

GRADO EN INGENIERIA EN TECNOLOGIA
INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE GRADO

***DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA
LA OBTENCIÓN DE METANO EN
CONDICIONES ÓPTIMAS MEDIANTE
“POWER TO GAS”***

Alumno/Alumna: Ibañez, Perez, Julen

Director/Directora (1): Barrio, Cagigal, Victoria Laura

Curso: 2018-2019

Fecha: Bilbao, 19 de julio de 2019

INDICE

RESUMEN	1
LABURPENA	2
ABSTRACT	3
1. MEMORIA	5
1.1 Introducción	5
1.2 Contexto	7
1.3 Alcance y objetivos	10
1.4 Beneficios que aporta el trabajo.....	11
1.1 Beneficios tecnológicos	11
1.2 Beneficios ambientales.....	12
1.3 Beneficios económicos.....	12
1.4 Beneficios personales	12
1.5 Análisis del estado del arte.	14
1.5.1 Sistemas de Almacenamiento de Energía en la actualidad	14
1.6 Alternativas	19
1.6.1 Sistemas de almacenamiento de hidrógeno	19
1.6.2 Técnicas renovables de producción de metano.....	20
1.7 Análisis de riesgos	23
1.8 Descripción de la solución propuesta.....	26
2. METODOLOGIA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO	27
2.1 Descripción de tareas, fases, equipos o procedimientos.....	27
2.1.1 Equipos	27
2.1.2 Calibración de los equipos.....	36
2.1.3 Preparación de catalizadores	39
2.1.4 Descripción del ensayo	41
2.1.5 Descripción de tareas	42
2.2 Diagrama de Gantt.....	45
2.3 Cálculos.....	46
2.4 Resultados.....	47
2.4.1 Puesta a punto	47
2.4.1 Ensayos	48
3. Aspectos económicos	54

3.1	Descripción del presupuesto	54
3.1.1	Horas internas.....	54
3.1.2	Amortización	56
3.1.3	Gastos.....	57
3.1.4	Costes totales	58
3.2	Análisis de rentabilidad	58
4.	Conclusiones.....	59
5.	Bibliografía	61
ANEXO I. NORMATIVA APLICABLE		64
1.	Calidad del aire.....	64
2.	Emisiones de gases de efecto invernadero.....	64
3.	Uso de energías renovables	65
4.	Biogás.....	65
ANEXO II. PLANOS, ESQUEMAS		67
1.	Esquema planta piloto	67
2.	Plano de diseño	68

INDICE FIGURAS

Figura 1. Generación eléctrica actual y escenarios futuros (TWh) ³	5
Figura 2. Reacción de Sabatier ¹⁰	8
Figura 3. Esquema proceso “ <i>power to gas</i> ” ⁵	8
Figura 4. Tecnologías para la reducción de emisiones de gases de Efecto invernadero (CO ₂) ¹¹	14
Figura 5. Evolución de las distintas energías de origen renovable instaladas ²⁶	18
Figura 6. Eficiencias volumétricas y másicas de las diferentes técnicas de almacenamiento de hidrógeno ²⁸	19
Figura 7. Ejemplo de cadena de proceso “ <i>Power to gas</i> ” ²⁹	20
Figura 8. Condiciones de operación de metanación catalítica y biológica ²⁹	21
Figura 9. Configuración de la planta	26
Figura 10. Diferencia entre un material catalizador y fotocatalizador ³⁴	26
Figura 11. Planta piloto.....	27
Figura 12. Sistema de alimentación, MF.....	28
Figura 13. Válvulas manuales.	29
Figura 14. Cámara del reactor.....	29
Figura 15. Sección de reacción	29
Figura 16. Sistema de separación	30
Figura 17. Esquema de la planta	31
Figura 18. Controladores de la planta.....	31
Figura 19. Ejemplo de una sesión	32
Figura 20. CompactGC.....	33
Figura 21. Esquema cromatógrafo	33
Figura 22. Método utilizado en el FID ³⁵	35
Figura 23. Método utilizado en el TCD ³⁵	35
Figura 24. Refrigerador de la planta	36
Figura 25. GL SPECTIS 1.0 Touch.....	36
Figura 26. Filtro.	36
Figura 27. Flujímetro	36
Figura 28. Gráfico de calibración CO ₂	37
Figura 29. Gráfico calibración TCD.....	37
Figura 30. Gráfico calibración FID	38
Figura 31. Pestaña de calibración del peltier	39
Figura 32. Cámara de reacción	47
Figura 33. Controlador de presión invertido.....	48
Figura 34. Gráfico ensayo 1 sin luz	50
Figura 35. Gráfico ensayo 1 con luz	51
Figura 36. Gráfico ensayo 2 sin luz	52
Figura 37. Gráfico ensayo 2 con luz	53
Figura 38. Vista frontal de la planta piloto.....	67
Figura 39. Vista lateral (derecho) de la planta piloto.....	67
Figura 40. Vista interior (lateral izquierdo) de la planta piloto.....	68
Figura 41. Plano de diseño de la planta piloto	68

INDICE TABLAS

Tabla 1. Resumen de características más relevantes de las celdas electroquímicas ²⁴	17
Tabla 2. Resumen de las características de sistemas de almacenamiento utilizadas en la actualidad.....	18
Tabla 3. Matriz de priorización de riesgos	25
Tabla 4. Hitos del proyecto.....	44
Tabla 5. Horas invertidas por el alumno y el tutor en las diferentes tareas	54
Tabla 6. Partida de las horas internas	55
Tabla 7. Partida de las amortizaciones.....	56
Tabla 8. Partida de gastos de los gases de alimentación	57
Tabla 9. Partida de gastos de los materiales que no se consideran activos fijos	57
Tabla 10. Gastos totales.....	58
Tabla 11. Desglose de los costes totales.....	58

Lista de acrónimos

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

UE: Unión Europea

CAES: Compressed Air Energy Storage

EE UU: Estados Unidos

MF: flujo másico

PID: proportional–integral–derivative

FID: Flame Ionization Detector

TCD: Thermodynamic Conductivity Detector

Dp: Diámetro de partícula

WSHV: Weight Hourly Space Velocity

CE: Comisión Europea

UNE: Una Norma Española

ISO: International Standardization Organization

RESUMEN

En los últimos años, se ha visto incrementada la necesidad de un nuevo modelo energético. Un modelo energético exento de energías fósiles y que sea sostenible, y, a su vez, éste deberá ser respetuoso con el medio ambiente, con el fin de disminuir el cambio climático asociado. Una de las tecnologías dentro de este nuevo modelo es la denominada “*power to gas*”. Ésta cumple con las condiciones previamente indicadas, debido a que esta tecnología produce metano a partir de hidrógeno renovable y carbono dióxido.

El hidrógeno se obtiene a partir de la hidrólisis del agua mediante el uso de energía solar o eólica, que posteriormente será utilizado para producir el metano necesario. En cambio, el carbono monóxido necesario puede provenir de emisiones contaminantes, evitando así la emisión de este contaminante a la atmósfera. Por lo tanto, el reto existente en la actualidad será el de conseguir una producción metano que sea rentable, el cual deriva de una adecuada conversión del carbono dióxido.

A tal respecto, el fin de este proyecto será conseguir una producción de metano rentable. Para ello se llevarán a cabo distintos ensayos de reacción fotocatalítica, en un sistema avanzado, sistema formado por una cámara Harrick. Debido al novedoso sistema utilizado, previo a poder comenzar con los ensayos, se tuvo que proceder a la instalación completa de la planta y sus componentes, así como su posterior puesta a punto.

Tras haber consultado y analizado distintas investigaciones realizadas hasta la fecha, se decidió trabajar con dos catalizadores distintos NiAl_2O_3 y AuTiO_2 . Debido al alto precio del oro se adicionaron metales activos más baratos, para así reducir costes asociados. Con el fin de encontrar las condiciones de operación óptimas de cada catalizador, y así poder hacer una comparación entre ellos se procedió a la realización de ensayos a distintas condiciones de operación, tales como: distintas temperaturas, velocidades espaciales e intensidades de luz.

Es importante mencionar que debido a distintos percances sucedidos durante el proyecto solo se pudieron llevar a cabo los ensayos utilizando un único catalizador (NiAl_2O_3). Para establecer las condiciones óptimas de funcionamiento se trabajó a velocidad espacial constante, y así se determinaron la influencia de la temperatura y de la luz. Por un lado, el rango óptimo de temperatura durante el desarrollo de la reacción fue entre 400 y 450 °C dado que se observó que el catalizador no era activo a bajas temperaturas. Por otro lado, se determinó que la aplicación de luz durante la reacción mejoraba la actividad del catalizador, obteniendo así mejores resultados.

En conclusión, la utilización del catalizador NiAl_2O_3 aplicando luz durante la reacción podría ser un nuevo modelo energético eficaz, rentable y sostenible para producir metano. Esta tecnología podría usarse para sustituir las energías fósiles y así ayudar a disminuir el cambio climático.

LABURPENA

Azken urteotan, agerian geratu da eredu energetiko berri baten beharra. Erregai fosilik gabeko eredu iraunkorra eta aldi berean inguruarekiko errespetagarria dena. Eredu energetiko berri honen helburu nagusietako bat aldaketa klimatikoa gutxitzea izanik. Hori aurrera eramateko teknologia aipagarrietako bat “*power to gas*” izeneko prozesua da. Honek, aurretik aipaturiko baldintzak betetzen ditu, metanoa berriztagarria den hidrogenoaren eta karbono dioxidoaren arteko erreakzioen bitartez sortzen baititu.

Aipaturiko hidrogeno berriztagarria urren hidrolisiaren bitartez sortuko da, beharrezko energia eguzki energiaren edo energia eolikoaren bitartez lortuz. Sorturiko hidrogeno hori hurrengo fasean metanoa lortzeko erabiliko da. Beste alde batetik, erreakzioa gertatzeko beharrezkoa den karbono dioxidoa kutsagarriak diren emisioetatik eratorritakoa izan daiteke, emisio horiek atmosferara igortzea ekidinez. Beraz, gaur egungo erronka nagusietariko bat errentagarria den prozesu batetatik metanoa sortzea izango da. Hau karbono dioxidoaren konbertsio egoki baten ondorioz lortuko da.

Hortaz, proiektu honen helburuetako bat metanoa sortzeko prozesu errentagarria lortzea izango da, operazio baldintza egokiak lortuz. Horretarako, Harrick kamara batez osaturik dagoen sistema aurreratatu bat erabiliz erreakzio fotokatalitiko ezberdinak aurrera eramango dira. Aipaturiko sistema berria izatearen ondorioz, ekipoaren eta horri loturiko elementu guztien instalazioa eta ondorengo doikuntzak egin behar izan ziren.

Proiektua hasi baino lehen eginiko beste ikerketa batzuk aztertu ondoren NiAl_2O_3 eta AuTiO_2 katalizatzaileekin lan egitea erabaki zen. Urreak duen kostu altuaren ondorioz, merkeagoak diren metal aktiboak gaineratu zitzaizkion, honen kostua murrizteko. Katalizatzaile bakoitzaren lan baldintza egokiak lortu eta horiek konparatu ahal izateko, baldintza ezberdinak erabiliz, hala nola, tenperatura ezberdinak abiadura espazial ezberdinak eta argiaren intentsitate ezberdinak erabiliz hainbat entsegu ezberdin aurrera eraman ziren.

Aipagarria da, proiektuan zehar sorturiko ezustekoen eraginez, entseguak katalizatzaile bakarra erabiliz egin ziren (NiAl_2O_3). Lehenik eta behin, operazio baldintza egokiak lortzeko abiadura espazial konstantea izanik entsegu ezberdinak egin ziren, horrela, tenperaturak eta argiak duten eragina zehaztu ahal izan zen. Alde batetik, erreakzioa burutu ahal izateko tenperaturaren tarte egokiena 400-450 °C-koa dela zehaztu zen, tenperatura baxuetan katalizatzaileak aktibotasuna galtzen zuela ikusi baitzen. Beste alde batetik, erreakzioan zehar argiaren erabilerak katalizatzailearen aktibitatea hobetzen zuela frogatu zen, emaitzak hobetuz.

Beraz, laburbilduz, argiaren erabileraren bitartez, NiAl_2O_3 katalizatzailea metanoa sortzeko baliatu daiteke, berria den eredu energetiko eraginkor, errentagarri eta iraunkor baten ondorioz. Horrela, aipaturiko teknologia hau erregai fosilak ordezkatu ditzake, aldaketa klimatikoa gutxituz.

ABSTRACT

In recent years, the need for a new energy model has been increased. This energy model should be free of fossil fuels and sustainable, but at the same time, it must be environmentally friendly in order to reduce the associated climate change. One of the technologies within this new model is the so-called "power to gas". This technology fulfills the conditions previously indicated as it produces methane from renewable hydrogen and carbon dioxide.

Hydrogen is obtained from the hydrolysis of water through the use of solar or wind energy, which will later be used to produce the necessary methane. Otherwise, the necessary carbon monoxide can come from pollutant emissions, thus avoiding the emission of this pollutant into the atmosphere. Therefore, the current challenge will be to achieve a profitable methane production, which derives from an adequate conversion of carbon dioxide.

In this respect, the aim of this project will be to achieve a profitable methane production. For this purpose, different photocatalytic reaction tests will be carried out in an advanced system consisting of a Harrick camera. Due to the new system used, before being able to begin with the tests, it was necessary to proceed to the complete installation of the plant and its components, as well as its subsequent set up.

After having consult and analyze the different researches done to date, it was decided to work with two different catalysts NiAl_2O_3 and AuTiO_2 . Because of the high price of gold, cheaper active metals were added to reduce associated costs. In order to find the optimal operating conditions of each catalyst and thus be able to make a comparison between them, different tests were carried out at different operating conditions, such as: different temperatures, spatial velocities and intensities of light.

It is important to mention that due to different mishaps during the project only one catalyst (NiAl_2O_3) could be used to carry out the tests. To establish the optimum operating conditions, the work was carried out at constant spatial velocity and the influence of temperature and light were determined. On the one hand, the optimal temperature range during the development of the reaction was between $400\text{-}450\text{C}^\circ$, it was observed that at lower temperatures the catalyst was not active. On the other hand, it was determined that the application of light during the reaction improved the activity of the catalyst, therefore obtaining better results.

In conclusion, the use of the NiAl_2O_3 catalyst in the adequate temperature range and applying light during the reaction could be an efficient, cost-effective and sustainable new energy model for producing methane, which could replace fossil fuels in order to reduce climate change.

Palabras clave

Power to gas

Metano

Fotocatálisis

Energía renovable

Cambio climático

Biometano

Efecto invernadero

Conversión

1. MEMORIA

1.1 Introducción

Debido al gran aumento del consumo de los combustibles fósiles en los últimos años, se han hecho más evidentes, si cabe, los efectos adversos derivados del consumo de estos. La quema o combustión de dichas materias primas genera gran cantidad de CO₂, un gas de efecto invernadero al igual que el metano y el vapor de agua. El aumento de estos gases provocan el denominado efecto invernadero, uno de los mayores problemas existentes en la actualidad en relación al medio ambiente¹. El incremento masivo de CO₂ puede provocar un calentamiento global del planeta. Además, es importante mencionar que las reservas de los combustibles fósiles son finitas, por lo que, debe tomarse una nueva dirección tanto en el en la producción de energía como en su posterior consumo, dirección hacia un sistema energético sostenible².

			New Policies		Current Policies		Sustainable Development	
	2000	2017	2025	2040	2025	2040	2025	2040
Coal	6 001	9 858	9 896	10 335	10 694	13 910	7 193	1 982
Oil	1 212	940	763	527	779	610	605	197
Gas	2 747	5 855	6 829	9 071	7 072	10 295	6 810	5 358
Nuclear	2 591	2 637	3 089	3 726	3 079	3 648	3 303	4 960
Hydro	2 618	4 109	4 821	6 179	4 801	5 973	5 012	6 990
Wind and solar PV	32	1 519	3 766	8 529	3 485	6 635	4 647	14 139
Other renewables	217	722	1 057	2 044	1 031	1 653	1 259	3 456
Total generation	15 441	25 679	30 253	40 443	30 971	42 755	28 859	37 114
<i>Electricity demand</i>	<i>13 156</i>	<i>22 209</i>	<i>26 417</i>	<i>35 526</i>	<i>26 950</i>	<i>37 258</i>	<i>25 336</i>	<i>33 176</i>

Figura 1. Generación eléctrica actual y escenarios futuros (TWh)³

Dicho sistema energético es necesario, por un lado, desde el punto de vista del planeta, si seguimos en esta dirección las consecuencias del cambio climático pueden llegar a ser irreversibles, si no lo son ya. Ya se puede apreciar el cambio que se ha dado en el clima de la tierra, tanto la temperatura de la tierra como la del mar ha aumentado y en consecuencia los polos se están derritiendo, subiendo el nivel del mar y aumentado la humedad de la atmósfera.

Cabe indicarse que los efectos adversos indicados no son los únicos problemas, los combustibles fósiles tienen más inconvenientes, ya que, como queda en evidencia, las reservas de dichas materias primas son finitas, es decir, al no ser una energía renovable llegará el momento de que las reservas de éstos se agoten. Además, por otro lado, cabe indicarse que estas reservas se encuentran en países específicos lo que conlleva a conflictos por su control, además de generar una gran dependencia energética de los países sin recursos hacia países con control energético⁴.

Para solucionar los problemas asociados a la generación energética a partir de combustibles fósiles (efecto invernadero, descentralización de la energía, agotamiento de materia prima, etc.) cada vez son más las investigaciones encaminadas a la sustitución de éstos, tanto para

producción de energía eléctrica como para el transporte (debido a que actualmente ambos sectores tienen una gran dependencia de los combustibles fósiles).

Entre las distintas investigaciones se encuentra la tecnología conocida como "*power to gas*", la cual consiste en conseguir metano a partir de hidrógeno y CO₂, siendo ésta una energía renovable y sostenible; de esta manera se disminuiría la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera⁵. La tecnología indicada trata de un proceso de ciclo cerrado, ya que una vez que se use el metano, el CO₂ producido se usa, de nuevo, para volver a generar metano, y por tanto no aumentarían las emisiones de CO₂.

1.2 Contexto

El consumo energético está experimentando un crecimiento continuo a nivel mundial, lo que está llevando a un aumento continuo de emisiones de gases de efecto invernadero. La preocupación por todos los temas relacionados con la protección del medioambiente (el cambio climático, el agujero de la capa de ozono, etc.) han originado varios distintos tratados, conferencias y convenciones⁶, todas ellas encaminadas a frenar el aumento de consumo de combustibles fósiles, y las emisiones de gases de efecto invernadero derivadas. Hasta la fecha el protocolo de Kioto es uno de los principales acuerdos elaborados. En ella se acordó reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero en un 5,2 %, entre el año 2008 y 2012; respecto a 1990⁷. Cabe indicarse que actualmente el protocolo de Kioto está sumergido el segundo periodo de compromiso, en el cual se han acordado realizar nuevas reducciones de sus emisiones. Europa ha acordado una reducción del 20% con respecto a 1990. Cabe indicarse que dicho porcentaje de reducción se encuentra en consonancia con el objetivo establecido en la UE del 20% en 2020, derivada de la estrategia 2020⁸.

Para alcanzar dichos objetivos es imprescindible modificar la actual política energética y fomentar un sistema energético descentralizado basado en energías renovables. Para ello la Unión Europea ha propuesto como objetivo, de aquí a 2020, la innovación y uso eficaz de la energía, así como el desarrollo de energías renovables (tecnologías limpias para combatir el cambio climático)⁸.

Actualmente, para combatir el cambio climático y alcanzar los objetivos establecidos por la Unión Europea se apuesta cada vez más por el desarrollo de proyectos de gas verde, debido a las ventajas respecto a otras energías renovables. No obstante, en la actualidad, uno de los mayores retos a superar en cuanto a la generación y uso de las energías renovables se centra en el sistema de almacenamiento, debido a la generación intermitente de estas energías alternativas.

Cabe indicarse que el metano es uno de los gases verdes previamente indicados, gas renovable, que puede ser generado tanto a partir de la digestión anaerobia de biomasa orgánica, así como a partir del proceso de metanación catalítica de gas de síntesis, además de ser un combustible con elevado potencial de almacenamiento⁹.

El gas de biometano es considerado un combustible limpio y vector energético flexible, ya que puede inyectarse directamente en las redes de gas ya existentes⁹. Es por ello que es un combustible a tener en cuenta para contribuir en las futuras estrategias de energía renovable para generación de electricidad, transporte y calefacción.

A tal respecto, actualmente, la generación de metano renovable es una alternativa interesante de desarrollo, como por ejemplo la tecnología denominada “*power to Gas*”, un concepto de red inteligente emergente por el cual la electricidad se convierte en metano, para fines de almacenamiento⁹. El concepto de “*power to gas*”, consiste en generar hidrógeno y/o metano. A partir de fuentes renovables, agua y electricidad se genera hidrógeno para inyectarlo en la red de gas directamente o en forma de metano, mediante la reacción de Sabatier.

Reacción de Sabatier

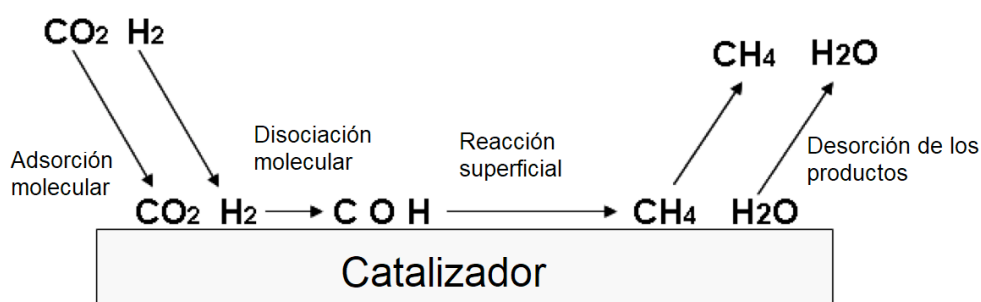
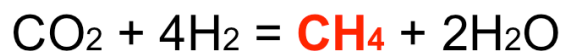


Figura 2. Reacción de Sabatier¹⁰

Para la electrolisis del agua se usará una energía renovable ya sea la solar o la eólica, y se hará uso de ella cuando haya una sobreproducción de energía o no pueda verterse a la red, con el fin de almacenar esa electricidad.

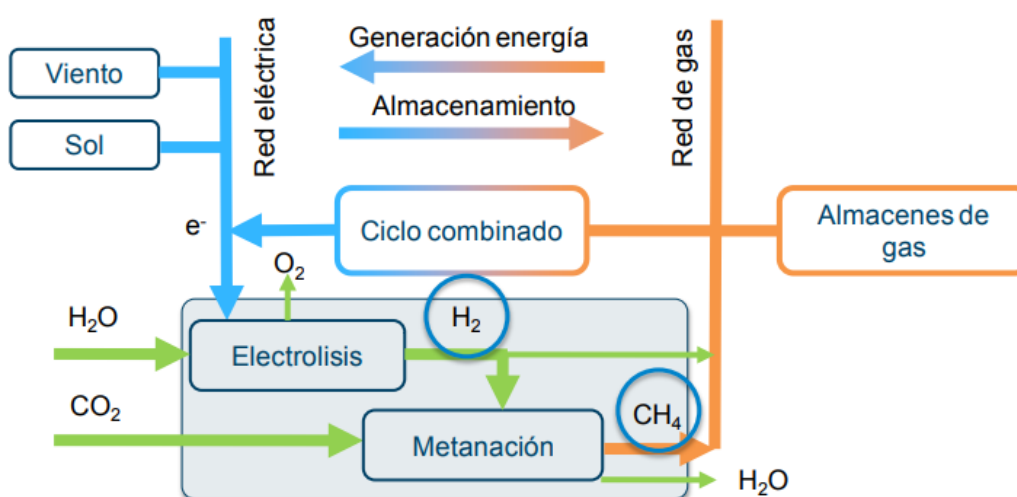


Figura 3. Esquema proceso "power to gas"⁵

En este caso, para el desarrollo del trabajo de investigación, se va a centrar en la ecuación de Sabatier, es decir, en la creación de gas natural sintético a partir del CO_2 y del H_2 . Para ello se diseñará una instalación equipada con un reactor fotocatalítico, el cual se pondrá a punto y se realizarán pruebas con distintos catalizadores y en diversas condiciones de operación. De este modo se observará el rendimiento de la reacción, con el fin de encontrar las condiciones y el catalizador óptimo.

La fotocatalisis es una reacción química que transforma la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador, durante el proceso se dan reacciones tanto de oxidación

como de reducción. De este modo se pueden evitar las reacciones secundarias, es decir, la creación de elementos no deseados, y en consecuencia, aumentando la conversión del proceso.

1.3 Alcance y objetivos

La metanación es un proceso innovador para la producción de metano, cuando se realiza a partir de fuentes renovables, y asimismo, se puede disminuir el efecto de los gases invernadero. Sin embargo, para poder implantar esta técnica a nivel industrial es necesario encontrar un catalizador óptimo para el proceso. Para ello será necesario que el catalizador cumpla los siguientes requisitos, 1) Que sea activo, es decir, que consiga una alta conversión de metano. 2) Que sea selectivo, por lo tanto, que minimice las reacciones secundarias evitando la creación de productos no deseados. 3) El último requisito es que el catalizador sea estable, es decir, que su actividad catalítica y sus propiedades físico-químicas no varíen a lo largo de un tiempo razonable. Para poder cumplir este objetivo se plantean los siguientes objetivos parciales.

- Diseño y puesta a punto de instalación fotocatalítica.
- Determinar tanto los ratios de alimentación del proceso de metanación, así como las condiciones de trabajo óptimos para alcanzar la mayor conversión de metano.
- Desarrollo de catalizadores basados en níquel u oro. En el segundo caso, reduciendo el contenido de oro, con el fin de reducir los costes. Para ello se usara la adición de metales activos más baratos, pero manteniendo constante la actividad catalítica.
- Comparar las distintas pruebas realizadas con el fin de determinar cuál de ellas es la más adecuada, teniendo en cuenta los costes y los resultados en cuanto a conversión de metano.

1.4 Beneficios que aporta el trabajo

La realización del presente Trabajo, se basa en la investigación de la tecnología “*power to gas*”, que a su vez, abarca varias áreas de conocimiento dentro de la Ingeniería.

El desarrollo de sistemas catalíticos para la obtención de metano (CH_4) a partir de hidrógeno (H_2) aporta grandes beneficios, tanto ambientales así como técnicos y económicos, además de los beneficios en el ámbito social, debido a lo útil que puede llegar a ser, a futuro, haber realizado un trabajo de investigación para la generación de metano a partir de energías renovables.

1.1 Beneficios tecnológicos

Cabe indicarse que mediante el presente proyecto, y a partir de materias primas de origen renovable, se genera un nuevo vector energético limpio y sostenible.

Uno de los beneficios tecnológicos a destacar se centra en la eficacia que puede tener este tipo de reactores, en relación al reemplazo del calor por la luz, siendo la diferencia entre la fotocatalisis y la catálisis convencional el modo de activación del catalizador. Mientras que la fotocatalisis se centra en la activación mediante fotones, el segundo caso trata de una activación térmica. Cabe indicarse que, actualmente, la fotocatalisis es empleada en muchos procesos químicos diferentes, con el fin de generar energías limpias, a partir de recursos renovables como es la luz solar, y reducir así el grado de contaminación atmosférica existente.

Con el fin de obtener las condiciones más favorables a la hora de llevar a cabo la reacción, de manera que la conversión del reactivo y el rendimiento del producto sean lo más altos posible, se ha realizado la investigación con distintas condiciones de operación. Este proceso toca distintas áreas de la ingeniería, como son el área de ingeniería ambiental, ingeniería energética, y la ingeniería química, lo cual conlleva un gran beneficio tecnológico asociado a distintos sectores.

Además de lo comentado, el hecho del uso de un sistema de reacción avanzado, sistema formado por una cámara Harrick, es una de las tecnologías más destacable. Estos reactores de pequeño tamaño reducen considerablemente el tamaño de la planta, además de que conlleva consigo una serie de beneficios técnicos, tales como disminución de los requerimientos técnicos de las plantas de producción, aumento en la eficacia de transferencia de calor y energía, lo que posibilita el control de los parámetros críticos del proceso (como son la presión y la temperatura). Como consecuencia de dichos beneficios tecnológicos se obtiene una mejora en el rendimiento energético.

El proceso aquí desarrollado todavía no ha encontrado una adopción industrial generalizada, y es por ello que no se ha implantado a escala industrial. Esto se debe a que los desafíos asociados superan las ventajas que conlleva el reemplazo del calor por la luz. Por este mismo motivo, un desarrollo satisfactorio del proceso de investigación conllevaría asociado el correspondiente estudio de viabilidad del proceso completo, con el cual se podría justificar su implantación como tecnología alternativa para la producción de metano.

Con valor añadido a la implantación satisfactoria del proceso de producción de metano, cabría mencionar el beneficio que se podría lograr en relación a la descentralización energética. Cada país podría producir la cantidad de energía que fuese necesaria para su consumo, dejando de lado la dependencia que existe actualmente hacia otros países. Además, con la generación de energía sostenible se podría llegar a prescindir de los actuales combustibles fósiles, combustibles no renovables, por lo que agotables en un corto periodo de tiempo.

1.2 Beneficios ambientales

El uso de nueva tecnología, asociado al presente proyecto, podría traer consigo grandes beneficios ambientales, asociados todos ellos a los beneficios económicos. La implantación del sistema “*power to gas*” en la industria traería consigo una alta reducción de las emisiones de CO₂, lo cual conllevaría una importante reducción en los gases de efecto invernadero, ya que el proceso “*power to gas*” está asociado a un sistema circular donde el CO₂ generado puede reutilizarse para producir metano, otra vez. Por lo tanto, se reduciría la contaminación emitida tanto al ser humano, como al planeta (agua y aire, principalmente).

Por otro lado, con este innovador proceso para crear gas natural sintético podrían evitarse las extracciones de metano que tanto daño hacen al medio ambiente, así como el “*fracking*” o la de las plataformas marinas.

1.3 Beneficios económicos

Al tratarse de un proyecto de investigación, el tema económico debería tratarse una vez que éste implantado. Como ya se ha comentado anteriormente, una de las aplicaciones de este proyecto podría ser la del campo de la generación de energía, y otra de las aplicaciones, en cambio, podría estar ligada al campo de la industria.

Respecto al primer campo mencionado, sería una forma de poder almacenar energía procedente de las fuentes renovables, ya que este es uno de los mayores retos que tienen. De este modo, se reduciría considerablemente la energía que se pierde haciendo las energías renovables más económicas.

Por otro lado, respecto al campo de la industria, la implantación de este sistema traería un ahorro económico a la hora de consumir gas natural, dado que la propia planta podría recuperar parte del metano consumido, reduciendo notablemente tanto las emisiones de CO₂ como los gastos a la hora de consumir metano. El gran reto de esta tecnología es el de aumentar los rendimientos del proceso.

1.4 Beneficios personales

Entre los beneficios personales, puede encontrarse el beneficio académico, ya que al llevar a cabo este proyecto se han puesto en práctica los distintos conocimientos obtenidos a lo largo de la carrera. Por otro lado cabe indicar que, mediante el desarrollo del proyecto se ha podido ver de cerca el trabajo de laboratorio aprendiendo a superar los distintos inconvenientes que van surgiendo.

Por otro lado, como en cualquier otro proyecto se ha llevado a cabo el autodidactismo, es decir para conseguir un propósito las distintas estrategias que se han puesto en marcha.

1.5 Análisis del estado del arte.

La Agencia Internacional de la energía ha establecido unos objetivos de reducción del 50 % de emisiones de CO₂ para el año 2050¹¹, para los cuales se identifica el desarrollo que deberán experimentar las nuevas tecnologías existentes:

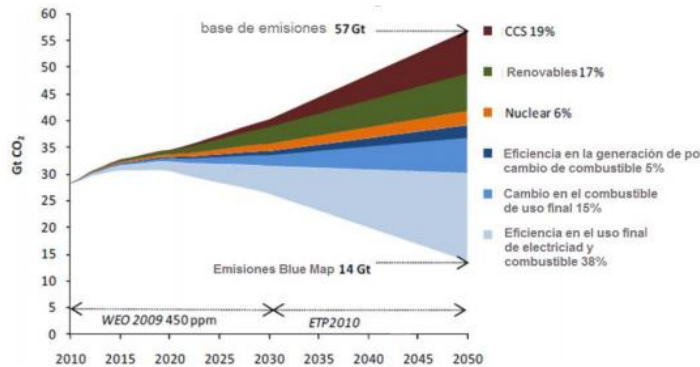


Figura 4. Tecnologías para la reducción de emisiones de gases de Efecto invernadero (CO₂)¹¹

Las energías renovables existentes actualmente se caracterizan por el hecho de tener un comportamiento aleatorio e impredecible. Dicha situación conlleva a situaciones de exceso de energía así como de déficit de energía¹². A tal respecto, el mayor reto existente actualmente en relación a las energías renovables se centra en el almacenamiento de la energía (energía que actualmente se desperdicia debido a las pocas infraestructuras de almacenamiento existentes).

La energía puede ser generada, transportada y transformada con facilidad, sin embargo, resulta complicado almacenarla en grandes cantidades¹². Es por ello que actualmente se identifican varios tipos de almacenamiento de energía renovable: sistemas de almacenamiento mecánico, térmico, químico y electroquímico. Todas ellas con sus características y peculiaridades.

1.5.1 Sistemas de Almacenamiento de Energía en la actualidad

Cabe indicarse que los sistemas de almacenamiento de energía, y en consecuencia la aplicación que se le puede llegar a dar, se pueden definir en función de la potencia requerida y del tiempo en que se pueda responder la unidad de almacenamiento.

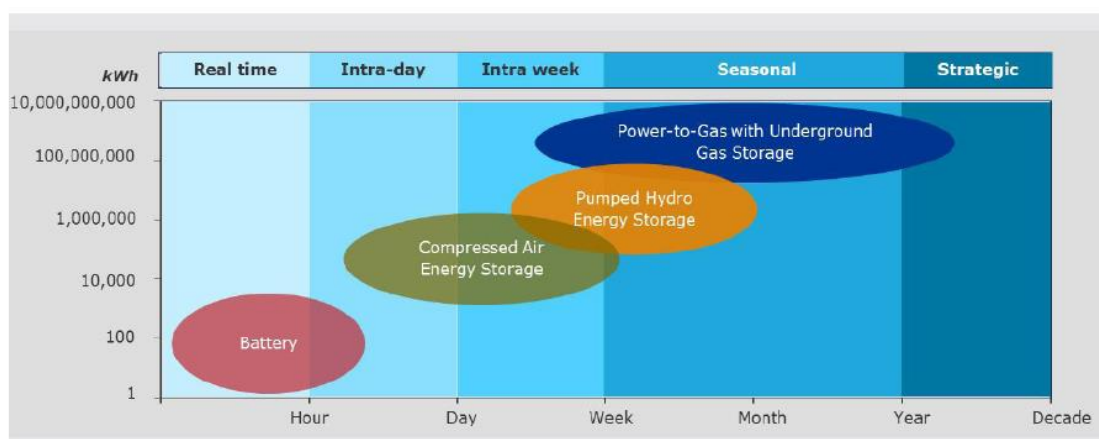


Figura 5. Rangos de potencia aplicable y duración de la potencia de descarga ¹³

Tal y como se ha indicado, uno de los principales sistemas de almacenamiento energético se basa en el denominado almacenamiento mecánico. En la actualidad, dentro de los almacenamientos mecánicos, los sistemas de almacenamiento de energía a través de aire comprimido son una de las principales soluciones para las energías renovables. El tiempo de almacenamiento en el caso de las energías renovables debe ser de horas, días o incluso meses, debido a la problemática existente en cuanto a su generación intermitente, y este tipo de sistemas de almacenamiento permiten esta aplicabilidad.

Mediante este sistema se consigue almacenar aire comprimido a partir de energía eléctrica excedentaria, que posteriormente será devuelto a su estado anterior con la instalación de una turbina de gas que genera electricidad a partir de la expansión del aire comprimido.

Las instalaciones de almacenamiento energético a través de aire comprimido (CAES) varían su capacidad de almacenamiento entre los 50 MW y 330 MW, mientras que la eficiencia se encuentra alrededor del 80 %. No obstante, el almacenamiento energético a través de aire comprimido únicamente es válido para almacenamiento de grandes cantidades energéticas o usos pequeños ^{13, 14}.

Uno de los aspectos positivos de esta técnica se centra en que es una tecnología madura; existen varios proyectos en marcha: Huntorf (Alemania), McIntosh (EE UU). En el segundo de los casos (EEUU) se comprime y guarda el aire en un acuífero situado a 1.000 metros de profundidad. Dicha compresión de aire se realiza mediante la energía proporcionada por los aerogeneradores ¹⁶.

No obstante, el aire comprimido no es la única técnica de almacenamiento de energía mecánica. Otra de las técnicas se centra en los sistemas denominados volantes de inercia. Esta técnica de almacenamiento se basa en la aceleración de un rotor (volante), a una velocidad muy alta, por lo que la energía existente se mantiene en el sistema como energía de rotación.

Tras la extracción de la energía del sistema se reduce la velocidad de rotación del volante (principio de conservación de la energía). La eficiencia de estos dispositivos puede llegar al 90 %, tratándose de un sistema capaz de almacenar y liberar mucha energía rápidamente¹⁷.

El sistema de bombeo hidráulico es otra de las técnicas más utilizadas dentro de los sistemas de almacenamiento de energía mecánica; sin embargo, la disponibilidad de sitios para su instalación es cada vez menor. Esta técnica utiliza la electricidad sobrante (en periodos de baja demanda) para bombear el agua desde el depósito inferior hacia el depósito superior. En periodos en el que la demanda es muy elevada, se abren las compuertas del depósito superior y el agua activa las turbinas para generar energía eléctrica en horas pico. Actualmente la eficiencia de este tipo de centrales se encuentra entre el 65 % y el 80 %¹⁶.

En la actualidad, es una alternativa muy considerada para la generación y almacenamiento de energía en España, debido a su elevado potencial hidroeléctrico. Actualmente existen gran cantidad de instalaciones de este tipo en la península. No obstante, debido al elevado uso de hidrocarburos en las islas canarias, y con el fin de avanzar hacia la sostenibilidad del nuevo modelo energético (modelo basado en las energías renovables), se están realizando varios proyectos y estudios de viabilidad para la implantación de sistemas de bombeo hidráulico en cada una de las islas¹⁸.

Uno de los ejemplos más destacables se considera el de la isla de El Hierro, un sistema hidroeólico cuyo objeto es alcanzar la máxima cobertura posible de la demanda eléctrica de la isla, siendo la principal de las energías renovables. En este caso, y siendo un aspecto destacable respecto a las centrales existentes en la península, la energía de bombeo se consigue a través de un parque eólico situado a los alrededores de la central hidroeléctrica, almacenando, en consecuencia, la energía sobrante del parque eólico así como energía hidráulica sobrante generada.

A tal respecto, cabe indicarse que la central hidroeólica está compuesta por¹⁹; 1) parque eólico de 11,5 MW (5 aerogeneradores de 2.300 kW); 2) central de bombeo de 6 MW; 3) una central hidroeléctrica de 11,32 MW (4 turbinas Pelton de 2.830 kW); 4) depósito superior con una capacidad de 380.000 m³; 5) depósito inferior con una capacidad útil de 150.000 m³.

Tras los buenos resultados obtenidos en relación a la central hidroeólica de el Hierro, cabe indicarse que Canarias ha puesto en marcha varios proyectos de la misma envergadura en varias de sus islas. Uno de los más destacables se considera el proyecto de Gran Canaria (proyecto ya en marcha), la cual consta de una central hidroeléctrica reversible y subterránea, siendo este uno de los aspectos más peculiares respecto a centrales hidroeléctricas ya existentes. Debido a la previsión de un sistema hidráulico bajo tierra, el paisaje no distará demasiado del actual, reduciendo el impacto visual que provocan este tipo de centrales y la afeción negativa que conlleva en la población. Se espera que las turbinas a instalar produzcan más de 200 MW de energía, lo que en teoría sería capaz de cubrir casi el 40% de la demanda máxima de energía de Gran Canaria^{20, 21}.

Dejando a un lado las técnicas de almacenamiento mecánicas, cabe indicarse que otro método desarrollado consta del almacenamiento en forma de energía térmica (calor). La

base de esta tecnología consta de la capacidad latente de absorber de los materiales, para posteriormente mantener el calor durante el tiempo. Estos sistemas pueden ser utilizados para balancear la demanda de energía durante el día y la noche.

En relación a estos sistemas de almacenamiento se ha elaborado un proyecto de almacenamiento de energía térmica para su posterior uso en edificios situados en Bilbao “Integración efectiva de sistemas de almacenamiento térmico estacional en edificios existentes”, mediante el almacenamiento de calor generado en los meses más calurosos y posteriormente utilizarlo en los meses más fríos. El sistema de captación de energía procede del calor captado por colectores solares, el cual será utilizado en los distintos sistemas de calefacción de los edificios. El calor sobrante generado por los captadores de energía se almacena en un gran tanque de agua caliente (perfectamente aislado) para su posterior uso en la época de invierno. La energía contenida podrá ser utilizada tanto para calefacción como para agua caliente sanitaria. Mediante el sistema implantado la energía almacenada puede abastecer el 40 % de la cantidad de demanda energética del edificio^{22, 23}.

Como elementos de almacenamiento electroquímico se encuentran las celdas electroquímicas o baterías. Las celdas electroquímicas son capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química. Mediante estos sistemas, la energía química contenida será transformada en energía eléctrica a través de una reacción química. Cabe indicarse que una batería tiene capacidad de devolver la energía casi en su totalidad, pudiéndose repetir el ciclo un determinado número de veces²⁴.

Las celdas electroquímicas pueden estar constituidas de distintos materiales (electrodos), de los cuales dependerá el grado de capacidad de almacenamiento de cada tipo de batería:

Tabla 1. Resumen de características más relevantes de las celdas electroquímicas²⁴

MATERIAL DE LA CELDA	RENDIMIENTO	RANGO DE POTENCIA	DENSIDAD ENERGÉTICA	CICLOS DE VIDA
Metal-Aire	50 %	0,1-10 MW	Función de tipo de metal	
Sulfuro de Sodio	89 %	0,1-10 MW	540 MJ/m ³	4.000-5.000
Ion Litio	94 %	0,1-10 MW	300-400 kWh/m ³	4.500
Plomo ácido	90 %	0,1-10 MW	60 – 180 MJ/m ³	2.500
Redox de Vanadio	90 %	0,1-10 MW	54-65 MJ/m ³	20.000
Redox de Zinc-Bromo	75 %	0,1-10 MW	72-108 MJ/m ³	12.000

Las tecnologías previamente identificadas, como son, las baterías, el almacenamiento mediante aire comprimido, los volantes de inercia, el almacenamiento en superconductores, almacenamiento en condensadores y las centrales hidráulicas de ciclo reversible, son tecnologías de almacenamiento de energía ya desarrolladas. Sin embargo, estas tecnologías indicadas pueden ser limitadas ya que no almacenan grandes cantidades de energía durante largos periodos de tiempo además de que, en ocasiones dependen de características geográficas específicas²⁵.

Tabla 2. Resumen de las características de sistemas de almacenamiento utilizadas en la actualidad

SISTEMA DE ALMACENAMIENTO	TIPO DE ENERGÍA	RANGO DE POTENCIA	RENDIMIENTO	CICLOS DE VIDA
Combustibles fósiles	Entalpía de reacción	Alto	--	Agotándose
Celdas electroquímicas (baterías)	Electroquímica	Bajo-Medio	60-90 %	Baja
CAES	Potencia, entalpía	Alto	70-80 %	Alta
Volante de Inercia	Cinética	Bajo-Medio	90 %	Media
Bombeo de Agua	Potencial	Alto	80 %	Alta
Térmico	Entalpía	Medio-Alto	90 %	--

No obstante, en la actualidad se identifican otras muchas técnicas de almacenamiento en fase de desarrollo y con un elevado potencial, como por ejemplo las tecnologías del hidrógeno, así como tecnologías de almacenamiento de energía en metano mediante el proceso “*Power to Gas*”, que permiten almacenar grandes cantidades de energía. Es por ello que estas son consideradas alternativas interesantes de investigación y desarrollo, tal y como se desarrolla en el apartado 1.6 del presente documento.

En la figura 5 se pueden identificar la capacidad instalada, a nivel Europeo, de las distintas energías renovables previamente identificadas.

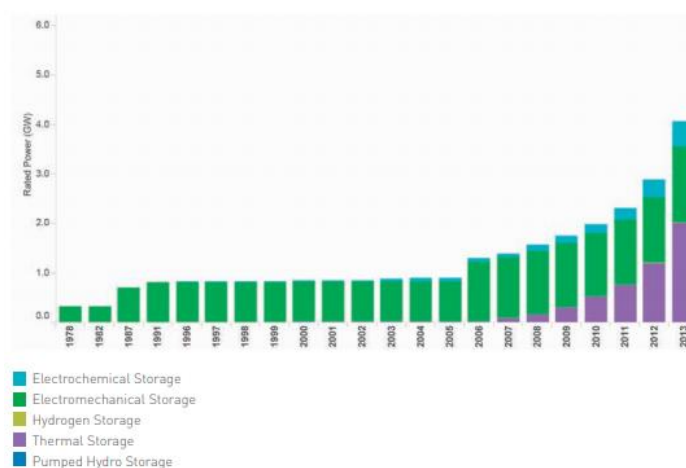


Figura 5. Evolución de las distintas energías de origen renovable instaladas²⁶

1.6 Alternativas

Tal y como se ha indicado previamente, actualmente existen grandes técnicas innovadoras en fase de desarrollo con un elevado potencial de almacenamiento de energía (mayor problema existente en la actualidad en relación a las energías renovables). Dichas técnicas se basan en el almacenamiento energético químico, tales como almacenamiento en forma de hidrógeno y metano:

1.6.1 Sistemas de almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno es un importante portador de energía, pudiendo ser considerado como una de las mejores alternativas a los combustibles fósiles: carbón, petróleo crudo, gas natural y sus derivados²⁷. Tiene un potencial de ser una fuente de energía limpia, fiable y disponible. No obstante, existe un gran reto en cuanto a almacenamiento de energía en forma de hidrógeno. Aunque actualmente existen varias técnicas de almacenamiento de hidrógeno, éstas se encuentran en fase de desarrollo. Será un gran reto la mejora de las condiciones debido a que las propiedades físicas del hidrógeno hacen que su almacenamiento sea realmente complejo, ya que se trata de un gas muy ligero²⁸.

Entre las distintas técnicas de almacenamiento de energía en forma de hidrógeno se distinguen el almacenamiento de hidrógeno; como gas comprimido, en estado líquido, criocomprimido y sólido (criogénico, hidruros metálicos y compuestos de carbono)²⁸:

	Densidad energética volumétrica teórica [kWh/l] ⁽¹⁾	Densidad energética volumétrica del contenedor [kWh/l] ⁽²⁾	Fración másica útil de hidrógeno [%] ⁽³⁾	Proyección de la fracción másica útil de hidrógeno [%] ⁽⁴⁾
H ₂ líquido (1 bar; 20 K)	2,4	1,2	6	12
H ₂ comprimido (700 bar; 300 K)	1,3	1,1	4	9
Carbón activado (100 bar; 300 K)	0,6	0,2	1	2
Carbón activado (100 bar; 77 K)	1,9	0,5	4	6
Hidruros metálicos intersticiales (AB _x , AB ₂)	4,2	1,8	1,5	2
Hidruros metálicos complejos	4,2	0,7	5	7
Hidruros químicos (NaBH ₄)	3,7	1,4	6	9

Figura 6. Eficiencias volumétricas y másicas de las diferentes técnicas de almacenamiento de hidrógeno²⁸

Hoy en día el hidrógeno gaseoso presurizado es la tecnológicamente que está más madura. Además, esta presenta unos ratios aceptables de masa. Sin embargo, entre los aspectos negativos de esta técnica de almacenamiento se identifican las características criogénicas del producto (debido a que dificultan su manejo), así como el elevado consumo energético necesario para llevar a cabo el proceso de licuefacción (alrededor del 30% de la energía

contenida en el hidrógeno almacenado)²⁸. Otra de las tecnologías avanzadas en relación a este tipo de almacenamiento es la tecnología de almacenamiento basada en hidruros metálicos. No obstante, cabe indicarse que ésta presenta el inconveniente del elevado peso.

Otras técnicas como nanotubos de carbono y clatratos, en cambio, se encuentran todavía en fase de experimentación, siendo los resultados de estos muy variables. A tal respecto, el uso de estas técnicas se prevé en un futuro, para más largo tiempo.

1.6.2 Técnicas renovables de producción de metano

Tal y como se ha indicado en apartados anteriores, el metano es un elemento con un elevado potencial de almacenamiento de energía eléctrica excedentaria en forma de metano mediante el proceso “*Power to gas*”.

Hasta la fecha se han desarrollado gran cantidad de soluciones distintas para la producción de metano, con el uso de varios tipos de reactores diferentes con el fin de llevar a cabo la reacción de metanación.

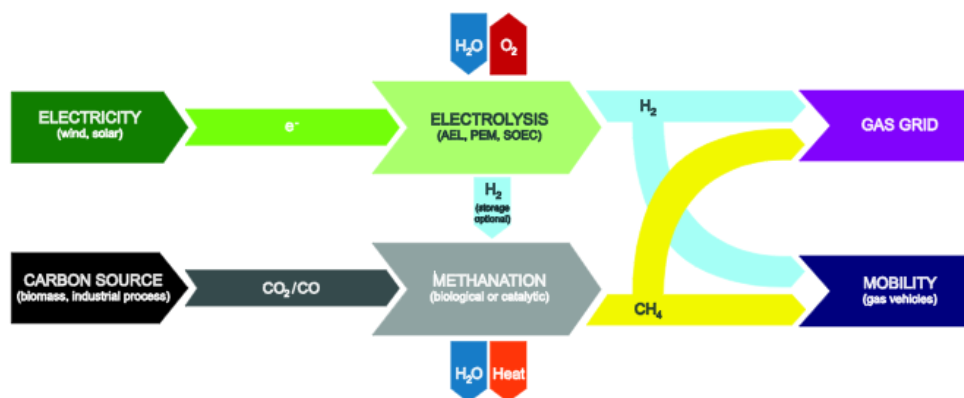


Figura 7. Ejemplo de cadena de proceso “*Power to gas*”²⁹

El proceso de metanación puede realizarse tanto en reactores de metanación biológica como en reactores de metanación catalítica. Cabe indicarse que para la metanación catalítica, se utilizan típicamente reactores de lecho fijo. No obstante, en la actualidad se están desarrollando nuevos conceptos de reactores como la metanación trifásica y los microrreactores.

Aunque la reacción de metanación catalítica se conoce desde 1902, el proceso de la metanación no fue de interés hasta la época de la crisis del petróleo. Tal y como se ha indicado previamente, hasta la actualidad se han desarrollado varios tipos de reactor, mayoritariamente reactores de lecho fijo. Los reactores de metanación catalítica se operan típicamente a temperaturas entre 200 °C y 550 °C y a presiones que varían entre 1 y 100 bar²⁹. Actualmente, varios catalizadores metálicos, como el Ni, Ru, Rh y Co, se consideran adecuados para la reacción de metanación, aunque, la mayoría de las veces, se considera

que el Ni es la opción más óptima debido a su elevada actividad, gran selectividad, y bajo coste²⁹.

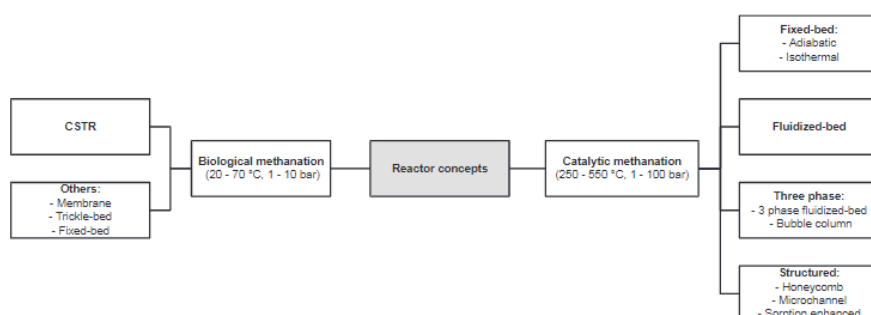


Figura 8. Condiciones de operación de metanación catalítica y biológica²⁹

Tal y como se ha indicado previamente, la metanación biológica es otra opción para la cadena de proceso “*Power to gas*”, en la cual los microorganismos metanogénicos trabajan como biocatalizadores. Esta reacción biológica es conocida desde 1906 por Thauer et al. Cabe indicarse que en este tipo de proceso de metanación el metano se produce a través de metanogénesis hidrogenotrófica a partir de CO_2 y H_2 ³⁰. Sin embargo, el rendimiento de estos procesos ha hecho que no se hayan desarrollado.

Sin embargo, la tecnología “*Power to gas*” requiere conceptos novedosos que están optimizados para tamaños de planta más pequeños y operaciones dinámicas intermitentes.

Actualmente se está apostando por la tecnología “*Power to Gas*” optando por la conversión de CO_2 a gas natural sintético (metano), debido a que es una de las opciones termodinámicamente más favorable. Son muchos los procesos en los que se lleva a cabo la metanación. No obstante, en función de las condiciones de proceso se llevará a cabo una metanación u otra, con los parámetros requeridos.

Uno de los objetivos de este proceso se centra en el almacenamiento del exceso de energía renovable (energía en forma de gas combustible). Es por ello que este proceso no sólo reduce las emisiones gases de efecto invernadero (CO_2), sino que mejora la eficiencia de las renovables mediante la formación de nuevos vectores energéticos como es el metano CH_4 ³¹.

Un ejemplo de una planta “*Power to gas*” es Audie e-gas que se encuentra en Wertle (Alemania) en funcionamiento desde 2013. Esta planta consta de una instalación de captura de CO_2 del biogás procedente de una granja cercana mediante la absorción con aminas. El H_2 necesario para la reacción de metanación se obtiene a partir de tres electrolizadores alcalinos alimentados por aerogeneradores. La reacción tiene lugar en un reactor tubular al que se alimentan los reactivos en distintas zonas³². El producto de salida, metano, se incorpora a la red de gas natural y/o a una metanera para el suministro a coches de gas.

Alemania ha optado por esta tecnología para el desarrollo de las renovables y ya tiene más de 40 plantas operativas en la actualidad.

A tal respecto, cabe destacarse que en la actualidad se están desarrollando nuevos catalizadores, denominados fotocatalizadores, con el fin de mejorar el proceso previamente descrito, mediante el proceso de fotocatalisis³³. Dicho proceso, a través de la acción de la luz, cambia la velocidad de una reacción química de una sustancia, mejorando así los fenómenos de conversión y rendimiento. Es por ello que el presente proyecto, tal y como queda desarrollado en el apartado 1.7, trata de desarrollar distintos catalizadores y fotocatalizadores con el fin de obtener las condiciones óptimas de funcionamiento.

1.7 Análisis de riesgos

Es de gran importancia realizar un análisis exhaustivo de los posibles riesgos que pueden generarse durante los trabajos de investigación. En primer lugar, se deberán de identificar y analizar cada uno de los posibles riesgos, con el fin de evitar que se produzcan, o en su caso, reaccionar sobre ellos planteando soluciones eficaces. Cabe indicarse que, hoy en día existen metodologías diferentes, los cuales facilitan medidas para mantener los riesgos bajo control.

Identificados los posibles riesgos, éstos deberán ser evaluados con el fin de determinar la probabilidad de generación y su grado de impacto (véase Tabla 3). Tras la valoración de ambos parámetros, se deberá priorizar cada uno de ellos, y plantear soluciones para hacer frente a las posibles anomalías.

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

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

Retrasos en la recepción de los materiales y/o equipos

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

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

Manipulación de los distintos materiales

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

Por otro lado, en cuanto a la manipulación de los catalizadores, serán necesario otros medios de seguridad específicos. Para evitar los riesgos asociados a problemas respiratorios debido al polvo generado durante la manipulación de los materiales del catalizador, y, deberá utilizarse una máscara.

Fugas

El montaje del reactor y los sistemas asociados a ella dispone de multitud de juntas y uniones. Cabe indicarse que dichos puntos son muy delicados, por lo que cualquier movimiento brusco puede generar puntos de fuga. La presencia de fugas genera grandes problemas, además de los errores que provocarían en los resultados. El caso de que el gas de hidrógeno, o CO₂ saliese fuera del reactor, la reacción daría lugar a que no todo el gas alimentado reaccionase, haciendo que la reacción no fuese tan efectiva

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

Tal y como se ha indicado previamente, el hidrógeno y el CO₂ son los gases utilizados durante el presente trabajo. Cabe indicarse que el hidrógeno es un gas muy inflamable, siendo, además, explosivas las mezclas con aire. Es por ello que una fuga de dicho reactivo puede generar gran cantidad de problemas asociados. Además, una gran fuga de CO₂ puede generar asfixia. A tal respecto, disponer de una zona con adecuada ventilación es de gran importancia.

Errores en las medidas y calibración

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

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

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

Rotura de los distintos materiales

La rotura de los materiales es un aspecto muy habitual durante el desarrollo de la actividad de investigación, debido a su fragilidad. A tal respecto, y evitar cualquier posible derrame, fuga, etc., es conveniente revisar cualquier tipo de material y comprobar que esta se encuentra en las condiciones óptimas para su funcionamiento.

Tabla 3. Matriz de priorización de riesgos

		PROBABILIDAD			
		Improbable	Poco Probable	Ocasional	Muy Probable
CONSECUENCIA	Despreciable	Bajo	Bajo	Medio	Medio
	Marginal	Bajo	Medio	Alto	Alto
	Crítico	Medio	Alto	Alto	Muy alto
	Catastrófico	Medio	Alto	Muy alto	Muy alto

1.8 Descripción de la solución propuesta

Para el desarrollo del proceso previamente indicado (proceso de fotocatalisis) se instaló un sistema de reactor a escala de laboratorio (véase figura 8), con el fin de poder demostrar la viabilidad de la reacción del CO_2 con H_2 fotocatalíticamente; H_2 generado de manera renovable para producir CH_4 de acuerdo con la reacción de Sabatier:

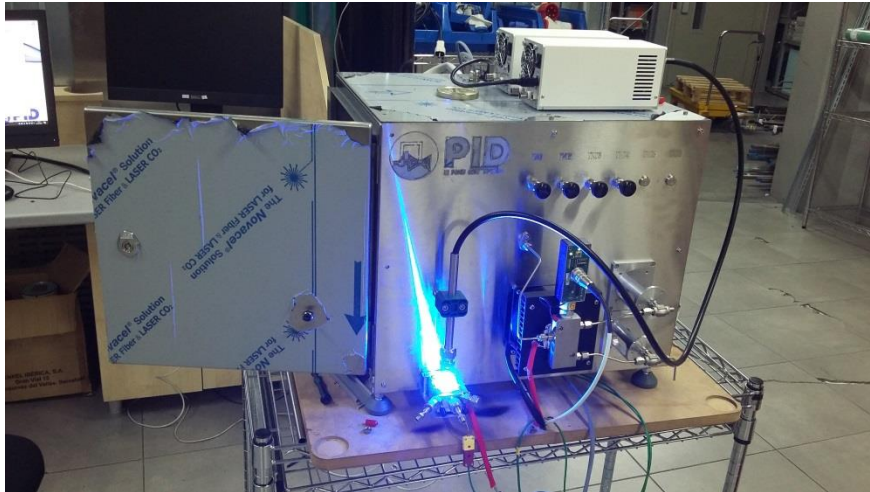
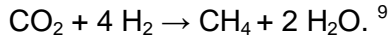


Figura 9. Configuración de la planta

Mediante el proceso de fotocatalisis se convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador, a través de una reacción fotoquímica, acelerando así la velocidad de reacción (véase figura 10). Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.

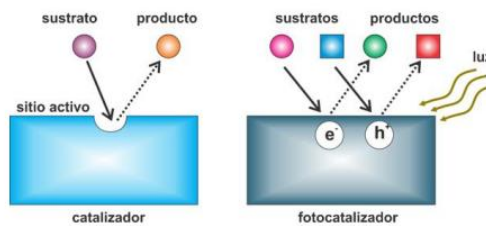


Figura 10. Diferencia entre un material catalizador y fotocatalizador³⁴

A día de hoy la fotocatalisis todavía no ha encontrado una adopción industrial generalizada, a pesar de décadas de investigación activa, debido a los desafíos asociados con la iluminación del catalizador. Una demostración de que la luz puede controlar la selectividad del producto en reacciones químicas complejas podría resultar transformadora³³.

2. METODOLOGIA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

A continuación se expondrá la metodología seguida para llevar a cabo los distintos ensayos.

2.1 Descripción de tareas, fases, equipos o procedimientos

2.1.1 Equipos

Planta piloto

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

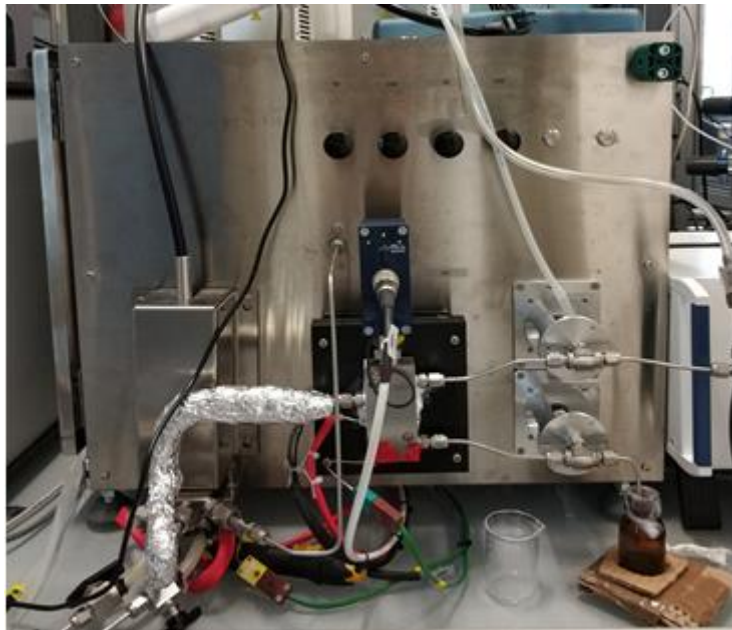


Figura 11. Planta piloto

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

- Sección de reacción
- Sistema de reacción
- 4 controladores de flujo másico
- Peltier para condensación de líquidos
- Sistema de seguridad
- 2 controladores de temperatura
- 4 válvulas manuales de control para los controladores de flujo
- 2 válvulas para la salida de líquido y gases

- Programa tanto para el control de la planta como para la obtención de datos y monitorización

1 Sección de alimentación

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

Controladores de flujo másico Bronkhorst

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

El flujo máximo de cada sustancia está controlado por la planta. En caso de que se supere dicho flujo máximo salta la alarma, siendo 20 ml/min para el CO₂ y el N₂, 80 ml/min para el H₂ y 5 ml/min para el metano. Este último únicamente se usará a la hora de calibrar.

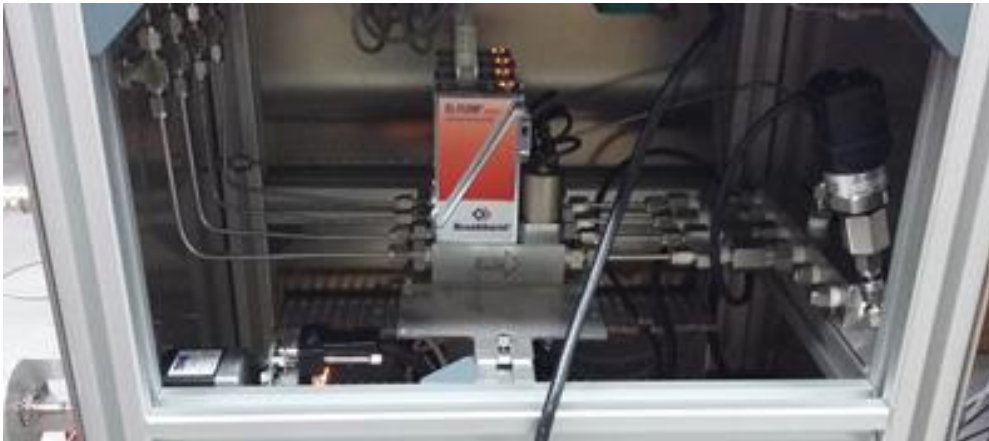


Figura 12. Sistema de alimentación, MF.

Válvulas manuales

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



Figura 13. Válvulas manuales.

2 Sección de reacción

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



Figura 15. Sección de reacción

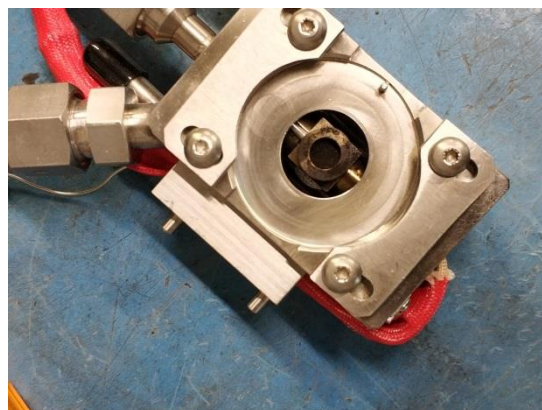


Figura 14. Cámara del reactor

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

3 Sección de separación

Una vez los gases abandonen el reactor es necesario separar los productos líquidos que se hayan formado de aquellos completamente gaseosos, para ello se hará uso del peltier. El peltier es un separador gas-líquido, que consiste en enfriar suficientemente la corriente

proveniente del reactor como para condensar los compuestos, que se encuentran en forma de vapor a una determinada temperatura (mayoritariamente agua). Una vez se separan las dos corrientes, la corriente gaseosa sale por la parte superior y los líquidos por la parte inferior, ambas salidas están reguladas por una válvula de control automática. Controlando la apertura de la válvula de los gases se puede aumentar la presión de la planta.

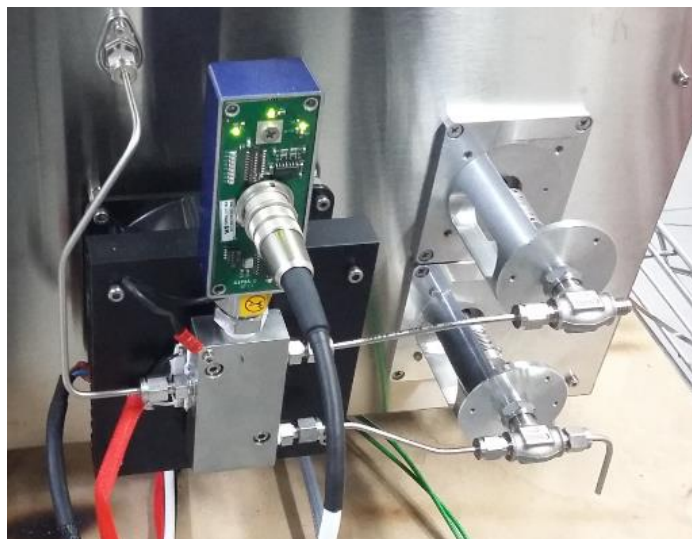


Figura 16. Sistema de separación

4 Sistemas de control

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

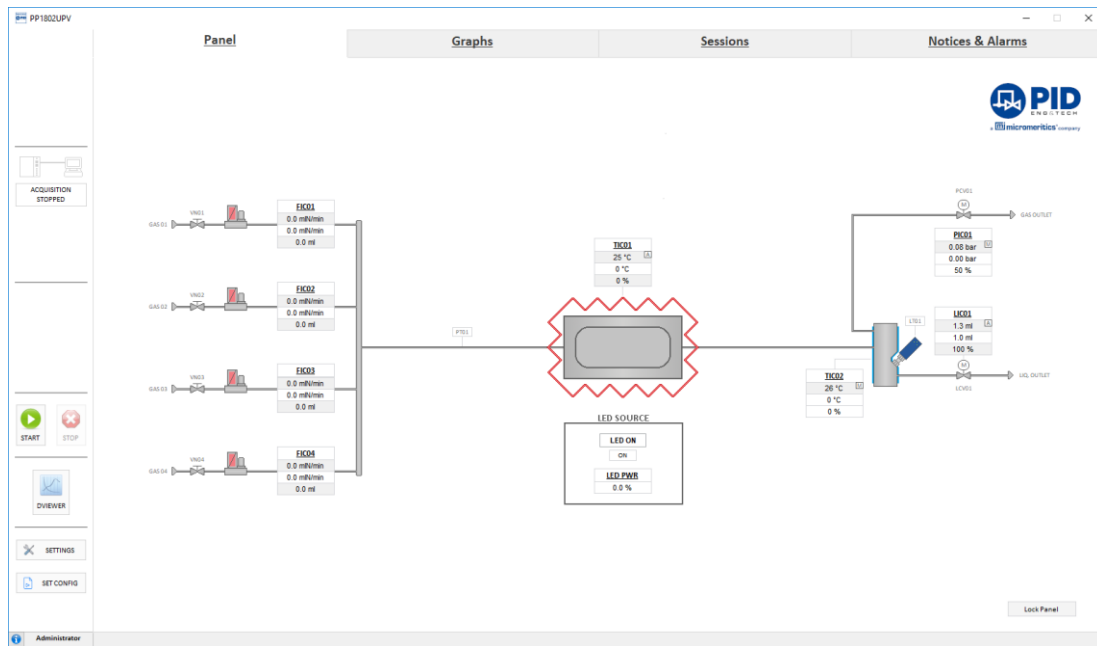


Figura 17. Esquema de la planta

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



Figura 18. Controladores de la planta

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

PP1802UPV

Panel Graphs Sessions Notices & Alarms

CREATE OPEN SAVE CLEAN EXPORT VIEW

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

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

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

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

Figura 19. Ejemplo de una sesión

Cromatógrafo CompactGC

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

En el caso de compuestos gaseosos se analizan mediante la cromatografía de gases, usando el equipo CompactGC 4.0. La muestra de gases entra al cromatógrafo mediante la fase móvil, que la transporta mediante un gas inerte (He), el cual no interactúa con la muestra. La fase estacionaria está formada por dos columnas conectadas, tal y como se muestra en la figura 20³⁵.



Figura 20. CompactGC

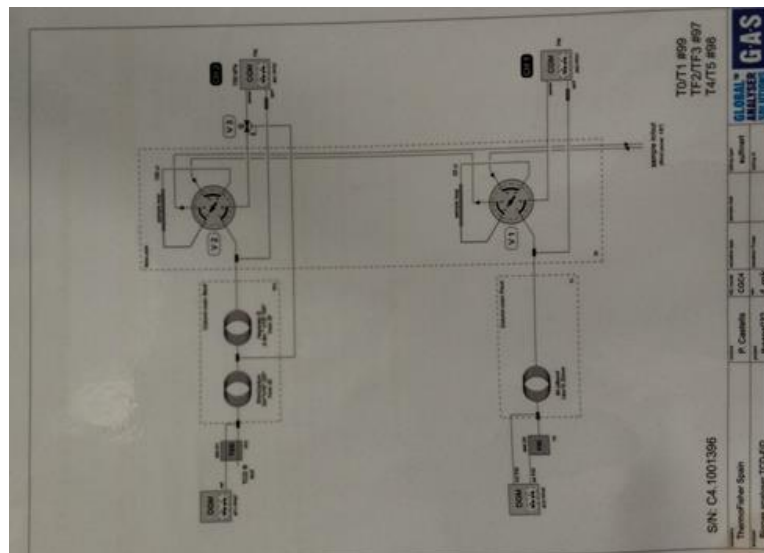


Figura 21. Esquema cromatógrafo

Para realizar un análisis efectivo, al final de la primera columna se encuentra un detector de ionización de llama (FID) y al final de la segunda columna un detector por conductividad térmica (TCD) ³⁶.

A la salida del reactor los gases que se pueden mostrar son H₂, CO₂, CH₄ y CO. Las señales tanto del metano como la del carbono monóxido se verán reflejadas tanto en el TCD como en el FID, en cambio, la de los demás elementos solo se verá refleja en el TCD.

Control del CompactGC 4.0 ³⁵

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

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

Método de análisis

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

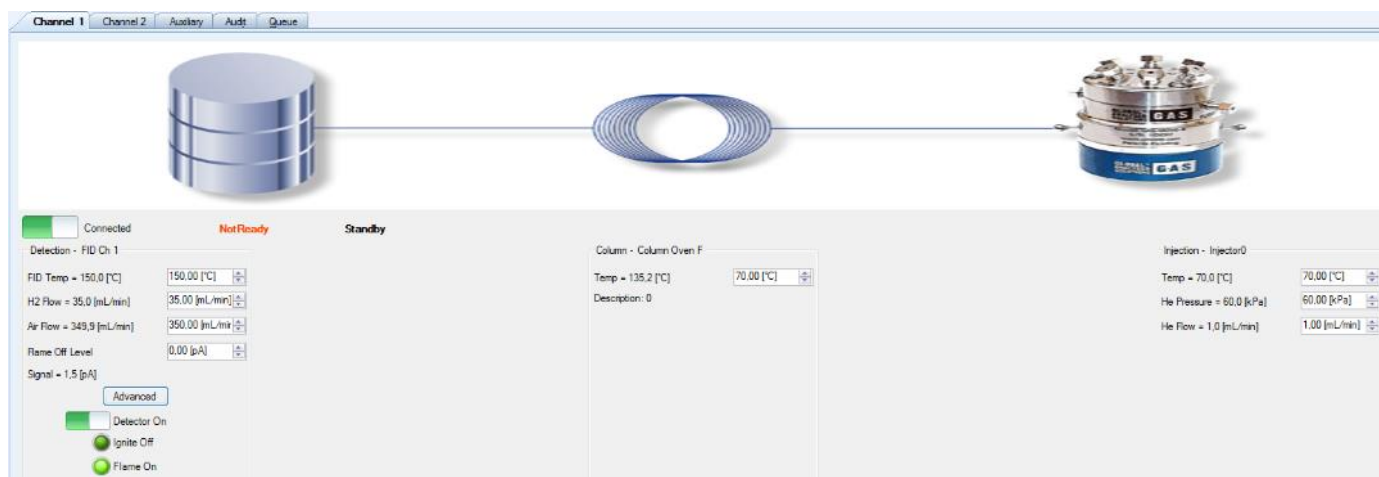


Figura 22. Método utilizado en el FID³⁵

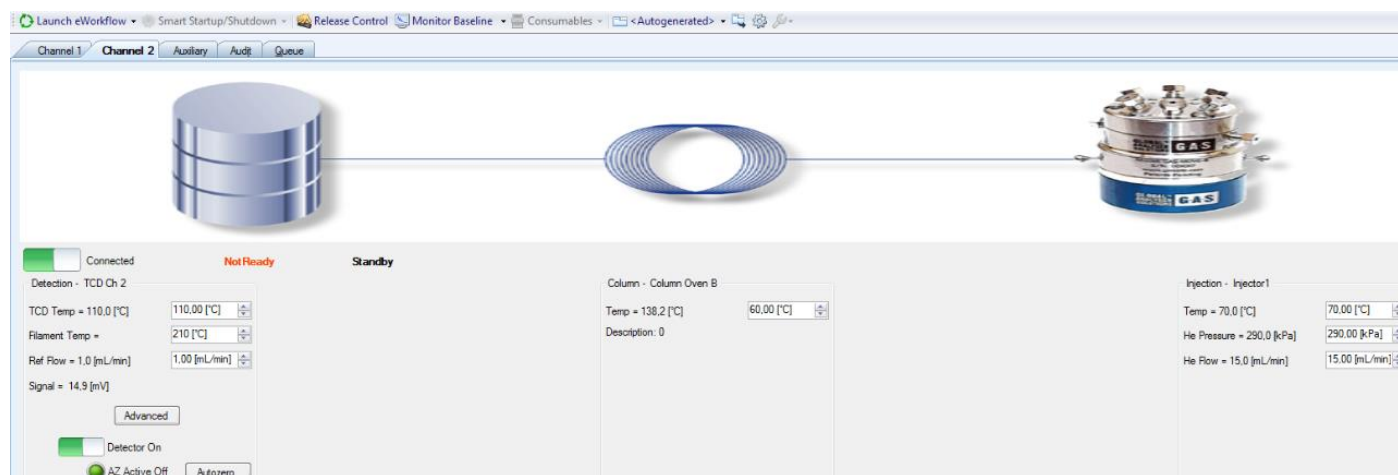


Figura 23. Método utilizado en el TCD³⁵

Refrigerador

Una vez que el reactor está en marcha es necesario refrigerar la cabina de reacción, para que ésta no se sobrecaliente, y por consecuencia, no se deterioren la cámara y las juntas. Para ello se usa una corriente de agua, que es controlada por el refrigerador MX07R-20. El refrigerador controla la temperatura del agua que circula. Su control se hace mediante la pantalla que tienen encima donde se regula la temperatura del agua.



Figura 24. Refrigerador de la planta

Espectro radiómetro GL SPECTIS 1.0 Touch

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



Figura 25. GL SPECTIS 1.0 Touch



Figura 26. Filtro.

Flujímetro

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



Figura 27. Flujímetro

2.1.2 Calibración de los equipos.

Calibración de los MF

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

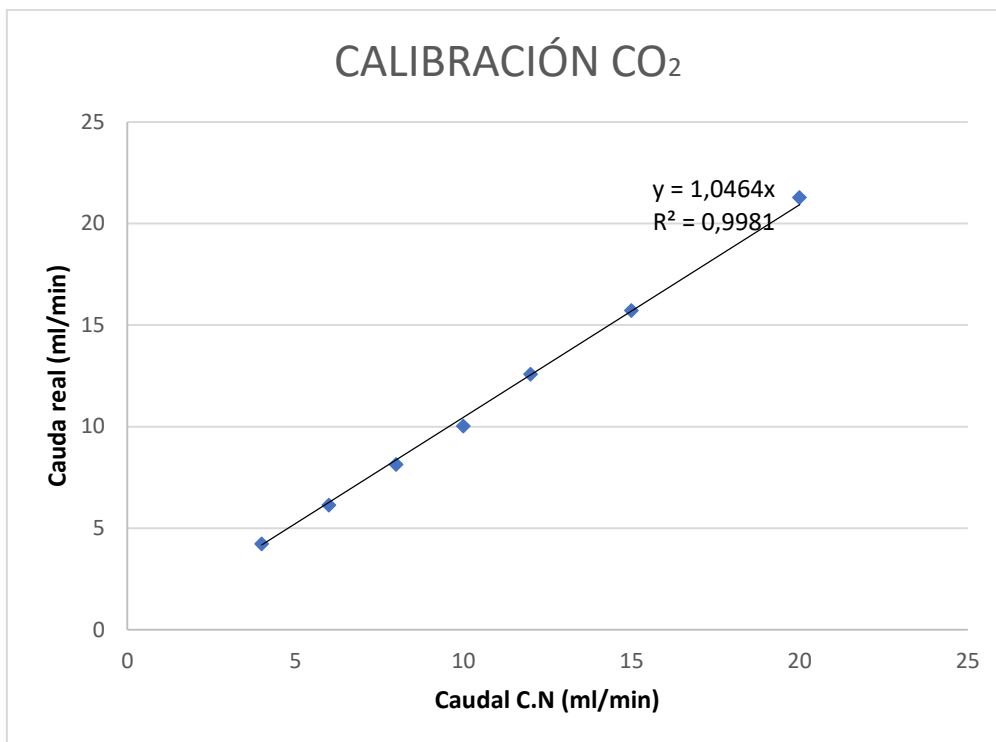


Figura 28. Gráfico de calibración CO₂

Calibración del cromatógrafo

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

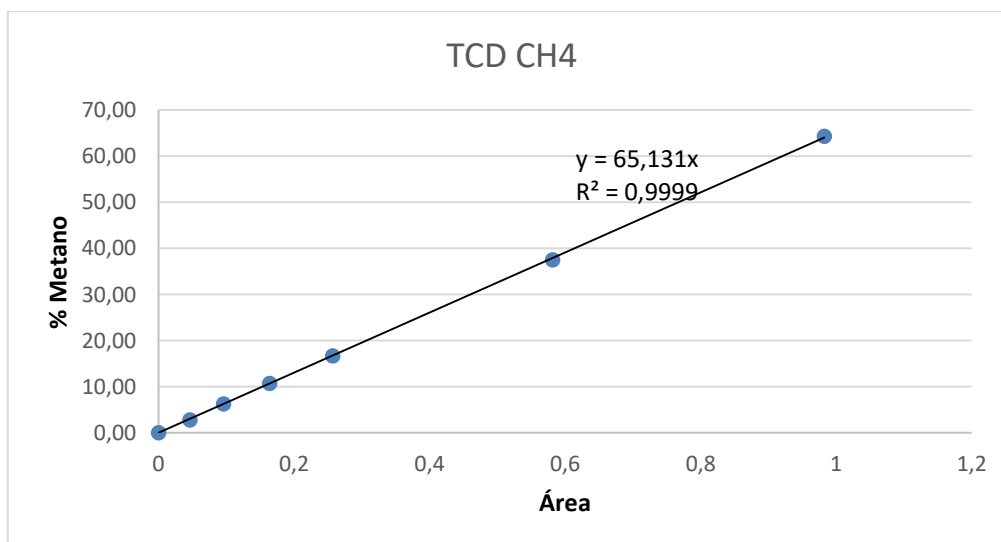


Figura 29. Gráfico calibración TCD

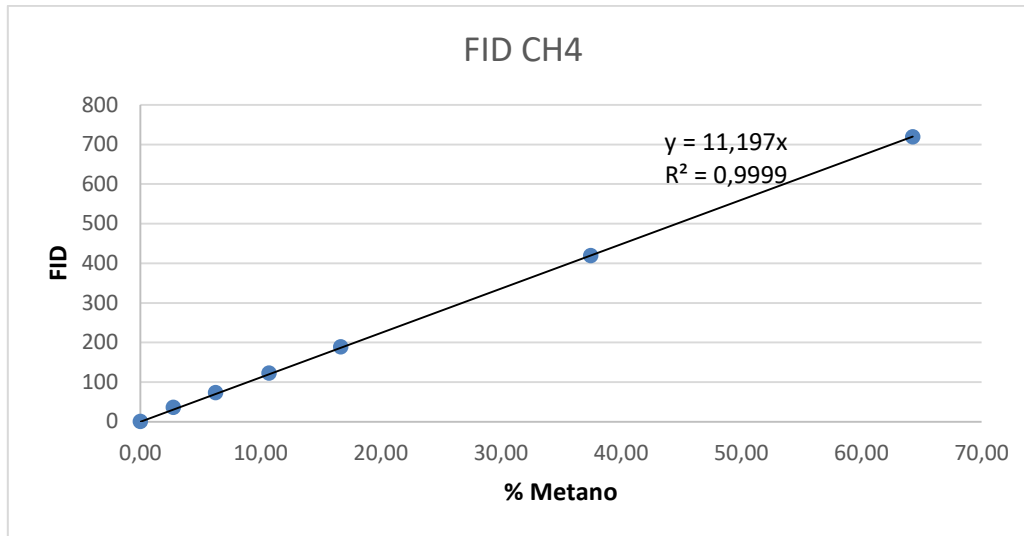


Figura 30. Gráfico calibración FID

Calibración del Peltier

El mismo programa que se utiliza para controlar la planta, da la opción de calibrar el peltier. Para ello se abre el controlador del peltier y se elige la opción de calibración, tal como se muestra en la imagen 31. Una vez en este punto, se vacía el peltier y se comienza con la calibración, que consiste en ir añadiendo agua mediante una jeringuilla y apuntando los puntos. El programa es el que se encarga de hacer la curva de calibración.

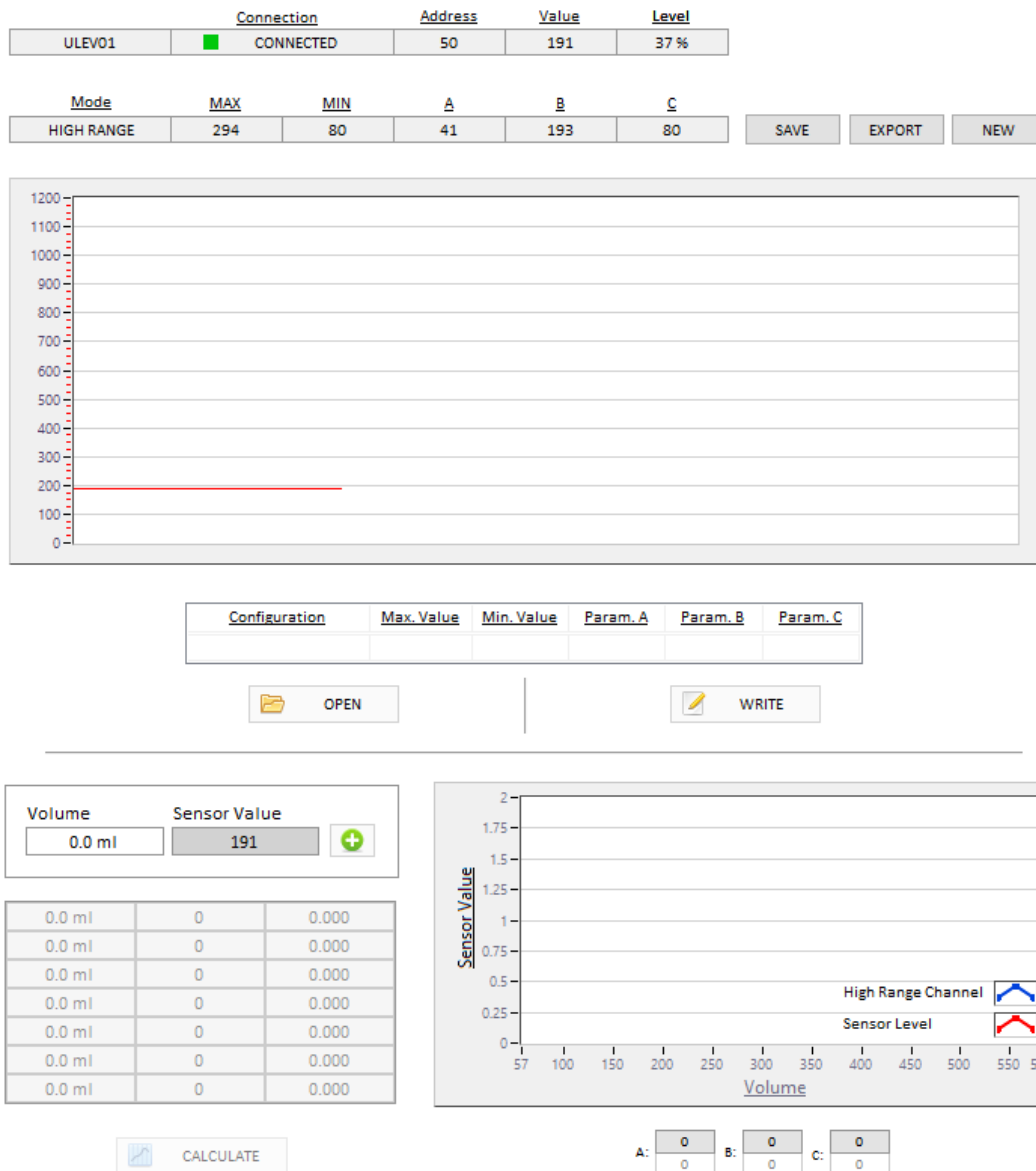


Figura 31. Pestaña de calibración del peltier

2.1.3 Preparación de catalizadores

A lo largo del proyecto se han preparado dos catalizadores distintos. A continuación se explicarán los métodos de preparación y los materiales utilizados a la hora de preparar dichos catalizadores.

Catalizador NiAl₂O₃³³

Soporte: γ -Al₂O₃ = 8.7027g

Sal níquel (Ni (NO₃)₂ 6H₂O): Nitrato de níquel (II) hexahidratado= 6.4485g

Para la preparación del catalizador se ha usado el método de impregnación incipiente. Para ello se han usado 30 ml H₂O mili-Q, debido a la porosidad del soporte. Dicha porosidad ha sido calculada en otros estudios. Durante la disolución de la muestra, se ha tenido en consideración el punto isoeléctrico del soporte (punto de carga cero). Este aspecto es importante para que la superficie se cargue negativamente, con aniones. El nitrato de níquel que se incorpora a la disolución se encuentra en forma catiónica. Para ello, y teniendo en cuenta la bibliografía, el pH se ha mantenido ligeramente superior a 8, en concreto, 8.1.

La temperatura del balón se ha mantenido a 64 °C empleando un rotavapor con velocidad de giro de 30-60 rpm. Inicialmente la presión del balón es la atmosférica, pero para una mayor velocidad de evaporación del agua se realiza un vacío. En este caso se atenuó el vacío hasta los 160 mbar.

El peso obtenido fue de 13.6419 g

Una vez se observa que el balón está prácticamente seco, se extrae el sólido para posteriormente mantenerlo en estufas a 120 °C durante toda la noche. Una vez secado, se lleva el catalizador a calcinar a una temperatura de 400 °C. Para ello se crea una rampa de 5 °C/min hasta la temperatura deseada, para posteriormente mantenerla durante 4 horas.

Después de este proceso el peso del catalizador obtenido es 13.2036 g

Transcurrido el tiempo de enfriamiento, se prensa el catalizado a 10 toneladas de carga. Para su posterior tamizado, un aspecto importante es el tamaño de partícula depositado en el reactor. Los mejores resultados se obtienen a un tamaño de 0.42-0.5 μ m.

Catalizador AuTiO₂³⁷

Soporte: TiO₂: 2.9625g

Sal de oro usada: H₂AuCl₄·3H₂O= 0.075g (4.2·10⁻³ M)

En este segundo catalizador el método de preparación ha sido el método deposición-precipitación. Para ello se han usado 45.34 ml Mili-Q de 0.5 M NaOH. Además se ha supuesto un 1.25 % wt de oro debido a que no todo el oro precipita sobre el soporte, sino que solo alrededor del 80%. Dos aspectos importantes a considerar son la temperatura y el pH de la disolución, que deben ser 70 °C y 8.

Cuando se adiciona la sal de oro a la disolución esta se encuentra en un pH cercano a 2 (1.8). Agitación a 400 rpm. En este pH predominan los compuestos de oro clorados. El tamaño de las partículas a pH ácidos son mayores que a pH básicos, ya que los átomos de oro clorados son de mayor tamaño cuanto mayor es la acidez, lo que deriva en un mayor tamaño de partículas formadas. Por el contrario, cuando el pH es mayor de 8, las especies predominantes son los hidróxidos de oro, con tamaños de partícula cercano a 3-5 nm. En

caso de pH ácidos el tamaño de partícula es mayor a 10 nm. Por ello, con el fin de que el valor de pH aumente a 8 se añade disolución de 0.5 M de NaOH, preparada con anterioridad, a la disolución acuosa de oro.

Treinta minutos después se añade titania a la disolución. En consecuencia el pH tenderá a bajar, por lo que cada 15 minutos se deberá observar la variación del pH, para tratar de mantenerlo durante 4 horas a pH 8. Para ello será importante adicionar la disolución 0.5 M de NaOH.

Transcurridas las 4 horas, se procede al enfriamiento a temperatura ambiente.

Una vez enfriado la disolución se filtra con un papel de filtración lenta. La muestra obtenida será de color ligeramente morado, en cambio la titania añadida de color blanco puro. Ésta se llevará a estufas a 120 °C durante toda la noche.

Para finalizar se realiza la calcinación a 300 °C, durante un periodo de 4 horas. Transcurridas las 4 horas, se vuelve a dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente.

2.1.4 Descripción del ensayo

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

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

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

Con la intención de comparar la actividad catalítica a distintas temperaturas, presión e intensidad de luz, los ensayos se han realizado a la temperatura de 400, 425 y 450 °C. Y para la luz se han usado tres fuentes distintas, 365 nm, 470 nm y 5700 K. La finalidad es obtener las condiciones de operación óptimas para luego comparar los distintos catalizadores.

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

Reducción: una vez colocado el reactor cargado en su sitio hay que reducir el catalizador durante 4 horas a una temperatura de 300 °C. Es conveniente usar una rampa de 5 °C/min para calentar el reactor. Durante este proceso se alimenta una mezcla de hidrógeno y nitrógeno para que se reduzca el catalizador. Este proceso se suele programar para que suceda a la noche.

Calentamiento y presurización: cuando ya tengamos reducido el catalizador podremos dar inicio al ensayo, para ello hay que calentar el horno a 400 °C y presurizarlo a 10 bar este proceso lleva entorno a una hora. Solo se alimenta gas inerte, para evitar la desactivación del catalizador. Una vez acaba esta sesión pasaremos a la siguiente, y se empezara a alimentar el H₂ y el CO₂.

Reacción y toma de muestras: una vez conseguidas las condiciones de reacción deseas, se alimentan tanto el CO₂ y el H₂ en una relación de 1-4. La reacción empieza a darse en la superficie del catalizador, debido a esto la temperatura del reactor puede variar, para eso está el termopar y el controlador de la planta para mantener la temperatura constante.

No se ha comentado en los puntos anteriores, pero cada vez que se calienta el reactor hay que encender el sistema de refrigerado.

Una vez que la reacción está en marcha se pasa a lanzar el CompactGC 4.0, para que realice un análisis de los gases de salida, el cromatógrafo tarda 11 minutos en realizar el análisis, por lo tanto, tomara muestras cada 11 minutos. Así mismo, el caudal de gases es conducido al flujímetro y el agua de la salida recogida. Con los resultados del cromatógrafo, del flujímetro y el agua recogida se puede cerrar el balance de materia.

Una vez establecidas las condiciones de operación se llevan a cabo 10 muestras distintas lo que conlleva operar durante 2 horas.

2.1.5 Descripción de tareas

En este apartado se describirán las distintas fases que se han llevado a cabo para poder llevar adelante el trabajo de fin de grado. El proyecto comenzó el 10 de diciembre de 2018.

Fases

Fase 1: Revisión bibliográfica

Descripción: Se buscó información sobre los siguientes temas; en el mundo del almacenamiento de energía la situación del “*power to gas*”, la situación de hoy en día, los diferentes métodos para la producción de metano, explicación del funcionamiento del proceso para poder entenderlo y los distintos catalizadores usados hasta el momento y su impacto. Además de esto, los distintos puntos de operación a la hora de trabajar con la reacción.

Recursos humanos: Alumno / Autor del TFG: 130 h

Profesora / Tutora: 30 h

Recursos técnicos: Referencias bibliográficas.

Duración: 2.5 semanas

Fase 2: Puesta a punto de las instalaciones

Descripción: En esta fase del proyecto, se ajustaran las instalaciones para que estén listas para su uso. Para eso, se calibraran los distintos equipos y se harán pruebas para ver que todo funciona correctamente. Dentro de la puesta a punto se engloban las siguientes tareas: instalación de la planta, calibración de los equipos y comprobación de fugas.

Recursos humanos: Alumno / Autor del TFG: 50 h
Profesora / Tutora: 10 h

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

Duración: 2 meses

Fase 3: Preparación de catalizadores

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

Recursos humanos: Alumno / Autor del TFG: 10 h
Profesora / Tutora: 1 h

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

Duración: 1 semana

Fase 4: Experimentación

Descripción:

Recursos humanos: Alumno / Autor del TFG: 220 h
Profesora / Tutora: 100 h

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

Duración: 3 meses

Fase 5: Análisis de los resultados

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

Recursos humanos: Alumno / Autor del TFG: 40 h
Profesora / Tutora: 20 h

Recursos técnicos: Ordenador y Excel

Duración: 3 semanas

Fase 6: Redacción del informe

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

Recursos humanos: Alumno / Autor del TFG: 140 h
Profesora / Tutora: 20 h

Recursos técnicos: 1 ordenador

Duración: 1 mes

Hitos

Tabla 4. Hitos del proyecto

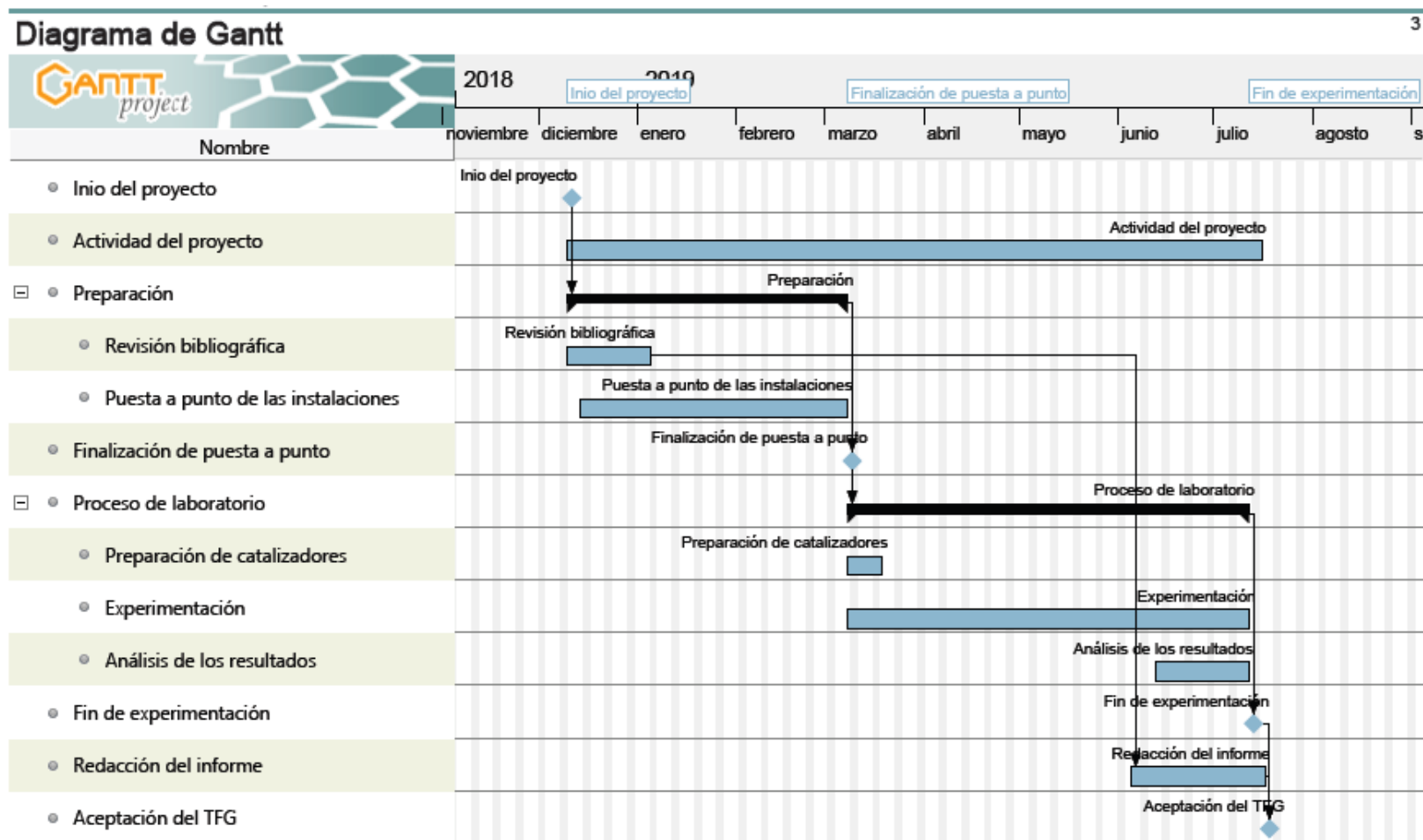
Número	Hito	Fecha
1	Inicio del proyecto	9/12/2018
2	Finalización de puesta a punto	20/03/2019
3	Fin de la experimentación	05/07/2019
4	Aceptación del TFG	22/07/2019

El primer punto pertenece a la preparación. En este punto, se realizan las calibraciones de los equipos, la puesta a punto de la planta y la preparación de los catalizadores. Si estas fases no están acabadas no se podría proseguir con el proyecto, puesto que no se podría empezar con la fase de experimentación. Por eso mismo esta puesta a punto es el primer hito.

El segundo hito corresponde a la 4 y 5 fase, debido a que en estas fases se consiguen los resultados del proyecto.

El tercer hito pertenece a la aceptación del proyecto, lo que supone la finalización del TFG.

2.2 Diagrama de Gantt



2.3 Cálculos

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

Para el cálculo tanto del rendimiento como para el de la selectividad se escogerá el CO₂ como reactivo limitante.

- Conversión CO₂

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

- Conversión H₂

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

- Rendimiento CH₄

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

- Selectividad CH₄

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

- Selectividad CO

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

- Velocidad espacial

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

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

2.4 Resultados

Siguiendo los objetivos del proyecto los resultados obtenidos se han dividido en varias etapas. En primer lugar, el desarrollo del proyecto se ha centrado en la colocación y puesta a punto de la planta, ya que la planta es nueva, y esto puede acarrear la generación de diferentes problemas. Una vez que solucionados todos los problemas generados, se comenzó con los ensayos, con el fin de obtener las condiciones de operación más óptimas. Para finalizar, se ha realizado una valoración de los resultados obtenidos.

2.4.1 Puesta a punto

Una vez recibida la planta, se procedió a su colocación. En primer lugar, se tuvo que realizar la conexión de los gases y el cromatógrafo, para el cual se utilizaron tubos de un octavo. Una vez realizadas todas las conexiones se revisaron todas las conexiones con el fin de detectar las posibles fugas existentes.

Concluida la fase de colocación de la planta, se realizó la calibración de los MF, del cromatógrafo y del peltier. Es importante mencionar que en este punto surgieron varios problemas; por un lado, cabe indicarse que la diferencia de presión existente en el manorreductor del CO₂ hacía que éste se condensara, y en consecuencia, diera altas presiones en la entrada del MF. Como solución a este imprevisto se redujo la diferencia de presión.

Otro de los imprevistos a destacar se asocia con el proceso de calibración del peltier, ya que, al cabo de un periodo determinado de tiempo (horas-días) tras el calibrado del nivel de líquido, éste daba errores en las medidas, y por ello se decía proceder a realizar la calibración. Cabe indicarse que, como el error generado era persistente, se procedió a desmontar el peltier e intentar solucionar el problema. En este caso se detectó que el fallo se debía a un tornillo que estaba mal ajustado, lo que provocaba que el sensor de altura del peltier se moviese y diera fallos en su medición. Solucionar el problema, permitió la correcta calibración del peltier.

Por otro lado, y una vez hechas todas las calibraciones e ir a cargar el reactor, se observó la existencia de una mancha grisácea en él. Esto podía suponer un gran problema, debido a que podía verse en peligro la integridad del reactor, y por lo tanto un mal funcionamiento de éste. En este caso, y como solución más aconsejable, se decidió hablar con los fabricantes. Como solución, propuesta por los proveedores de la planta, fue la instalación de un sistema de enfriamiento, con el fin de evitar que lo sucedido fuera a mayores, y por ende, que pusiera en peligro la integridad del reactor.

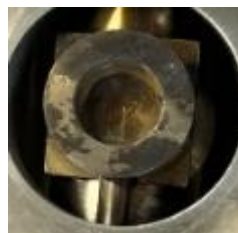


Figura 32. Cámara de reacción

Como último imprevisto a destacar, cabe indicarse que, tanto a lo largo de la puesta punto como a posteriori, en los ensayos surgieron una clase de errores informáticos que provocaron el retraso en la planificación del proyecto. Por un lado la licencia del software del cromatógrafo no reconocía el usuario, y por tanto, hubo que llamar al técnico para solucionarlo. Por otro lado, un apagón de electricidad en el laboratorio de catálisis hizo que algunos controladores de la planta invirtieran su funcionamiento. Como puede observarse en la figura 33, la parte proporcional del controlador se encontraba en negativo. Debido a que esto se trataba de un problema informático se volvió a llamar a los encargados. Al cabo de unos días se pudo solucionar el problema. No obstante, éste no fue el único inconveniente externo, debido a que a la hora de probar el espectro radiómetro se detectó otro problema. Con una intensidad de luz superior al 40 % el software se saturaba. Al hablar con los proveedores se descubrió que el filtro que se había recibido no era el adecuado y tuvieron que enviar uno nuevo.

The image shows a control panel for a PID controller labeled 'PIC01 - PID'. It displays several parameters in a grid format:

RSP	9.00 bar	AHL	35.00 bar
RP	0.00 bar/min	P	-0.170
		I	90.000
		D	0.000
		A	1.000
		B	0.000

Figura 33. Controlador de presión invertido

2.4.1 Ensayos

Antes de comenzar con los ensayos se hizo una simulación en aspen para conocer la curva de equilibrio de la reacción a 10 bar y a distintas temperaturas. Para así poder tener una referencia con la cual comparar los resultados obtenidos.

Los primeros ensayos comenzaron con el catalizador de níquel alúmina. Los resultados obtenidos no fueron los esperados, ya que se consiguió una conversión muy baja, conversión en torno al 13 %, en las mejores condiciones. Cabe indicarse que durante la fase de preparación del catalizador indicado, se realizó la calcinación de éste a 500 °C de temperatura. Analizados los resultados, y tras su comparación con otros estudios, se decidió disminuir dicha temperatura del proceso de calcinación a 400 °C. Con este nuevo catalizador se observó una gran mejora tanto en el rendimiento como en la selectividad del metano, en comparación con el catalizador inicial.

A tal respecto, se procedió a realizar los ensayos con el nuevo catalizador, en distintas condiciones de operación. Se hicieron ensayos con dos velocidades espaciales distintas, tanto con aporte como sin aporte de rayos de luz de 365 nm de longitud de onda.

Ensayo 1, WSHV =48.42 h⁻¹, 0.057g de catalizador, CO₂=20 ml/min, H₂=80 ml/min, Dp=0.42-0.5 micras

Resultados sin luz:

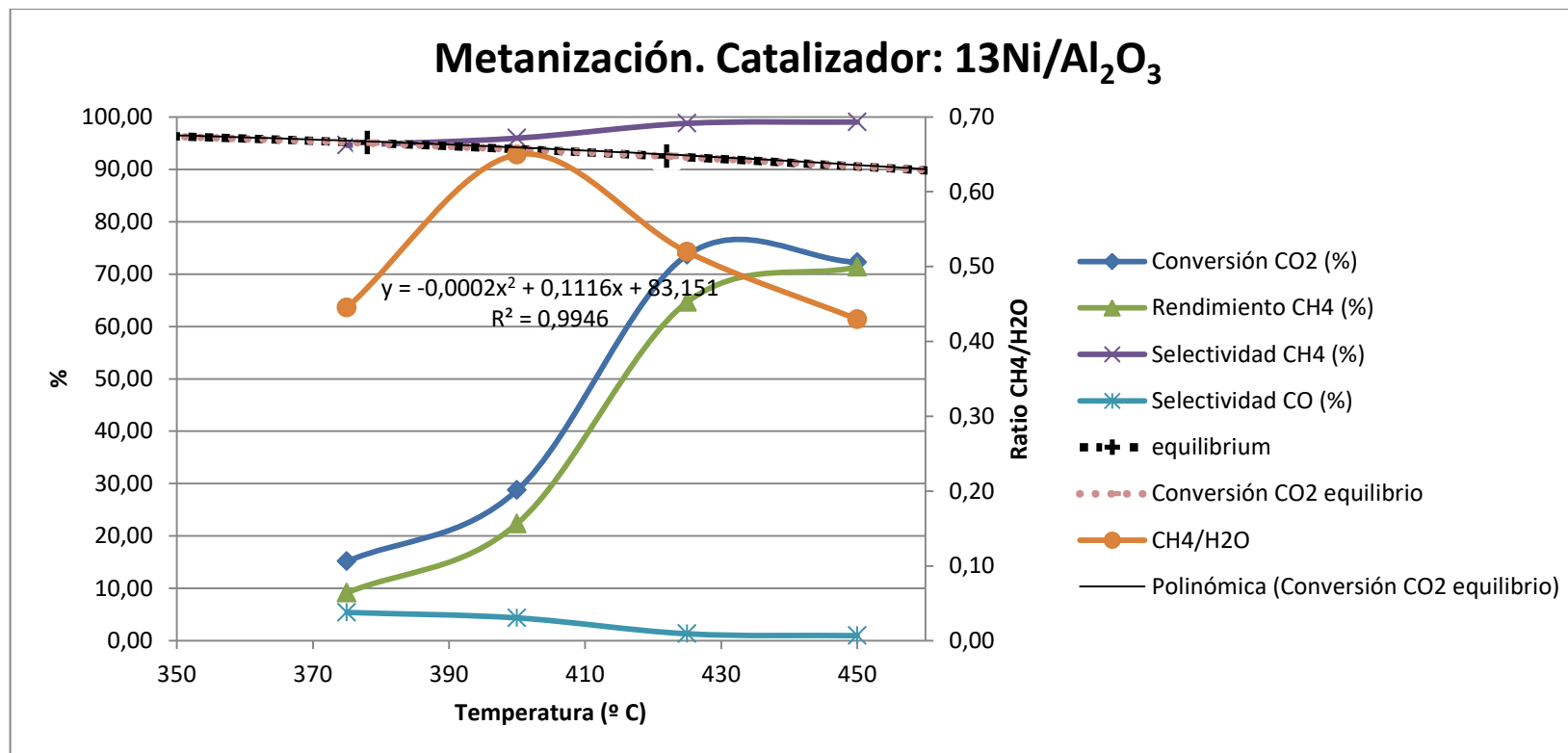


Figura 34. Gráfico ensayo 1 sin luz

Tal y como se observa en la figura 34, a mayor temperatura de reacción más altos son tanto la conversión como el rendimiento obtenidos. No obstante, se observa que llegado a un punto el aumento de la temperatura no supone mejora alguna en la conversión. Esto se debe a que se trata de una reacción exotérmica, y entra en juego la cinética. Por otro lado, puede observarse también, que, a temperaturas inferiores a 400 °C la conversión disminuye considerablemente. En cuanto a la selectividad, se identifica un valor alto de selectividad hacia el metano. Factor muy importante, ya que de esta manera se evita la creación de CO.

Resultados con luz:

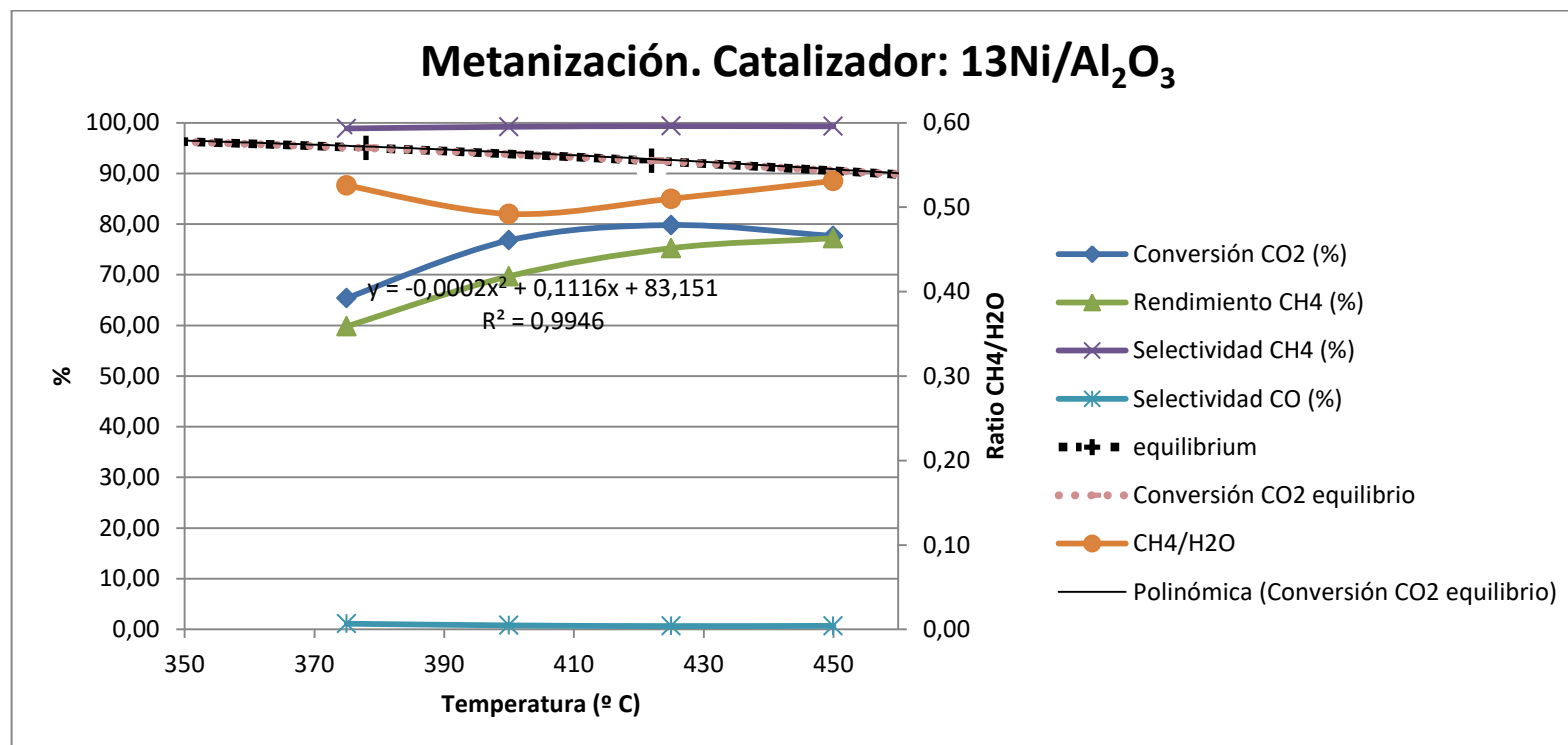


Figura 35. Gráfico ensayo 1 con luz

Comparando los resultados obtenidos mediante este ensayo (ensayo identificado en la figura 35) con los resultados obtenidos en el ensayo anteriormente expuesto (figura 34), se aprecia un aumento notable tanto en la conversión como en el rendimiento. Este aumento es más notorio a temperaturas cercanas a los 400 °C de temperatura. En el caso anterior (figura 34), tanto la conversión como el rendimiento eran cercanos al 30 %. Mediante aporte de luz el rendimiento aumenta a un 70-75 %. De la misma manera que en el caso anterior, a mayor temperatura más cerca se encuentra la zona de equilibrio, por lo que a partir de cierta temperatura la conversión no aumenta más. La conversión máxima es la de equilibrio.

Ensayo 2: WSHV =24.33 h⁻¹, 0.057g de catalizador, CO₂=10 ml/min, H₂=40 ml/min, Dp=0.42-0.5 micras

Resultados sin luz:

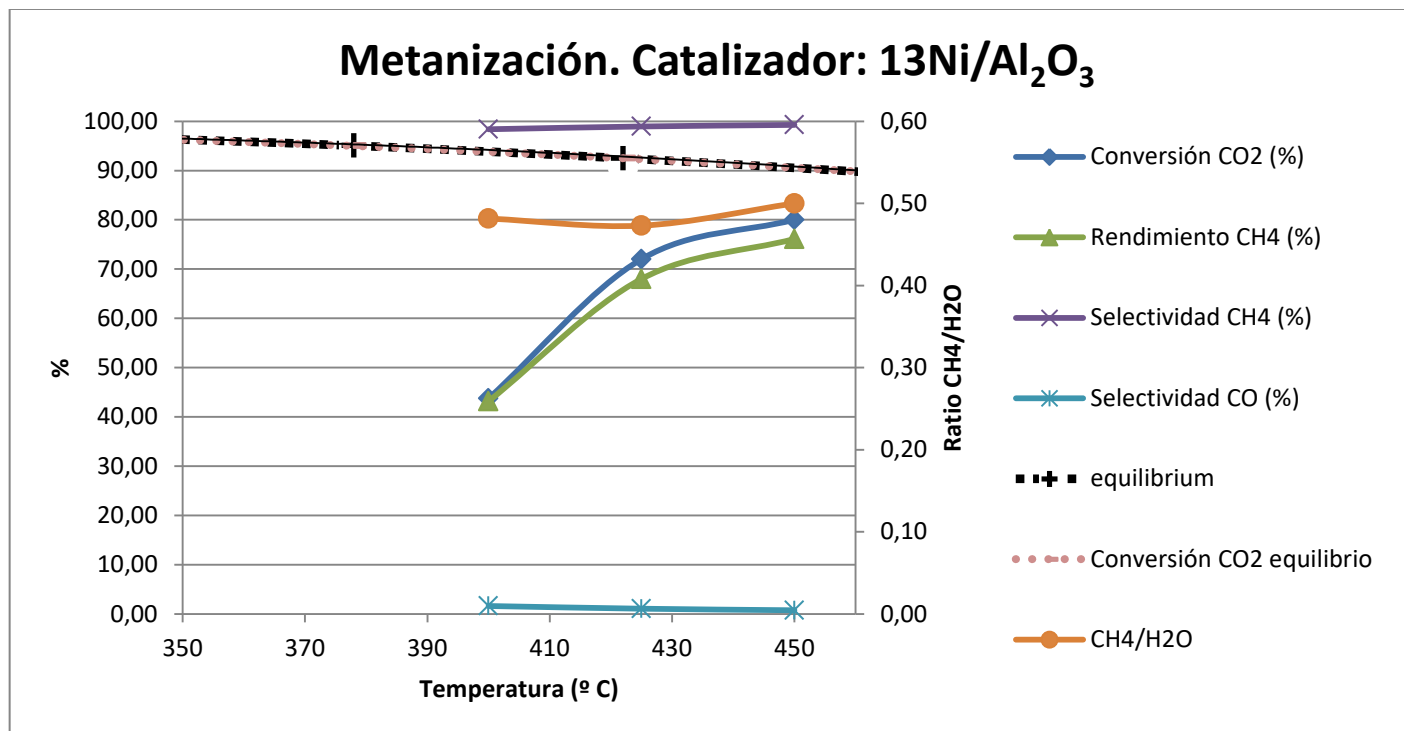


Figura 36. Gráfico ensayo 2 sin luz

Dejando a un lado los ensayos previamente indicados, cabe indicarse que se realizó un segundo ensayo aplicando una velocidad espacial distinta. Cabe indicarse por lo tanto que en este segundo ensayo se decidió bajar la velocidad espacial con la intención de mejorar los resultados obtenidos. Para ello se procedió a disminuir el caudal de la corriente de entrada. En la figura 36 puede observarse una mejora tanto en la conversión como en el rendimiento obtenido. No obstante, a altas temperaturas la conversión no aumenta. Al igual que en el resto de casos, es debido a que se trata de una reacción exotérmica, y nos encontramos en conversiones cercanas al equilibrio.

Por otro lado, dado que a temperaturas inferiores a 400 °C la conversión disminuye considerablemente, se ha decidido no trabajar en esos rangos con estas condiciones.

Resultados con luz:

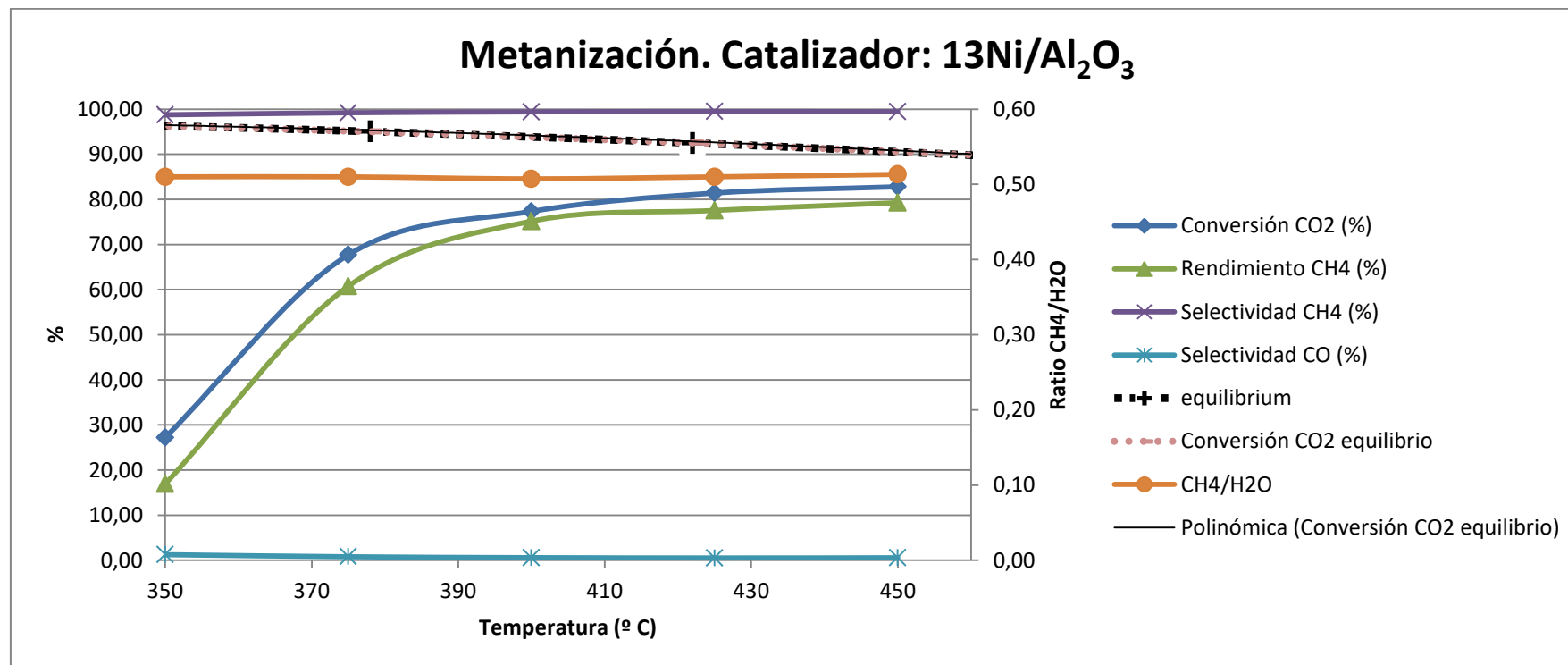


Figura 37. Gráfico ensayo 2 con luz

Como ya sucedió en el primer ensayo, los resultados mejoran drásticamente cuando se implementa luz a la reacción (véase figura 37). Al igual que en el resto de casos, llega un punto en que a mayor temperatura la conversión no aumenta más, debido a que se encuentra la zona de equilibrio. La conversión máxima alcanzable es la de equilibrio.

3. Aspectos económicos

En este apartado se analizarán los gastos relacionados con los procedimientos experimentales y los relacionados a los recursos humanos implicados en el proyecto.

3.1 Descripción del presupuesto

3.1.1 Horas internas

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

Tabla 5. Horas invertidas por el alumno y el tutor en las diferentes tareas

TAREAS	Tiempo invertido por el estudiante (h)	Tiempo invertido por el tutor (h)
Revisión bibliográfica	130	30
Puesta a punto de las instalaciones	50	10
Preparación de catalizadores	10	1
Experimentación	220	100
Análisis de los resultados	40	20
Redacción del informe	140	20
Tiempo total (h)	590	181

Debido a la diferente titulación de cada operador, la remuneración de cada uno es diferente. La remuneración de cada operador y el coste total de las horas se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 6. Partida de las horas internas

Personal	Coste horario (€/h)	horas (h)	coste total (€)
Estudiante	18,50	590	10915,00
Profesor	50,00	181	9050,00
SUBTOTAL			19.965,00 €

3.1.2 Amortización

En la siguiente tabla se desglosa la amortización de los activos fijos utilizados durante el proyecto.

Tabla 7. Partida de las amortizaciones

EQUIPOS	Cantidad (ud)	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)	Vida útil	Uso	Amortización
Planta piloto + ordenador	1	39000,00	39000,00	15	0,3	780,00
Ordenador	1	800,00	800,00	8	0,3	30,00
Micro GC	1	20000,00	20000,00	15	0,3	400,00
Espectroradiómetro	1	3000,00	3000,00	8	0,3	112,50
Fuente de luz LED	3	3500,00	10500,00	10	0,3	315,00
Balanza	1	600,00	600,00	10	0,3	18,00
Gafas protectoras	1	600,00	600,00	5	0,3	36,00
Refrigerador	1	650,00	650,00	10	0,3	19,50
SUBTOTAL						1.711,00 €

3.1.3 Gastos

Los materiales que no pueden ser utilizados en futuros proyectos son considerados gastos. A continuación se hace un desglose de todos ellos.

Tabla 8. Partida de gastos de los gases de alimentación

Concepto	Cantidad	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)
Bombona CH4	1	201,04	201,04
Bombona H2	1	95,79	95,79
Bombona CO2	1	160,43	160,43
Bombona N2	1	118,4	118,4
Bombona CO	1	165,24	165,24
Bombona He	1	138	138
SUBTOTAL			878,90 €

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

Concepto	Cantidad	Coste unitario (€/ud)	Coste total (€)
Guantes	1	40,00	40
Burbujímetro	1	81,60	81,6
Metro de tubo 1/8"	4,3	3,55	15,265
Tuercas 1/8"	6	1,76	10,56
Férrulas 1/8"	6	1,76	10,56
Botes de muestras	7	0,50	3,5
γ -Al ₂ O ₃	1	32,00	32
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	21,20	21,2
HAuCl ₃ ·3H ₂ O	1	145,00	145
NaOH	1	10,00	10
SUBTOTAL			337,69 €

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

Tabla 10. Gastos totales

Gastos	Coste total (€)
Gases de entrada	878,90
Material	337,69
SUBTOTAL	1.216,59 €

3.1.4 Costes totales

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

Tabla 11. Desglose de los costes totales

Partida	Coste (€)
Horas internas	19.965,00 €
Amortización	1.911,00 €
Gastos	1.216,59 €
SUBTOTAL 1	23.092,59 €
Gastos indirectos (7%)	1.616,48 €
SUBTOTAL 2	24.709,07 €
Gastos financieros (4%)	988,36 €
TOTAL	25.697,43 €

3.2 Análisis de rentabilidad

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

4. Conclusiones

A continuación se expondrán tanto las conclusiones extraídas en tato en relación a los objetivos propuestos, así como los resultados extractados tras el análisis de los ensayos realizados. Además, tras verificar las posibilidades de avance que contempla el trabajo, así como el gran potencial que dispone en relación al almacenamiento energético, se exponen posibles líneas futuras para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

En primer lugar cabe indicarse que no ha sido posible realizar la comparación de los resultados obtenidos con los distintos catalizadores preparados, debido a los distintos imprevistos que han surgido durante la puesta a punto de la planta. En consecuencia, es importante mencionar que esto ha ayudado a desarrollar una capacidad para hacer frente a las adversidades que pueden surgir durante los trabajos de investigación.

En primer lugar se procedió al desarrollo del trabajo sin la aplicación de focos de luz en la reacción. Analizados los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados, pudo determinarse el rango de temperaturas óptimo de funcionamiento del catalizador. A temperaturas inferiores a 400 °C, las condiciones son adversas para el catalizador, y es por ello que se obtienen unos resultados poco ambiciosos, valores de conversión y rendimiento por debajo del 20 %. A tal respecto, se decidió no operar en las condiciones indicadas en los posteriores ensayos. Al contrario que a bajas temperaturas, cabe indicarse que, a temperaturas superiores a 450 °C se observa cómo los valores de rendimiento y conversión se estabilizan, y se mantienen constantes. Es decir, a mayor temperatura no se obtiene mejoría alguna en los valores de dichos parámetros. Esto se debe a que la reacción llevada a cabo se trata de una reacción exotérmica, y a partir de cierta temperatura (en el caso que nos ocupa, temperatura de equilibrio 450 °C) se obtiene el valor de conversión del punto de equilibrio.

Por lo tanto, tras haber analizado todos y cada uno de los ensayos realizados, sin la aplicación de luz a la reacción, se determina que el rango de operación óptimo es el rango de temperaturas entre los 400 y 450 °C.

Por otro lado, tal y como se indica en apartados anteriores, uno de los aspectos a tener en cuenta durante la realización de los ensayos ha sido la velocidad espacial. Por lo tanto, tras determinar el rango de temperaturas óptimo para la realización de los ensayos, se procedió a determinar con qué velocidad espacial trabajaba mejor el catalizador, donde se observó que las conversiones disminuyen considerablemente con el aumento de la velocidad espacial. Esto se debe a que el tiempo de retención es menor, y en consecuencia el tiempo de contacto del catalizador con los reactivos es menor, reduciendo así la conversión. Por ende interesa trabajar a velocidades espaciales pequeñas.

Tras determinar las distintas condiciones de operación, se procedió a determinar la influencia de la luz durante la reacción. Tras el análisis de los resultados obtenidos en los distintos ensayos, se pudo observar como la aplicación de la luz durante la reacción aumenta considerablemente tanto la conversión, como el rendimiento, a distintas temperaturas. Al contrario que en los ensayos sin luz, en este último caso, se obtienen valores altos de rendimiento y conversión a temperaturas inferiores a 400 °C, ampliando por

lo tanto el rango de temperatura de actividad. Por lo tanto, el efecto de la luz hace viable el uso de temperaturas inferiores a los 400 °C. Este hecho puede ser de gran interés, ya que, podría suponer un ahorro energético en el proceso. Esta mejora en los resultados se debe a la condición fotoactiva del catalizador.

El haber logrado unos resultados eficaces mediante el catalizador empleado hace que el desarrollo de la presente línea de investigación sea una opción interesante a tener en cuenta en el futuro, dejando abiertas futuras líneas de investigación. Una de las posibilidades a considerar es el uso del oro como catalizador, debido a que éste es un material más sensible a la aplicación de luz, por lo que se esperan mejores resultados que los obtenidos en el presente proyecto. No obstante, debido al alto costo de este material, se considera la opción de adición de metales activos más baratos, reduciendo la cantidad de oro utilizada.

Así mismo, debido a los resultados esperanzadores, podría ser considerada la opción de llevar a cabo un estudio de viabilidad del proceso completo "*power to gas*"; 1) hidrólisis del agua mediante aporte de energía renovable (solar o eólica, sobrante o en los casos en que existe una sobreproducción de ésta). 2) Proceso de metanación mediante el hidrógeno generado tras la hidrólisis y CO₂ existente en la atmósfera, para producción de metano.

5. Bibliografía

- ¹ Al-Shaal M.G., Dzierbinski A. and Palkovits R. *Green Chem.*, 2014, **16**, 1358-1364.
- ² Golden , D. 2007, *Interaction of combustion with the atmosphere*, V. 28, Issue 2, p. 2383–2392
- ³ I.E.A (International Energy Agency). 2018, *World Energy Outlook 2018*
- ⁴ IPCC, 2011. Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático. Informe Especial del GRUPO Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático
- ⁵ Calvo M., *Gas Natural Fenosa. Almacenar electricidad produciendo gas natural: Power to Gas*, 2016
- ⁶ Naciones Unidas. *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático; 1998.*
- ⁷ Ministerio para la transición ecológica, Ministerio de España. *El proceso internacional contra la lucha del cambio climático*
- ⁸ Comisión Europea. *Estrategia Europea 2020*
- ⁹ Wall D.M, Dumont M., Murphy J.M. , *GREEN GAS Facilitating a future green gas grid through the production of renewable gas*. IEA Bioenergy **Task 37**: 2018: 2
- ¹⁰ McCollom, 2016. *Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine*. PNAS
- ¹¹ International Energy Agency (IEA). *Energy Technology Perspectives*, 2017.
- ¹² Red eléctrica de España. Almacenamiento energético. Disponible en: <https://www.ree.es/es/red21/almacenamiento-energetico>
- ¹³ Barbour E. *Energy Storage Technologies Explained*, Energy Storage Sense, 2017.
- ¹⁴ Alamri, B. R., Alamri A. R, *Technical review of energy storage technologies when integrated with intermittent renewable energy*. International Conference on Sustainable Power Generation and Supply, 2009.
- ¹⁵ Ribeiro P.F., Johnson B.K., Crow M.L., “Energy storage systems for advanced power applications,” IEEE proceedings, 2001.
- ¹⁶ Ramírez Velasco M., *Técnica Industrial*, 2011, **291**, 56-62
- ¹⁷ Guacaneme J.A., Velasco D., Trujillo C.L. *Información tecnológica*, 2014, **25**
- ¹⁸ Ayuntamiento de Las Palmas de gran Canaria. *Información energética de Canarias*. Disponible en: <https://energialaspalmasgc.es/informacion-energetica-canarias/>

- ¹⁹ Instituto para la Diversificación y ahorro de la Energía (IDAE). Central hidro-eólica de El Hierro "gorona del viento"
- ²⁰ Red Eléctrica de España (REE). Central hidroeléctrica de bombeo Chira-Soria. Disponible en: <https://www.ree.es/es/actividades/proyectos-singulares/central-chira-soria>
- ²¹ Villareal A. El confidencial. *La gran 'megaconstrucción' española es esta central reversible que verá la luz en Canarias, 2019*
- ²² Tecnalía Inspiring business. ¿Es posible almacenar el calor del verano para usarlo en invierno?, 2015.
- ²³ Agirre P., Epelde M., Pascual C, Martínez A. Suministro de calor a rdes de calefacción de distrito empleando calor residual de industrias y energía solar térmica. Proyectos europeos Einstein y Pitágoras. CIDES, 2015.
- ²⁴ Clemente M., et al. *Anales de la Real Academia de Doctores de España*, 2012, **16 (1)**, 29-49.
- ²⁵ Walker, S.B., Mukherjee, U., Fowler, M., Elkamel, a. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, **41(19)**, 7717-7731.
- ²⁶ European Association for Storage of Energy (EASE). European energy storage technology development roadmap 2017 update, 2017.
- ²⁷ Mendoza Medellín, A. *Ciencia Ergo Sum*, 2006, **13 (1)**, 99-104.
- ²⁸ Linares Hurtado J.I., Moratilla Soria B.Y. Avances de Ingeniería, Análisis de situación y respectiva de nuevas tecnologías energéticas: El hidrógeno y la energía, 2007
- ²⁹ Gotz M., et al. *Renewable Energy* ,2016, **85**, 1371-1390.
- ³⁰ Thauer K., Kaster A.K., Seedorf H., Buckel W., Hedderich R, *Nature reviews microbiology*, 2008, **6**, 579-591.
- ³¹ Walker S., Lanen D., Mukherjee U., Fowler M., *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2017, **20**, 25-32.
- ³² Lewandowska-Bernat A., Desideri U. *Applied Energy*, 2018, **228**, 57-67
- ³³ Zhang X, et. al. *Nature communications*, 2017, DOI: 10.1038/ncomms14542
- ³⁴ Nevárez Martínez M.C., Espinoza-Montero P.J., Quiroz-Chávez F.J., Ohtani. B. *Avances en Química*, 2017, **12(2-3)**, 45-59
- ³⁵ AryanBeris. Reliable, fast and easy to use: CompactGC™. Disponible en: <http://aryanberis.com/gas-analysis-solusion-g-a-s-compact-gc-4-0/>

³⁶ Carburos metálicos grupo air products. Aplicaciones para laboratorios de analítica GC con detector de ionización de llama (GC-FID). Disponible en:

<http://www.carbuos.com/Industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/gc-with-flame-ionization-detector-gc-fid-analytical-laboratories.aspx?itemId=D6D6641C668A47139A6F1960D9441B93>

³⁷ Yazida H., Adnanb R., Akhyar Farrukhc M. *Indian Journal of Chemistry*, 2013, **52**, 184-191.

ANEXO I. NORMATIVA APLICABLE

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

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

1. Calidad del aire

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

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

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

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

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

2. Emisiones de gases de efecto invernadero

Real Decreto 837/2002, de 2 de agosto, por el que se regula la información relativa al consumo de combustible y a las emisiones de CO₂ de los turismos nuevos que se pongan a la venta o se ofrezcan en arrendamiento financiero en territorio español.

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

3. Uso de energías renovables

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

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

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

4. Biogás

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ANEXO II. PLANOS, ESQUEMAS

1. Esquema planta piloto

1.1 Vista Frontal

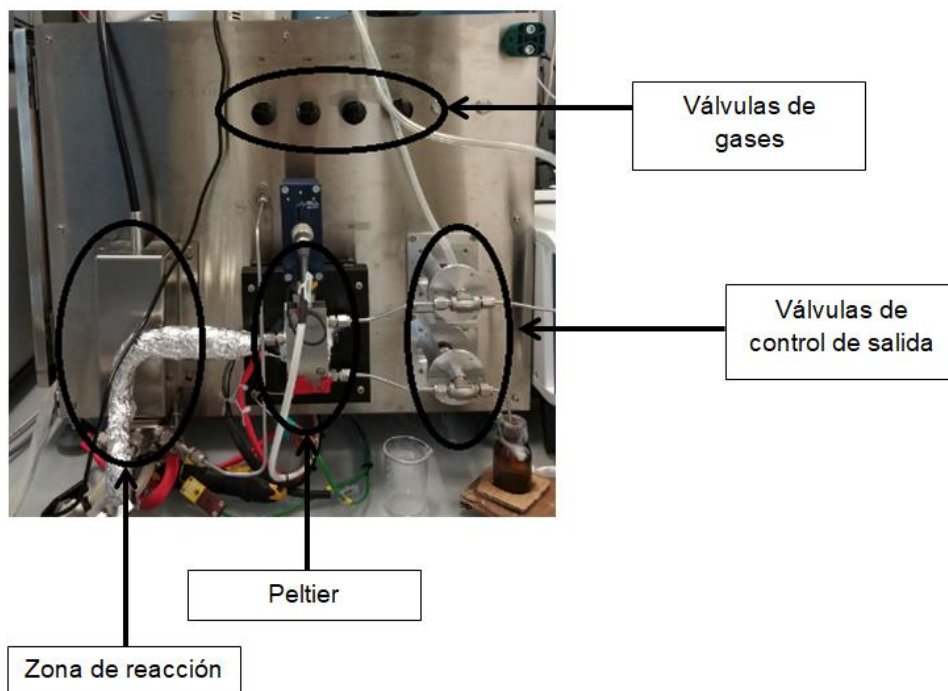


Figura 38. Vista frontal de la planta piloto

1.2 Vista interior derecha

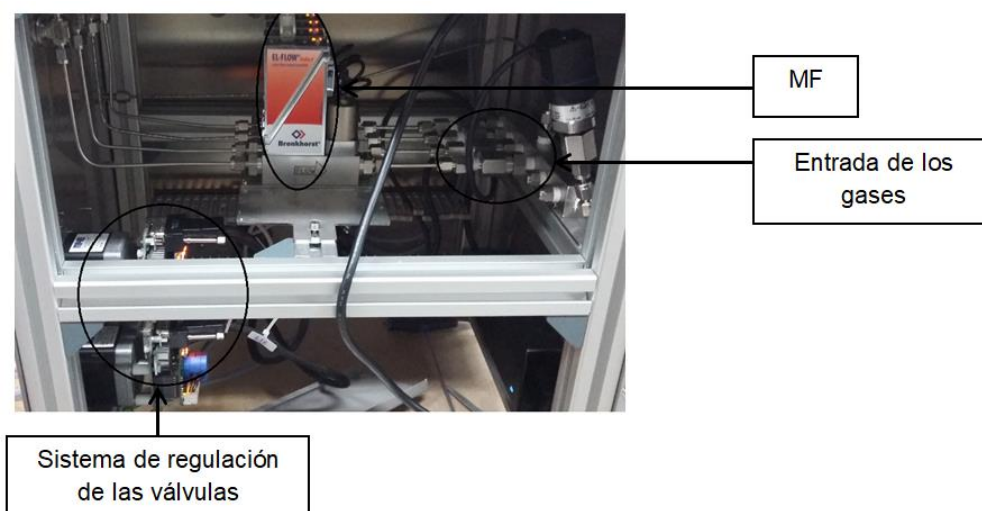
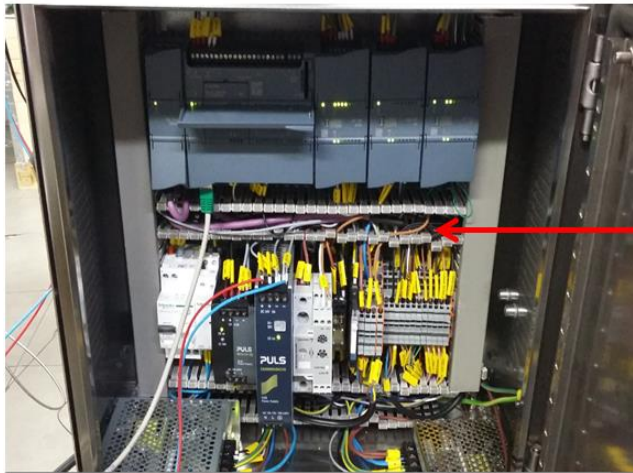


Figura 39. Vista lateral (derecho) de la planta piloto

1.3. Vista interior izquierda



Controladores del sistema

Figura 40. Vista interior (lateral izquierdo) de la planta piloto

2. Plano de diseño

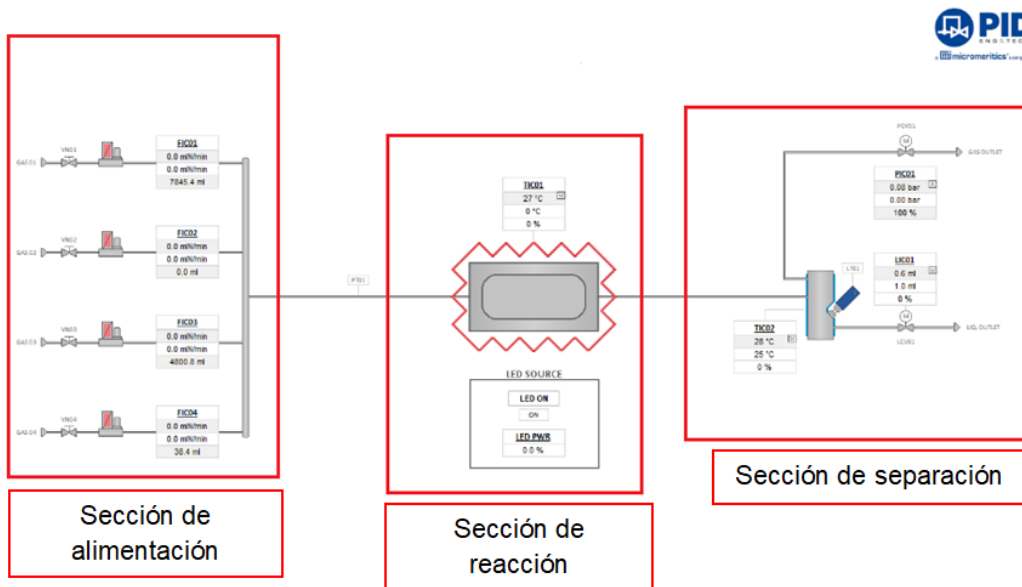


Figura 41. Plano de diseño de la planta piloto