shift (WGS) (2.34).



La síntesis de combustible es un proceso catalítico heterogéneo. La hidrogenación de óxidos de carbono a metano, llamada metanación, además de la reacción de WGS (2.6), otras dos reacciones independientes son importantes:



Si la relación estequiométrica de los reactantes  $H_2/CO$  es de al menos 3 o más, el monóxido de carbono reacciona con hidrógeno para formar metano y agua (2.34).

Los gases producidos en los gasificadores de carbón y biomasa tienen normalmente relaciones de  $H_2/CO$  entre 0,3 y 2, por lo que son demasiado bajas para una buena conversión de CO y una larga vida del catalizador.

La reacción de Boudouard (2.35) es también de gran importancia, puesto que el carbono en la superficie del catalizador puede considerarse como un intermedio necesario durante la reacción de metanación, pero el carbono también conlleva la desactivación del catalizador por la formación de carbono filamentosos o depósitos de carbono polimérico o por encapsulamiento de las cristalitas de metal.

El metano puede también formarse por la hidrogenación de óxidos de carbono en otras dos reacciones:



La reacción de WGS y las reacciones de (2.34) – (2.37) son exotérmicas. La metanación está influenciada por la termodinámica, mecanismos de reacción, cinética y mecanismos de desactivación; que han sido investigados intensamente desde que Sabatier y Senderens encontraron, en 1902 que el níquel y otros metales (Ru, Rh, Pt, Fe y Co) catalizan esta reacción. El níquel era y es todavía el material de elección, debido a su selectividad, actividad y su precio. Sin embargo, estos catalizadores son muy vulnerables al envenenamiento del catalizador por especies de azufre ( $H_2S$ , COS y azufre orgánico) y cloro.

Desde el punto de vista termodinámico la metanación está favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. Operando a alta presión se produce gran cantidad de calor por volumen comparado con el proceso a baja presión.

La principal aplicación industrial de la metanación ha sido la eliminación de trazas de CO desde alimentaciones gaseosas ricas en hidrógeno en las plantas de amoníaco. Pero, con el objetivo de la producción de gas natural sintético (SNG) desde carbón, petróleo y nafta; la reacción de metanación cambia desde una etapa de limpieza del gas al proceso principal de síntesis con requerimientos completamente diferentes.

La última etapa en el proceso de generación de gas natural sintético a partir de fuentes de carbono sólido es la mejora del combustible que consiste en la eliminación de sustancias como agua y dióxido de carbono con el propósito de alcanzar las especificaciones de calidad del combustible final.

Las cuatro etapas están relacionadas entre sí; el tipo de combustible de síntesis define los requerimientos de la calidad del gas de entrada y la tecnología de gasificación define la composición del gas producido.

Las tecnologías de metanación que han sido desarrolladas para el carbón hacia SNG y actualmente están bajo investigación para la conversión de biomasa. La principal diferencia en la conversión de gas de síntesis con altas concentraciones de CO a metano comparado con la eliminación de trazas de CO en un gas rico en H<sub>2</sub> es la mayor cantidad de calor exotérmico de la reacción.

El objetivo más importante en el desarrollo del reactor de metanación catalítico fue lograr una eliminación eficiente de calor para minimizar la desactivación del catalizador debido a tensión térmica y para evitar una limitación en el rendimiento de metano debido a la aproximación al equilibrio químico. Además de unos pocos reactores especiales, dos tipos de reactor han sido probados adecuadamente para la producción de gas natural sintético; series de reactores de lecho fijo adiabático con enfriamiento intermedio y/o recirculación de gas y reactores de lecho fluidizado.

En 1960, el gobierno y la industria de EE.UU. consideraron una posible escasez de gas natural debido a un exceso de demanda, lo que con llevó al inicio de investigaciones para el desarrollo de un proceso de metanación eficiente para convertir el carbón en gas natural sintético. Con la crisis del petróleo en 1970 estas investigaciones se intensificaron.



Basados en los estudios llevados a cabo, una planta comercial fue puesta en operación en 1984 en Dakota del Norte (EE.UU.).

La planta se opera por la Compañía de Gasificación de Dakota y consta de 14 gasificadores de lecho fijo Lurgi Mark IV seguidos de una unidad de conversión shift (1/3 de la corriente total) y eliminación de dióxido de carbono y azufre mediante Rectisol scrubbing, como se puede ver en la Figura 2.9.

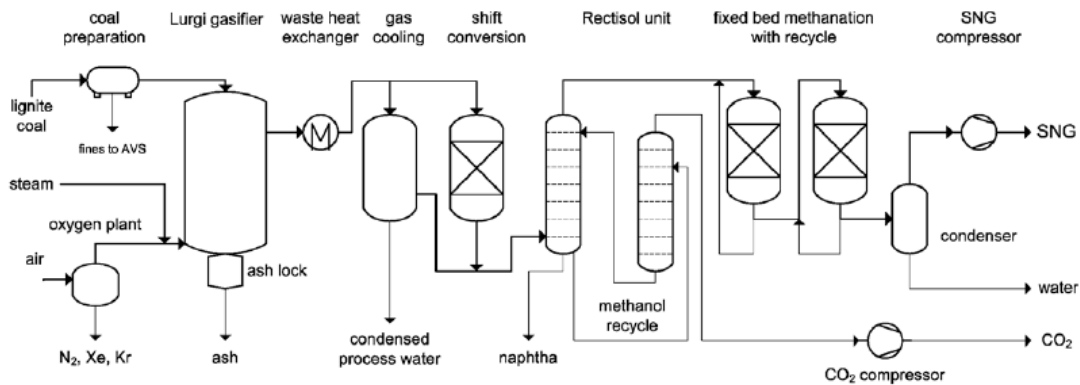


Figura 2.9 Diagrama del flujo del proceso simplificado de la gran planta total de combustible sintético.

En el gasificador presurizado, 1800 t de lignito por día ( $d_p = 0.6-10$  cm) son contactados en operación a contracorriente con oxígeno y vapor de agua. El gas producto resultante es enfriado y el agua de reacción es condensada. El oxígeno se suministra mediante una unidad de separación de aire, constando de tamices moleculares y una unidad de separación criogénica.

Después del scrubbing Rectisol solo trazas de hidrocarburos y compuestos de azufre se detectan.

Después de la unidad de metanación, el gas producto se comprimió, se secó y el dióxido de carbono se elimina y el SNG resultante se distribuye para el usuario mediante la red de suministro de gas. Desde 1999, el dióxido de

carbono desde la etapa de mejora del gas de esta planta ha sido usado para aumentar la producción de petróleo en las explotaciones de petróleo cercanas. Además de SNG y dióxido de carbono, los siguientes subproductos son producidos en la planta: kriptón, xenón, y nitrógeno líquido que vienen de la unidad de separación del aire; nafta, fenol y ácido cresílico desfenolizado que son producidos en la unidad de separación del gas. Se produce sulfato amónico en el gas de salida de la unidad de desulfuración. Se añadió una planta de amoníaco para producir fertilizantes usando la corriente de la unidad Rectisol.

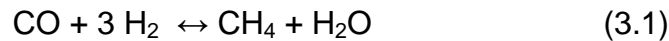
La planta comercial de Dakota del Norte ha producido SNG de calidad desde la puesta en operación en 1984 con una disponibilidad de 98.7% durante 20 años. Se diseñó para producir 3.54 Mio m<sup>3</sup>/día de gas natural sintético. Después de 1992, la planta suministró hasta de 4.81 Mio m<sup>3</sup>/día de SNG, debido a una continua optimización del proceso. El gas de síntesis limpio después de la unidad Rectisol contiene aproximadamente 20 ppb de los compuestos de azufre totales, lo que conlleva una vida para el catalizador de alrededor de 4 años.

## **3. Investigación en metanación**

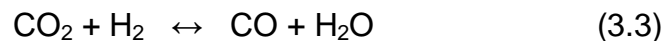
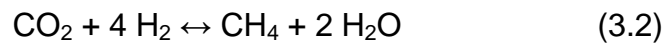
### **3.1 Metanación selectiva de CO sobre catalizadores de rutenio soportados (Verykios y cols. 2009)**

#### **3.1.1 Objetivo de la investigación**

El grupo de Verykios y colaboradores de la Universidad de Patras en Grecia tiene el objetivo de estudiar la influencia del catalizador sobre la reacción de metanación de CO. Además de la reacción (3.1) deseada:



En las condiciones de reacción pueden ocurrir otras dos reacciones indeseadas: la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> (3.2) y la inversa de la reacción de intercambio o reacción de Water Gas Shift (RWGS) (3.3).



Puesto que una importante aplicación de la reacción de metanación del CO es la purificación del hidrógeno, por ejemplo en las pilas de combustible PEM donde se debe limitar la concentración de CO a menos de 50 ppm, las reacciones (3.2) y (3.3) disminuye el hidrógeno producto.

Por ello es importante desarrollar un catalizador estable y selectivo para la metanación de CO con alta actividad a baja temperatura y que sea capaz de suprimir las reacciones de metanación de CO<sub>2</sub> y la inversa de la Water Gas Shift.

Los factores que influyen significativamente en el desarrollo de un catalizador son la naturaleza del soporte y de la fase metálica.

Este grupo ha investigado el efecto del metal sobre un soporte de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se han analizado Ru, Rh, Pt y Pd. Los resultados obtenidos indican que el Pt y Pd promueven la RWGS, siendo Ru y Rh más activos en la reacción de hidrogenación.

En el artículo que se analiza se estudia el efecto de la carga metálica y tamaño de la cristalita metálica, además de la naturaleza del soporte.

### **3.1.2. Condiciones utilizadas**

Los catalizadores estudiados han sido de rutenio preparados por impregnación sobre soportes de:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y YSZ (circonia estabilizada con itrio). Para los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  el contenido de rutenio se ha variado desde el 0.5% al 5% en peso. Con el objeto de estudiar la influencia del tamaño de cristalita, algunos catalizadores se han calcinado en condiciones más severas.

Los experimentos se han realizado en el intervalo de temperatura de 170 a 470 °C utilizando una alimentación que consta de 1% CO, 15%  $\text{CO}_2$ , 50%  $\text{H}_2$  y el resto He. Cuando se añade agua a la alimentación el porcentaje de He se reduce, ya que se introduce de un 10 a un 30% de vapor de agua y el resto será He. La masa de catalizador que se usa en los experimentos es 150 mg y el tamaño de partícula está entre 0.18 y 0.25 mm.

Todos los experimentos se realizan a una presión aproximada a la atmosférica.

### **3.1.3. Resultados**

En la Figura 3.1 se representa las conversiones a CO y  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura. Se analiza la influencia del contenido de rutenio en el catalizador, para los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

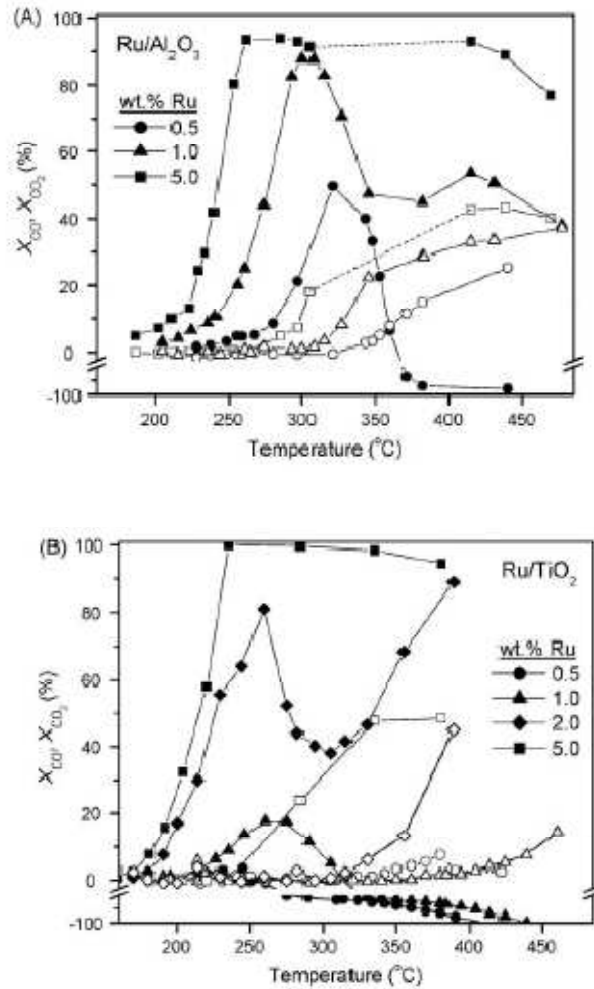


Figura 3.1. Efecto de la carga metálica en la función catalítica del catalizador soportado sobre (A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (B) TiO<sub>2</sub>. Los símbolos rellenos: Conversión de CO; símbolos huecos: conversión de CO<sub>2</sub>.

*Variación de la conversión de CO y CO<sub>2</sub> con la temperatura para 0.5% en peso de Ru.*

Para el catalizador del 0.5% en peso de Ru sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversión de CO aumenta al incrementarse la temperatura para valores mayores de 225 °C y pasa por un máximo de 50% a 320 °C.

El aumento de la temperatura por encima de 320 °C produce un drástico descenso en la conversión de CO y a partir de 360 °C se obtienen valores negativos de la conversión de CO.

La baja conversión de CO se explica debido a que por debajo de las condiciones de hidrogenación del CO, tiene lugar una reacción paralela RWGS, la cual está favorecida a temperaturas mayores de 320 °C.

A temperaturas más altas de 360 °C está más favorecida la RWGS que la de metanación de CO. Por tanto a la salida del reactor aumentará la concentración de CO.

Hasta 320 °C, la conversión de CO<sub>2</sub> es cero hasta que la conversión de CO alcanza su máximo, entonces empieza a aumentar progresivamente con la temperatura.

#### *Aumento del contenido de Ru.*

Si se aumenta el peso de Ru a bajas temperaturas, la curva de la conversión cambia (Figura 3.1 A). Es decir, se alcanza una conversión de CO del 50% a 320 °C utilizando un catalizador de 0.5% en peso de Ru; mientras que se consigue una conversión del 95% de CO a 260 °C utilizando un catalizador del 5% en peso de Ru.

El aumento del peso de Ru da como resultado un aumento de la velocidad relativa de la hidrogenación de CO frente a RWGS en un intervalo de temperatura menor.

Las curvas de conversión de CO<sub>2</sub> también cambian hacia temperaturas más bajas con el incremento del peso de Ru, lo cual es cualitativamente comparable con la curva de conversión del CO.

Es interesante anotar que por debajo de las condiciones donde tiene lugar la metanación de CO<sub>2</sub> y hasta 300 °C, la conversión de CO aumenta con el incremento de temperatura al aumentar el contenido de Ru y no presenta valores negativos para contenidos metálicos mayores del 1% en peso. Esto indica que la hidrogenación de CO<sub>2</sub> está fuertemente favorecida en comparación con RWGS con un aumento del contenido de Ru.

Los catalizadores Ru/TiO<sub>2</sub> (Figura 3.1 B) cargados con 0.5 a 1% en peso de Ru son prácticamente inactivos para las reacciones de metanación CO/CO<sub>2</sub> y principalmente catalizan la conversión de CO<sub>2</sub> a CO.

Aumentando el contenido de Ru a 2% y 5%, los resultados muestran un aumento de la conversión de CO, lo que está acompañado por un cambio de la curva de conversión de CO hacia temperaturas bajas.

El catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> al 5%, permite completamente y selectividad de hidrogenación de CO a temperaturas tan bajas como 230 °C, mientras que a temperaturas altas la metanación de CO<sub>2</sub> es significativa.

Los catalizadores con soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> muestran que la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> esté más favorecida comparada con RWGS, con el aumento del contenido de Ru.

*Selectividad de la hidrogenación con un catalizador 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

En la Figura 3.2, se muestra la presencia de hidrocarburos con mayor número de átomos de carbono en la hidrogenación de mezclas CO/CO<sub>2</sub>.

En esta figura se presenta la selectividad a los distintos hidrocarburos frente a la temperatura de reacción.

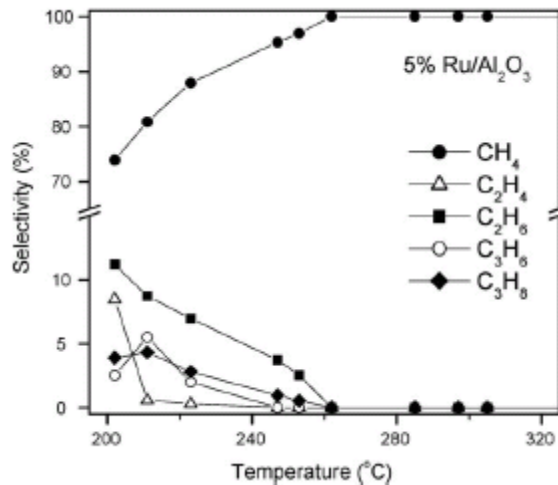


Figura 3.2. Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad a los productos de hidrogenación utilizando el catalizador 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se observa que la selectividad a metano aumenta desde el 75 al 100 % cuando la temperatura aumenta desde 200 a 260 °C, y no se producen variaciones con el aumento posterior de la temperatura.



Los principales subproductos formados por debajo de 260 °C, son C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

A temperaturas por encima de 260 °C, la formación de hidrocarburos con mayor número de carbonos que el metano disminuye y solo se obtiene metano como producto de hidrogenación.

*La influencia de la naturaleza del soporte.*

Con objeto de estudiar el efecto del soporte se utilizaron catalizadores de Ru con un mismo contenido metálico (5 % en peso) soportados sobre cinco óxidos metálicos comerciales.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.3 en la que se presentan las conversiones de CO y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción.

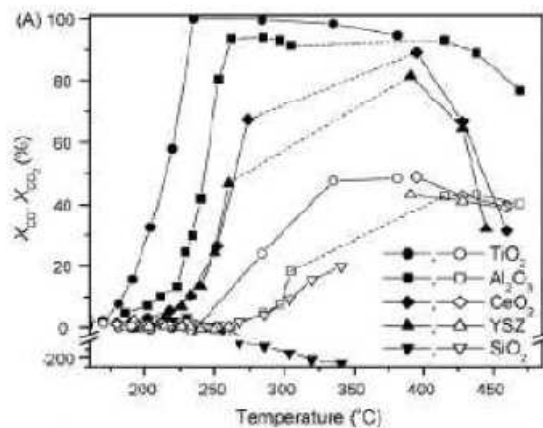


Figura 3.3. Efecto de la conversión de CO y CO<sub>2</sub> con diferentes soportes frente a la temperatura.

En la figura 3.3 se observa que la máxima conversión de CO y CO<sub>2</sub> se consigue a bajas temperaturas con los soportes de TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mientras que el soporte de SiO<sub>2</sub> es prácticamente inactivo para la metanación selectiva del CO y solo interviene en la RWGS.

En la Figura 3.4 se presenta la selectividad a metano frente a la temperatura de reacción para los distintos soportes estudiados.

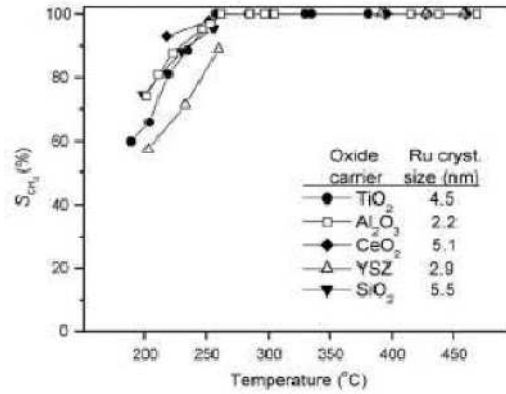


Figura 3.4. Efecto del soporte sobre la selectividad a metano.

En la Figura 3.4 se observa que la selectividad más alta se consigue con la alúmina, con el TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>. Si bien, las diferencias no son muy importantes y a 300 °C se alcanza una selectividad a metano del 100 % que se mantiene al aumentar la temperatura. Para el soporte YSZ la selectividad a metano es ligeramente menor que para el resto de soportes.

*El efecto del vapor de agua.*

El gas producido en el reformado contiene cantidades importantes de vapor de agua, es por ello, que se estudia la influencia del contenido de vapor de agua. En la Figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos utilizando el catalizador más activo Ru/TiO<sub>2</sub> con un contenido metálico del 5% en peso.

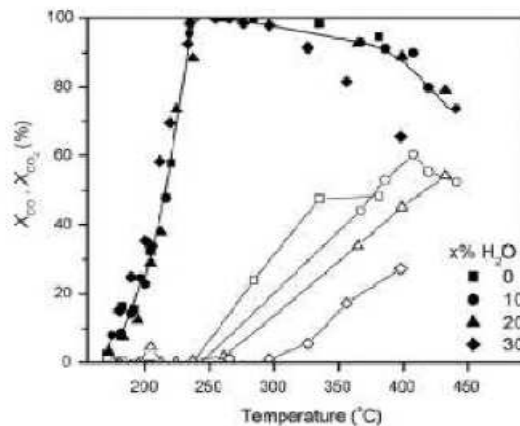


Figura 3.5. Efecto del vapor de agua en la conversión de CO y CO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.5 se observa que el vapor de agua no afecta a la conversión de CO y la curva de conversión de CO<sub>2</sub> se desplaza hacia temperaturas mayores al aumentar el contenido de agua del 0 a 30 %.

La conversión de CO máxima se alcanza a temperaturas bajas (230 °C) y a temperaturas mayores la conversión de CO disminuye. Esto ocurre independientemente de la cantidad de agua añadida.

Este comportamiento observado puede tener una importante aplicación práctica porque la ventana de temperatura entre la máxima conversión de CO y la metanación del CO<sub>2</sub> es más amplia en presencia de vapor de agua, lo que facilita la selección y optimización de las condiciones de operación para la metanación preferente del CO.

#### **3.1.4. Conclusiones**

El comportamiento catalítico mejora considerablemente con el incremento del contenido de Ru y depende de la naturaleza del soporte utilizado. La actividad de hidrogenación de CO/CO<sub>2</sub> mejora considerablemente cuando el Ru se soporta sobre TiO<sub>2</sub>, comparado con los otros soportes probados.

Las curvas de conversión de CO se desplazan hacia las temperaturas menores con el aumento del contenido de metal. La selectividad a metano generalmente aumenta al aumentar la conversión de CO.

Los resultados óptimos se obtuvieron con el catalizador de Ru/TiO<sub>2</sub> con un contenido metálico del 5 % en peso que es capaz de completar la reacción de metanación de CO a temperaturas entorno a 230 °C.

También se muestra que la cantidad de vapor de agua no afecta a la reacción de metanación de CO, pero sí afecta a la metanación del CO<sub>2</sub>.

## **3.2 La alta selectividad de la metanación usando un reactor de microcanales (Schubert y cols. 2005)**

### **3.2.1. Objeto de la investigación**

El grupo de Schubert y colaboradores del Instituto para la Ingeniería de Micro Procesos en Alemania tiene el objetivo de estudiar la aplicación del reactor de microcanales para reducir el contenido de monóxido de carbono por metanación; utilizan una mezcla de gases que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno sin limitaciones de transmisión de calor, utilizando como catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tiempos de residencia de alrededor de 300 ms.

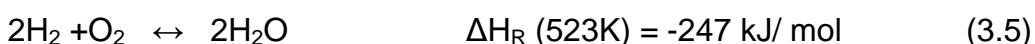
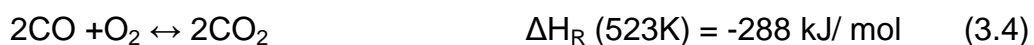
La metanación es una reacción importante, ya que por ejemplo evita el envenenamiento del catalizador por monóxido de carbono en la síntesis de amoníaco, otro ejemplo son las pilas de combustible (PEM) de membrana polimérica debido a que el monóxido de carbono puede envenenar el catalizador del electrodo.

La metanación selectiva puede ayudar a reducir el contenido de monóxido de carbono en el reformado de gases con hidrógeno enriquecido.

La metanación es una reacción reversible y altamente exotérmica.



A parte de esta reacción ocurren otras reacciones que son laterales, las reacciones (3.4) y (3.5) son la oxidación del monóxido de carbono e hidrógeno que se dan cuando hay presencia de oxígeno, como en la oxidación parcial y el proceso de reformado autotérmico.



La reacción (3.7) es la reacción de metanación del CO<sub>2</sub> o reacción de Sabatier.



Cuando hay presencia de agua tiene lugar la reacción de Water Gas Shift (WGS) (3.8).



Los catalizadores que se pueden utilizar son Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/SiO<sub>2</sub>.

Algunos autores han encontrado que los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no son apropiados para micro reactores, aunque tienen una alta actividad.

Otros autores que han estudiado el papel del soporte del catalizador han deducido que la energía de activación disminuye en el siguiente orden: Ru/TiO<sub>2</sub> > Ru/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/SiO<sub>2</sub>.

El catalizador de platino no puede utilizarse porque a temperaturas de 100 a 250 °C, se produce la reacción de WGS en vez de la metanación de CO.

### **3.2.2. Condiciones utilizadas**

En este trabajo se utilizan como catalizadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/SiO<sub>2</sub>.

El reactor de microcanales se presenta en la Figura 3.6. Este reactor consta de 27 hojas de acero inoxidable con microcanales grabados y un dispositivo de cierre. Las hojas son recubiertas por el catalizador y posteriormente dispuestas sobre el dispositivo de cierre.

El catalizador se preparó según un método de dos etapas. En una primera etapa las capas de óxido de alúmina y sílice se prepararon por el método de sol-gel.

En una segunda etapa se incorpora el metal, Ru. Cada una de estas etapas incluye secado y calcinación.

En el reactor se consigue un buen control de temperatura, a pesar del calor perdido por el cuerpo metálico del reactor, el calentamiento eléctrico del mismo permite conseguir una operación isoterma.

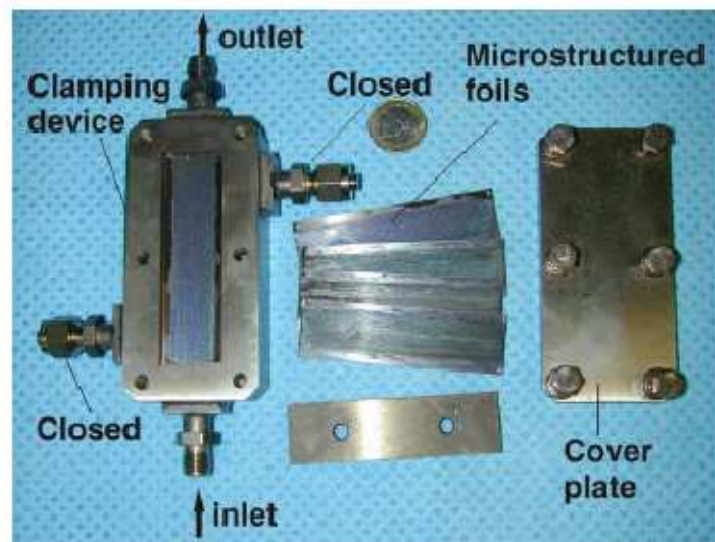


Figura 3.6. Componentes de un reactor de microcanales.

### 3.2.3. Resultados

*Comparación de los dos catalizadores.*

En la Figura 3.7 se muestran los resultados de la conversión de CO y la selectividad a metano para los catalizadores seleccionados. Se utilizó un tiempo de residencia estándar de 177 ms y una composición de gas de entrada  $[\text{CO}] = [\text{O}_2] = 1 \text{ \% vol.}$ ,  $[\text{H}_2] = 25 \text{ \% vol.}$  y  $[\text{N}_2] = 73 \text{ \% vol.}$

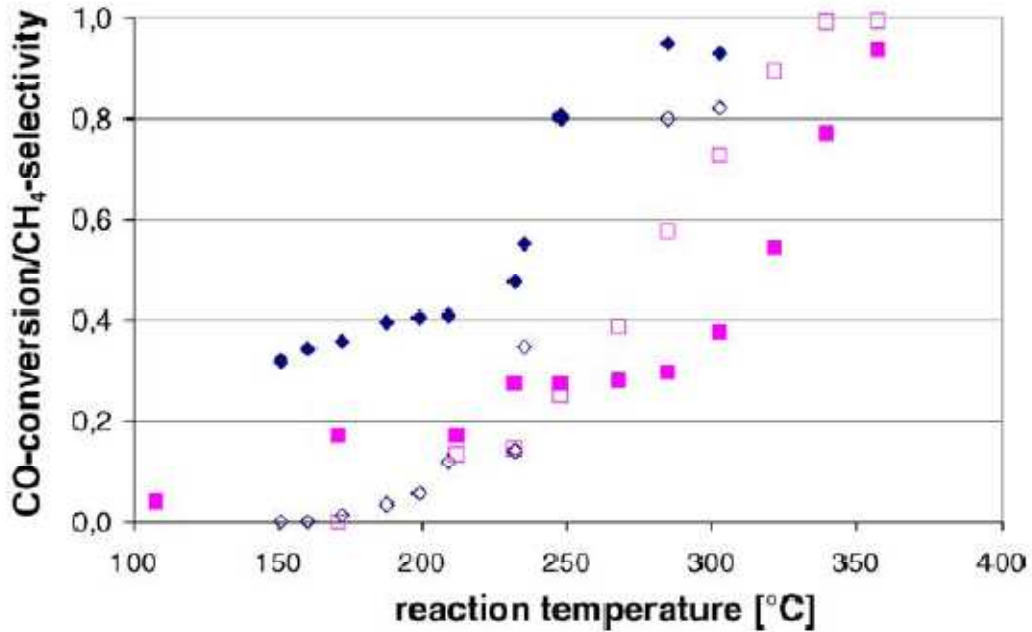


Figura 3.7. Conversión de CO y Selectividad a metano de la metanación como función de la temperatura para los dos catalizadores (rombos rellenos)  $X_{CO}$  para  $Ru/SiO_2$ ; (cuadrado relleno)  $X_{CO}$  para  $Ru/Al_2O_3$ ; (rombo hueco)  $S_{CH_4}$  para  $Ru/SiO_2$ ; (cuadrado hueco)  $S_{CH_4}$  para  $Ru/Al_2O_3$ .

En la Figura 3.7 se observa que para el catalizador  $Ru/Al_2O_3$ , la conversión de CO es del 95% a una temperatura de 360 °C y la selectividad a metano del 99% para temperaturas de 340 °C. Para el catalizador de  $Ru/SiO_2$  se muestra que tiene una alta actividad a bajas temperaturas, a temperaturas de 285 °C se obtiene una conversión máxima del 95% y a 305 °C una selectividad a metano del 82%.

Por tanto, analizando la conversión de CO y selectividad a metano se observa que el catalizador  $Ru/SiO_2$  es mejor que el  $Ru/Al_2O_3$  para bajas temperaturas, de aproximadamente 300 °C.

*Variación del tiempo de residencia.*

Para el estudio de la influencia del tiempo de residencia se seleccionó el catalizador  $Ru/SiO_2$  y tiempos de residencia estándar de 474, 251 y 177 ms. En la Figura 3.8 se presentan los resultados de la conversión de CO en función de la temperatura.

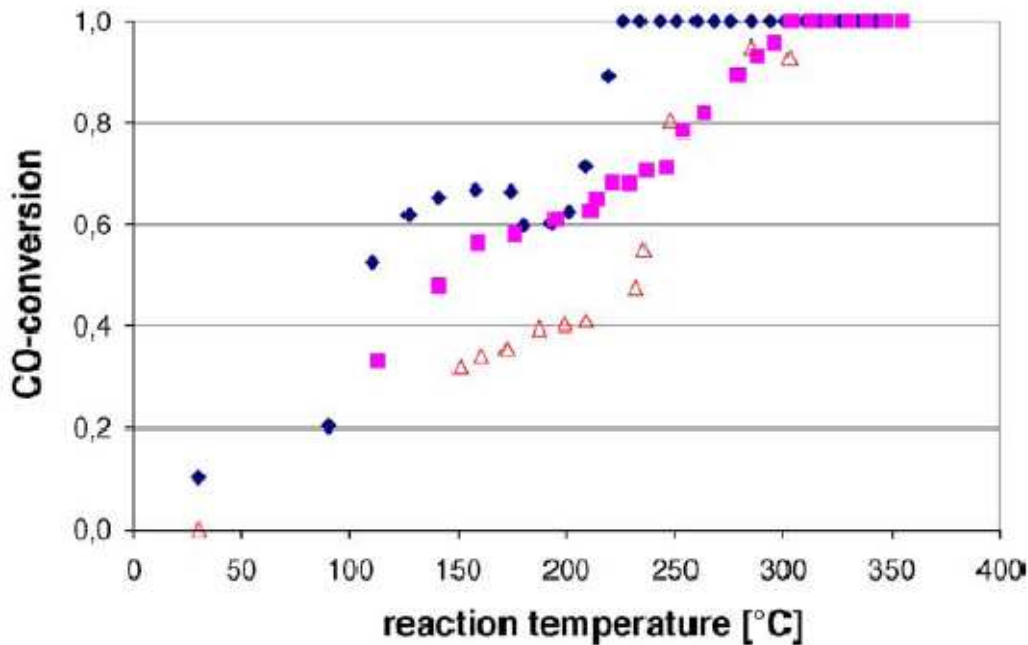


Figura 3.8. Conversión de CO en la metanación con Ru/SiO<sub>2</sub> como función de la temperatura en tres tiempos de residencia estándar: (rombo negro) 474 ms; (cuadrado relleno) 251 ms; (triángulo hueco) 177 ms.

Como era previsible, los resultados presentados en la Figura 3.8, muestra una mayor conversión para mayores tiempos de residencia, esto significa que se alcanza conversión completa a temperaturas menores para tiempos de residencia mayores.

*Influencia de otras variables.*

Para estudiar la influencia del vapor de agua, se utilizó el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> y un gas de composición de entrada: [CO] = [O<sub>2</sub>] = 1 % vol., [H<sub>2</sub>] = 25 % vol. y [N<sub>2</sub>] = balance y se estudió la presencia o no del 20 % en volumen de agua. Los resultados obtenidos indican una mayor producción de metano cuando en el gas de entrada no se introduce agua. A temperaturas mayores de 200 °C el aumento de la selectividad a CO<sub>2</sub> de la mezcla que contiene agua, indica que la reacción de water-gas-shift tiene lugar.



También se analizó la competencia entre las reacciones de metanación de CO y CO<sub>2</sub>. Para ello se llevaron a cabo experimentos con el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> y diferentes contenidos de CO<sub>2</sub>. Como conclusión se puede decir que la metanación del CO es mayor solo a temperaturas entre 200 y 250 °C y por encima de 250 °C predomina la metanación del CO<sub>2</sub>.

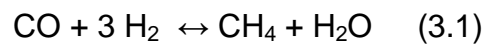
### **3.2.4 Conclusiones**

Además de las previamente indicadas anteriormente, la principal conclusión de este trabajo con un reactor de microcanales es que para aplicaciones prácticas en reacciones exotérmicas el comportamiento es más eficiente que para reactores convencionales y permiten trabajar a tiempos espaciales más cortos.

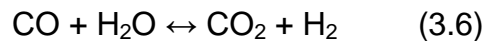
### **3.3 Evaluación del proceso de water gas shift y metanación de CO para la purificación de gases de reformado y la combinación al sistema de pilas de combustible PEM. (Ticianelli y cols. 2005)**

#### **3.3.1. Objeto de la investigación**

Debido a que las pilas de combustible PEM son sensibles al CO, éste debe ser eliminado o reducir su concentración para no envenenar el catalizador de platino que tiene la pila. Ya que el catalizador de platino es un catalizador caro se tiene que tener cuidado con inactivarlo o perder catalizador. Para eliminar ese CO se hace por la reacción de metanación de CO:



O bien por la reacción de water gas shift (WGS).



Aunque la conversión del CO no sea del 100%, la concentración de CO es tan pequeña que no envenena el catalizador.

Las pilas de combustible tienen una alta efectividad cuando se utiliza un reactor de metanación. El catalizador que se utiliza en esta investigación es el catalizador de Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La pila de combustible no sufre ningún daño por el metano, pero sí por el CO. En el reformado de etanol con vapor de agua, se produce monóxido de carbono. Por ejemplo, a 400 °C y catalizador de Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene una corriente gaseosa de 67% H<sub>2</sub>, 24% CO<sub>2</sub>, 9% CH<sub>4</sub> y 0.08% (800 ppm) CO.

Se estudia la polarización de la pila de combustible para ello se acopla a una corriente de hidrógeno puro o una corriente de hidrógeno con 1000 ppm de CO un reactor de metanación o un reactor de WGS previo a la pila.

### 3.3.2. Condiciones utilizadas

El catalizador de  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se usa en reactores con la reacción de metanación y WGS, se prepara por impregnación húmeda del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una disolución acuosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

La composición del gas de salida de los reactores de WGS y metanación se monitorizó como función del tiempo usando un aparato que consiste de un sistema de control de flujo, la unidad del reactor y el sistema de análisis.

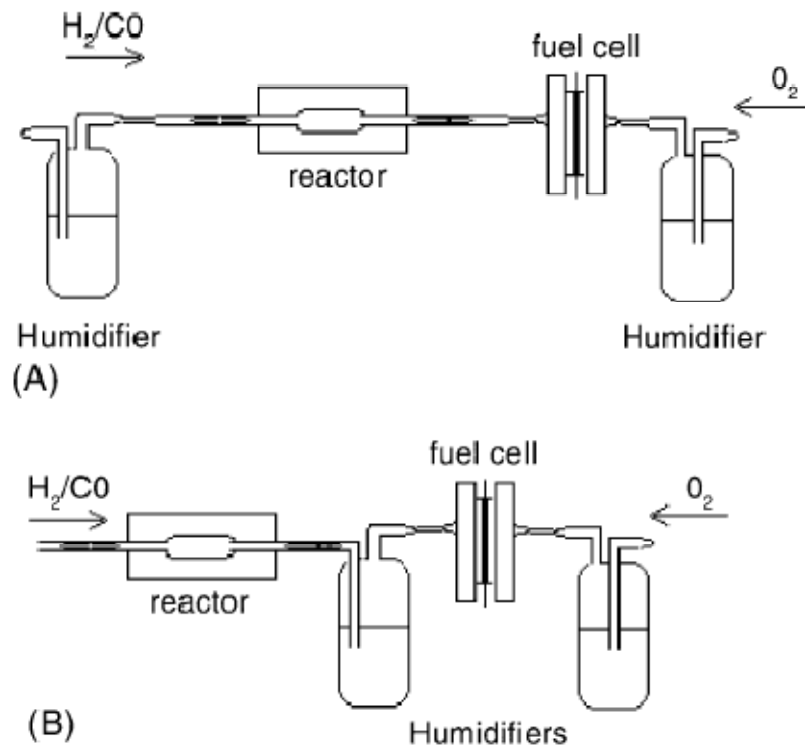


Figura 3.9. Esquema del reactor acoplado a la pila de combustible, A) Reacción WGS y B) Reacción de metanación.

### 3.3.3. Resultados

En una primera serie de experimentos se estudiaron los gases formados y la reacción que tenía lugar sin conectar la corriente de salida a la pila de combustible. En primer lugar se estudió los gases producidos cuando se introduce una corriente de hidrógeno con 1000 ppm de CO. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.10.

En la Figura 3.10, se observa que si no se introduce agua se forma grandes cantidades de metano, mientras que la producción de CO<sub>2</sub> es insignificante.

Cuando se introduce agua ocurre lo contrario, es decir, se forma grandes cantidades de CO<sub>2</sub> y cantidades muy pequeñas de metano.

Estos resultados indican que en ausencia de agua ocurre la reacción de metanación, mientras que en presencia de agua ocurre la reacción water-gas-shift.

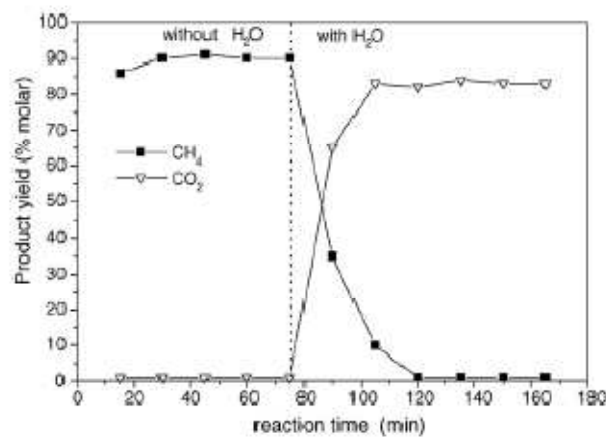


Figura 3.10. Formación de metano y dióxido de carbono durante la reacción de hidrógeno/ monóxido de carbono (1000 ppm) sobre el catalizador de Co (18%) / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 400 °C en ausencia y presencia de agua.

En segundo lugar se introdujo una mezcla gaseosa con el 65% de hidrógeno, 23% de dióxido de carbono y 2300 ppm de CO. Los resultados se presentan en la Figura 3.11.

En la Figura 3.11, se muestra que para una misma corriente gaseosa y con el mismo catalizador la distribución de productos varía en función de la presencia o ausencia del agua. En ausencia de agua, la cantidad de hidrógeno y dióxido de carbono disminuye para formar metano, por tanto la cantidad de metano aumenta y la cantidad de monóxido de carbono tiene un pequeño aumento. Estos resultados se explican del siguiente modo, la reacción de metanación en la que el  $\text{CO}_2$  e hidrógeno, explica la disminución de dióxido de carbono y el aumento de metano.

El incremento en el CO puede deberse a la inversa de water-gas-shift.

En presencia de agua, la composición del gas a la salida del reactor es similar a la entrada, solo las composiciones de metano y CO tienen un pequeño aumento.

Estos resultados indican que en presencia de agua la formación de metano a partir de  $\text{CO}_2$  no ocurre, el pequeño aumento en la concentración de CO es consecuencia de la inversa de la WGS, aunque ocurre en mucha menor extensión que en el caso anterior.

En presencia de  $\text{CO}_2$  se obtiene que el CO no disminuye, al contrario se incrementa su concentración. Por tanto, no es apropiado conectar el reactor con una pila de combustible cuando el gas contiene  $\text{CO}_2$ .

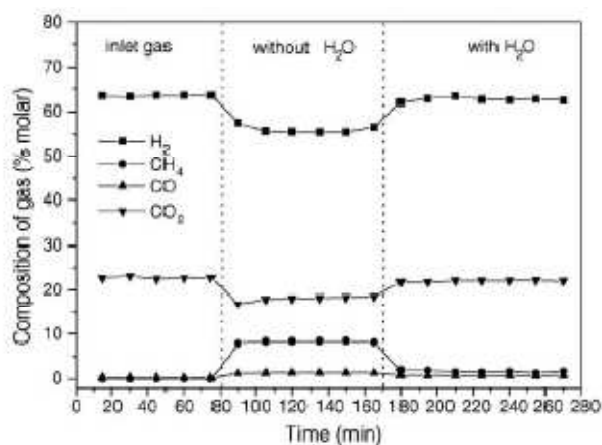


Figura 3.11. Distribución de productos con el catalizador  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para la alimentación de una mezcla gaseosa de 65%  $\text{H}_2$ , 23%  $\text{CO}_2$  y 2300 ppm de CO.

En una segunda serie de experimentos se acopló el reactor de metanación o de WGS con una pila de combustible PEM utilizando una alimentación que no contenga  $\text{CO}_2$ . El ánodo de la pila es Pt Ru/C.

En la Figura 3.12, observando los círculos y cuadrados rellenos se puede apreciar que da más potencial de corriente el hidrógeno puro que la relación de hidrógeno y CO, esto es debido al envenenamiento del catalizador por CO.

Observando los círculos y cuadrados huecos se aprecia que la distancia entre las curvas de hidrógeno puro y la relación de hidrógeno y CO es menor que con los símbolos rellenos, es decir que hay menos distancia cuando se utiliza una celda PEM simple con un reactor de WGS, indicando un menor envenenamiento del catalizador. Pero tanto se utilice un reactor de WGS o no, hay más potencial de corriente usando hidrógeno puro que si se utiliza la relación de hidrógeno y CO.

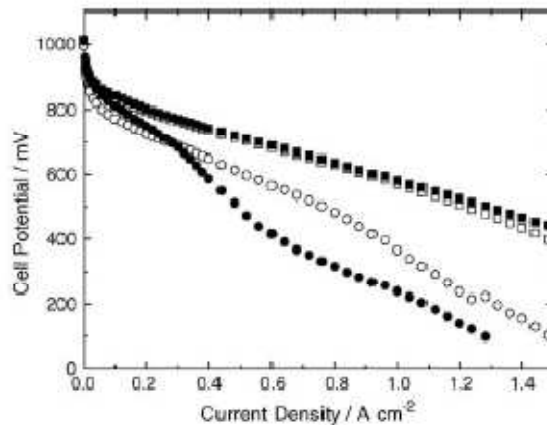


Figura 3.12. Curvas de polarización para celdas simples de PEM con un ánodo de PtRu/C. Los símbolos rellenos: solo la celda simple de PEM; símbolos huecos: celdas simples de PEM asociadas al reactor de WGS. El sistema alimentado con hidrógeno puro (cuadrados tanto rellenos como huecos) y  $\text{H}_2/\text{CO}$  (1000 ppm) (círculos tanto rellenos como huecos).

En la Figura 3.13, se muestran las curvas de polarización para una pila de combustible PEM acoplada al reactor de metanación.

En la Figura 3.13, se observa que en este caso los cuadrados rellenos y huecos tienen el mismo potencial de corriente, es decir que para el hidrógeno puro da igual si se utiliza una celda PEM simple que si se utiliza un celda PEM simple con reactor de metanación.

Se observa que los círculos rellenos tienen menos potencial de corriente que los huecos, es decir que tiene más potencial de corriente si se utiliza la celda PEM con un reactor de metanación que si solo se utiliza la celda PEM simple que corresponde a los círculos rellenos.

La línea continua trabaja con una celda PEM simple, pero con una relación de hidrógeno y CO menor que el de los círculos. Se utiliza una relación de 100 ppm de CO en vez de 1000 ppm de CO que utilizan los círculos.

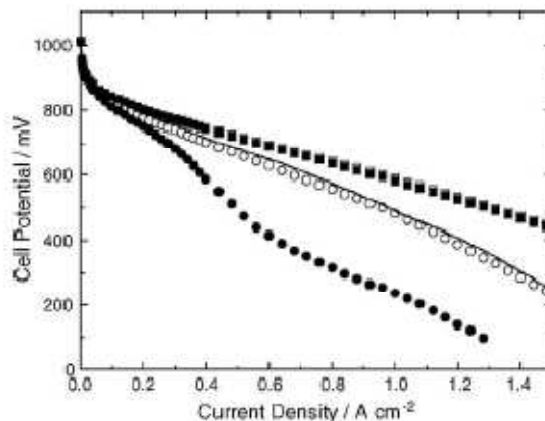


Figura 3.13. Curvas de polarización para celdas simples de PEM con un ánodo de PtRu/C. Los símbolos rellenos: solo la celda simple de PEM; símbolos huecos: celdas simples de PEM asociadas al reactor de metanación. El sistema alimentado con hidrógeno puro (cuadrados relleno y huecos) y H<sub>2</sub>/CO (1000 ppm) (círculos rellenos y huecos); (línea continua) H<sub>2</sub>/CO (100 ppm).

Estos resultados indican que la reacción de metanación convierte el 90% de CO en CH<sub>4</sub> y que el hidrógeno que entra en la pila con 900 ppm de CH<sub>4</sub> no afecta a su comportamiento

### **3.3.4. Conclusiones**

Los resultados muestran que cuando se alimenta una relación de H<sub>2</sub>/CO de 1000 ppm al reactor en ausencia de agua, tiene lugar la reacción de metanación. Mientras que en presencia de agua la eliminación del CO tiene lugar por la reacción de WGS.

En ambos casos hay una conversión alta de CO, alrededor del 90%.

Las reacciones están fuertemente influenciadas por la presencia de CO<sub>2</sub> que en ausencia de agua, está favorecida la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. En presencia de CO<sub>2</sub> prácticamente no ocurre conversión de CO.

La respuesta de la polarización de la pila de combustible combinada con un reactor de WGS con una mezcla de hidrógeno /monóxido de carbono de 1000 ppm muestra una disminución del efecto de envenenamiento por CO comparado con la celda sin reactor.

Los resultados también indican la mejora en el funcionamiento para la pila acoplada con el reactor de metanación, lo cual presenta un funcionamiento similar a la de la mezcla de hidrógeno/ monóxido de carbono de 100 ppm sin reactor.

En ambos casos, los resultados tienen una conversión del 90% de CO de acuerdo con el análisis cromatográfico.

El hidrógeno con una concentración de metano de 900 ppm, no afecta sustancialmente al funcionamiento de la pila de combustible.



### **3.4 La metanación del dióxido de carbono, proceso de Sabatier, en reactores de microcanales (Kee y cols. 2007)**

#### **3.4.1. Objetivo de la investigación**

El desarrollo del reactor de microcanales para llevar a cabo la reacción de Sabatier, reacción de metanación del dióxido de carbono.

Las nuevas aplicaciones que se proponen para la reacción de Sabatier en el ámbito espacial incluyen la producción de combustible a partir de  $\text{CO}_2$  y la regeneración del aire del habitáculo espacial. El  $\text{CO}_2$  es un gas presente en gran cantidad en la atmósfera de Marte y el hidrógeno se transportaría desde la Tierra. La utilización de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera de Marte podría suponer una reducción entre el 20 y 45% de la masa inicial de la nave espacial. El metano generado en la reacción de Sabatier es el combustible que se utilizaría en el viaje de regreso a la Tierra, mientras que el agua se electrolizaría proporcionando hidrógeno y oxígeno. El oxígeno sería el oxidante del combustible del cohete y el hidrógeno se reciclaría.

En cuanto a la regeneración del aire del habitáculo espacial, el  $\text{CO}_2$  es un gas procedente de la respiración humana que se transformaría mediante la reacción de Sabatier en metano y agua. Mediante la electrólisis del agua se obtendría oxígeno necesario en la respiración humana.

Además de las aplicaciones espaciales hay razones medioambientales para reducir el  $\text{CO}_2$ , debido a que es el principal gas causante del efecto invernadero. La utilización de la reacción de Sabatier para reducir el  $\text{CO}_2$  requiere una fuente adecuada y disponible de hidrógeno. En una economía basada en el hidrógeno, consiguiendo una fuente de hidrógeno renovable de bajo coste, la reacción de Sabatier podría ser importante para producir metano, alcoholes e hidrocarburos de cadena larga.

El reactor de microcanales ofrece ventajas frente a un reactor compacto debido al excelente control de la temperatura.

El reactor de microcanales puede proporcionar altos coeficientes de transferencia de materia y calor entre el caudal de gases reactivos y las paredes del canal, lo que conlleva un control preciso de temperatura.

Para llevar a cabo la reacción de Sabatier se han utilizado diversos metales como Ni, Ru, Rh y Co sobre distintos soportes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este trabajo se investiga el desarrollo de un catalizador basado en  $\text{Ru-TiO}_2$  usado en forma de polvo y su aplicación y testado en un reactor de microcanales. La reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  o reacción de Sabatier es:



La reacción de Sabatier es reversible y exotérmica  $\Delta H_{298\text{K}} = -167 \text{ kJ/mol}$  se lleva a cabo catalíticamente a temperaturas relativamente bajas en un catalizador tal como rutenio.

### **3.4.2. Condiciones utilizadas**

El catalizador utilizado en esta investigación es rutenio con soporte de  $\text{TiO}_2$ . Se utiliza un reactor de microcanales con flujo pistón. El reactor se diseñó para eliminar el calor producido por la reacción exotérmica y mantenerla a una temperatura de proceso relativamente baja.

El reto más importante en el diseño de un proceso de Sabatier es el control de la temperatura.

La selectividad a los productos deseados ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ ) está favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, la cinética de la reacción es lenta a bajas temperaturas y es difícil iniciar la reacción a baja temperatura.

Una vez iniciada la reacción a temperaturas alrededor de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , eliminar el calor de la reacción exotérmica puede ser difícil. Si el calor no es eliminado

adecuadamente, el proceso aumenta de temperatura, reduce la efectividad, y se producen cambios de selectividad desfavorables.

En la Figura 3.14, se ilustra un reactor de microcanales con enfriamiento por las paredes laterales. Los gases de reacción fluyen por los canales rectangulares, los cuales contienen el catalizador. Un flujo a contracorriente de aceite de refrigeración fluye en el exterior por los canales con forma ovalada. El cuerpo del reactor es de metal, proporcionando una buena distribución térmica. El catalizador se aplica directamente sobre las paredes del canal mediante recubrimiento.

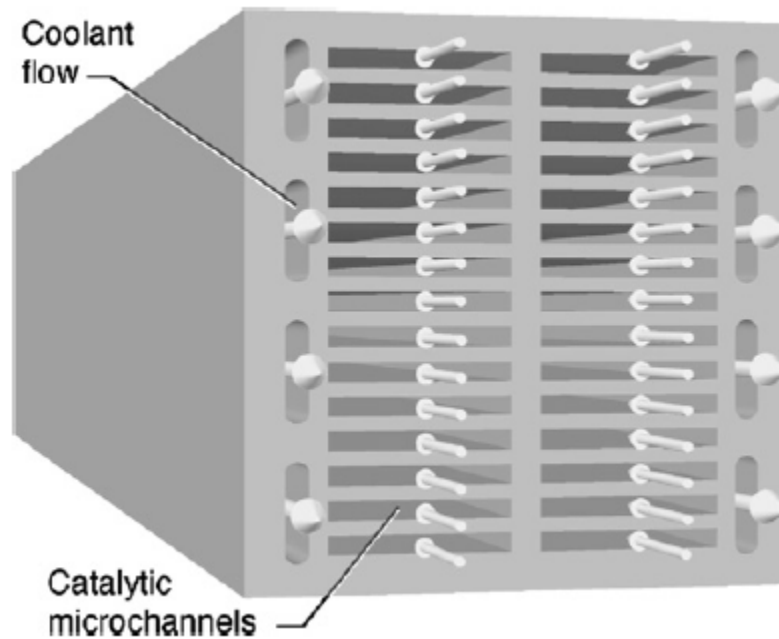


Figura 3.14. Ilustración de una sección del reactor de microcanal. En esta aproximación los gases de reacción en los canales rectangulares centrales y el flujo de aceite en la salida de los canales ovalados.

### 3.4.3. Resultados

En la Figura 3.15, se muestra que a temperaturas alrededor de 400 °C y superiores, los datos y los modelos son muy cercanos al equilibrio termodinámico.

A temperaturas por debajo de los 400 °C la reacción es lenta, es difícil iniciar la reacción y no se alcanza el equilibrio termodinámico.

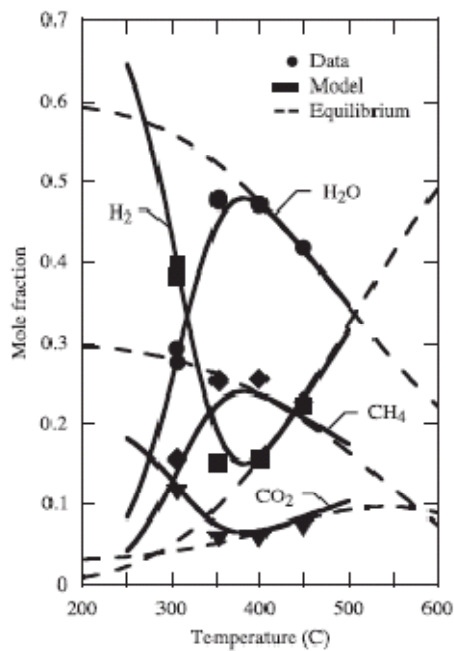


Figura 3.15. Composición del gas de salida con respecto a la temperatura en un pequeño reactor, datos experimentales, modelo y equilibrio termodinámico.

A partir de distintos experimentos realizados en el reactor de microcanales se ha modelado este reactor. En la Figura 3.16 se muestra el comportamiento predicho por el modelo para un solo canal considerando tres perfiles diferentes de temperatura en el canal. El objetivo del modelo es ayudar en la optimización del diseño del reactor y condiciones de operación para obtener la mayor conversión y selectividad.

En la Figura 3.16, se observa una mayor fracción molar de metano para una temperatura lineal en rampa a 300 °C. Aunque con los otros métodos no hay

una gran diferencia. Y además la conversión a metano es mayor cuanto mayor es la longitud del canal.

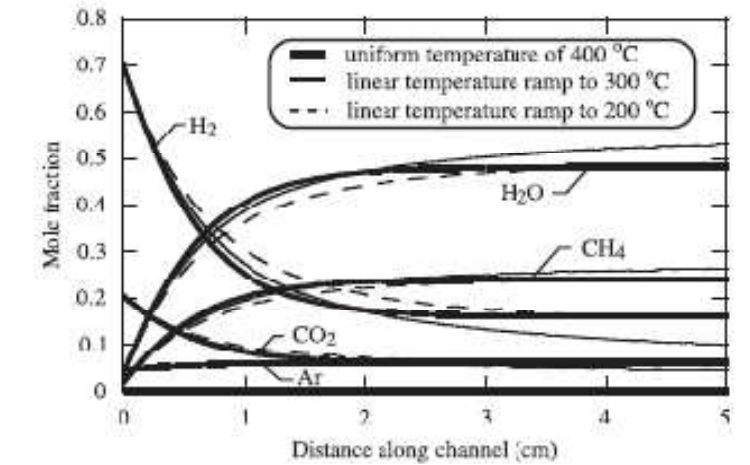


Figura 3.16. Concentraciones a la salida frente a la longitud del canal, predicción del modelo para tres perfiles de temperatura del canal

### 3.4.4. Conclusiones

El resultado del catalizador y del reactor microcanales demuestra buena conversión, selectividad y longevidad en un aparato compacto.

El reactor microcanales ha sido diseñado y demostrado para implementar el proceso de Sabatier para la reducción de dióxido de carbono mediante hidrógeno, que también se puede llamar metanación de dióxido de carbono, produciendo agua y metano. El catalizador de Ru/TiO<sub>2</sub> se utiliza por su buena funcionalidad y estabilidad. Basado en experimentos con catalizadores en forma de polvo y la interpretación del modelo, se establece una expresión de velocidad para la reacción global. Esta expresión de la velocidad junto con el modelo de flujo pistón, se utiliza para el diseño del reactor de microcanales y la interpretación experimental. El control térmico activo del reactor microcanales se puede lograr por el contraflujo de aceite de refrigeración para mantener las temperaturas deseadas de la pared del microcanal.

El modelo de flujo reactivo se validó por comparación con las velocidades de conversión y selectividad en el reactor de microcanales.

### **3.5 La metanación del dióxido de carbono usando un reactor de membrana integrado con membrana que permea selectivamente el vapor de agua. (Negishi y cols. 1997)**

#### **3.5.1. Objeto de la investigación**

Al sistema integrado de reactor y separación por membrana se llama reactor de membrana. Se investiga este método para la reacción de metanación de Sabatier o de dióxido de carbono. La conversión se incrementa en un 18% con la membrana. Las ecuaciones teóricas para la reacción de Sabatier con o sin membrana se obtuvieron y aplicaron para analizar los datos experimentales de conversión de dióxido de carbono.

Con la membrana que permea selectivamente se pretende aumentar el rendimiento al producto sobre la composición de equilibrio, por eliminación continua de una parte de o todo el producto usando la membrana que permea selectivamente.

Se construye un reactor de membrana integrada usando esta membrana permeable selectivamente al vapor de agua con catalizador de Ru para la reacción e investigando sus características de reacción.

#### **3.5.2. Condiciones utilizadas**

Los experimentos de la reacción se llevan a cabo por debajo de las condiciones de la velocidad espacial superficial  $0.03-0.123 \text{ s}^{-1}$ , la relación molar de  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$  en la alimentación de gas, 1-5, operando a presión absoluta de 0.2 MPa, y temperatura 480-719 K.

El catalizador es de rutenio, en la Tabla 3.1, se indican las características del catalizador usado en esta investigación.

Tabla 3.1. Propiedades físicas del catalizador.

Diameter [mm]	3.2
Length [mm]	3.4
Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	0.33~0.37
Superficial density [g/cm <sup>3</sup> ]	1.55

La Figura 3.17, muestra el esquema de la instalación experimental con membrana que permea selectivamente para la metanación del dióxido de carbono.

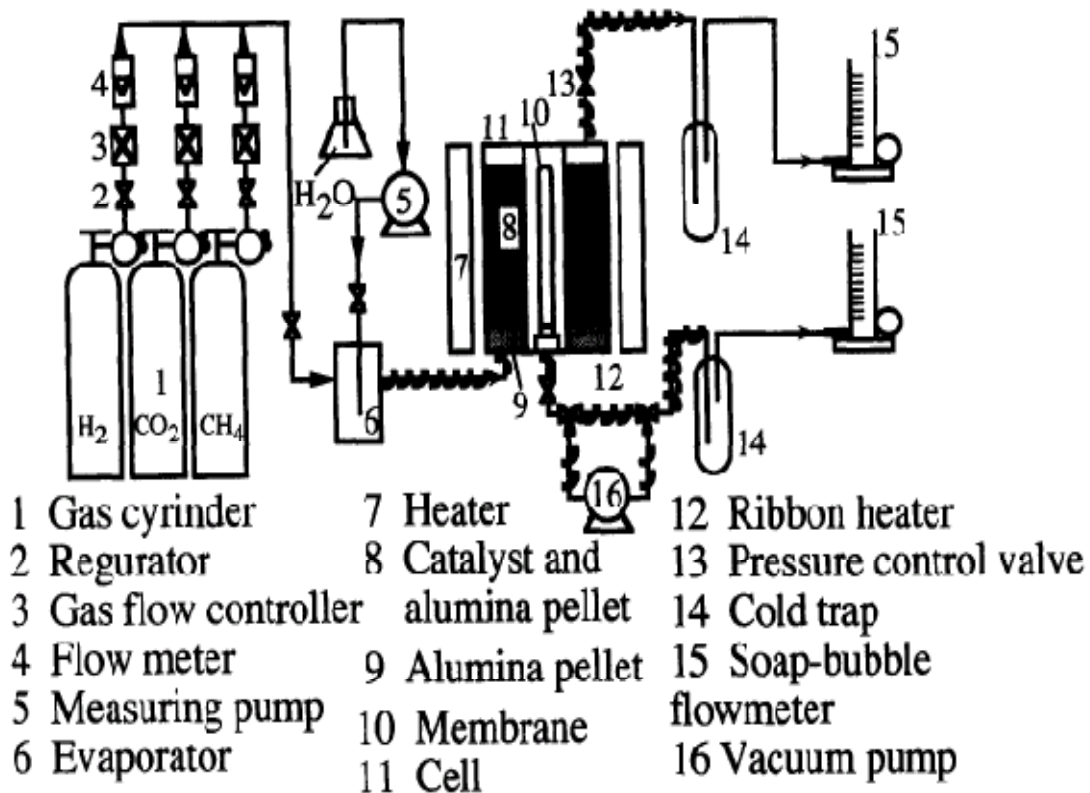


Figura 3.17. Esquema de la instalación experimental para la metanación de dióxido de carbono con membrana que permea selectivamente.

En la Figura 3.18, se muestran las distintas partes del interior de la celda del reactor con las correspondientes medidas.

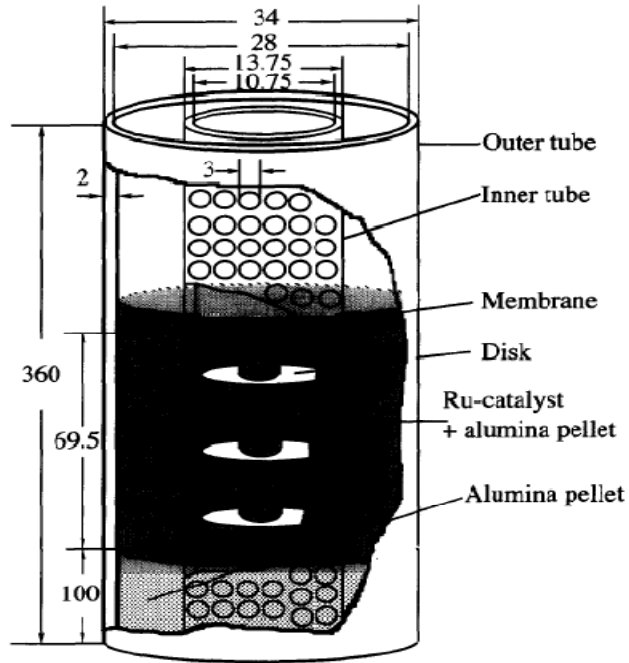


Figura 3.18. Vista del corte de la celda del reactor.

### 3.5.3. Resultados

#### Estudio de la permeabilidad del gas puro

En la Figura 3.19, se muestra los flujos de permeación que tiene los distintos gases con la membrana frente a la presión a través de la membrana a 523 K para distintos números de recubrimiento.

Se observa que el mayor flujo de permeación es para el hidrógeno y a bajo número de recubrimiento, después la siguiente que tiene el flujo de permeación más alto es para el agua, le sigue al metano y por último el dióxido de carbono. Este orden es para el número de recubrimiento menor.

Al aumentar el número de recubrimientos disminuye el flujo, lo que es debido al menor diámetro de poro, al aumentar el espesor de la membrana.



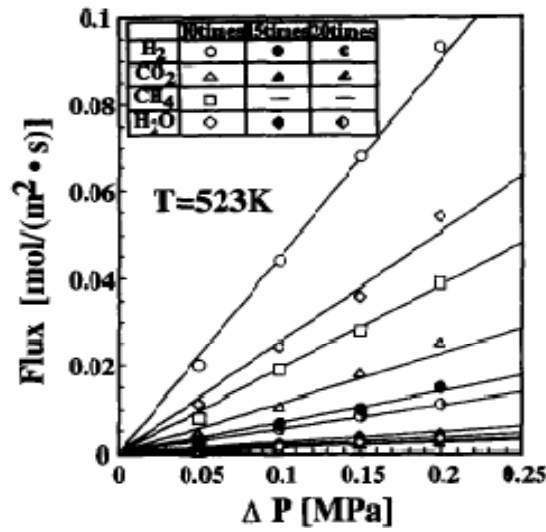


Figura 3.19. Flujos de permeación frente a la presión.

En la Figura 3.20, se muestra la relación entre las permeabilidades frente a la inversa de la raíz cuadrada del peso molecular.

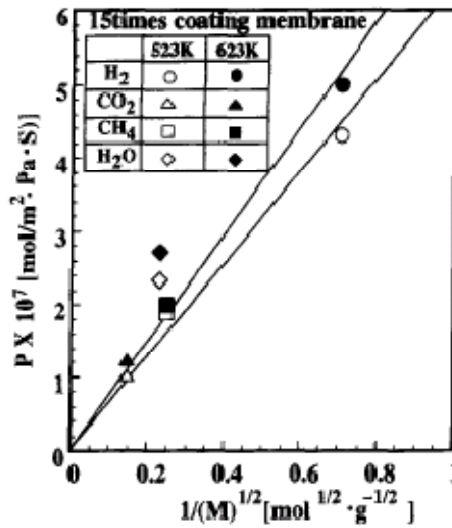


Figura 3.20. Permeabilidad de los distintos gases frente a la inversa de la raíz cuadrada del peso molecular.

El hidrógeno, dióxido de carbono y metano siguen una relación lineal, mediante flujo Knudsen que es el principal mecanismo de permeación.

El agua no sigue esta tendencia, porque es altamente condensable y ocurre la difusión superficial.

Se han llevado a cabo experimentos de permeación de una mezcla gaseosa de 50 % - 50 % de hidrógeno – agua bajo las condiciones de temperatura de 523 K y presión 0.05 -0.15 MPa. Bajo estas condiciones, solo se encontró agua en el gas permeado a través de la membrana y la existencia de hidrógeno no se confirmó. Por lo tanto este hecho sugirió que bajo estas condiciones esta membrana muestra las características del vapor de agua que permea selectivamente.

La Figura 3.21 muestra resultados experimentales de conversión frente a velocidad espacial. Para una misma velocidad espacial, el círculo relleno que muestran la conversión en el reactor con membrana que permea selectivamente el vapor de agua es siempre mayor que el círculo hueco sin la membrana.

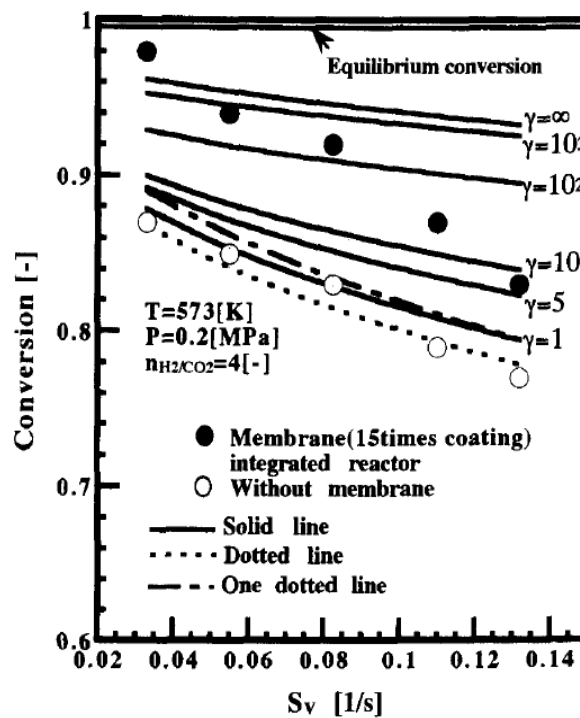


Figura 3.21. La relación entre la velocidad espacial superficial y conversión bajo las condiciones de temperatura de 573 K y presión absoluta 0.2 MPa. La línea discontinua muestra la conversión sin membrana, la línea discontinua con líneas más largas muestra la conversión con membrana en las mismas condiciones que la anterior y permeabilidad de agua, y la línea sólida muestra

la conversión con las mismas condiciones que las anteriores pero con  $\gamma = 0 - 10^3$ .

El aumento de la velocidad espacial superficial causa la disminución del tiempo de contacto con el catalizador y particularmente con membrana a través de la cual el vapor de agua se elimina y la cantidad relativa de agua eliminada para la cantidad de alimentación gaseosa desciende. Por tanto la conversión disminuye.

#### **3.5.4. Conclusión**

El reactor de membrana se construyó integrando una membrana que permea selectivamente agua y la reacción de Sabatier se llevó a cabo usando un reactor con y sin membrana en el intervalo de presión absoluta de 0.2 MPa, temperatura de 480 a 719 K, la velocidad espacial superficial de 0.0308 a 0.123 s<sup>-1</sup> y una fracción molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 1-5.

Se encontró que el reactor integrado con membrana da conversiones mayores de dióxido de carbono que si no se utilizara membrana, casi el 18% como máximo para la temperatura de 573 K, presión absoluta de 0.2 MPa y velocidad espacial superficial de 0.0308 s<sup>-1</sup>.

Las ecuaciones teóricas para la reacción de Sabatier con o sin membrana se obtuvieron y aplicaron para analizar los datos experimentales de conversión del CO<sub>2</sub>.

### **3.6 La producción de gas natural sintético (SNG) a partir de carbón y biomasa seca – Una revisión desde 1950 a 2009. (Biollaz y cols. 2010)**

#### **3.6.1. Objetivo de la investigación**

Se estudian los procesos para la producción de SNG a partir de carbón durante los años 60 y 70 y las investigaciones recientes para la producción de SNG desde carbón y desde biomasa seca.

Hasta ahora, la producción de combustible y productos químicos en la mayoría de los países están basados predominantemente en petróleo y gas natural (NG).

Es bien conocido que las reservas de petróleo y gas natural están limitadas a un intervalo de 40 a 60 años. En contraposición, las reservas de carbón durarán más de 150 años; y la biomasa es una fuente de energía renovable. La gran disponibilidad, el deseo para mejorar la seguridad del suministro de energía y la posibilidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por medio de la captura y secuestro de carbón (CCS), son la principal motivación para el incremento del uso de estos recursos.

Además de la generación de electricidad y de combustibles líquidos (Fischer-Tropsch-diesel, Dimetileter), también ha sido investigada la conversión de estas alimentaciones sólidas en gas natural sintético (SNG). Las ventajas del SNG son la alta eficiencia, conversión, la infraestructura de distribución de gas existente tal como gaseoductos y la gran estabilidad y eficiencia de las tecnologías usadas, coches de CNG (gas natural comprimido), calentamiento, CHP (producción de electricidad y calor combinado), producción de electricidad.

El carbón y la biomasa sólida tienen que ser convertidos a SNG por procesos termoquímicos a través de la gasificación y una posterior metanación, alcanzando una eficiencia química total. Se encontró que al aumentar el contenido de metano en el gas producto la eficiencia química total aumenta y menos calor de reacción tiene que ser eliminado en la etapa de la metanación.

La conversión a metano permite una fácil y efectiva eliminación de CO<sub>2</sub>, con la separación de una corriente con una alta concentración de CO<sub>2</sub>.

Esta revisión se centra en los procesos de metanación desarrollados para la producción de SNG a partir de carbón durante los años sesenta y ochenta (mayoritariamente en EE.UU., Alemania) y en los desarrollos recientes de nuevos procesos para la producción de SNG a partir de carbón y biomasa seca mediante gasificación térmica.

### **3.6.2. Tecnologías para la producción de SNG a partir de fuentes de carbono sólido.**

Se ha explicado detalladamente en el apartado 2.5.

### **3.6.3. Los primeros procesos desarrollados para SNG a partir de carbón.**

Después de la segunda Guerra Mundial y hasta 1970 el uso del gas natural en EE.UU. aumentó de manera considerable. Así, en 1950 aproximadamente el 17 % del total de la energía primaria total consumida procedía del gas natural y aumentó hasta el 30 % en los sesenta y setenta.

En 1960 el gobierno y la industria fueron conscientes de una escasez debido al incremento de la demanda. Por ello, se impusieron nuevas regularizaciones para la utilización y el precio del gas natural y más importante, empezaron investigaciones para el desarrollo de un proceso de metanación eficiente para convertir el carbón a SNG.

#### **3.6.3.1. La metanación en lecho fijo**

Los reactores de metanación de lecho fijo se usan como unidades de limpieza de gas en plantas, como por ejemplo; las de amoníaco. Se usan para la eliminación de pequeñas concentraciones de CO por metanación en corrientes ricas en hidrógeno antes de la síntesis de amoníaco, para evitar la desactivación del catalizador. La eliminación del calor de reacción no es un problema en estas aplicaciones, dada la capacidad calorífica de los grandes

volúmenes de gas. Para la producción de SNG, sin embargo, el calor de reacción tiene que ser considerado, debido a la gran cantidad de CO en el gas de síntesis. En este caso, varios reactores de metanación se conectan en serie con enfriamiento intermedio o reciclo de gas producto.

### *Proceso Lurgi*

Lurgi desarrolló una unidad de metanación que incluía dos reactores de lecho fijo adiabático con reciclo interno. Una planta piloto fue diseñada y construida por Lurgi y SASOL en Sasolburg (Sudáfrica) y otra planta piloto fue construida por Lurgi y El Paso Natural Gas Corporation en Schwechat (Austria).

En la primera planta piloto, el proceso de metanación fue estudiado usando una corriente de gas de síntesis procedente de la planta de Fischer-Tropsch. El gas de síntesis era producido en una planta de gasificación de carbón comercial, la cual incluía un scrubber Rectisol y un convertidor shift. La segunda planta piloto convertía el gas de síntesis procedente de nafta a metano. La unidad de metanación en estas dos plantas piloto consistía en dos reactores de lecho fijo adiabático con reciclo interno de gas, según se observa en la Figura 3.22.

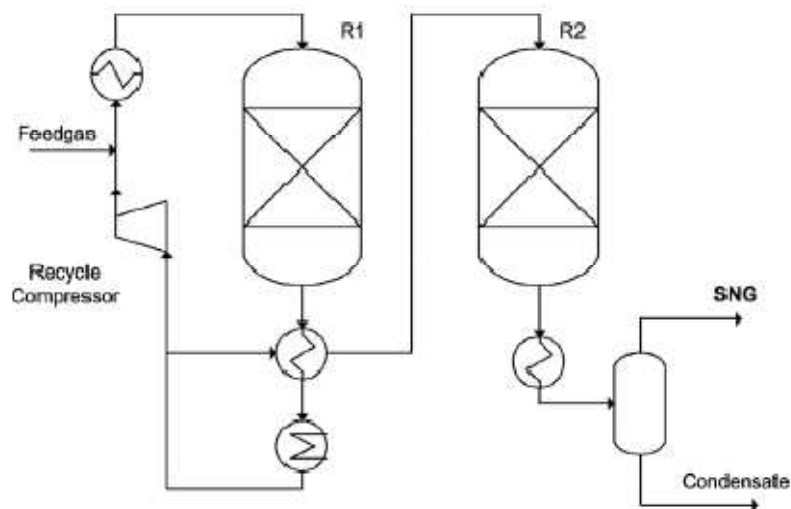


Figura 3.22. Proceso Lurgi con reactor de metanación de lecho fijo adiabático.

Las plantas piloto funcionaron durante un año y medio con dos catalizadores diferentes; primero un catalizador comercial con 20 % en peso Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y segundo un catalizador de metanación especial desarrollado por BASF con un alto contenido en Ni. El experimento con el primer catalizador mostró una rápida desactivación del catalizador. El segundo catalizador operó durante 4000 horas y alcanzó la temperatura de equilibrio adiabático a 450 °C para una altura del 32% del lecho catalítico.

En la Tabla 3.2, se presentan las condiciones experimentales y la composición del gas para un experimento típico en la planta piloto con el segundo catalizador.

Tabla 3.2. Parámetros de operación y composición del gas en la planta piloto del proceso de Lurgi.

	Feedgas	Fixed bed reactor R1		Fixed bed reactor R2	
		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Temp. (°C)	270	300	450	260	315
Gas flow rate (wet), (m <sup>3</sup> <sub>N/h</sub> )	18.2	96.0	89.6	8.2	7.9
H <sub>2</sub>	60.1	21.3	7.7	7.7	0.7
CO	15.5	4.3	0.4	0.4	0.05
CO <sub>2</sub>	13.0	19.3	21.5	21.5	21.3
CH <sub>4</sub>	10.3	53.3	68.4	68.4	75.9
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.2	0.1	0.05	0.05	0.05
N <sub>2</sub>	0.9	1.7	2.0	2.0	2.0

Durante los experimentos la influencia de la relación H<sub>2</sub>/CO (2.0, 3.7 y 5.8), contenido de CO<sub>2</sub>, contenido de agua, contenido de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, contenido de azufre, temperatura y presión fueron estudiados.

El efecto del sulfuro de hidrógeno se muestra en la Figura 3.23 que representa la conversión para el 6.3% y el 23.8% del total del lecho catalítico frente al tiempo de operación. Desde 750 a 950 horas la instalación funcionó con la unidad scrubbing Rectisol y un lecho de ZnO, lo que disminuye la cantidad total

de azufre hasta  $0.02 \text{ mg H}_2\text{S}/\text{m}^3\text{N}$ . Para el 6.3% del lecho catalítico, la conversión disminuye, mientras que para el 23.8% del lecho no cambia. Desde 950 a 1230 horas, el lecho de ZnO se bypasseo y la conversión disminuyó linealmente para el 6.3% del lecho; otra vez no cambia en conversión para el 23.8%. En el tercer periodo desde 1230 a 1380 horas se añadieron al gas de síntesis  $4 \text{ mg}/\text{m}^3\text{N}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ . La conversión disminuyó considerablemente para el 6.3% y 23.8% del lecho catalítico.

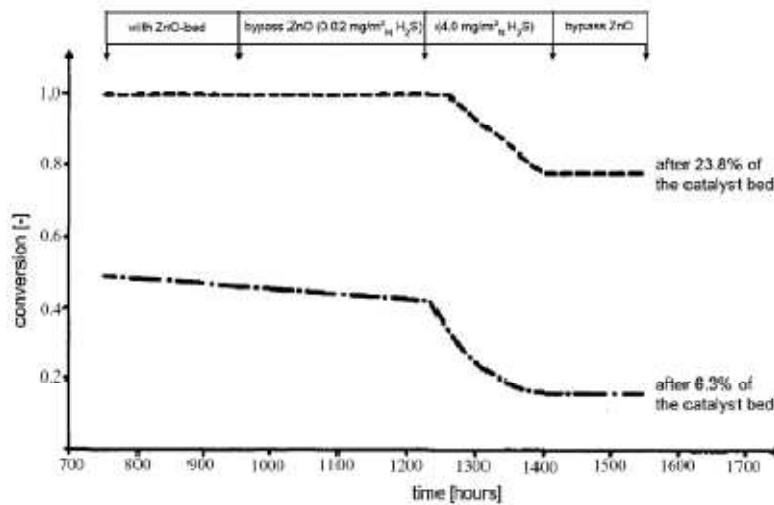


Figura 3.23. Efecto del sulfuro de hidrógeno sobre la reacción de metanación en un metanador Lurgi.

*Proceso TREMP (dentro del proyecto ADAM y EVA)*

En 1970 y 1980 se investigó el reformado de metano y la metanación del gas de síntesis como un proceso cíclico diseñado para almacenar y distribuir a larga distancia el calor del proceso de reactores nucleares de alta temperatura. La reacción de reformado de metano con vapor de agua endotérmica utilizó la energía nuclear y el gas de síntesis fue transportado por tubería, una vez reconvertido en metano y agua se cierra el ciclo y se produce calor. El reformado con vapor de agua fue investigado en la instalación a escala de laboratorio, EVA I y la de metanación en una instalación a escala de laboratorio, ADAM I durante más de 1500 horas.



La planta de metanación ADAM I constó de tres reactores de metanación de lecho fijo adiabáticos incluyendo el reciclo según el proceso TREMP de Haldor Topsøe, tal y como se presenta en la Figura 3.24.

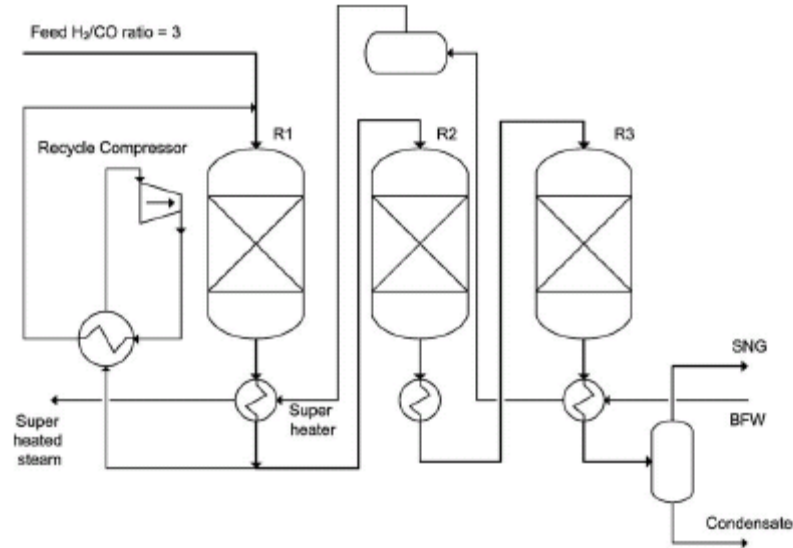


Figura 3.24. Esquema del proceso TREMP.

TREMP recupera el calor generado en la metanación produciendo vapor de agua sobrecalentado a alta presión. Las temperaturas en los reactores varían desde 250 hasta 700 °C y la presión hasta 30 bares. En la Figura 3.25, se muestran los perfiles de temperatura para los tres reactores del lecho fijo de ADAM I.

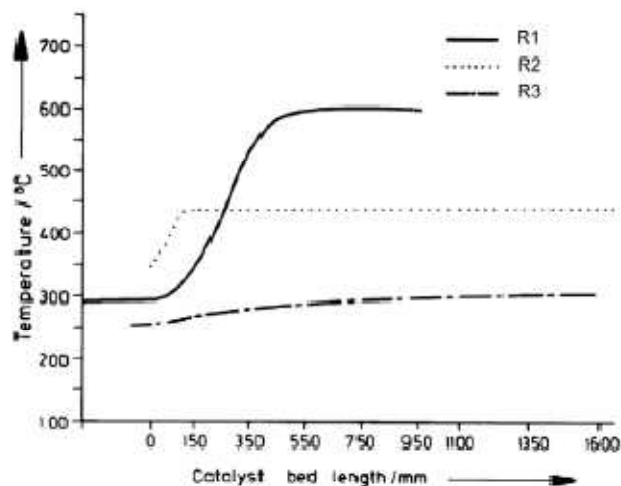


Figura 3.25. Perfiles de temperatura de los reactores de lecho fijo adiabáticos de la planta ADAM I.

En la Tabla 3.3, se presentan las condiciones de operación y la composición del gas obtenido en ADAM I.

Tabla 3.3 Parámetros de operación y composición del gas de ADAM I.

	Feed	R1 Inlet	R1 Exit	R2 Exit	R3 Exit	SNG
Temp. (°C)		300	604	451	303	23
Press. (bar)	27.3	27.2	27.1	27.05	27.0	27.0
Gas (m <sup>3</sup> <sub>N/h</sub> )	535	1416	1255	348	334	119
<i>Gas composition (vol.%)</i>						
H <sub>2</sub>	65.45	36.88	20.96	8.10	1.77	3.11
CO	9.84	4.28	1.17	0.00	0.00	0.00
CO <sub>2</sub>	8.96	6.13	4.46	2.07	0.95	1.67
CH <sub>4</sub>	11.30	28.12	37.44	44.36	47.28	82.95
H <sub>2</sub> O	-	19.19	29.82	38.84	43.06	0.10
N <sub>2</sub>	4.4	5.41	6.15	6.64	6.93	12.16

#### *Proceso Conoco/BGC*

La Continental Oil Company (EE.UU.) y British Gas Corporation (Reino Unido) desarrollaron un reactor de metanación adiabático de lecho fijo, con reciclo de gas.

La unidad de metanación fue añadida al gasificador de lecho fijo Lurgi existente. La limpieza de gas previa a la metanación era una unidad de purificación de Lurgi-Rectisol.

#### *Proceso HICOM*

En este proceso se combina las reacciones WGS y metanación. Se propuso, una eficiencia térmica del 70% desde carbón a SNG.

El gas producto desde el gasificador de carbón se enfría y desulfura y entonces pasa a la unidad de metanación, posteriormente se elimina el  $\text{CO}_2$ . Comparado con el proceso previamente descrito, el  $\text{CO}_2$  es eliminado después y no antes de la etapa de metanación. La unidad de eliminación del  $\text{CO}_2$  no necesita tratar ningún compuesto de azufre. Un esquema simplificado del proceso se presenta en la Figura 3.26.

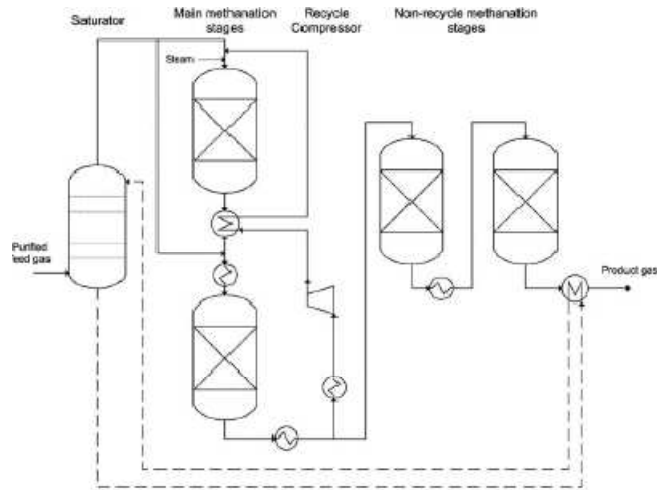


Figura 3.26. Diagrama del proceso simplificado para el proceso HICOM.

El gas purificado se calienta y satura por medio de agua caliente en un lecho empaquetado de flujo a contracorriente. Entonces el gas de síntesis pasa a una serie de reactores de lecho fijo. La temperatura es controlada por reciclo de gas producto frío.

Un exceso de vapor de agua es añadido al primer reactor de metanación para evitar la deposición de carbono. El exceso de vapor de agua reduce la eficiencia térmica y puede causar la sinterización del catalizador. Una parte del gas producto desde los reactores principales de metanación es recirculado y la otra parte se pasa a través de uno o más reactores de metanación de lecho fijo a baja temperatura. El resto de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  se convierten a metano y  $\text{CO}_2$ . La mayoría del calor liberado es usado para generar vapor de agua a alta presión, mientras que el calor del último reactor de metanación es usado para calentar el agua de saturación.

En la Tabla 3.4, se presentan las condiciones de operación y la composición del gas para una prueba en la planta piloto.

Tabla 3.4. Condiciones de operación y composiciones del gas para una prueba en planta piloto del proceso HICOM.

	Feed gas	Product gas
Inlet temp. (°C)	230	320
Pressure (bar)	25	70
Maximum temp. (°C)	460	640
<i>Dry gas composition (vol.%)</i>		
H <sub>2</sub>	11.7	5.5
CO	12.6	1.1
CO <sub>2</sub>	43.0	53.1
CH <sub>4</sub>	31.7	39.3
N <sub>2</sub>	1.0	1.1

### *Proceso Linde*

Linde desarrolló un reactor de lecho fijo isotérmico con intercambio de calor indirecto. El conjunto de tubos de enfriamiento están inmersos en el lecho catalítico, tal y como se muestra en la Figura 3.27.

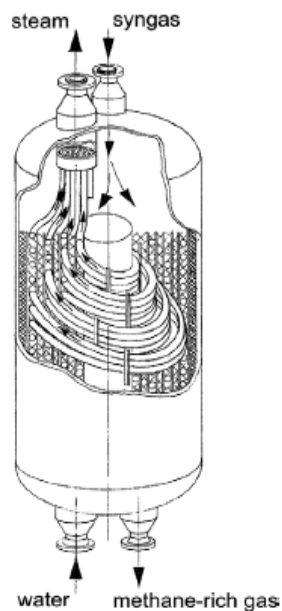


Figura 3.27. Esquema del reactor Linde isotérmico.

El reactor fue pensado para permitir la producción de vapor de agua a partir del calor de la reacción de metanación. Una parte del vapor de agua debería ser añadida a la mezcla de gas de síntesis para minimizar el riesgo de deposición de carbono, como se muestra en el diagrama de flujo del proceso Linde SNG, Figura 3.28.

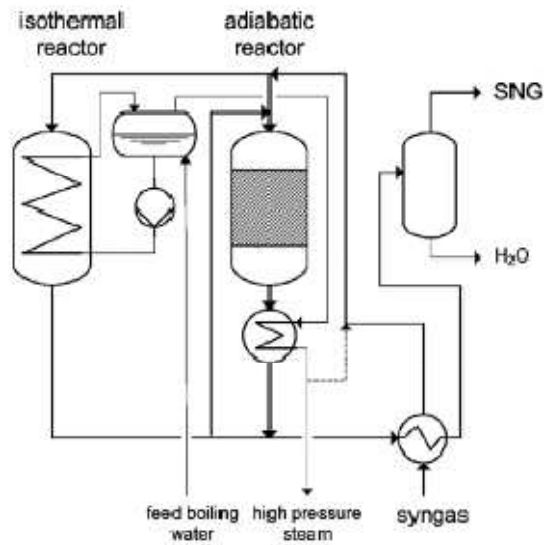


Figura 3.28. Diagrama de flujo del proceso Linde SNG, con reactores de lecho fijo isotérmico y adiabático.

La mezcla de gas de síntesis debería ser entonces introducida en los reactores de metanación isotérmico y adiabático. Había también la posibilidad de alimentar una parte del gas producto resultante del reactor isotérmico en el reactor adiabático para aumentar el rendimiento a metano. Los gases producto de ambos reactores son finalmente mezclados, enfriados y el agua es condensada.

Los reactores isotérmicos Linde son usados actualmente en plantas de síntesis de metanol.

*Proceso RMP*

Se propuso una metanación a alta temperatura sin gas recirculado y sin unidad de conversión shift separada.

En la Figura 3.29, se muestran de 4 a 6 reactores de metanación de lecho fijo adiabáticos en serie con enfriamiento de gas intermedio. El gas de síntesis limpio puede ser añadido en diferentes relaciones de distribución en los cuatro primeros reactores y el vapor de agua se alimentó al primer reactor. La presión del sistema fue variando entre 4.5 y 77 bares, las temperaturas de entrada a los reactores fueron variando entre 315 y 538 °C y la relación de H<sub>2</sub>/CO varía entre 1 y 3.

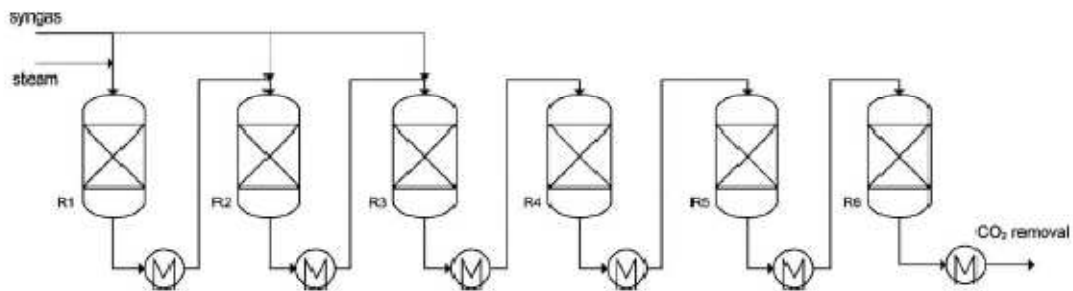


Figura 3.29. Diagrama de flujo del proceso de metanación, según el proceso RMP.

En el primer reactor el CO fue convertido mayoritariamente a CO<sub>2</sub> por la reacción WGS.

El agua y el CO<sub>2</sub> se eliminaron del gas producto que sale del sexto reactor y se alimentó a la etapa de metanación seca final para reducir el hidrógeno y CO por debajo de 3 y 0.1 % vol., respectivamente.

En la Tabla 3.5, se muestra la composición del gas seco y las temperaturas del experimento a 27 bares. El 40% del total del gas de síntesis limpio con una relación de H<sub>2</sub>/CO de 1 entró en el primer reactor junto con el vapor de agua con una temperatura de entrada de 482 °C.

Tabla 3.5. Composición y propiedades físicas de las corrientes del diagrama de flujo de la metanación.

	Syngas	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Temp. (°C) (inlet)	-	482	538	538	538	316	260
Temp. (°C)(outlet)	-	773	779	773	717	604	471
Press. (bar) (outlet)	27.3	26.7	25.6	24.6	23.6	22.6	21.5
Syngas (vol.%) (inlet)	-	40	30	30	-	-	-
Steam/gas (inlet)	1.20	0.88	0.56	0.43	0.50	0.65	0.83
<i>Dry gas composition, vol.% at the outlet</i>							
H <sub>2</sub>	49.80	53.53	48.07	43.09	36.90	22.86	9.29
CO	49.80	13.97	18.46	20.63	15.25	5.64	0.87
CO <sub>2</sub>	0.10	25.80	24.04	23.64	29.21	39.90	46.84
CH <sub>4</sub>	0.30	5.70	9.43	12.64	18.64	31.60	43.00

### *Proceso ICI/Koppers*

Similar al proceso RMP, ICI desarrolló un catalizador y un proceso de metanación de un paso a alta temperatura. Este proceso quería producir SNG desde el gas producto del gasificador de carbón Koppers-Totzek.

En la Figura 3.30, se muestra un proceso, que consta de tres reactores de lecho fijo adiabáticos en serie con enfriamiento del gas intermedio. La temperatura de entrada del primer reactor de metanación se fijó en 400 °C y la cantidad de vapor de agua se añadió para que la temperatura no sobrepasara los 750 °C.

En la Tabla 3.6, se muestra la composición del gas y las temperaturas de un experimento.

Tabla 3.6. Composiciones y propiedades físicas de las distintas corrientes, en el proceso de metanación ICI.

	R1		R2		R3	
	Inlet	Exit	Inlet	Exit	Inlet	Exit
Temp. (°C)	398	729	325	590	300	428
<i>Gas composition (vol.%)</i>						
H <sub>2</sub>	42.9	35.5	35.5	20.3	20.3	5.8
CO	31.1	14.5	14.5	4.3	4.3	0.3
CO <sub>2</sub>	24.7	40.2	40.2	53.9	53.9	62.7
CH <sub>4</sub>	0.1	8.5	8.5	19.8	19.8	29.1
N <sub>2</sub>	1.2	1.4	1.4	1.7	1.7	2.0
H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	67.3	72.3	72.3	94.4	94.4	118.2

<sup>a</sup> Steam relative to 100 volumes of dry gas.

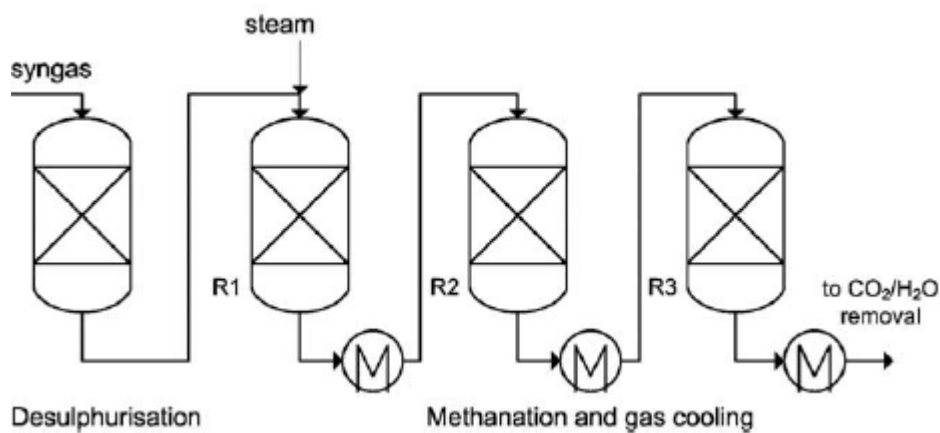


Figura 3.30. Diagrama del proceso ICI.

El catalizador desarrollado tenía un alto contenido de níquel y mostró una buena actividad, selectividad y resistencia física en un experimento durante 1500 horas.

Ninguna planta a gran escala se construyó.



3.6.3.2. La metanación en lecho fluidizado.

Los reactores de lecho fluidizado son conocidos por ser adecuados para operación a gran escala de reacciones de catálisis heterogénea con alta exotermicidad.

La mezcla de los sólidos fluidizados conlleva condiciones isotérmicas en el reactor, lo cual permite un control simple y fácil de la operación. La transferencia de masa y calor es alta comparada con los reactores de lecho fijo. Otra ventaja es la posibilidad de eliminar fácilmente, añadir y recircular catalizador continuamente durante el proceso. Sin embargo debería prestarse especial atención a la atrición y el arrastre de partículas del catalizador.

*Departamento de Minas.*

El Departamento de Minas (EE.UU.) empezó en 1952 un programa para producir gas natural sintético de calidad a partir de carbón mediante gasificación y metanación. Dentro del alcance de este proyecto, se desarrollaron los reactores de metanación: un lecho fijo y dos lechos fluidizados diferentes, los cuales estuvieron operativos un total de más de mil horas.

El primer lecho fluidizado tenía un diámetro aproximado de 19 mm. Con este reactor de lecho fluidizado convencional se midieron diferencias de temperatura de 100 K. Por ello, se construyó un lecho fluidizado con varias entradas de alimentación. En la Figura 3.31, se muestra un esquema de este reactor de lecho fluidizado con múltiple alimentación, con tres entradas de gas localizadas en el fondo, a 45.7 cm y a 99 cm por encima del distribuidor de gas.

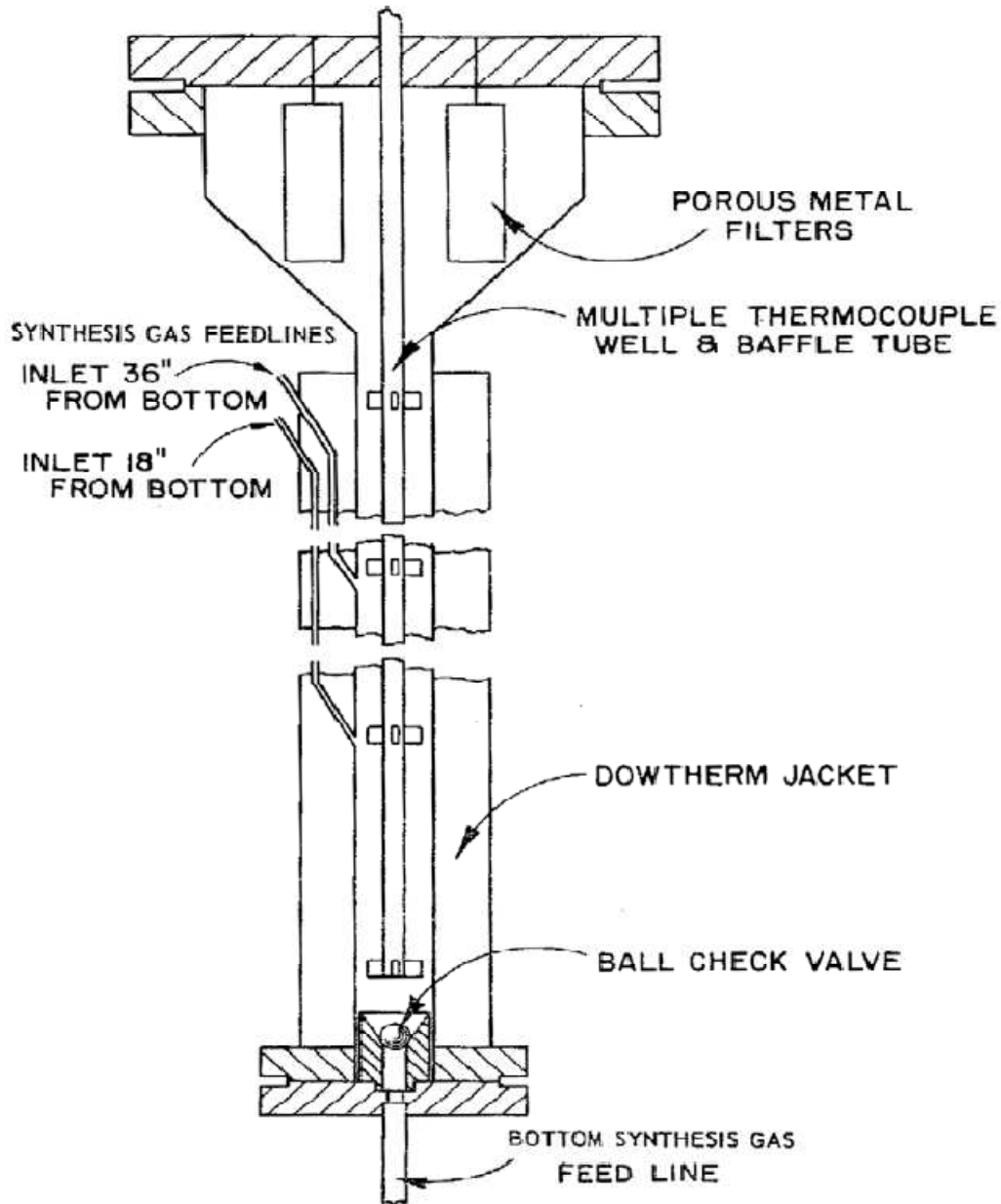


Figura 3.31. Diagrama del lecho fluidizado con múltiple alimentación.

Los resultados mostraron un buen control de temperatura en el reactor del lecho fluidizado de múltiple alimentación y que el Ni fue superior al Fe como catalizador de metanación.

El catalizador de Fe no fue suficientemente activo para producir SNG de calidad; la conversión de  $H_2$  y CO era menor del 80% y además se formaban hidrocarburos de dos y tres carbonos. El catalizador de Ni se encontró que era muy activo y adecuado para la metanación del gas de síntesis pero

extremadamente vulnerable al envenenamiento por azufre. Diferentes tipos de catalizador de Ni se usaron en los experimentos del lecho fluidizado.

El reactor de lecho fluidizado con múltiple alimentación operó durante 1120 horas con temperaturas de 370 – 395 °C y una conversión de H<sub>2</sub> y CO del 95 – 98%, incluyendo dos ciclos de regeneración del catalizador.

### *Proyecto Bi-Gas.*

En este proceso el carbón es convertido en un gasificador de lecho de arrastre con oxígeno y agua. El gasificador de lecho de arrastre consta de dos etapas: en la etapa superior, el carbón pulverizado se alimentó y reaccionó con vapor de agua y gas caliente desde la etapa inferior produciendo gas de síntesis y char.

El char (residuo sólido carbonoso) se convirtió completamente con oxígeno y vapor de agua en la etapa inferior, produciendo el calor para la etapa superior endotérmica. Las temperaturas en las etapas inferior y superior fueron alrededor de 1540 y 927 °C, respectivamente. El gas producto resultante fue enfriado, sometido a conversión shift y CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S fueron desorbidos. Después, el gas de síntesis fue alimentado al reactor de metanación catalítica. Un diagrama de este proceso se presenta en la Figura 3.32.

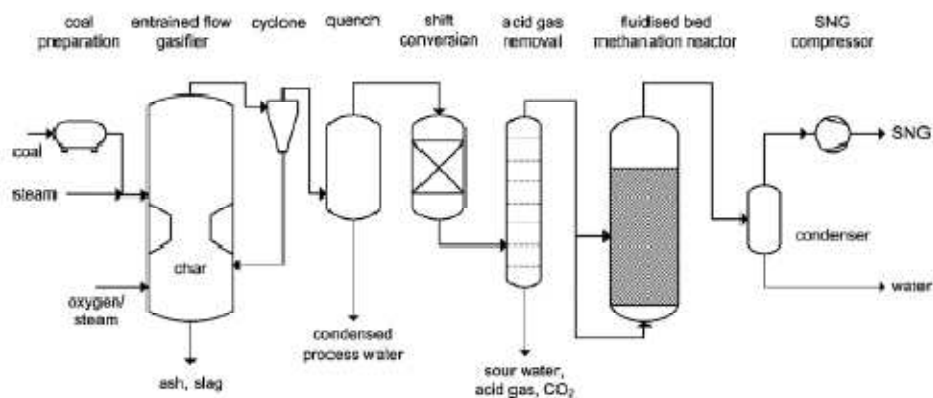


Figura 3.32. Diagrama de flujo del proceso Bi-Gas.

El reactor de metanación desarrollado dentro del proyecto Bi-Gas fue un reactor de lecho fluidizado gas-sólido, que incluye una segunda entrada de alimentación y dos paquetes de intercambiadores de calor, según, se muestra en la Figura 3.33,

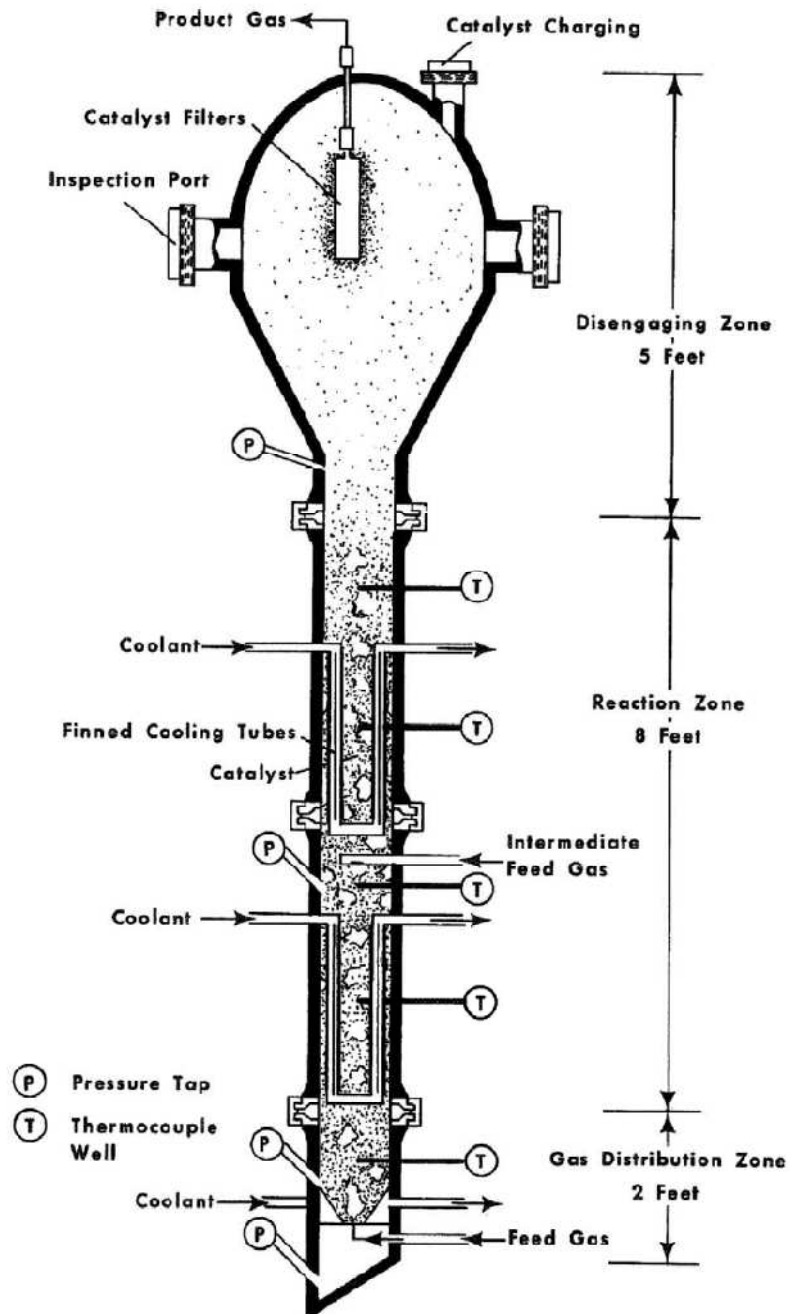


Figura 3.33. Reactor de metanación de lecho fluidizado del proceso Bi-Gas.

Una pareja de tests que duraron 5 – 10 días se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 430 – 530 °C con una presión de 69 – 87 bares y una carga de catalizador de 23 – 27 kg. Más de 2200 horas fueron acumuladas con el sistema de metanación del lecho fluidizado.

El gas reactante consta de: 59 % vol. de H<sub>2</sub>, 19 % vol. de CO, 20 % vol. de CH<sub>4</sub> y algo de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. La velocidad de mínima fluidización del catalizador era alrededor de 0,3 cm/s y una velocidad superficial del gas en un intervalo de 2.4 y 5.5 cm/s ó 8 – 18 veces la velocidad de mínima fluidización.

La conversión de CO estuvo entre el 70 y 95 %. La conversión relativamente baja, significa que el gas producto necesita ser convertido en un reactor final de metanación del lecho fijo.

Los catalizadores contenían Ni, Cu, y Mo sobre un soporte de alúmina. Los resultados mostraron que la mayor parte de CO fue convertido dentro de la primera parte del lecho (96 - 99.2 %), según se muestra en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Conversión de CO en las zonas inferior y superior.

	Temp. (°C)	Feed ratio	H <sub>2</sub> /CO	CO feed m <sup>3</sup> /h	CO conversion to (mol%)				Total CO conversion
					CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Σ	
<i>Test No. 24, period 2</i>									
Lower zone	418	100	3.1	15.3	69.2	22.5	4.3	96.0	96.9
Upper zone	398	-	29.5	0.6	15.7	5.1	2.2	23.0	
<i>Test No. 24, period 7</i>									
Lower zone	452	81	2.8	11.0	86.6	10.4	2.2	99.2	99.3
Upper zone	433	19	4.5	2.6	57.7	35.4	3.2	96.3	
<i>Test No. 24, period 5</i>									
Lower zone	478	60	2.9	12.2	88.3	10.2	0.7	99.2	98.8
Upper zone	468	40	3.4	8.1	70.0	24.8	2.2	97.0	

El catalizador mostró también una alta actividad para la reacción WGS, lo que conlleva altas cantidades de CO<sub>2</sub> en el gas producto.

En el mismo reactor, se llevaron a cabo simultáneamente las reacciones WGS y metanación.

Proceso Comflux

Este proceso utiliza un reactor de metanación de lecho fluidizado para producir SNG de calidad mediante gasificación de carbón. En la Figura 3.34, se presenta el esquema del proceso Comflux. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3.8.

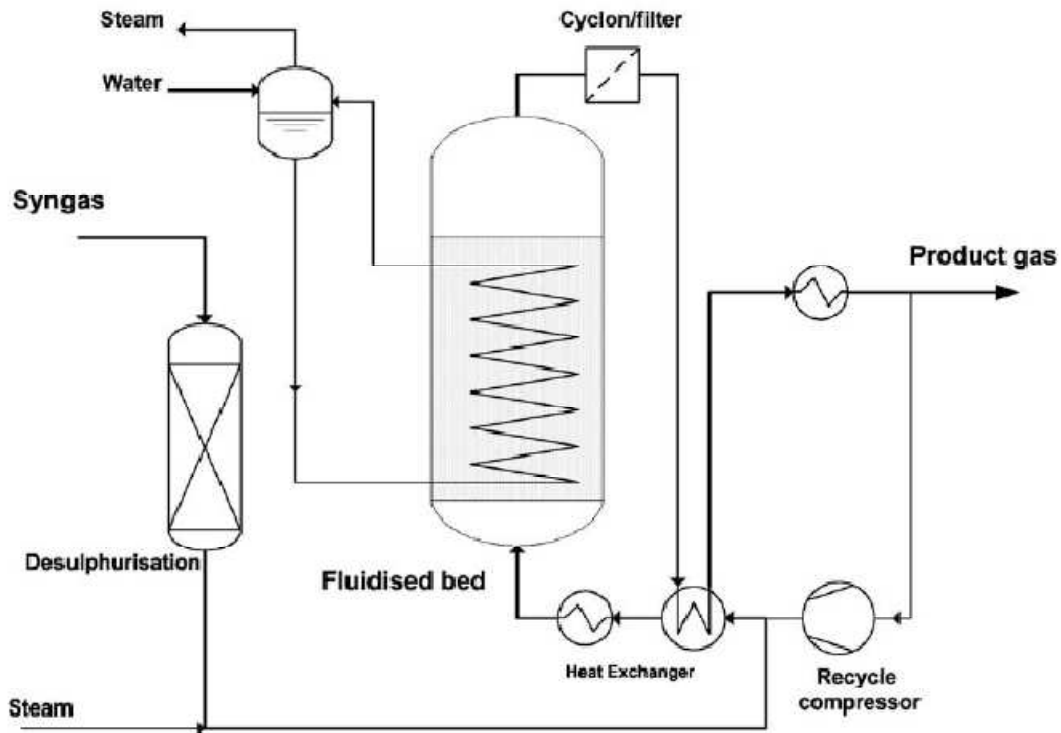


Figura 3.34. Diagrama del proceso Comflux.

Tabla 3.8. Condiciones experimentales para la planta piloto según el proceso Comflux.

Temperature	300–500 °C
Pressure	20–60 bar
H <sub>2</sub> /CO ratio	Up to 4
Recycle/feed ratio	Up to 2
Gas velocity <i>u</i>	0.05–0.2 m/s
Bed diameter	0.4 m
Bed height	2–4 m
Particle size	50–250 μm
Catalyst mass	200 kg

El proceso funcionó con gas de síntesis limpio y una relación de  $H_2/CO$  ajustada estequiométricamente. En experimentos en planta piloto se mostró que la operación isotérmica permite la metanación del gas de síntesis con una relación de  $H_2/CO$  de 1.5 con adición de vapor de agua (combinando las reacciones de WGS y metanación en un equipo).

La omisión de la unidad shift y el compresor de reciclo del gas producto además de la posibilidad de introducir todo el vapor de agua al mismo nivel de alta presión conllevaría a una reducción importante de inversión y de costes de operación.

Se investigaron los mecanismos de desactivación del catalizador, la cinética de la reacción, la resistencia de atrición del catalizador, la influencia del azufre en la metanación y la desactivación debido a la deposición del carbono para los diferentes catalizadores de Ni.

#### 3.6.3.3. Otros conceptos

##### *Proyectos Synthane*

Se desarrolló un reactor de pared catalítica, un reactor de metanación de placas paralelas adiabático y un reactor híbrido.

La alimentación del gas de síntesis para las pruebas experimentales de los reactores de metanación se preparó mediante reformado de gas natural con vapor de agua incluyendo dos etapas de desulfuración. Se llevaron a cabo experimentos de unas pocas miles de horas usando tres reactores diferentes a escala de laboratorio con una estequiometría de gas de  $H_2/CO = 3 - 3.3$ , una temperatura de pared de aproximadamente  $390\text{ }^\circ\text{C}$ , una presión de 20 bares y una relación de reciclo de gas desde 0.5 a 3.

*Gasificación catalítica de carbón*

Se desarrolló un proceso de gasificación catalítica de carbón para la producción directa de SNG, según se muestra en la Figura 3.35.

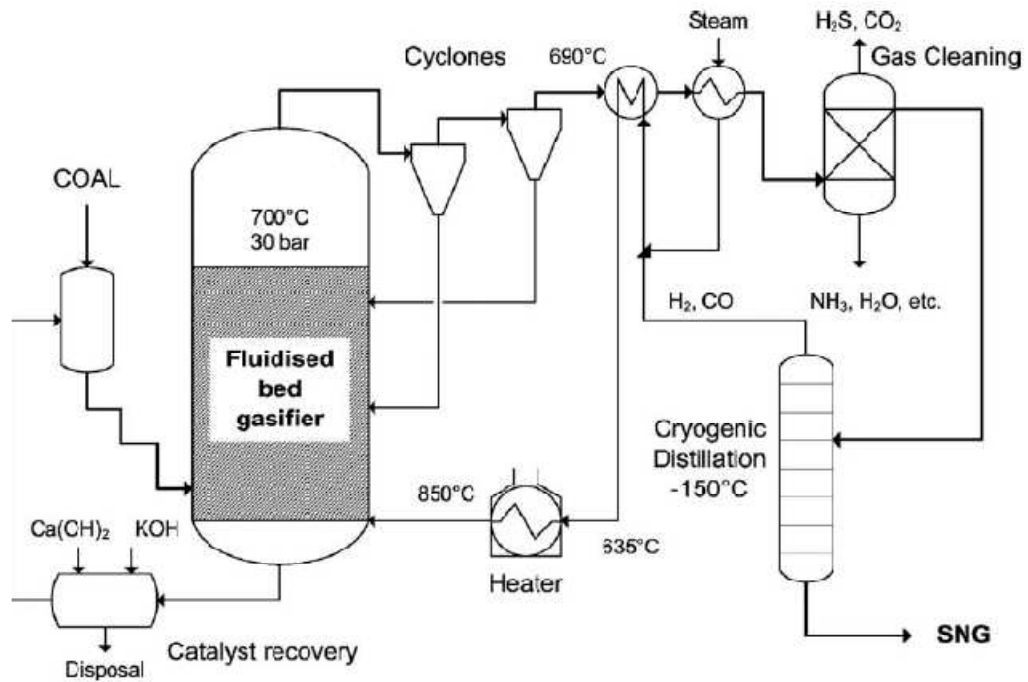


Figura 3.35. Diagrama del proceso de gasificación catalítica de carbón, Exxon.

*La metanación en fase líquida*

En la Figura 3.36, se muestra un reactor de metanación de lecho fluidizado de tres fases, con el propósito de eliminar eficientemente el calor de reacción.



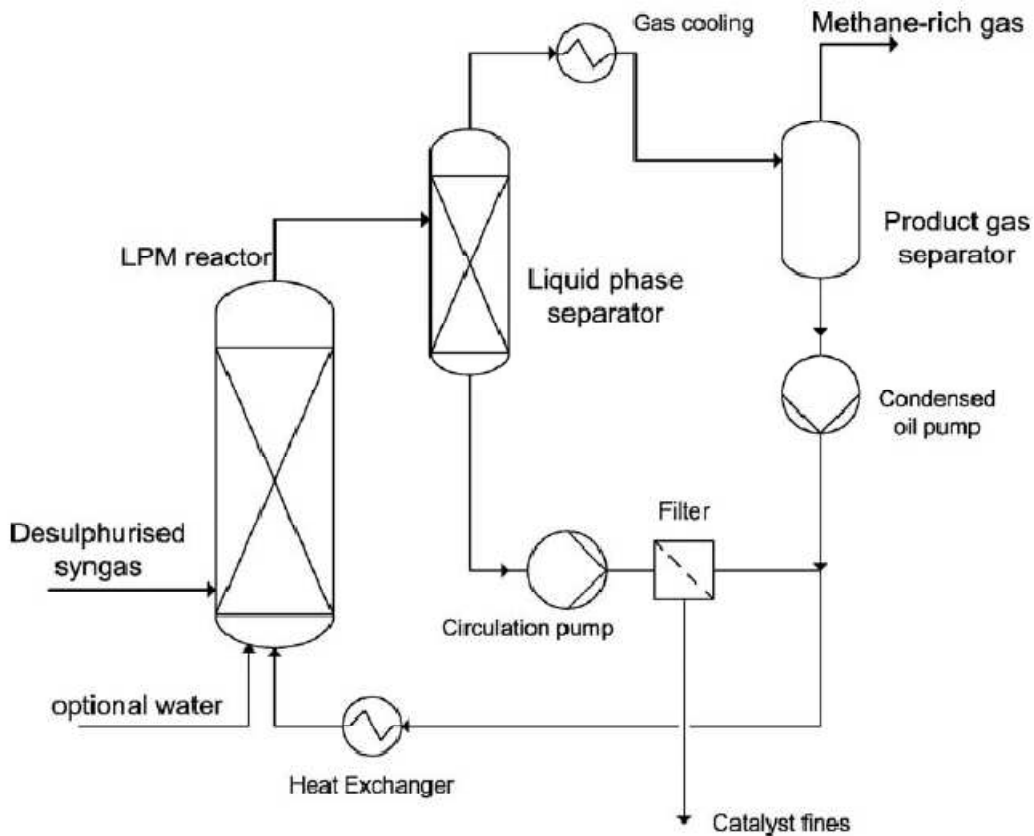


Figura 3.36. Diagrama del concepto de la metanación en fase líquida.

El gas de síntesis producido en el gasificador de carbón se introdujo en el reactor de metanación de fase líquida catalítico (LPM) junto con un líquido de proceso circulante (petróleo mineral), el cual absorbe el calor de reacción. El gas producto se separó en el separador de fase líquida y en el separador de gas producto.

Se llevaron a cabo los experimentos con diferentes catalizadores de níquel, líquidos de proceso y condiciones de operación (260-360 °C, 20.7-69 bar, la relación  $H_2/CO$  1-10, añadiendo agua), en tres reactores diferentes, ver la Tabla 3.9. BSU (instalación a escala de laboratorio) y PDU (instalación de desarrollo de proceso).

Tabla 3.9. Reactores de metanación en fase líquida y condiciones de operación.

	BSU	PDU	Pilot plant
Reactor diameter (cm)	2.0	9.2	61.0
Reactor height (m)	1.2	2.1	4.5
Gas flow, (m <sup>3</sup> <sub>N/h</sub> )	0.85	42.5	425-1534
Catalyst bed height (m)	0.3-0.9	0.61-1.8	-
Catalyst mass (kg)	-	-	390-1000
Pressure (bar)	20.7-69	-	34-52
Temperature (°C)	260-380	-	315-360
H <sub>2</sub> /CO	1-10	-	2.2-9.5
Catalyst size (mm)	0.79-4.76	-	-

Se logró más de 300 horas de metanación en la planta piloto. Los resultados mostraron baja conversión y alta pérdida de catalizador en el reactor de lecho fluidizado.

#### **3.6.4. Desarrollos recientes del SNG a partir de carbón y biomasa**

La producción de SNG a partir de carbón y biomasa se ha vuelto a considerar desde el año 2000 debido a los altos precios del gas natural y el deseo de una menor dependencia de las importaciones de gas natural y la utilización de una energía alternativa renovable a NG (en el caso de biomasa).

##### 3.6.4.1. SNG a partir de carbón

Este proceso es muy interesante en EE.UU., debido a que las reservas de carbón que poseen pueden durar más de 220 años.

En la baja economía del carbono, la gestión del carbono mediante captura y secuestro será crucial y un factor importante para la evaluación económica del proceso SNG. El CO<sub>2</sub> puede ser almacenado en reservorios no atmosféricos (por ejemplo en las formaciones geológicas subterráneas profundas o en el océano profundo).

*Gran punto de energía*

Ha sido desarrollada la llamada hidro-metanación, el proceso pretende llevar a cabo la gasificación de carbón y metanación en un mismo equipo conteniendo un catalizador a temperaturas entre 600 y 700 °C. Este proceso se parece al proceso de gasificación catalítica de carbón de Exxon. Sin embargo, no se dispone de datos sobre temperaturas, composición del catalizador, grado de conversión, separación de producto/reactante, etc.

*Research Triangle Institute*

Ha sido desarrollado un sistema para producir SNG y electricidad desde lignito o carbón sub-bituminoso. En el proceso propuesto, el carbón es inicialmente preprocesado en un pirolizador de transporte para convertir el carbón en una mezcla de especies de carbono gaseoso, hidrógeno y sólidos finos de char.

El char es utilizado para generar electricidad y el efluente gaseoso desde el pirolizador de transporte es convertido a un gas de síntesis rico en metano en un reactor de lecho fluidizado de metanación catalítica. Las especies de azufre, amoníaco y CO<sub>2</sub> presentes en el gas de síntesis serán tratadas en las etapas de limpieza del gas para producir un SNG limpio.

*Proceso de hidrogasificación*

En el cual el carbón será gasificado con hidrógeno a temperaturas moderadas de 870 °C y alta presión de 70 bares. El metano contenido en el gas de síntesis es directamente producido en el gasificador sin ningún catalizador.

3.6.4.2. SNG a partir de biomasa

El uso de biomasa para la producción de SNG es más interesante porque la biomasa es neutra de carbono y además de esto, por captura y secuestro de CO<sub>2</sub>, el balance de carbono sería negativo. Los retos de usar biomasa en lugar de carbón, surgen por un lado debido a la diferente composición química y a

las diferentes impurezas en el gas producto tal como azufre orgánico y por otro lado debido al pequeño tamaño de la instalación.

*Energy Research Center of the Netherlands (ECN)*

Un concepto general fue propuesto incluyendo la gasificación de la biomasa en un gasificador de lecho fluidizado dual (MILENA), limpieza del gas, metanación y mejora del SNG. El ECN mostró la metanación de un gas producto enriquecido en hidrógeno procedente de un gasificador de madera en un reactor catalítico de lecho fijo durante 150 horas.

El sulfuro de hidrógeno debería de ser eliminado en un lecho de ZnO, mientras un prereformador debería convertir las olefinas previo a la metanación en lecho fijo. En la Figura 3.37, se muestra el diagrama la instalación propuesta por ECN.

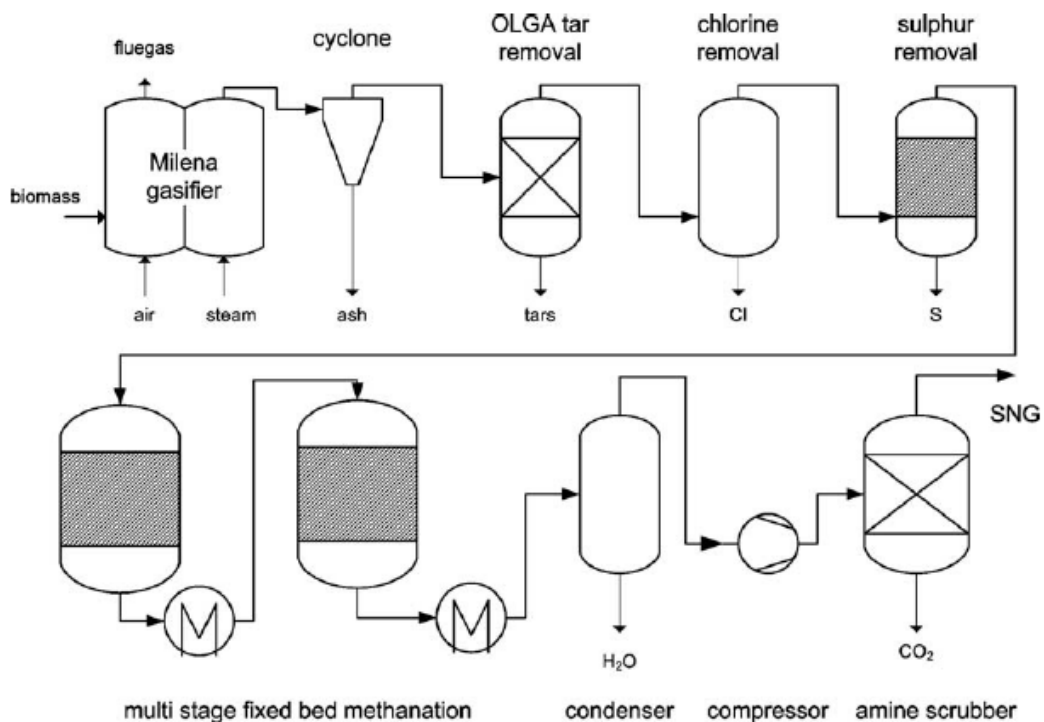


Figura 3.37. Diagrama de la instalación propuesta por ECN.

*Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW)*

Ha desarrollado el llamado proceso de gasificación mejorada con adsorción /reformado (AER) para producir un gas enriquecido de hidrógeno a partir de biomasa por gasificación a baja temperatura en un gasificador de lecho fluidizado dual. Actividades recientes se han enfocado en la producción de SNG a partir del gas producto de AER mediante metanación en lecho fijo sobre un catalizador de níquel comercial en un reactor multi-tubular enfriado con una sal fundida, ver en la Figura 3.38.

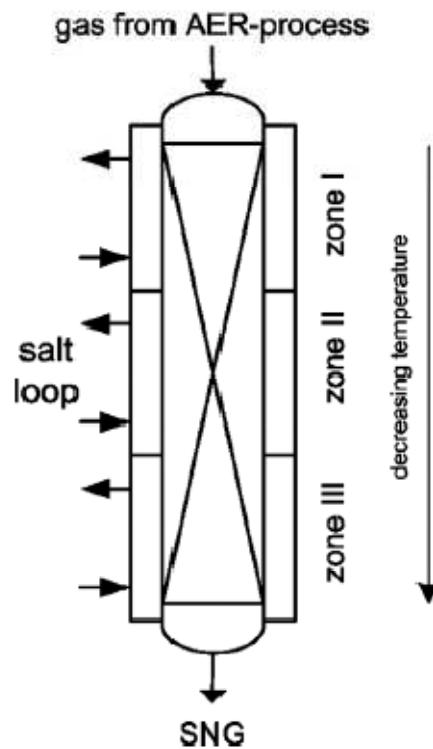


Figura 3.38. Esquema del reactor de metanación de lecho fijo enfriado con sal fundida.

En la Tabla 3.10, se resumen las composiciones del gas a la entrada y a la salida.

Tabla 3.10. Composición del gas a la entrada y a la salida del reactor de metanación (ZSW).

Dry gas composition (vol.%)	Inlet	Outlet
H <sub>2</sub>	67.5	9.8
CO	8.5	0.0
CO <sub>2</sub>	12.0	8.3
CH <sub>4</sub>	12.0	81.9
Temp. (°C)	500	250
Press. (bar)	0.7	–
Chemical heat (kW)	50	100

*Instituto Paul-Scherrer (PSI)*

Se ha investigado la conversión de biomasa seca en SNG durante aproximadamente 10 años. La conversión de la madera en SNG es una idea que se promovió desde año 1990.

El lecho fluidizado circulante (FICFB) operó bajo condiciones comerciales y fue seleccionado como el mejor gasificador por dos razones:

1. El gas producto casi no contiene nitrógeno y es rico en metano, lo que se considera muy adecuado para la metanación.
2. El gas producto desde esta planta de gasificación industrial con alta disponibilidad es usado en un motor de gas y puede ser usado como corriente de prueba en una instalación industrial.

La composición del gas producto procedente del gasificador FICFB es muy similar a la composición del gasificador de carbón de Lurgi, pero contiene una cantidad importante de hidrocarburos insaturados (3% vol. de etileno). Esta cantidad de hidrocarburos insaturados es un reto para el catalizador de níquel en la metanación de lecho fijo adiabático, por la formación de carbono. La tecnología de metanación del lecho fluidizado Comflux fue seleccionada como tecnología con un control de temperatura óptimo.

La desactivación del catalizador de metanación se observó después de aproximadamente 200 horas de operación. Mediante la evaluación y el desarrollo de métodos adecuados de caracterización de catalizadores, se pudo mostrar que las especies, azufre orgánicas fueron la principal causa para la limitación de la vida del catalizador.

Se encontró que las especies de carbono sobre la superficie del catalizador pueden ser eliminadas en ciertas zonas del reactor de lecho fluidizado, mientras que bajo las condiciones de lecho fijo, la rápida desactivación por deposición del carbono depositado ha sido observada en presencia de olefinas.

Una eliminación adecuada de compuestos orgánicos de azufre y la gestión de carbono sobre la superficie de catalizador son necesarias para el control de la desactivación del catalizador.

En verano de 2007, se consiguió un catalizador estable durante mas de 1000 h, tal y como se muestra en la Figura 3.39.

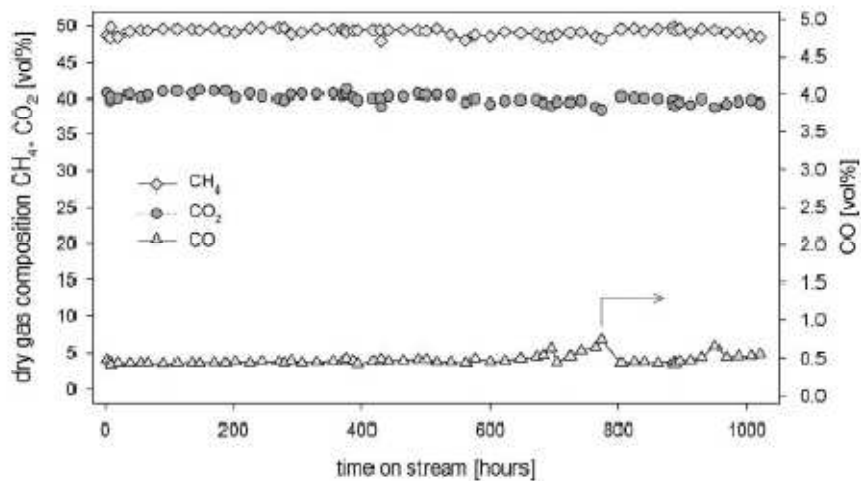


Figura 3.39. Resultados de un experimento de metanación de larga duración usando la metanación de lecho fluidizado.

En la etapa de metanación, se consiguió un alto contenido de metano entorno al 40% y una pequeña cantidad de CO.

La PDU (instalación de desarrollo del proceso) permitió la demostración del proceso completo partiendo de madera a SNG incluyendo gasificación, limpieza del gas, metanación y purificación de gas en escala semi-comercial, ver Figura 3.40.

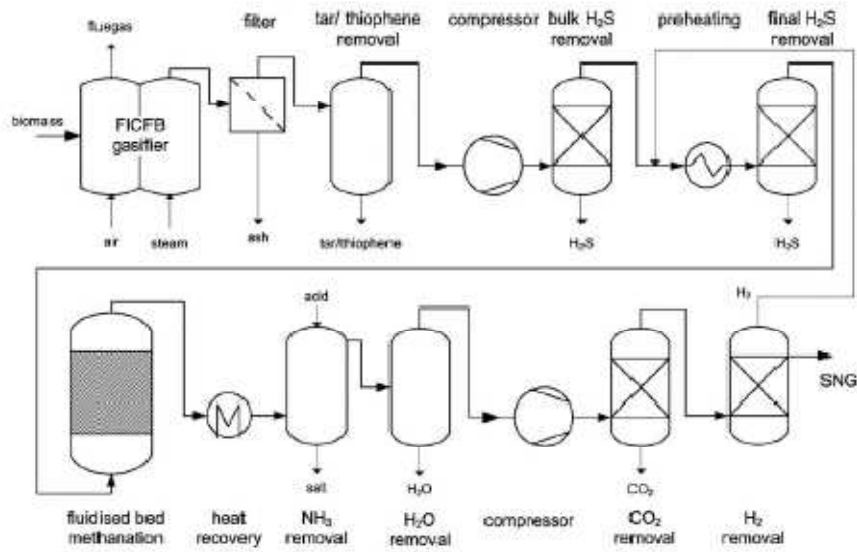


Figura 3.40. Diagrama de bloques de la instalación de desarrollo del proceso (PDU) que produce SNG a partir de madera aplicando PSI/metanación en lecho fluidizado.

### 3.6.4.3. Proyectos internacionales de SNG a escala industrial

En la Tabla 3.11, se muestra una perspectiva general de varios proyectos de producción de SNG a partir de carbón a SNG en EE.UU. y China. La mayor parte de ellos incluye la captura y secuestro de carbón para mejorar el uso de carbono sin emisiones de CO<sub>2</sub>.



Tabla 3.11. Proyectos propuestos y en construcción para producir SNG a partir de carbón.

Project, country	Feed	SNG Mio m <sup>3</sup> /day	CO <sub>2</sub> capture	In service	Source
Kentucky Newgas, ConocoPhillips, US	Coal	4.6-5.4	Yes	-	[99,100]
Freeport Plant, Hunton Energy, US	Petcoke	5.1	Yes	2012	[101]
South Heart, Great Northern Power, US	Coal	2.8	Yes	2012	[75]
Indiana SNG, Leucadia National Co., US	Coal	3.1	-	2011	[75]
Scriba Coal Gasification Plant, US	Coal	7.6	-	2010	[75]
Lake Charles Cogeneration, US	Petcoke		EOR <sup>a</sup>	2013	[75]
Cash Creek Generation, US	Coal		EOR <sup>a</sup>	2012	[75]
Lackawanna Clean Energy, US	Coal	2.4	EOR <sup>a</sup>	2012	[102]
Southern Illinois Clean Energy Center, US	Coal	2.7	-	-	[75]
Decatur, Secure Energy Systems, US	Coal	1.9	-	2010	[97]
Southern Illinois Coal to SNG Facility, Power Holdings LLC, US	Coal	5.0	Yes	2013	[103]
NC 12 SNG Project, US	Coal	23	-	-	[97]
Datang Hexigten SNG Project, China	Coal	-	-	-	[98]
Datang Huayin SNG Project, China	Coal	-	-	-	[98]
Shanxi SNG Project, China	Coal	-	-	-	[98]

<sup>a</sup> Enhanced oil recovery.

Para el Kentucky Newgas y Southern Illinois Coal to SNG, se ha propuesto el proceso de metanación de TTEMP. Para el resto no hay información disponible.

Para biomasa, a finales de 2009 y hasta principios de 2010, el proceso de metanación de PSI/CTU (Suiza) conectado con el gasificador Repotec FICFB en Güssing (Austria), se evaluó como una tecnología prometedora.

### 3.6.5. Conclusión

La producción de SNG a partir de carbón o biomasa se considera actualmente debido a los altos precios del gas natural y al deseo de menor dependencia de las importaciones de gas natural. Durante los años 70 del siglo pasado, un número de procesos de metanación fueron desarrollados tanto en lecho fijo como y fluidizado. Ambos conceptos permiten combinar las reacciones de WGS y metanación en el mismo equipo para ajustar la relación H<sub>2</sub>/CO. Esto

conllevo una alta flexibilidad con respecto a la composición del gas de alimentación. Mientras la metanación en lecho fluidizado permite la isotermicidad de la operación, debido los altos coeficientes de transmisión de calor, el calor de reacción en los reactores de lecho fijo se elimina normalmente por una combinación de enfriamiento con gas intermedio y de reciclo. Dependiendo del concepto, esto conlleva a un mayor número de reactores, intercambiadores de calor, etc. Con respecto a los catalizadores (normalmente basados en Ni), los dos reactores conllevan diferentes retos: en operación del lecho fluidizado, el catalizador tiene que ser resistente a la atrición, mientras que en el reactor de lecho fijo la sinterización debido a las altas temperaturas de reacción debe tenerse en cuenta.

Desde el año 2000 nuevos procesos se están desarrollando, especialmente a partir de biomasa. Debido a la distribución geográfica de la biomasa, bien se planifican pocas plantas grandes (mayor de 400 MWSNG) en lugares donde la biomasa es fácil de transportar o un elevado número de pequeñas plantas (menor de 100 MWSNG). Mientras que en las grandes instalaciones, la tecnología similar a la de los procesos de SNG a partir de carbón puede usarse, en plantas pequeñas, la limpieza tradicional de gas frío (Rectisol, Selexol) no puede ser integrada debido a limitaciones de eficiencia y financieros. Por lo tanto estrategias más simples de la limpieza del gas tienen que ser aplicadas.

Además, el contenido de etileno en un pequeño porcentaje, típico para el gas producido rico en metano a partir de gasificadores de biomasa, es un reto para la estabilidad de larga duración del catalizador en la metanación de lecho fijo adiabático debido a las altas temperaturas. Por consiguiente, el etileno tiene que ser convertido a especies menos reactivas (por ejemplo, por hidrogenación) corriente arriba de la metanación del lecho fijo como sugirió el proceso ECN. Por el contrario, la tecnología de metanación del lecho fluidizado isotérmico de PSI/CTU mejora la estabilidad del catalizador sin la eliminación de etileno corriente arriba o conversión, debido a la regeneración interna del catalizador.

## **4. Conclusiones**

Después de analizar las características de ambas reacciones de metanación y de observar, que para una mayor conversión de CO y selectividad a metano se debe trabajar a temperaturas bajas y presiones altas. Y que el tipo de reactor seleccionado depende del catalizador debido a los problemas de atrición o de los perfiles de temperatura o de una conversión mayor, todo dependerá de cómo sea la instalación y cual sea el objetivo a conseguir.

Se estudian ambas reacciones, reacción de CO con H<sub>2</sub> y reacción del CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>, para distintas temperaturas. Se han llevado a cabo un estudio termodinámico utilizando las ecuaciones de los calores específicos, las entalpías, entropías, y energía libre de Gibbs. Tanto en las entalpías como en las entropías se utilizan sus fórmulas integrales. Después de haber realizado todos estos cálculos matemáticos se ha determinado que termodinámicamente las reacciones de metanación, están favorecidas a temperaturas menores de 627 °C para el CO y 587 °C CO<sub>2</sub>. Aunque también influyen las altas presiones que se suelen utilizar y el tipo de lecho, como puede ser fijo o fluidizado, además de la cinética.

El análisis de los procesos en los que se lleva a cabo la metanación permite observar que la metanación tiene muchas aplicaciones en distintos procesos industriales como etapa de purificación, como una reacción secundaria, o como una etapa más del proceso industrial. Como etapa de purificación se utiliza para eliminar el CO en la corriente de hidrógeno en las pilas de combustible PEM y de la corriente en la síntesis de amoníaco, debido a que en los dos casos el CO es un veneno para el catalizador y en las pilas de combustible PEM se utiliza platino que es un metal caro. El hidrógeno tiene importancia por su utilización en muchos procesos, además de que también se empieza a utilizar como un posible combustible. El amoníaco es importante no solo como producto químico, sino que es la materia básica para obtener otros compuestos como pueden ser la urea o el ácido nítrico, entre otros.

La metanación tiene lugar como reacción secundaria en el proceso de Fischer-Tropsch y en la síntesis de metanol, es decir, la metanación es una reacción no deseada ya que no es el objetivo. Los productos obtenidos por ambos procesos son importantes y a continuación se enumeran algunos de ellos.

En la síntesis de Fischer-Tropsch se obtiene productos como gasolinas, alquenos, alcanos y oxigenados entre otros.

A partir de metanol se obtiene gran cantidad de productos como son ácido tereftálico, ácido acético, MTBE, alcoholes, formaldehidos, metil metacrilato, eteno y propeno, entre otros.

La metanación está teniendo una importancia cada vez mayor debido a que es una de las etapas de obtención de gas natural sintético a partir de carbón, es decir, que debido a la escasez de petróleo y gas natural, ya que las reservas de ambos son limitadas y mucho menos cuantiosas que las de carbón.

Además, también es importante este proceso por una menor dependencia de las importaciones de gas natural.

Antes de que un proceso llegue a nivel industrial, se realizan investigaciones y cuando es un proceso importante y sin demasiado gasto, se convierte en un proceso industrial. La metanación está siendo un tema en el que se investigan distintas posibilidades, utilizando distintos reactores para así encontrar un reactor con el cual teniendo unos buenos parámetros de operación y una composición de gas adecuada se obtenga una elevada conversión y selectividad, es decir, que la mayor parte del CO introducido pase a metano sin que se produzca ninguna reacción secundaria, uno de los reactores con los que se ha investigado es el reactor de microcanales. Además de investigar con nuevos reactores, también se estudia qué catalizador y soporte son los más adecuados para estas reacciones que proporcionen una alta conversión y selectividad. Algunos de los catalizadores que se han investigado son Ru, Rh, Ni, Pt y Pd, y algunos de los soportes investigados son la alúmina,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . Estas investigaciones tienen un único fin obtener una buena conversión, selectividad y rendimiento, además de tener un bajo coste y poder optimizar un proceso industrial, o llevar un proceso a escala industrial.

Todo esto demuestra la importancia de las reacciones de metanación, que aunque por sí solas no puedan convertirse en procesos industriales, ya que van acompañadas de otras reacciones. Se puede decir que estas reacciones están implícitas en muchos procesos, que no podrían tener lugar sin ellas.

## **5. Bibliografía**

## 5.1 Artículos

**Batista Marcelo S., Santiago Elisabete I., Assaf Elisabete M., Ticianelli Edson A.,** (2005) Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformat gases and the coupling a PEM fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 145, pp. 50-54.

**Brooks Kriston P., Hu Jianli, Zhu Huayang, Kee Robert J.** (2007) Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 62, pp. 1161-1170.

**Fierro, J.L.G., Gómez, L., Peña, M.A.,** “El hidrógeno: un vector energético no contaminante para automoción”. Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España.

**Görke O., Pfeifer P., Schubert K.,** (2005) Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor. *Catalysis Today*, 110, pp. 132-139.

**Kopyscinski Jan, Schildhauer Tilman J., Biollaz Serge M.A.,** (2010) Production of synthetic natural gas from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 89, pp. 1763 – 1783.

**Ohya Haruhiko, Fun Jun, Kawamura Hironori, Itoh Koutarou, Ohashi Hirofumi, Aihara Masahiko, Tanisho Shigeharu, Negishi Youichi,** (1997) Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *Journal of Membrane Science*, 131, pp. 237-247.

**Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E.,** (2008) Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, pp. 470 - 478.

## 5.2 Libros

**Conesa, J. A., Font, R.** (2002) Reactores Heterogéneos, Ed. Publicaciones Universidad de Alicante.

**Moulijn, J. A., Makkee M., van Diepen A.** (2001) Chemical Process Technology, Ed Wiley.

**Perry, R. M., Green D.W.** (2001) Perry. Manual del Ingeniero Químico, Ed. McGraw-Hill, Madrid.

**Smith, J.M., Van Ness, H. C., Abbott, M.M.** (1996) Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Ed. McGraw-Hill, Nueva York.

## 5.3 Páginas Web

[www.textoscientificos.com](http://www.textoscientificos.com)

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

[www.tecnociencia.es/especiales/hidrógeno/descripción.htm](http://www.tecnociencia.es/especiales/hidrógeno/descripción.htm) tiene como

fuentes:

- Unión Europea.
- Plan Nacional I+D+I 2004-2007.
- Asociación Española de Pilas de Combustible. (APPICE)
- La energía de hidrógeno y las pilas de combustible. Comisión Europea.
- International Energy Agency Hydrogen Program
- Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)



- Combustibles alternativos para un transporte menos contaminante. Revista Consumer.
- Hydrogen Production & Delivery. National Renewable Energy Laboratory (NREL). U.S. Department of Energy.
- European Hydrogen Association.
- Fuel cells. Energy Efficiency and Renewable Energy. U.S. Department Energy.

[www.cienciateca.com/fuelcells.htm](http://www.cienciateca.com/fuelcells.htm)

Artículo de la NASA

## **5.4 Otras fuentes**

Apuntes de la asignatura del tercer curso de Ingeniería Técnica Industrial, química industrial llamada Química Industrial.

Apuntes de la asignatura optativa, Evaluación y control de ruidos.