

GRADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL
PROCESO DE METANIZACIÓN DE DIÓXIDO DE
CARBONO MEDIANTE ÁCIDO SULFHÍDRICO

Alumna: Nerea de Goñi Corthay
Tutora: Victoria Laura Barrio

Curso: 2017/2018

Fecha: 18 de julio de 2018

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	6
2. MEMORIA	7
2.1. INTRODUCCIÓN.....	7
2.2. CONTEXTO	8
2.3. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO.....	8
2.4. BENEFICIOS QUE APORTA EL TRABAJO	9
2.5. ESTADO DEL ARTE	10
A) SITUACIÓN ACTUAL DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES Y EVOLUCIÓN DE LA EMISIÓN DEL CO ₂	10
B) EL EFECTO INVERNADERO Y EVIDENCIAS DEL CAMBIO CLIMÁTICO:	13
C) TECNOLOGÍA <i>POWER-TO-GAS</i> : DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	15
a) Fase de electrólisis:.....	17
b) Metanación del CO ₂ o reacción de Sabatier:	19
D) CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE SABATIER:	19
a) Desactivación por presencia de H ₂ S:	20
E) EJEMPLOS ACTUALES:.....	21
2.6. ANÁLISIS DE RIESGOS	22
A) NORMAS GENERALES Y POSIBLES RIESGOS EN EL LABORATORIO:.....	22
B) RIESGOS DE LOS COMPONENTES [FICHAS FISQ]:.....	24
3. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO.....	27
3.1. DESCRIPCIÓN DE TAREAS Y EQUIPOS	27
A) DESCRIPCIÓN DE TAREAS:.....	27
a) Búsqueda y resumen de la información:	27
b) Consulta de las fichas de seguridad y charla informativa de seguridad en laboratorio:	27
c) Calibración de los equipos:	28
d) Realización del experimento:	28
e) Análisis de los resultados y conclusiones:.....	29
f) Redacción y presentación del trabajo completo:.....	29
B) DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS:	29

a) Tara:.....	29
b) Rotavapor:.....	29
c) Mufla:.....	30
d) Prensa hidráulica:	30
e) pH-metro:.....	31
f) Pluviómetro:.....	31
g) Micro GC:	32
3.2. DIAGRAMA DE GANTT	32
3.3. DESARROLLO EN EL LABORATORIO	35
A) CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS:.....	35
a) Controlador de flujo másico:.....	35
b) Micro GC:	37
B) PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR:.....	38
C) PREPARACIÓN DEL REACTOR Y ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:.....	40
D) REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO:.....	41
E) RESULTADOS OBTENIDOS:	42
a) Experimento 1: pH 1,72	42
b) Experimento 2: pH 8,54	44
c) Experimento 3: pH 10,85	46
4. CONCLUSIONES.....	48
5. BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS	53
ANEXO I: MÁSCARAS DE SEGURIDAD	53
ANEXO II: TABLAS Y GRÁFICOS DE LA CALIBRACIÓN DEL FLUJO MÁSIKO	54
CH ₄ :.....	54
H ₂ :.....	55
CO ₂ :	56
O ₂ :	57
H ₂ S:.....	58
ANEXO III: TABLAS DE LA CALIBRACIÓN DEL MICRO GC	59
ANEXO IV: CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	62

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES, TABLAS Y GRÁFICOS

ILUSTRACIONES:

Ilustración 1. Incremento medio anual de la demanda por combustible	11
Ilustración 2. Esquema general del efecto invernadero	13
Ilustración 3. Evolución de la temperatura global anual del aire de la superficie	14
Ilustración 4. Esquema general del proceso Power to Gas	16
Ilustración 5. Proyectos de Power-to-Gas en Alemania	21
Ilustración 6. Tara	29
Ilustración 7. Rotavapor	30
Ilustración 8. Mufla	30
Ilustración 9. Prensa hidráulica y accesorios	31
Ilustración 10. pH-metro	31
Ilustración 11. Caudalímetro	31
Ilustración 12. Micro GC	32
Ilustración 13. Diagrama Gantt	34
Ilustración 14. Esquema general de la instalación empleada para la realización del experimento.	41
Ilustración 15. Mascarilla para partículas y gas H ₂ S	53
Ilustración 16. Código de colores para filtros para máscara de gases	53

GRÁFICOS:

Gráfico 1. Emisiones de CO ₂ a nivel mundial	12
Gráfico 2. Evolución de las emisiones de CO ₂ en Europa	12
Gráfico 3. Proyecciones del cambio de precipitación para el siglo XXI a nivel peninsular y en la región de Vizcaya	15
Gráfico 4. La energía de activa activación y los catalizadores	19
Gráfico 5. Recta de calibración para el compuesto N ₂	36
Gráfico 6. Curva de pH y punto isoeléctrico	38
Gráfico 7. Evolución de la temperatura programada en la mufla	39
Gráfico 8. Resultados obtenidos de la prueba 1 (sin H ₂ S)	42
Gráfico 9. Resultados prueba 2 (con H ₂ S)	43
Gráfico 10. Resultados prueba 3 (tras H ₂ S sin regenerar)	44
Gráfico 11. Resultados prueba 4 (tras H ₂ S y regeneración)	44
Gráfico 12. Resultados de la prueba 1 (sin H ₂ S)	44
Gráfico 13. Resultados prueba 2 (con H ₂ S)	45
Gráfico 14. Resultados prueba 3 (tras H ₂ S sin regenerar)	45
Gráfico 15. Resultados prueba 4 (tras H ₂ S y regeneración)	45
Gráfico 16. Resultados de la prueba 1 (sin H ₂ S)	46
Gráfico 17. Resultados prueba 2 (con H ₂ S)	46
Gráfico 18. Resultados prueba 3 (tras H ₂ S sin regenerar)	47
Gráfico 19. Resultados prueba 4 (tras H ₂ S y regeneración)	47
Gráfico 20. Recta de calibración para el compuesto CH ₄	54
Gráfico 21. Recta de calibración para el compuesto H ₂	55
Gráfico 22. Recta de calibración para el compuesto CO ₂	56
Gráfico 23. Recta de calibración para el compuesto O ₂	57

Gráfico 24. Recta de calibración para el compuesto H₂S58

TABLAS:

Tabla 1. Tabla empleada en la calibración del N₂35
Tabla 2. Tabla resumen de las pendientes obtenidas para cada compuesto36
Tabla 3. Combinación de H₂+CH₄ para calibración de Micro GC37
Tabla 4. Tabla empleada en la calibración del CH₄54
Tabla 5. Tabla empleada en la calibración del H₂55
Tabla 6. Tabla empleada en la calibración del CO₂56
Tabla 7. Tabla empleada en la calibración del O₂57
Tabla 8. Tabla empleada en la calibración del H₂S58
Tabla 9. Combinación de H₂+CO₂ para calibración de Micro GC59
Tabla 10. Combinación de H₂+CH₄+CO₂ para calibración de Micro GC59
Tabla 11. Combinación de H₂+N₂ para calibración de Micro GC60
Tabla 12. Combinación de H₂+N₂+CO₂ para calibración de Micro GC60
Tabla 13. Combinación de CO+N₂+CO₂+H₂S para calibración de Micro GC61

1. RESUMEN

RESUMEN:

La situación ambiental actual, obliga a la sociedad a la necesidad del cambio a las energías renovables. Desgraciadamente, las constantes y cada vez más frecuentes emisiones de dióxido de carbono (CO_2) obliga a crear la necesidad de implantar tecnologías de captura del carbono. Por tanto, se ve necesario la integración de las energías renovables con las tecnologías de captura. La tecnología *Power-to-Gas* se presenta como una combinación de estos dos conceptos. La tecnología se basa en la reacción de Sabatier en las que, hidrógeno formado por electrólisis mediante energía renovable, es reaccionado con CO_2 capturado o emisiones industriales que presenten este compuesto principalmente. El resultado es gas metano, un excelente combustible de diversas aplicaciones hoy en día. Esta tecnología se encuentra actualmente en fase de desarrollo y son muchos los diferentes trabajos de investigación que se están llevando a cabo actualmente. Este trabajo en concreto observa el comportamiento del catalizador 4%p.Fe-13%p.Ni/ Al_2O_3 (empleado en procesos de *Power-to-Gas*) a diferentes pH frente a flujos que presenten compuestos de azufre (H_2S), el cual resulta ser un importante inhibidor de catalizadores.

LABURPENA:

Gaur egungo egoerak gizartea bultzatzen ari da energia berriztagarrien erabilerearen beharrera. Hala ere, karbono dioxido emisioak hazten ari dira eta honek karbonoaren harrapaketakarako diseinaturiko teknologia instalatzera behartzen gaitu. Hau dena dela eta, beharrezkoa da bi hauen arteko konbinaketa efiziente bat garatzea; eta hala aurkezten da *Power-to-Gas* deituriko teknologia. Hau Sabatier erreakzioan oinarritzen da, zeinetan energia berriztagarritz eratutako elektrolisian sorturiko hidrogenoa harrapatutako (edo industrien gas emisioetan aurkitzen den) karbono dioxidoarekin erreakzionatzen den. Produktu moduan metanoa gasa lortzen da, gaur egun erregai gisa erabilia dena hainbat aplikazioetarako. Teknologia hau oraindik ikerketa fasean aurkitzen da eta asko dira aurrera eramaten ari diren ikerkuntza lanak. Lan honetan, prozesu honetan erabilia den 4%p.Fe-13%p.Ni/ Al_2O_3 katalizatzailea aztertzen da pH ezberdinetan sufrea (H_2S) aurkezten duten emarien aurrean, konposatu hau katalizatzaileen desaktibazioa gauzatzen du eta.

ABSTRACT:

Actual situation of the planet is making society to change to renewable energies. Unfortunately, CO_2 emissions are growing and making situation to be worse, so carbon capture technology are needed too. Technology called *Power-to-Gas* is an efficient technology which combines these two facts. This process is based on the Sabatier reaction in which hydrogen (get by electrolysis with renewable technologies) is reacted with CO_2 , which can be captured or be the main component of an industry escape flow. As a result, methane is obtained which is a good fuel used in many applications nowadays. Actually, this technology is on the way of its investigation. In this work, 4%wt.Fe-13%wt.Ni/ Al_2O_3 catalyst (used in this kind of process) is observed when sulphur is present (H_2S) at the entrance flow.

2. MEMORIA

2.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la sociedad y la economía mundial se han convertido dependientes de los combustibles fósiles. No obstante, es evidente que estas fuentes están a punto de agotarse, y esto crea la necesidad de optar por otras fuentes de energía como lo son las energías renovables.

Sin embargo, la implantación de las energías renovables no son una solución suficiente para la situación en la que nos encontramos a día de hoy. Es necesario la combinación de estas con tecnologías de captura de CO₂, ya que el exceso de concentración de este compuesto en la atmosfera es el principal causante del efecto invernadero y del cambio climático.

La tecnología conocida como *Power-to-Gas* se presenta como una excelente solución a este problema, combinando las tecnologías de captura de carbono y las energías renovables eólicas y fotovoltaicas. Esta tecnología se encuentra en fase desarrollo hoy en día y se centra en la producción de metano mediante la reacción de CO₂ capturado y H₂ producido mediante electrolisis a partir de energía renovable. A esta reacción en concreto se le domina reacción de Sabatier y se realiza con la ayuda de catalizadores sólidos.

Los catalizadores son sustancias que alteran el desarrollo de una reacción sin participar en ella [DEFCAT]. Estos son utilizados para acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo) la velocidad de reacción; en este proceso se emplean catalizadores positivos. Desgraciadamente, estos catalizadores pueden ser inhibidos si se encuentran compuestos tóxicos en el gas de alimentación.

El presente Trabajo de Fin de Grado trabaja con un catalizador específico (4%p.Fe13%p.Ni-Al₂O₃) a distintos pH-s con el objetivo de verificar si puede mejorarse la resistencia de este frente al sulfuro de hidrógeno (compuesto que desactiva el catalizador).

Primero se ha presentado el contexto, en el cual se realiza una descripción muy breve de la situación actual y la necesidad de investigar este tipo de tecnologías. Por último, se hace una pequeña presentación del equipo de laboratorio que se encuentra en La Escuela de Ingenieros de Bilbao. En segundo lugar, se explica el objetivo y alcance de este proyecto en particular, así como una descripción de los beneficios que pretenden alcanzarse con este estudio.

Después, se presenta el análisis del estado del arte. En el se procede a un análisis de la situación actual de los combustibles y la evolución de la contaminación de los últimos años a nivel mundial, europeo y estatal; así como evidencias del cambio climático. También se explica a conciencia la tecnología *Power-to-Gas*: los procesos que lo componen (electrólisis y reacción Sabatier), los catalizadores más usados ...

Seguidamente, se explican las diferentes tecnologías existentes para la captura de carbono dióxido como alternativa en caso de que las conclusiones del experimento demuestren, que en caso de detectarse sulfuro de hidrógeno en la alimentación esta tecnología no pueda aplicarse.

Posteriormente el trabajo se centra en el ambiente del laboratorio; después de analizar los posibles riesgos. Por un lado, se hace una presentación de los equipos utilizados y las tareas

completadas durante el desarrollo del experimento, y por otro, se explica detalladamente el trabajo y los procesos realizados.

Para finalizar el trabajo, se han presentado las conclusiones finales basándose en los resultados obtenidos en el experimento.

2.2. CONTEXTO

Durante muchos años, la principal fuente de la producción de la energía eléctrica se ha obtenido a partir de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Desgraciadamente, la principal emisión que estos generan es la del dióxido de carbono (CO_2); uno de los compuestos causantes del efecto invernadero y el cambio climático. La explotación de estos combustibles a lo largo de la historia ha sido incontrolada y, por tanto, la emisión de este compuesto ha resultado en exceso.

La sociedad actual cada vez es más consciente del fenómeno del cambio climático y muchos de los esfuerzos han sido derivados a su mitigación, como es el caso de la implantación de las energías renovables (energías que no suponen la formación de dióxido de carbono en su proceso).

Sin embargo, el exceso de CO_2 en la atmósfera sigue siendo un factor determinante en la contaminación ambiental y, por tanto, la eliminación de este también resulta de gran interés. Por un lado, se han diseñado diferentes tecnologías que se centran en reducir la cantidad de CO_2 que se emite mediante su captura (torres de absorción, adsorción con catalizadores ...); y, por otro lado, se están realizando actualmente diferentes estudios que permitan usar ese CO_2 capturado con el fin de aprovecharlo. Uno de estos estudios se centra en la reacción de Sabatier, en donde el CO_2 es usado como reactivo y se pretende producir metano (CH_4) con la ayuda del hidrógeno.

Esta reacción ha sido estudiada en la Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU) por el grupo de investigación denominado SuPrEn (Sustainable Process Engineering, www.ehu.eus/supren) del departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente. Ese grupo es un grupo de investigación consolidado reconocido por la UPV/EHU y por el Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco y con financiación estable y trabaja en los últimos diez años en la generación de nuevos combustibles a partir de energía renovable.

2.3. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

Debido al exceso de concentración del dióxido de carbono en la atmósfera (principal causante del efecto invernadero), la legislación en lo referente a su emisión está siendo cada vez más estricta. Desgraciadamente, las industrias no pueden permitirse bajar su producción con el fin de reducir las emisiones de este compuesto; no obstante, se ven obligadas a invertir en nuevas tecnologías para la captura del CO_2 y cumplir correctamente con los límites de emisión.

La tecnología *Power-to-Gas*, que se apoya en la reacción de Sabatier, se presenta como una nueva tecnología para dar utilidad a ese dióxido de carbono capturado y/o implantarla directamente a las salidas de emisiones de las industrias en sustitución a las tecnologías de

captura de carbono existentes hoy en día. Además, esta tecnología puede combinarse con las energías renovables como la eólica y/o fotovoltaica con el fin de usarse como almacenamiento del exceso de energía generada por estas.

Sin embargo, las emisiones gaseosas industriales se componen de varios compuestos y a veces los compuestos de azufre (como el sulfuro de hidrógeno, H₂S) pueden estar presentes. Este compuesto puede resultar dañino para los catalizadores creando uniones con los centros activos de los catalizadores e impidiendo la correcta adsorción de los reactivos que interesan.

De esta manera, el principal objetivo de este proyecto es el de determinar si esta tecnología en fase de desarrollo es compatible con flujos gaseosos que contengan H₂S. Este objetivo, a su vez, se ha dividido en varios objetivos:

- Realización de un mismo catalizador a pH-s distintos: por debajo de su punto isoeléctrico, próximo al punto isoeléctrico y mayor a su punto isoeléctrico.
- Estudio de la actividad del catalizador sin la presencia de azufre.
- Estudio de la actividad catalítica cuando el azufre se encuentra presente en la alimentación.
- Analizar si una vez eliminado el contaminante se recupera la actividad catalítica del inicio (desactivación reversible) y, de no ser así, realizar la regeneración del catalizador y estudiar su nueva actividad.
- Comparación de los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los pH-s.

Además de los objetivos del proyecto, también se han definido algunos objetivos personales: obtener las competencias necesarias para trabajar en un laboratorio químico, dominar diferentes técnicas analíticas para el correcto seguimiento de los ensayos, conocer el correcto funcionamiento de los diferentes equipos del laboratorio, adquirir la capacidad de analizar e interpretar los datos recogidos durante el experimento, así como la correcta interpretación de los mismos de manera oral y escrita.

2.4. BENEFICIOS QUE APORTA EL TRABAJO

Este trabajo pretende demostrar la fiabilidad de la tecnología *Power-to-Gas* como una opción para aportar utilidad al CO₂ capturado o como almacenamiento de la energía renovable. Siendo este compatible con la variabilidad del proceso y que presente una alta producción de metano (gas natural sintético) para su posterior aprovechamiento como combustible. Además, pretende verificarse si esta tecnología es capaz de aplicarse en el caso de alimentaciones gaseosas con componentes de azufre, el cual resulta ser un elemento tóxico para el catalizador empleado en la reacción.

Combinando esta tecnología con las tecnologías de captura de CO₂ actuales y/o implantándola directamente a la salida de emisiones de las grandes industrias, conseguiría reducirse las emisiones de carbono dióxido en una gran parte y mitigar su efecto negativo en la atmósfera. De esta manera, también puede decirse que esta tecnología será fundamental para la

necesaria transición a las energías renovables; considerando la tecnología *Power-to-Gas* en sí otra energía renovable.

Por todas estas razones, cabe recalcar que esta tecnología presenta un gran beneficio en el ámbito ambiental. Gracias a ella las emisiones gaseosas del contaminante de carbono dióxido quedarían reducidas, mitigando de esta manera la contaminación ambiental y el efecto invernadero; además de darle una utilidad importante al principal compuesto causante del cambio climático.

Esta tecnología cuenta con una gran ventaja económica; actualmente el metano y/o gas natural es utilizado en diferentes sectores: en calderas, motores de co-generación, gasinerías, pilas de combustible ... La producción en las plantas *Power-to-Gas* de este gas natural sintético permitirá realizar las mismas labores y podrán aprovecharse las mismas instalaciones (tuberías) existentes hoy en día para su transporte. Dado que la reacción de Sabatier es exotérmica, en el proceso se liberará calor. Este calor podría ser aprovechado para diferentes fines: obtención de la temperatura de reacción, calentamiento de flujos secundarios ... (aprovechamiento de la energía térmica).

Como beneficio social, cabe destacar que el gas natural es un combustible aceptado y aprobado por la sociedad actual. Los usuarios están familiarizados con él y conocen su uso y, por tanto, la comercialización del gas natural sintético no supondría un problema. Además, al producirse este de manera que se reducen las emisiones de CO₂ puede atreverse a decir que su aceptación en la sociedad será mayor.

En el ámbito legislativo, ya se ha comentado que cada vez las leyes en lo referente a los límites de emisión del CO₂ son más restrictivas. Con esta tecnología lograría permanecer por debajo de dicho valor.

Por último, dado que esta tecnología aún se encuentra en fase de investigación y los estudios realizados para los catalizadores que se emplean en el proceso son escasos, cualquier información y/o estudio realizado en este ámbito se considera beneficioso para el correcto futuro funcionamiento de la tecnología *Power-to-Gas*.

En el ámbito personal., quiere decirse que este proyecto ha supuesto un gran beneficio a nivel académico: se ha aprendido la metodología a seguir en un laboratorio químico, a buscar la información necesaria en artículos científicos, se ha trabajado la capacidad de análisis de datos y su correcta interpretación ... Así como la puesta en práctica de varias asignaturas trabajadas durante la carrera.

2.5. ESTADO DEL ARTE

A) SITUACIÓN ACTUAL DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES Y EVOLUCIÓN DE LA EMISIÓN DEL CO₂:

En la actualidad, casi el 80% de la energía se obtiene a partir de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) y la tercera parte de esa energía es derivada a la producción de energía eléctrica [29]. Estos combustibles fósiles resultan ser los principales causantes de la

contaminación atmosférica ya que emiten dióxido de carbono (la energía eléctrica supone dos tercios de la emisión de este gas) además de otros gases de efecto invernadero [24].

Desgraciadamente, los combustibles fósiles no son una fuente renovable y hoy en día su consumo anual equivale a un millón de años de su producción natural [29]. Por tanto, es evidente que esta fuente llegará a agotarse en un futuro próximo y es necesario encontrar otras fuentes diferentes de energía con la capacidad suficiente para abastecer a la sociedad actual y futura.

Por otro lado, la superpoblación de los últimos años (la población mundial ha aumentado un 37% desde finales del siglo pasado [5]) ha aumentado la demanda de energía incrementando la producción energética:

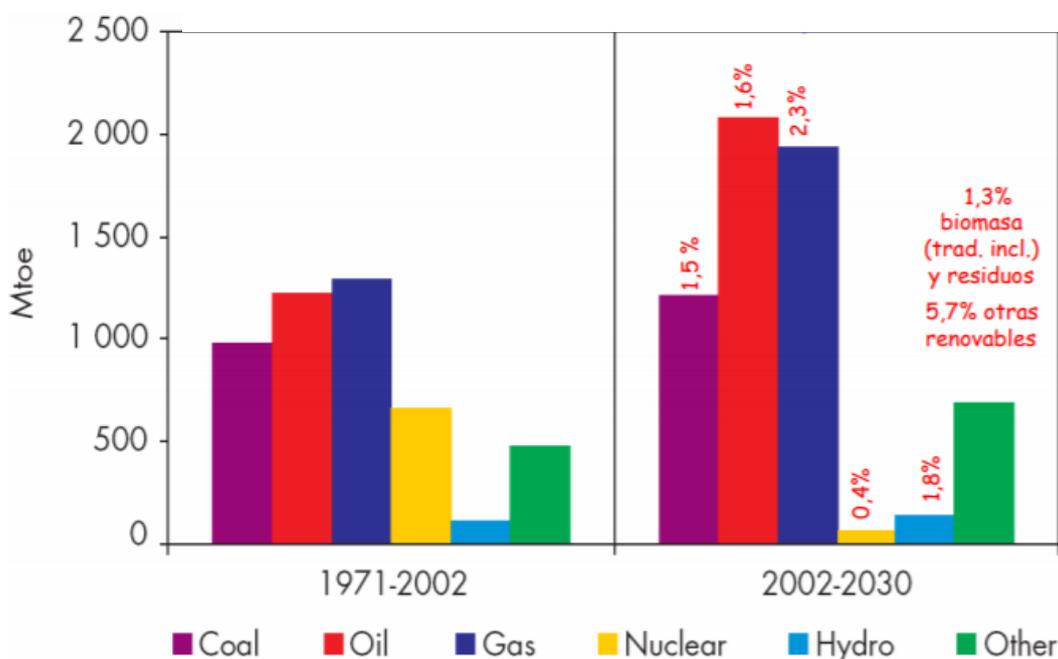


Ilustración 1. Incremento medio anual de la demanda por combustible

Se estima que en el año 2050 la demanda duplicará, y esto provocará que las emisiones de carbono no puedan ser menores a las del límite establecido para evitar el aumento de la temperatura global de 2°C respecto a la era preindustrial [10]. Esta predicción es de vital importancia ya que los científicos han recalado que, si la temperatura media del planeta sufre dicho incremento los efectos del cambio climático serán irreversibles [22]. Precisamente, a efectos de semejante afirmación, en 2015 se firmó el conocido Acuerdo de París en el que los 193 países implicados (entre ellos España) se comprometieron a presentar propuestas para suavizar la situación, y a reducir las emisiones de este tipo de gases fijando la concentración máxima de CO₂ en la atmósfera en 400 ppm; desgraciadamente, este límite ya ha sido superado en varias ocasiones (en el 2016 se emitieron 403,3 ppm) [22] [3].

En la escala mundial China, Estados Unidos, India, Rusia y Japón son los países que más emisiones de CO₂ han producido en el último año, suponiendo casi el 60% de las emisiones totales [5]. En 2014 India incrementó en un 9% sus emisiones de carbono con respecto al año anterior, siendo el país con el crecimiento más alto [5]. Por último, con respecto a los datos recopilados desde 1990, China e India son los países que más aumento han presentado en lo que se refiere a las emisiones acumuladas: 337,7% y 280% respectivamente [5].

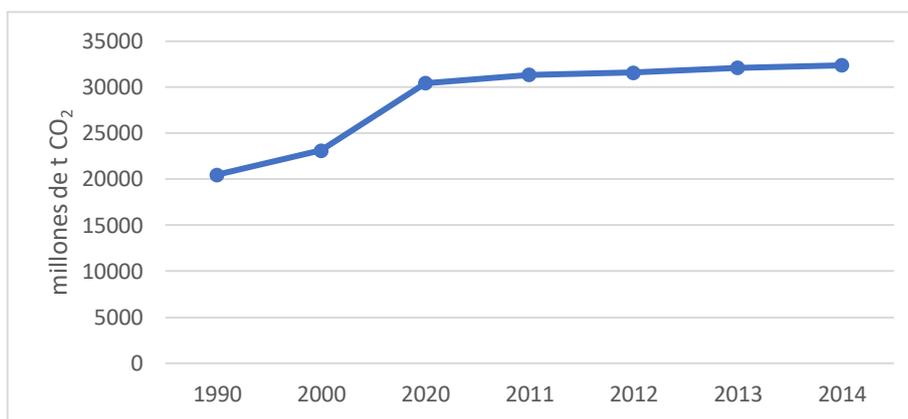


Gráfico 1. Emisiones de CO₂ a nivel mundial

En lo referente a estos últimos años, según el boletín de la Organización Mundial Meteorológica sobre los Gases de Efecto Invernadero, la concentración de CO₂ en la atmósfera aumentó a una velocidad récord en el 2016; pasando la concentración mundial de en la atmósfera de 400 ppm en el 2015 a 403,3 ppm [3]. Esta subida de la concentración se vio afectada por el conocido episodio de El Niño, que produjo sequías en las regiones tropicales y redujo la vegetación de los bosques quienes tienen la capacidad de absorber parte del CO₂ [3].

Aunque a nivel mundial las emisiones de CO₂ van en aumento, la tendencia que Europa presenta es más alentadora:

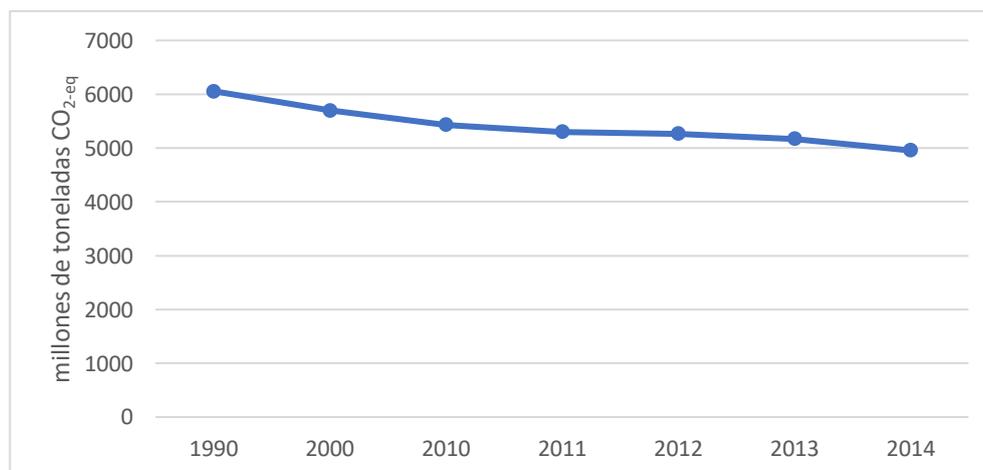


Gráfico 2. Evolución de las emisiones de CO₂ en Europa

En Europa la emisión de carbono dióxido supuso el 81,5% de los gases de efecto invernadero en el 2014. Desde 1990, se ha presentado un descenso acumulado del 22,9% siendo Alemania y Reino Unido los países emisores en cabeza. Turquía se presenta como el país con más aumento en sus emisiones desde el año base: 129,2%. Cabe recalcar a Lituania como el país europeo con mayor descenso respecto a dicho año (59,3%) [5].

España se sitúa en el vigesimocuarto lugar en la clasificación de emisores a nivel mundial [23] y el sexto a nivel europeo [9]. Desde el impulso de las energías renovables del 2005, la emisión del dióxido de carbono se ha reducido en un 26% desde 1990 [23]. Desgraciadamente, las sequías de los últimos años y los bajos niveles de los embalses han requerido la necesidad del aumento del uso del carbón y, por tanto, las emisiones.

B) EL EFECTO INVERNADERO Y EVIDENCIAS DEL CAMBIO CLIMÁTICO:

Se ha mencionado al dióxido de carbono como principal emisión en el sector de la producción energética y el principal responsable del efecto invernadero actualmente [22].

Este fenómeno se debe a los gases que se encuentran en la atmósfera y que resultan transparentes a la radiación solar recibida y opacas a la radiación infrarroja que emite la Tierra después de absorber su calor (ilustración 2). Este efecto resulta beneficioso para la vida en la Tierra, ya que de esta forma la temperatura de esta se mantiene constante al recibir calor del sol y reteniendo parte del calor que se escapa en la parte baja de la atmósfera que rodea la Tierra (sin esta característica la temperatura superficial de la Tierra sería de -88°C y no podría desarrollarse vida en ella [22]). Todos los gases de efecto invernadero son naturales, pero el uso intensivo de los combustibles fósiles ha generado una emisión excesiva del CO_2 duplicando su concentración en la atmósfera en el último siglo [29]; esto hace que los mencionados gases retengan aún más las radiaciones infrarrojas evitando que se enfríe la Tierra correctamente y aumentando su temperatura. Además, este efecto negativo se ve aumentado por otras actividades como la deforestación, ya que los árboles son capaces de limpiar el dióxido de carbono de la atmósfera y regenerarlo como oxígeno [22]. Sin embargo, los árboles solo son capaces de absorber el 30% de las emisiones generadas [21].

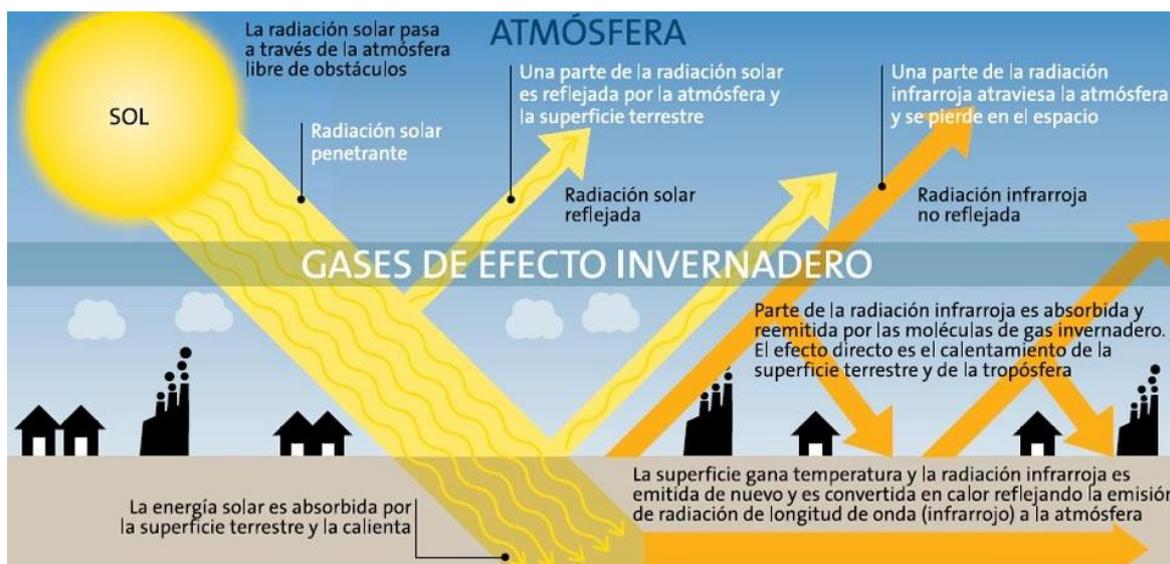


Ilustración 2. Esquema general del efecto invernadero

El exceso de concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera repercuten negativamente en el planeta y en la forma de vida del ser humano, creando una serie de fenómenos que se clasifican como evidencias del cambio climático. Algunas de las consecuencias son [22]:

- Incremento de la temperatura media de la Tierra.
- Sequías e inundaciones.
- Aumento de la frecuencia de huracanes.
- Deshielo de los casquetes polares y aumento de los niveles de los océanos.
- Aumento de precipitaciones a nivel planetario (lloverá menos frecuentemente pero más torrencialmente).
- Incremento de las olas de calor.
- Extinción de algunos ecosistemas.

- Formación de lluvia ácida.
- Smog fotoquímico (estos dos últimos no son a causa del exceso de CO₂).

Existen evidencias de que algunas de estas consecuencias ya se están sufriendo actualmente:

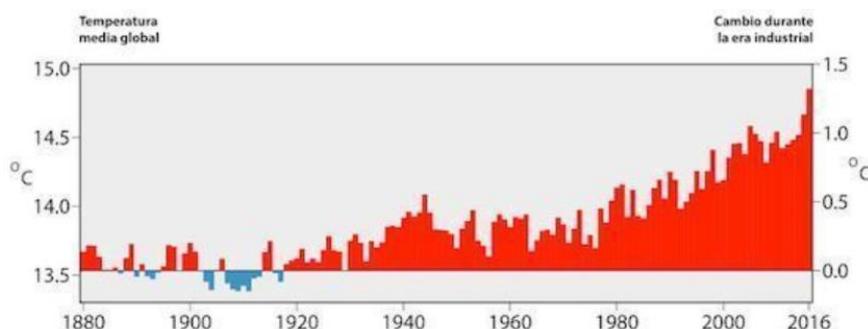


Ilustración 3. Evolución de la temperatura global anual del aire de la superficie

En la ilustración puede observarse que desde la era industrial (1990) la temperatura media global del aire ha ido en aumento alcanzando un incremento del 1,5 °C en el año 2016. Además, los datos publicados por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) aseguran que la temperatura media global ha sufrido un incremento de 1,1 °C [19]; este parámetro resulta de vital importancia ya que, como se ha mencionado anteriormente, si la temperatura media de la Tierra alcanza el incremento de 2 °C los efectos del cambio climático serán irreversibles [22].

La OMM ha calificado los años 2015, 2016 y 2017 como los más cálidos desde que empezó la recolecta de datos [19]. A pesar de que la tendencia de la temperatura a largo plazo resulta más importante que la temperatura de cada año; queda claro que la tendencia es la del aumento. Durante estos tres años el calor en el Ártico ha sido especialmente intenso y esto ha causado un gran efecto en el nivel del mar [19]. Al estudio del incremento de la temperatura deben añadirse factores como los fenómenos de el Niño y la Niña. Los dos resultan un fenómeno climático que contribuyen al aumento y descenso de la temperatura consecutivamente.

El incremento de la temperatura global no es el único indicador del cambio climático. Paralelo a este fenómeno sucedieron unas series de situaciones meteorológicas extremas en el 2017, convirtiendo este año en el año con mayores pérdidas económicas relacionadas con fenómenos meteorológicos: ciclones muy activos en el Atlántico Norte, grandes inundaciones causadas por monzones en la India, fuertes sequías en zonas del África Oriental ...

Por si estos datos no resultan suficientes, a estos se les suma el hecho de que el doctor Sybren Drijfhout y Dewi Bars (Universidad de Southampton, Reino Unido) hayan afirmado tras una exhaustiva investigación que creen probable la subida global del mar de tres metros en el 2100 [18].

A nivel estatal, también se están sufriendo los efectos del cambio climático. Según un estudio, se estima que la temperatura media española ha aumentado más de 0,5 °C desde principios del siglo XX [8] y que el nivel del mar ha ascendido 2 centímetros [18]. En el caso de cumplirse la predicción de S. Drijfhout y D. Bars, Barcelona, Málaga, A Coruña y Santander quedarían inundadas además de desaparecer las Rías Baixas y el delta del Ebro. En estos años más próximos (2016-17), La Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) ha observado precipitaciones inusuales: los niveles de lluvia han disminuido un 15% y el mes de agosto del 2017 ha resultado ser el más cálido del siglo XXI [18]. Además, las previsiones publicadas por la agencia afirman que esta tendencia será más evidente:

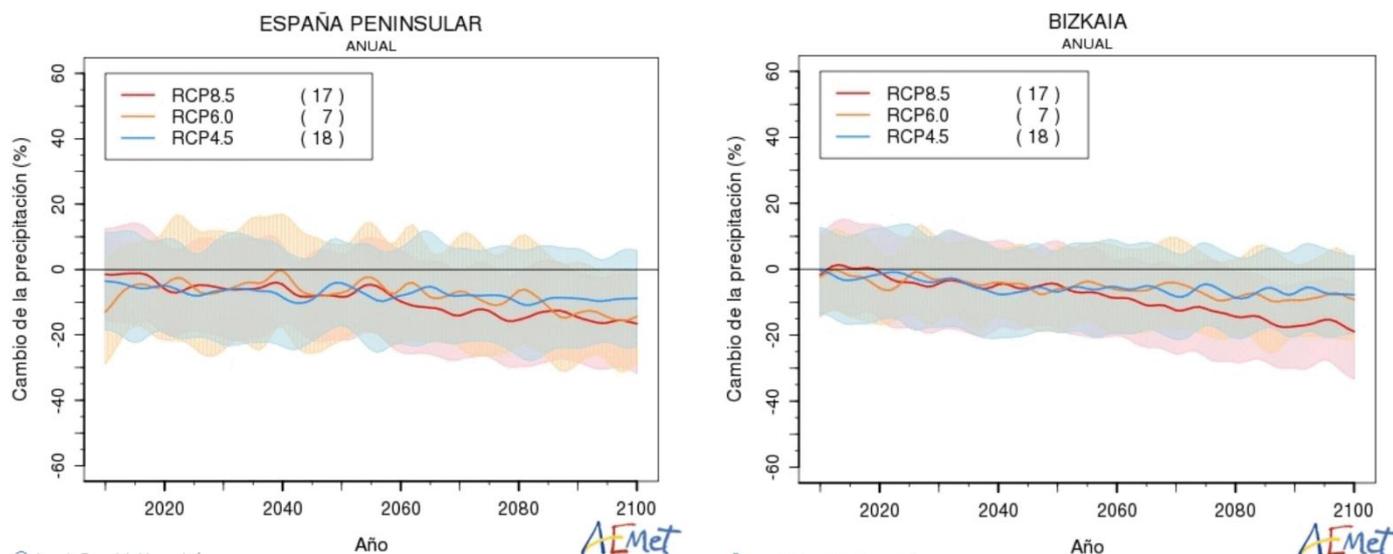


Gráfico 3. Proyecciones del cambio de precipitación para el siglo XXI a nivel peninsular y en la región de Vizcaya

La falta de precipitaciones conlleva a las sequías en forma del aumento de las temperaturas mínimas y máximas, la duración de las olas de calor... Las predicciones de estos factores pueden verse detalladamente en el anexo II. Basándose en los resultados, el Ministerio de Medio Ambiente ha afirmado que el 74% de España se encuentra actualmente en proceso de desertización, y prevé que un 20% de lo que aún no está afectado se verá en riesgo en un margen de 50 años [18].

C) TECNOLOGÍA POWER-TO-GAS: DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Por lo tanto, queda demostrada la necesidad de reducir las emisiones de este tipo. Muchas de las soluciones se enfocan en la mejora de la eficiencia energética y el uso de las energías renovables, sin embargo, estas soluciones no son suficientes para la situación en la que nos encontramos actualmente. Es necesario trabajar en la difusión de las tecnologías desarrolladas para la captura de dióxido de carbono. Patricia Espinosa, responsable de la convención sobre el cambio climático de las Naciones Unidas celebrada en el 2017, afirmó: “la eliminación del carbón como una fuente de energía es una prioridad” [21]. Cabe recalcar que según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático “la ausencia de esta tecnología aumentaría el coste de mitigación del cambio climático en un 138%” [10]. Con la implantación de todas estas medidas se espera que en el 2050 se consiga la reducción anual del 16% de las emisiones [10].

Sin embargo, a pesar de la urgente necesidad de la aplicación de las tecnologías para captura de carbono, igual de importante es encontrar una aplicación para ese CO₂ capturado y combinar estas tecnologías con las energías renovables.

El objetivo de La Comisión Europea para el 2030 es el de conseguir que el 27% de la energía se obtenga mediante acciones renovables [16]. Desgraciadamente, existen varios retos en lo que se refiere a las energías renovables como: provienen de una naturaleza variable, esta puede ser impredecible y, por tanto, su generación resulta intermitente; es decir, no puede garantizarse una generación constante y esto crea una necesidad de almacenamiento del exceso de energía [7]. Existen diferentes sistemas de almacenamiento de energía renovable [16]:

- Almacenamiento mecánico: Basados en el bombeo hidráulico, ofrecen un bajo rendimiento (70-85%).
- Almacenamiento mecánico basado en aire comprimido (CAES): En este caso el aire es almacenado a una alta presión para después ser expandirse en un turbo generador (rendimiento de hasta 55%).
- Almacenamiento mecánico basado en volantes de inercia: Empleado en casos de almacenamiento rápido y tiempos de carga cortos.
- Almacenamiento en baterías y supercondensadores
- Almacenamiento a base de electrolisis: Este método se basa en la generación de hidrógeno mediante energía eólica. Este puede usarse como combustible o alimentación de pilas. Hoy en día este sistema presenta un rendimiento escaso.
- Almacenamiento térmico: Se basa en las sales fundidas y suele usarse para almacenar energía renovable del tipo solar.
- Almacenamiento químico: La energía es transformada en metano o hidrógeno.

Estos sistemas de almacenamiento resultan muy importantes ya que ofrecen la posibilidad no solo de almacenar la energía renovable, sino que la integración de esta en la actual red eléctrica resulta más fácil y permite su introducción competente en el mercado eléctrico. [7].

Este proyecto en concreto describe una tecnología basada en la combinación del almacenamiento químico de la energía eólica (energía renovable) con la tecnología de captura del dióxido de carbono. En esta ilustración se ha representado de una forma genérica la instalación general de una planta *Power-to-Gas*:

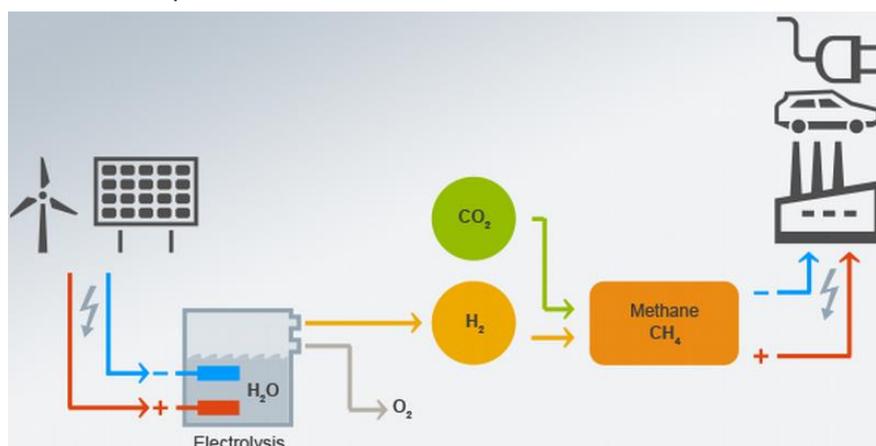


Ilustración 4. Esquema general del proceso Power to Gas

El almacenamiento químico consistirá en transformar la energía eólica y/o fotovoltaica en metano. Para ello, estas energías son usadas para llevar a cabo una electrólisis en donde el hidrógeno que se produzca pasará a ser reaccionado con el CO₂ capturado. De esta forma, se obtendrá como producto gas metano y este podrá usarse en diferentes sectores.

Esta tecnología en fase de desarrollo se basa en la llamada reacción de Sabatier o metanación de CO₂, en la que se reacciona el hidrógeno producido por electrolisis mediante energía renovable con CO₂ y se transforma en CH₄ (metano verde). A pesar de que esta tecnología no ha sido probada aún, la idea de producir gas natural sintético para almacenar electricidad fue presentada por primera vez en 1978 por el científico Long [14]

Esto resulta muy atractivo ya que de esta manera pueden reducirse las emisiones de CO₂ y crear metano, el cual es un combustible de alto rendimiento. El dióxido de carbono puede provenir de sistemas de captura, producido directamente por las industrias o incluso el CO₂ que se encuentra en el gas natural mezclado con metano [26]. Se prevé que esta tecnología podría llegar a ser uno de los sistemas más utilizados para almacenamiento a largo plazo (capacidad de almacenamiento del orden de TWh durante días o semanas) con un rendimiento del 64% [16]. Mediante esta tecnología se consigue almacenar la energía eléctrica generada y no consumida como metano y este puede ser empleado en diferentes aspectos: en turbinas de gas de ciclos combinado, ser inyectado directamente en las infraestructuras ya construidas para el gas natural y/o utilizarse en una instalación de gasinera (gasolineras a gas) [14]. Incluso el aumento de la demanda y el precio del gas natural han llevado a la búsqueda de métodos alternativos para producir gas natural sintético [4]. Dicho de otra manera, mediante este método se puede llegar a reducir tanto la dependencia energética de combustibles fósiles como las emisiones de CO₂ [16]. La tecnología *Power to Gas* pretende usar el metano como combustible en vez del hidrógeno ya que la densidad de energía para el metano/gas natural con respecto al volumen es mayor que para el metano con 40 MJ/m³ que para el hidrogeno (12,7 MJ/m³) [17]. Por todas estas razones se afirma que esta tecnología presenta una gran potencia y promete ser competente además a ayudar a reducir gran parte de las emisiones del dióxido de carbono.

El proceso completo podría dividirse en dos fases: la de la electrolisis y la reacción de Sabatier.

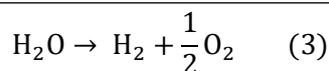
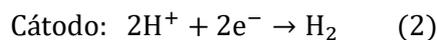
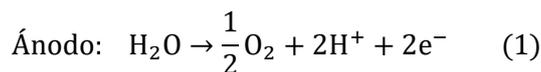
a) Fase de electrólisis:

En esta fase se obtiene H₂ mediante una electrolisis del agua que se produce a partir de energía renovable como la eólica y/o fotovoltaica.

Como ya se ha mencionado anteriormente, uno de los inconvenientes que las energías renovables presentan es que su producción resulta intermitente. Para ello es necesario guardar de alguna manera el exceso de energía generada con el fin de poder utilizarla en un futuro cuando la producción de esta por los mismos medios resulte imposible (inconvenientes meteorológicos). En China, por ejemplo, 497 x 10⁸ kWh de energía eólica quedó sin usar en 2016 y 7 x 10⁶ kWh de energía fotovoltaica (el 20% de la energía solar total producida) [4].

La producción de hidrógeno a partir de la electrolisis del agua se presenta como una excelente opción ya que este puede ser almacenado en tanques presurizados tanto en estado gaseoso como líquido; incluso como sólido en el caso de hidruros metálicos [4].

En el proceso de la electrolisis el agua es el único reactivo, y este es disociado a hidrógeno y oxígeno mediante corriente directa:



Algunas de las grandes ventajas que este tipo de almacenamiento de la energía renovable presenta es, que no se produce dióxido de carbono (en comparación con las tecnologías empleadas hasta ahora para la producción de energía) y que el hidrógeno obtenido es de gran pureza (99,9%) [4].

Existe una gran variedad de tecnologías en el ámbito de la electrolisis [4]:

- Electrolizadores de agua alcalina: estos equipos trabajan a bajas temperaturas (60 – 80 °C). El electrolito se encuentra en fase líquida con concentraciones entre 20% - 30% de KOH o NaOH y, como cátodo, se emplean aleaciones de níquel. El coste energético por H₂ producido del 4,5 – 5,5 kWh/Nm³; presentando una eficiencia del 60%. Las ventajas de este proceso son su bajo coste y gran estabilidad. Sin embargo, presenta a su vez grandes desventajas: durante el proceso se forma una niebla alcalina que debe ser eliminada (normalmente por desorción) y su puesta en marcha es lenta. Esto último hace que este proceso presente dificultades para adaptarse a la variabilidad de las condiciones meteorológicas.
- Electrolizadores con membranas de intercambio de protones: estos equipos pueden trabajar tanto a bajas temperaturas (80 °C) como a altas temperaturas (700 °C); aumentando su eficiencia al incrementar la temperatura: desde 65 – 82% hasta alcanzar casi el 100%. En comparación con los electrolizadores de agua alcalina, no se forma ninguna niebla alcalina y, por tanto, esta tecnología resulta ser más respetuosa con el medio ambiente. Otras ventajas son: respuesta rápida (lo que lo convierte en una tecnología adaptable a las intermitencias de las energías renovables), alta eficiencia e instalación más simple y compacta. Sin embargo, el principal inconveniente de esta tecnología es su alto coste debido a la de la utilización de metales preciosos como electrocatalizadores. Aun así, esta tecnología resulta ser muy atractiva hoy en día y se encuentran abiertas diferentes vías de investigación con el fin de optimizar su precio. Se espera que su coste disminuya una cuarta parte cuando la generación de hidrógeno resulte de 1 000 kg/d (actualmente se encuentra en 10 kg/d). También se estudia la opción de sustituir estas membranas por membranas de intercambio aniónico; si esto resultase, se conseguiría combinar las diferentes ventajas de ambas tecnologías.
- Electrólisis de óxido sólido: esta tecnología trabaja a temperaturas altas (500 – 1000 °C) y cuando el calor es utilizado para este tipo de procesos, la eficiencia que se obtiene es mayor que la del 90%. Al utilizar mayores temperaturas el voltaje necesario disminuye y por tanto también lo hará el consumo de energía. A pesar de que los óxidos sólidos son química y térmicamente estables, las altas temperaturas pueden degradar el material y afectar la durabilidad de estos. Además, el gas producido es una mezcla de H₂ y vapor de agua que se necesita un tratamiento posterior para aumentar la pureza del hidrógeno.

b) Metanación del CO₂ o reacción de Sabatier:

El proceso de conversión se basa en la llamada reacción de Sabatier. Esta reacción consiste en la conversión catalítica del CO₂ a CH₄ con la ayuda de hidrógeno:



Observando el signo de la diferencia de entalpía, se ve que la reacción es exotérmica y por tanto la reacción se verá favorecida a bajas temperaturas además de desprender calor que podría aprovecharse para el previo calentamiento de los gases de alimentación (ahorro energético).

Sin embargo, durante el proceso pueden darse ciertas reacciones secundarias no deseadas:



Por un lado, la reacción (5) es conocida como RWGS (*Reverse Water Gas Shift*). Es importante el estudio de la presencia de esta reacción durante la operación, ya que si esta ocurre en mayor medida que la reacción (4) no se obtendría metano. Por otro lado, en la reacción (6) el metano es descompuesto para la formación de coque (C(s)). Esta reacción también es de importancia ya que la presencia de coque puede desactivar los catalizadores que se encuentran en el reactor. A de observarse que ambas reacciones son endotérmicas (entalpía positiva) y por tanto se verán favorecidas a altas temperaturas.

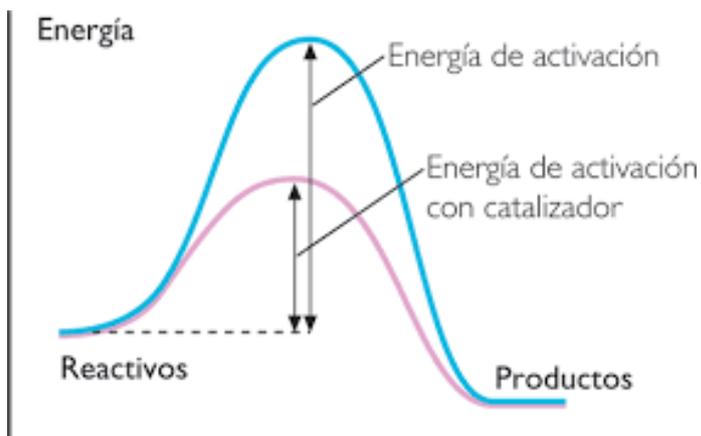
El metano se crea pues durante la reacción exotérmica número 4, que liberará calor aumentando la temperatura y favoreciendo las condiciones para las reacciones 5 y 6 [19][15]. En estas reacciones no se crea metano y puede decirse que si esto ocurriese se estaría malgastando el hidrogeno. Por lo tanto, queda claro que la temperatura de reacción será un parámetro importante que considerar para lograr un proceso eficiente además de la necesidad de contar con un proceso de eliminación del exceso de calor.

Teniendo presente el principio de Le Chartelier, la formación de metano puede verse mejorada mediante varios mecanismos: presiones altas, bajas temperaturas, alimentación en exceso del dióxido de carbono ...

D) CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE SABATIER:

Para que la reacción de Sabatier resulte eficiente, es necesario el uso de catalizadores sólidos.

Los catalizadores son compuestos que no toman parte en la reacción (no aparecen en ninguna ecuación) pero que ayudan a que esta ocurra antes que si no estuviesen presentes. Para entenderlo mejor se ayudará la explicación con el gráfico 4.



La energía de activación se define como la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción; y con los catalizadores se consigue que esa energía de activación sea menor. Además, la energía de activación está relacionada con la velocidad de reacción y cuanto menor es la energía de activación,

más rápida es la velocidad de reacción. Por todo ello, los catalizadores resultan ser unos buenos aceleradores de las reacciones.

Físicamente, los catalizadores sólidos resultan ser una base porosa con centros activos dispersos. El mecanismo de actuación es el de la introducción de los reactivos dentro del catalizador, la adsorción-reacción-desorción de los reactivos y productos y por último la expulsión de los productos fuera del catalizador.

Los estudios realizados para catalizadores para la metanación de CO₂ son escasos. Aún que la mayoría de las publicaciones se han apoyado en catalizadores basados en Ni o en algún metal noble como: Ru, Pd, Rh, Ag, Au, Cu; soportados en óxidos metálicos (Al₂O₃) [16] [12]. Sin embargo, estos metales nobles resultan ser costosos a nivel industrial y, por tanto, los catalizadores con Ni resultan ser la mejor opción. El níquel es uno de los metales más usados en los catalizadores por su bajo coste económico y su excepcional reactividad [12].

Los estudios no solo se centran en presentar los catalizadores Ni-Al₂O₃ como la mejor opción, sino que proponen combinarlo con otro metal con el fin de mejorar sus características y transformarlo apropiadamente a las necesidades específicas de la reacción de Sabatier [1].

El hierro (Fe) y el manganeso (Mn) resultan ser los metales más apropiados para esta reacción en concreto; se ha demostrado que su adición aumenta la reactividad y estabilidad del catalizador [1].

a) Desactivación por presencia de H₂S:

Como ya se ha mencionado anteriormente, la procedencia de este dióxido de carbono podría ser cualquiera. Sin embargo, las emisiones gaseosas industriales no suelen ser únicamente de este compuesto, sino de una mezcla de varios gases diferentes. El objetivo es implantar esta tecnología a la salida de dichas emisiones sin la necesidad de tener que realizar ninguna separación previa (proceso costoso). Para conseguirlo, deberán de tenerse en cuenta todos los compuestos que se encuentren en la alimentación de los catalizadores e identificar posibles contaminantes [16]. Este estudio en concreto centra la atención en los compuestos de azufre como contaminante.

Los combustibles con compuestos de azufre afectan negativamente la durabilidad de los catalizadores a largo plazo [12]. En experimentos realizados, se ha observado que las interacciones entre los átomos de azufre producidos por la disociación de sulfuro de hidrógeno debilitan los metales activos de los catalizadores [12]. Además, la degradación producida por el azufre es muy difícil de resolver; estos compuestos no pueden ser eliminados totalmente por métodos de regeneración dado su fuerte enlace con los centros activos [12]. Sin embargo, se han dado casos en los que se ha conseguido fortalecer la vulnerabilidad del catalizador con el azufre adicionando metales de transición: Fe, Co, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, W, Pt y Au [12]. Estos estudios recalcan que lo interesante no es sustituir el níquel por uno de estos metales, sino combinarlos y aprovechar el bajo coste y reactividad de este primer metal. Es decir, lo que se busca es fortalecer el catalizador frente al envenenamiento por azufre manteniendo las propiedades que el Ni ofrece.

En el estudio realizado en la bibliografía [12] se demuestra que la aleación de Au/Ni-Al₂O₃ resulta ser la más apropiada para el envenenamiento de azufre. Sin embargo, este metal resulta ser muy costoso y el proceso no resultaría económicamente viable. Como se ha

mencionado al Fe como metal apropiado tanto como para la reacción de Sabatier como para hacer frente a la presencia del azufre, se ha decidido realizar el experimento con esta aleación; exactamente: 4%p.Fe-13%p.Ni/Al₂O₃.

E) EJEMPLOS ACTUALES:

En el año 2013 se instaló en Alemania la primera planta *Power-to-Gas* (> 5 MW), y pretende demostrar la rentabilidad y viabilidad de la tecnología [6]. Esta primera planta exactamente funciona en combinación con una planta de biometano; uno de los objetivos es el de observar hasta qué punto puede mejorarse la eficiencia de estas dos tecnologías combinadas mediante el uso de la energía excedentaria en una de las instalaciones, en la otra; en lugar de la operación independiente de las dos plantas [6]. Esto resulta de gran interés, dado que la planta de *Power-to-Gas* trabaja intermitentemente mientras que la planta de biometano tiene una demanda continua de calor. Mediante este proyecto pretende especificarse las condiciones de operación óptimas para que la planta resulte rentable en la economía de mercado, antes de convertirse en un suministro de energía fiable y esencial [6].

Alemania se define como país pionero en esta forma de generación de energía ya que se han fijado como objetivos que el 35% de la energía producida sea de origen renovable en 2020 y 80% en 2050 [2].

En este país actualmente existen más de 20 plantas piloto en donde se desarrolla este proceso con diferentes prioridades y objetivos [27]. Gran parte de esas plantas se encuentran en pleno funcionamiento mientras que dos más están en fase de construcción y otras tres en proceso de planificación (ilustración 5).

En Holanda también se encuentra una planta piloto de *Power-to-Gas*, y tiene como objetivo desarrollar guías de diseño técnico para la construcción de este tipo de planta y definir los criterios del proceso [2].

En 2007, en España, Gas Natural Fenosa puso en marcha una planta piloto para la producción de hidrógeno a partir de energía eólica (280 MW). Teniendo como principal objetivo el aprendizaje del proceso, almacenaje y nuevamente su conversión en electricidad [2]. Los resultados obtenidos son de una producción del 75% con caudales de 60 Nm³/h. Basándose en este proyecto, pretende desarrollarse una planta *Power-to-Gas* en el futuro de 15 kW [2].



Ilustración 5. Proyectos de Power-to-Gas en Alemania

2.6. ANÁLISIS DE RIESGOS

En todo experimento existen ciertos riesgos ya sea por los componentes a utilizar o por ciertos procesos en concreto. El análisis del proceso a llevar a cabo es muy importante para poder identificar esos posibles riesgos y poder anticiparse tomando ciertas medidas de seguridad.

Por un lado, se han descrito las medidas de seguridad básicas que deben cumplirse en todo laboratorio químico además de las medidas a tomar en nuestra instalación particular y, por otro, se han consultado las fichas de seguridad de cada uno de los componentes con los que se trabaja y se han especificado las medidas de seguridad que deben adoptarse a la hora de su utilización:

A) NORMAS GENERALES Y POSIBLES RIESGOS EN EL LABORATORIO:

- Normas generales: Estas normas son las recogidas por el laboratorio de investigación del grupo SuPrEn. Entre ellas se encuentran: la prohibición de comer o beber dentro del laboratorio, no poder usar cascos o auriculares, no poder llevar complementos (anillos, pulseras, collares ...) (esto obliga a introducirse la tarjeta de acceso del laboratorio por dentro de la bata), está prohibido el uso de lentillas y la introducción de volúmenes tales como mochilas o abrigo que puedan formar algún tipo de accidente por su mala ubicación.
- Equipos de protección individual: A la hora de trabajar en el laboratorio es obligatorio el uso de bata (siempre atada), guantes y gafas de seguridad. Esto es necesario para evitar posible contacto de la piel u ojos con los reactivos ya que durante el proceso se ha trabajado tanto con ácidos como con básicos. Además, es necesario vestir con pantalones largos y zapatos cerrados. Por último, es necesario trabajar con el pelo recogido para asegurarse que las muestras no son contaminadas por caídas y para asegurarse que este no es introducido accidentalmente en mezclas peligrosas. Dentro de los equipos de protección individual debe recalcarse también el uso de máscaras de protección. Durante este proyecto se han utilizado dos tipos de máscaras diferentes: uno contra partículas durante las operaciones de tamizado y preparación del reactor, y otra, con filtros compuestos (dos de los componentes que se especifican posteriormente recalcan su uso obligatorio) (anexo I). Esta última máscara cuenta con unos filtros específicos para cada gas y son combinables entre ellos; es decir, en un filtro pueden encontrarse varios filtros específicos a la vez (uno para el H₂S, otro para CO, COVs ...).
- Minimización de traslado de contaminación: Antes de abandonar el laboratorio deben quitarse los guantes dándoles la vuelta y lavarse las manos. Con el fin de evitar cualquier contaminación, queda prohibido tocar con guantes: manillas, interruptores, teléfonos, ... Por último, no puede sacarse material contaminado del laboratorio y en caso de algún problema será el responsable quien se acerque al laboratorio.
- Uso correcto de botellas de gases a presión: Las botellas no pueden ser desplazadas con el manorreductor puesto y este no puede ser quitado si la botella tiene presión. Cada vez que se cambia una botella debe hacerse siguiendo los pasos correctos y comprobar que no hay fugas mediante una disolución de agua con jabón. La

instalación empleada durante el proyecto contaba con una bombona personal de mezcla de gases con H_2S ; si esta quería ser trasladada de lugar, debía de hacerse en un carro y con la cadena de seguridad además de tener el manorreductor quitado de la botella. Para cualquier conexión o desconexión de alguna botella deben seguirse los pasos adecuados.

- Actuación en caso de accidente: Deberá de actuarse de la correcta forma dependiendo si el accidente es considerado grave o leve. En cualquier caso, si se trata de un accidente con reactivos químicos, deberán de aplicarse los productos de primeros auxilios para cada tipo de reactivo:
 - Quemaduras térmicas (incluidas las de nitrógeno líquido): lavar abundantemente con agua durante 10 minutos y aplicar la pomada *Furacín*.
 - Quemaduras químicas (ácidos y bases): Aplicar la pomada *Diphotérine*. Utilizar el spray si la quemadura es en la piel y los botes lavaojos si es en los ojos.
 - Quemaduras térmicas y químicas: Aplicar *Diphotérine* y seguir el protocolo para quemaduras químicas. Posteriormente lavar con agua y cumplir con el protocolo de quemaduras térmicas.

- Escape de gases: Dado que en el proceso se alimentan y se extraen gases deben tomarse precauciones de posibles fugas. Para ello, cada vez que el catalizador es cambiado por otro, se hace una revisión alimentando nitrógeno únicamente y empapando las válvulas con agua y jabón para asegurarse que no se forman burbujas. Además, durante las reacciones, se ha usado un detector de monóxido de carbono para detectar posibles trazas en el ambiente.

- Alarma de gases: La Escuela de Ingenieros de Bilbao cuenta con el sistema TQ8000 de detección de gases que monitoriza la señal registrada por 13 sensores repartidos en cinco laboratorios. La concentración de los gases que analiza son: hidrógeno, inflamable (acetileno y metano) y sulfuro de hidrógeno. En caso de que alguno de estos sobrepasase el límite establecido, la alarma sonará en todos los laboratorios y en la pantalla del sistema se indicaría el origen del exceso de gas. Habrá que actuar según el protocolo de emergencia. Durante el proceso que se lleva a cabo en este trabajo, también se maneja el producto de monóxido de carbono (gas tóxico). Por seguridad, es necesario medir su concentración para asegurarse de que no se sobrepasa el límite. Se ha utilizado un detector de CO portátil.

- Control de parámetros: Es importante controlar los distintos parámetros en los que se encuentra el reactor (presión, temperatura, flujos ...). La maquinaria cuenta con sensores y termopares que muestran los parámetros reales y teóricos del reactor además de tener varias medidas específicas; como un flujo máximo para cada componente, o una temperatura de reactor máxima (900 °C). La instalación tiene un sistema de seguridad y en el caso de que estos límites se sobrepasen es capaz de detener los flujos de entrada y apagar el reactor.

- Micro GC: El Micro GC se utiliza para analizar los gases de salida del reactor. Este puede ser dañado si es alimentado con gases que pueden condensarse (agua). Esto se tiene en cuenta en el proceso y por ello el agua es condensada y separada antes de que los gases se introduzcan en esta maquinaria. Igualmente, este equipo cuenta con

unas placas en su interior que pueden ser dañadas a bajas temperaturas. Por tanto, cuando la planta no está en uso, el Micro GC se mantiene a altas temperaturas (140 °C) y sólo se enfría hasta 70 °C cuando se procede al análisis de los gases.

- Incendios: Toda instalación que se prepare en el laboratorio debe prevenirse de posibles incendios. Por ello la maquinaria ha sido situada debajo de una campana, que además conducirá los gases de salida, y en un área cerrada.
- Vitrinas con campana: Durante la preparación del catalizador se trabajan compuestos pulverulentos y olorosos (amoníaco). Siempre que se manejen este tipo de productos debe hacerse en vitrina y con la campana encendida.
- Duchas de seguridad y fuentes lavaojos: Todos los laboratorios cuentan con duchas y lavaojos para su utilización en caso de emergencia.

B) RIESGOS DE LOS COMPONENTES [13]:

- Utilización adecuada de los productos químicos: Antes de manipularlos es necesario consultar las fichas de seguridad de cada producto que se vaya a utilizar. Está absolutamente prohibido inhalar o probar alguno de los productos.
- Nitrógeno (N₂): No es un gas catalogado como peligroso. En caso de incendio está permitido el uso de extintores y agua; a pesar de este dato, su almacenamiento debe estar asegurado contra incendios y mantenerse en un lugar fresco y ventilado. A pesar de no resultar un gas peligroso, este puede mezclarse fácilmente con el oxígeno; si su concentración en el aire resulta en exceso puede producir una deficiencia de oxígeno causando riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Por esta razón, se recomienda una correcta ventilación durante su utilización.
- Oxígeno (O₂): No se presenta como un gas inflamable pero sí como comburente. Debe evitarse la producción de chispas y no está permitido fumar durante su manejo. Es importante impedir su contacto con otras sustancias inflamables. Su ficha de seguridad no especifica el uso de agua o extintor en caso de incendio; en ella se describe únicamente que debe utilizarse el medio de extinción adecuado. En caso de inhalación puede originar: tos, vértigo, dolor de garganta y alteración visual. El uso de las gafas de seguridad es necesario.
- Hidrógeno (H₂): Se define como un compuesto peligroso extremadamente inflamable y explosivo. Es necesario no producir llamas en su entorno (no pueden producirse chispas o fumar y deben usarse herramientas de tipo manual) y se debe de trabajar en sistemas cerrados con una correcta ventilación. En caso de que se produzca un incendio o explosión se deberá de cortar la alimentación y rociar la botella con agua. En lo referente a riesgos para la salud, su inhalación puede provocar asfixia y en caso de entrar en contacto con la piel su congelación. Como medida de seguridad es necesario su manejo en sistema cerrado y la utilización de gafas de protección es obligatorio.

- Dióxido de carbono (CO_2): No es considerado ni inflamable ni explosivo y en caso de incendio están permitidos todos los agentes extintores. No obstante, este gas puede afectar gravemente en la salud de las personas. En caso de inhalación puede producirse: asfixia, vértigo, dolor de cabeza, elevación de la presión sanguínea y ritmo cardíaco y pérdida del conocimiento. Para el caso de los ojos y de la piel, en contacto con líquido puede producirse la congelación. Como medidas de seguridad es necesario asegurar la ventilación y vestir adecuadamente (bata y guantes) además del uso de las gafas de seguridad.
- Metano (CH_4): Se caracteriza por su alta inflamabilidad y porque las mezclas de gas/aire resultan explosivas. Las prevenciones que deben cumplirse son similares a las del hidrógeno: no fumar, no crear chispas cerca, utilizar herramientas manuales que no generen chispas y trabajar en un sistema cerrado y ventilado. En caso de incendio debe dejarse que se extinga solo o apagarlo con agua pulverizada, polvo seco o dióxido de carbono. Existe la posibilidad de que cause asfixia por inhalación y congelación de la piel si se encuentra en contacto con un líquido. Con lo cual, es necesario el uso de bata, guantes y gafas de protección.
- Vapor de agua (H_2O): No es necesario adoptar ningún tipo de seguridad porque no presenta peligrosidad alguna.
- Monóxido de carbono (CO): Este gas se presenta como uno de los más peligrosos que se utiliza en la planta. Resulta un compuesto extremadamente inflamable y explosivo; no pueden crearse chispas de ningún tipo cerca de su entorno además de trabajar en un sistema cerrado y ventilado. En caso de inhalación debe consultarse a un médico en cualquiera de los casos, de hecho, se especifica un examen periódico según el grado de exposición. Sus síntomas son: dolor de cabeza, confusión mental, vértigo, náuseas, debilidad y pérdida del conocimiento. Debido a su alta peligrosidad es necesario instalar una extracción forzosa a su salida y contar con protección respiratoria. Es importante el correcto seguimiento de las normas de seguridad ya que resulta un gas inodoro.
- Sulfuro de hidrógeno (H_2S): Se trata del segundo gas peligroso que se maneja en este proyecto. Al igual que el compuesto anterior también resulta ser extremadamente inflamable y explosivo. Además de no poder generar chispas deben tomarse otras medidas de seguridad más estrictas: evitar la generación de cargas electrostáticas si aparece en estado líquido y está prohibido utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. En caso de incendio debe dejar apagarse por sí solo y, en caso de que resulte imposible, debe extinguirse con agua pulverizada, polvo seco o dióxido de carbono. Además de peligros de explosión, presenta a su vez peligros para la salud. En caso de inhalación los síntomas son: dolor de cabeza, vértigo, tos, dolor de garganta, náuseas, dificultad respiratoria y pérdida del conocimiento. Es posible que provoque la congelación de la piel en caso de contacto con líquido y puede crear enrojecimiento, dolor y quemaduras profundas graves en contacto con los ojos. Por todos estos peligros la extracción forzada del gas es obligatoria, además del uso de bata, guantes y gafas ajustadas de seguridad. También es necesario el empleo de una máscara de protección respiratoria. Por último, quiere destacarse su toxicidad ambiental para los organismos acuáticos. Dado que este compuesto es utilizado durante una prueba larga

del experimento, se han creado carteles que se han colocado a la vista de los compañeros de laboratorio durante su uso.

3. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

3.1. DESCRIPCIÓN DE TAREAS Y EQUIPOS

A) DESCRIPCIÓN DE TAREAS:

a) Búsqueda y resumen de la información:

Antes de empezar con el experimento, se han leído diferentes artículos y buscado información variada en diversas fuentes bibliográficas.

Exactamente se han buscado artículos sobre la tecnología *Power-to-Gas*, la reacción de Sabatier, los diferentes métodos de preparación de catalizadores, los catalizadores más comunes empleados en este proceso y la desactivación de los catalizadores por envenenamiento de sulfuro.

Durante la búsqueda de información es importante asegurarse de la veracidad de las fuentes y por ello se han consultado principalmente artículos publicados en la plataforma ScienceDirect y revistas científicas. Además, antes de consultarlos, se ha certificado que la información es actualizada; es decir, en caso de encontrarse un artículo de la metanación de CO₂ publicada en el 2010, este artículo se ha descartado dado que los avances alcanzados durante los últimos años habrán dejado anticuada la información recogida en el.

Una vez recogida la información general, se ha realizado una tabla donde se han recogido los puntos clave para la realización y comprensión de este experimento. Esta tabla, además, ha sido comentada y corregida tanto con la tutora (V.L. Barrio) como con el responsable del laboratorio (D. Méndez) para asegurarse de la total comprensión de la teoría de la reacción.

b) Consulta de las fichas de seguridad y charla informativa de seguridad en laboratorio:

Como ya se ha mencionado, es importante conocer los riesgos que supone trabajar con los compuestos que van a ser utilizados. Por tanto, antes de empezar con la preparación del catalizador o con la reacción, se han consultado todas las fichas de seguridad y se ha comentado con el responsable del laboratorio las medidas de seguridad que deberán tomarse en casa uno de los procesos.

Además, se ha recibido por parte de La Escuela una charla informativa sobre las normas de seguridad y actuaciones en casos de emergencia para un total entendimiento.

c) Calibración de los equipos:

Todas las máquinas presentan un ligero desfase y en los procesos de laboratorio es importante la precisión del flujo de cada reactivo. En este experimento se han calibrado el controlador del flujo másico y el equipo llamado Micro GC.

Por un lado, es sabido que el flujo teórico que debe de alimentarse al reactor es de 200 mL/min H_2 y 50 mL/min CO_2 . Sin embargo, aunque estos valores se han especificados en el programa utilizado, debido al desfase, es posible que las cantidades alimentadas al reactor sean menores o superiores. Con la recta de calibrado es posible detectar el desfase y realizar cálculos para determinar el valor que debe especificarse en el programa informático para que al reactor lleguen las cantidades deseadas.

Por otro lado, el Micro GC es un equipo utilizado para la detección de los gases a la salida del reactor. Durante el proceso el equipo detecta diferentes gases y los representa en el programa informático mediante picos y cálculos de áreas. Cada gas presenta un pico en diferentes tiempos y así se sabe cada pico a que gas pertenece. Antes de analizar los gases de los productos de la reacción, deben introducirse los gases uno a uno para detectar correctamente el inicio de dichos picos en los que se mide el factor FR del área. De esta manera el equipo queda calibrado y los cálculos finales se basan en este factor.

d) Realización del experimento:

Una vez que el procedimiento ha sido comprendido y los equipos calibrados, se ha procedido a la realización del experimento.

Primero, se ha preparado el catalizador con diferentes pH-s. Esta fase del experimento se ha realizado en el laboratorio contigo al laboratorio de catálisis ya que los equipos necesarios se encontraban allí.

Seguidamente, se ha preparado el reactor con el primer catalizador para realizar los primeros ensayos. Para ello el reactor ha sido rellenado con carburo de silicio además del propio catalizador y antes de realizar la prueba el reactor ha sido alimentado con nitrógeno para la total activación del catalizador.

Una vez el catalizador se encuentra totalmente preparado para su uso, se ha procedido a la fase de la reacción. Previamente, se han optimizado los parámetros de operación del reactor en 300 °C y 10 bar. Al alcanzar estas condiciones, se ha procedido a la alimentación de los gases de la primera prueba y se han recogido los resultados obtenidos en el Micro GC y el caudalímetro. Al terminar la primera prueba se han llevado a cabo las demás pruebas del experimento: alimentación con H_2S , eliminación del compuesto tóxico, regeneración del catalizador y alimentación de los gases iniciales.

Al terminar el experimento de un catalizador, se ha vaciado el reactor sobre un tamiz para recoger el catalizador usado y poder analizarlo posteriormente.

Estos procesos se han llevado a cabo con cada uno de los catalizadores preparados.

e) Análisis de los resultados y conclusiones:

Al acabar el experimento, todos los datos recogidos han sido traspasados a la tabla de Excel preparada anteriormente para realizar todos los cálculos. Basándose en estos cálculos, se han representado varios gráficos que se creían convenientes con el propósito de analizarlos más cómodamente y facilitar el proceso de comparación de los diferentes experimentos y sus fases, así como la realización de las conclusiones finales.

f) Redacción y presentación del trabajo completo:

Finalmente, todas estas fases han sido recogidas en un informe final en donde se explica exhaustivamente el proyecto realizado y este ha sido presentado ante un jurado exhibiendo los puntos clave del trabajo. También se ha buscado nueva información necesaria para completar el trabajo.

B) DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS:

a) Tara:

Para cuantificar la cantidad de cada una de las sales que deben usarse en la preparación del catalizador se ha usado este tipo de balanza. También se ha usado para pesar 0,2 g de catalizador y el peso del agua recogida en el reactor.

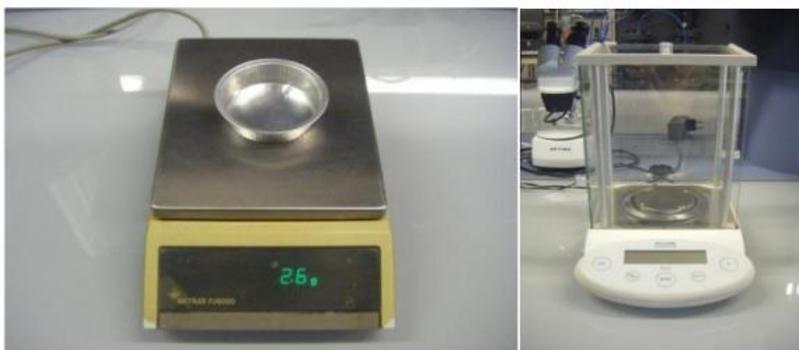


Ilustración 6. Tara

b) Rotavapor:

Una vez que las diferentes sales son mezcladas entre ellas y un poco de agua en un recipiente, estos elementos deben ser mezclados correctamente y el agua debe ser eliminada por medio de evaporación muy lenta.

El rotavapor es un complejo equipo en el que la mezcla a evaporar se mantiene sumergida en agua caliente (60 °C) y en rotación. El equipo cuenta con un refrigerante que condensa el agua evaporada y esta se recoge en un balón. La evaporación es controlada con una bomba en la que la presión es disminuida manualmente durante el proceso, siempre teniendo en cuenta que en la solución no deben formarse burbujas.



Ilustración 7. Rotavapor

c) Mufla:

Este horno se ha utilizado únicamente para durante la preparación de los catalizadores a diferentes pH. Este es programado siguiendo las instrucciones que se encuentran al lado del equipo y teniendo en cuenta los incrementos y mantenimientos de la temperatura, así como la duración de cada etapa.



Ilustración 8. Mufla

d) Prensa hidráulica:

La prensa hidráulica está acompañada de la utilización de unos complementos. El polvo debe ser introducido en uno de los complementos, apoyado en una de las bases y la superficie tapada con el cilindro. Una vez montado, es introducido en el centro de la prensa y mediante la rueda el eje es apoyado en el complejo. La palanca es accionada suavemente hasta que la aguja se encuentra a mitad de la zona roja señalada. Después el complejo es retirado y la base es sustituida por otra base abierta. La prensa es utilizada de la misma forma y así se recoge la pastilla preparada.



Ilustración 9. Prensa hidráulica y accesorios

e) pH-metro:

Este equipo se ha empleado para medir el pH de los catalizadores. Antes de cada utilización este debe ser calibrado mediante las tres disoluciones que se encuentran en la base del equipo. Para ajustad el pH de cada catalizador al valor que se deseaba, se ha añadido con la ayuda de una pipeta disolución de amoniaco mientras el pH-metro se encontraba dentro del balón.



Ilustración 10. pH-metro

f) Caudalímetro:

Con la ayuda de un cronómetro, sirve para medir el caudal de los gases de salida. En la base se encuentra una disolución de agua con jabón y, al introducirse los gases por la parte inferior, se crea una lámina de jabón que avanza con el flujo. En la parte superior se encuentra una salida para los gases que son conducidos hasta la campana que se encuentra en la parte superior de la planta del laboratorio.

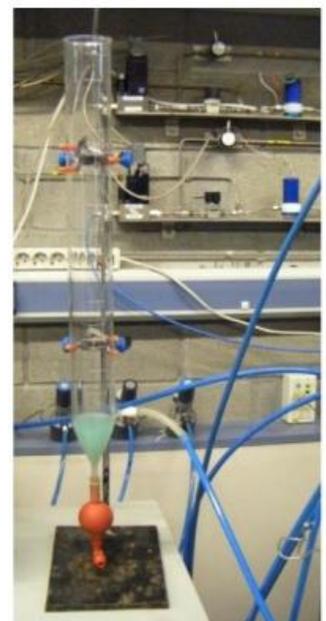


Ilustración 11. Caudalímetro

g) Micro GC:

Este equipo es controlado desde un ordenador. Cuando no está operativo la temperatura de las placas que se encuentran en el interior se mantienen a 140 °C, y antes de realizar cualquier medida, el equipo debe ser enfriado a 70 °C. Al indicarle mediante el software la orden de analizar los gases, el Micro GC recoge una muestra de los gases de salida del reactor (el equipo produce un sonido en el que se detecta que se está llevando a cabo la recogida de los gases) y los analiza durante 6 segundos. Al finalizar, los resultados son mostrados en el ordenador en forma de picos y las áreas y los gases son detectados por defecto.

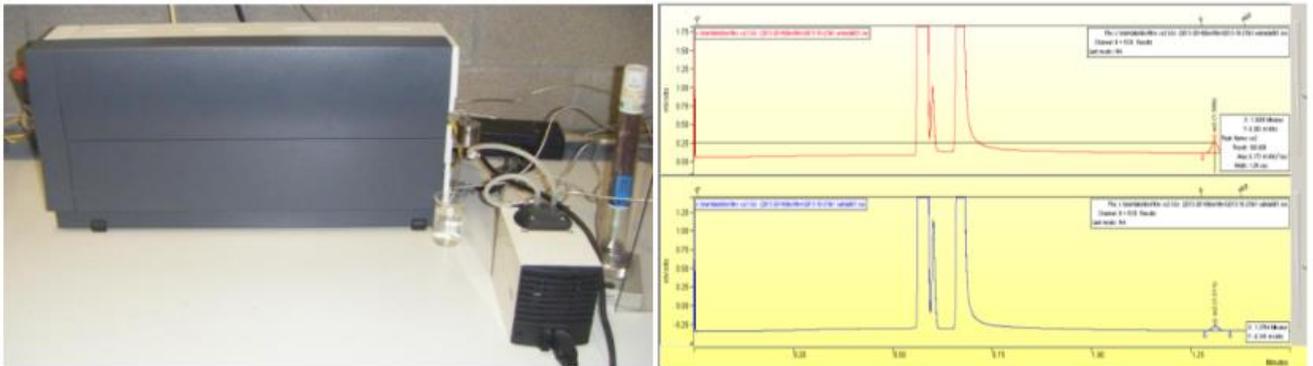


Ilustración 12. Máquina Micro GC y resultados obtenidos en pantalla

3.2. DIAGRAMA DE GANTT

En este apartado se muestra de manera esquemática las tareas descritas en el punto anterior indicando el periodo de cada una.



Enero 2018

Febrero 2018

Etapas proyecto	Inicio	Fin	Duración real	Enero 2018																												Febrero 2018														
				29	30	31	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Recopilación de información	29/01/2018	12/03/2018	43 días	[Barra azul]																																										
Búsqueda bibliográfica	29/01/2018	04/03/2018	35 días	[Barra gris]																																										
Tabla resumen	05/03/2018	11/03/2018	7 días	[Barra gris]																																										
Comentar tabla con Laura y David	12/03/2018	12/03/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Seguridad en laboratorio	01/03/2018	13/03/2018	2 días	[Barra azul]																																										
Consulta de fichas de seguridad	13/03/2018	13/03/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Charla informativa SuPrEn	01/03/2018	01/03/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Calibración de los equipos	13/03/2018	23/03/2018	9 días	[Barra azul]																																										
Pluviómetro	13/03/2018	16/03/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Micro GC	19/03/2018	23/03/2018	5 días	[Barra gris]																																										
Realización del experimento	26/03/2018	19/04/2018	17 días	[Barra azul]																																										
Preparación de los 3 catalizador...	26/03/2018	30/03/2018	5 días	[Barra gris]																																										
Experimento catalizador 1	02/04/2018	05/04/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Experimento catalizador 2	09/04/2018	12/04/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Experimento catalizador 3	16/04/2018	19/04/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Análisis y conclusiones	20/04/2018	24/04/2018	5 días	[Barra azul]																																										
Traspaso de los resultados a Ex...	20/04/2018	22/04/2018	3 días	[Barra gris]																																										
Análisis de los resultados	22/04/2018	23/04/2018	2 días	[Barra gris]																																										
Conclusiones	23/04/2018	23/04/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Debatir las conclusiones con Da...	24/04/2018	24/04/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Redacción final	30/04/2018	17/07/2018	79 días	[Barra azul]																																										

Marzo 2018

Abril 2018

Etapas proyecto	Inicio	Fin	Duración real	Marzo 2018																											Abril 2018															
				05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	
Recopilación de información	29/01/2018	12/03/2018	43 días	[Barra azul]																																										
Búsqueda bibliográfica	29/01/2018	04/03/2018	35 días	[Barra gris]																																										
Tabla resumen	05/03/2018	11/03/2018	7 días	[Barra gris]																																										
Comentar tabla con Laura y David	12/03/2018	12/03/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Seguridad en laboratorio	01/03/2018	13/03/2018	2 días	[Barra azul]																																										
Consulta de fichas de seguridad	13/03/2018	13/03/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Charla informativa SuPrEn	01/03/2018	01/03/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Calibración de los equipos	13/03/2018	23/03/2018	9 días	[Barra azul]																																										
Pluviómetro	13/03/2018	16/03/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Micro GC	19/03/2018	23/03/2018	5 días	[Barra gris]																																										
Realización del experimento	26/03/2018	19/04/2018	17 días	[Barra azul]																																										
Preparación de los 3 catalizador...	26/03/2018	30/03/2018	5 días	[Barra gris]																																										
Experimento catalizador 1	02/04/2018	05/04/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Experimento catalizador 2	09/04/2018	12/04/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Experimento catalizador 3	16/04/2018	19/04/2018	4 días	[Barra gris]																																										
Análisis y conclusiones	20/04/2018	24/04/2018	5 días	[Barra azul]																																										
Traspaso de los resultados a Ex...	20/04/2018	22/04/2018	3 días	[Barra gris]																																										
Análisis de los resultados	22/04/2018	23/04/2018	2 días	[Barra gris]																																										
Conclusiones	23/04/2018	23/04/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Debatir las conclusiones con Da...	24/04/2018	24/04/2018	1 día	[Barra gris]																																										
Redacción final	30/04/2018	17/07/2018	79 días	[Barra azul]																																										

3.3. DESARROLLO EN EL LABORATORIO

A) CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS:

Antes de comenzar con cualquier experimento en un laboratorio, los equipos a utilizar deben de ser calibrados. Esto se hace para tener un control más exacto de los flujos y/o parámetros a controlar durante el proceso.

En el laboratorio se han calibrado dos equipos exactamente: el controlador de flujo másico y el Micro GC.

a) Controlador de flujo másico:

En el software que controla el reactor, se ha programado la sesión de calibración en el que activa el bypass para canalizar el flujo por fuera del reactor. En este proceso lo que se procura es calibrar el *mass flow*, no se pretende analizar ninguna reacción.

Deben alimentarse todos los gases que vayan a ser analizados posteriormente en el experimento individualmente. Se empieza programando el caudal máximo teórico en el software (este límite se encuentra escrito en la propia instalación) y se toman tres medidas del caudal real con la ayuda del pluviómetro y el cronómetro. Estas medidas se siguen apuntando mientras el caudal es reducido, programando una disminución de 50 mL/min en los caudales más bajos. La toma de datos se da por finalizada al llegar al caudal mínimo de 50 mL/min.

Una vez finalizada la fase de la recogida de datos, estos son recogidos en una tabla Excel de la siguiente manera:

Tabla 14. Tabla empleada en la calibración del N₂

Q teórico (ml/min)	V (mL)	t (s)	Q medido (mL/min)	Temperatura	Q real	
50	100	106,03	56,59	20,6	52,62	53,27
	100	105,18	57,05	20,7	53,02	
	100	102,93	58,29	20,8	54,17	
100	100	51	117,65	20,7	109,36	107,76
	100	51,88	115,65	20,7	107,50	
	100	52,4	114,50	20,7	106,43	
150	100	34,15	175,70	20,7	163,31	162,84
	100	34,32	174,83	20,7	162,50	
	100	34,29	174,98	20,6	162,70	
200	100	26	230,77	20,6	214,58	214,39
	100	26,19	229,10	20,6	213,02	
	100	25,88	231,84	20,6	215,57	
250	100	21,09	284,50	20,7	264,44	266,70
	100	21	285,71	20,7	265,58	
	100	20,65	290,56	20,7	270,08	
500	200	21,41	560,49	20,8	520,81	519,05
	200	21,66	554,02	20,8	514,79	
	200	21,38	561,27	20,8	521,54	
800	300	20,31	886,26	20,7	823,80	824,61
	300	20,28	887,57	20,7	825,02	
	300	20,28	887,57	20,7	825,02	

En la columna de la izquierda se presentan los caudales teóricos, seguido del volumen medido en el pluviómetro y el tiempo medido en el cronómetro. Combinando estas medidas se ha calculado el caudal que se ha medido realmente en el laboratorio (mL/min), y mediante la temperatura se ha calculado el mismo caudal en condiciones normales. Esto es importante para poder utilizar la calibración correctamente ya que las condiciones normales permiten usar esta corrección en circunstancias diferentes a las de ese día.

Por último, se ha representado un gráfico que permita relacionar el caudal teórico deseado con el caudal real que se obtiene en la instalación. Para ello se ha representado en el eje X el caudal teórico y, en el eje Y, el caudal real calculado en condiciones normales:

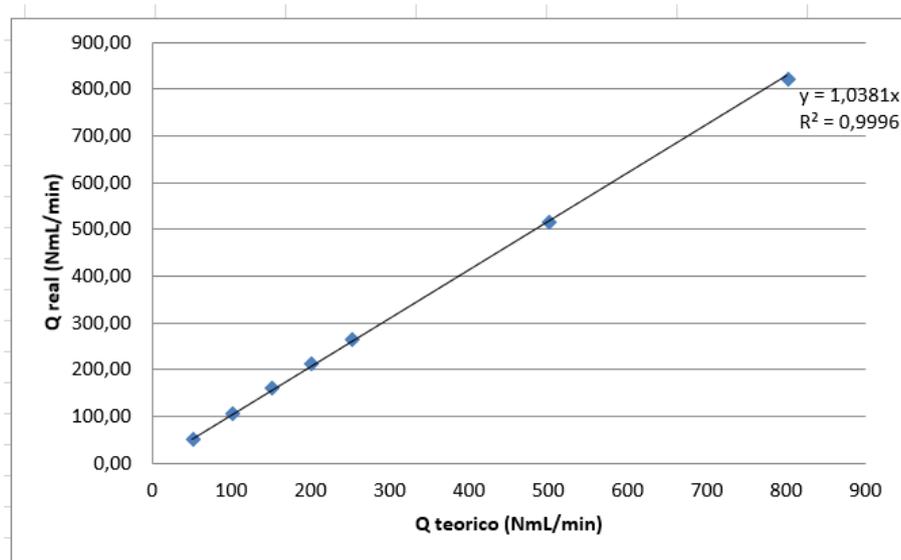


Gráfico 5. Recta de calibración para el compuesto N_2

El resultado es una recta denominada recta de calibración. En este caso en particular, el valor de la pendiente es mayor a la unidad. Esto significa que, para obtener el caudal deseado en el reactor, deberá de programarse un caudal mayor en el software que controla el flujo másico.

En el anexo II se encuentran todas las tablas y los gráficos obtenidos durante este proceso.

Seguidamente se presenta una pequeña tabla que resume las pendientes obtenidas para cada uno de los compuestos:

Tabla 215. Tabla resumen de las pendientes obtenidas para cada compuesto

Compuesto	Pendiente
N_2	1,0381
CH_4	0,9814
H_2	1,0316
CO_2	1,0122
O_2	1,021
H_2S	1,4524

b) Micro GC:

La calibración del Micro GC debe hacerse una vez que la calibración del flujo másico ha sido concluida ya que habrá que tener en consideración las pendientes obtenidas para la programación de los caudales.

En esta ocasión varios gases son introducidos a la vez, pero siempre teniendo en cuenta la proporción estequiométrica de la reacción principal (4) de $4 \text{ H}_2/1 \text{ CH}_4$ y que el caudal teórico del hidrógeno que se desea es de 220 mL/min.

Antes de introducir los gases, el Micro GC debe ser enfriado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Este equipo se encuentra a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando no está en uso por su seguridad y, por lo tanto, cada vez que quiera utilizarse debe programarse previamente su enfriamiento. En la planta del laboratorio, el pluviómetro y el Micro GC se encuentran conectados por dos válvulas. Es importante que cuando vaya a usarse uno de los dos equipos la válvula del otro se mantenga cerrada, y siempre debe estar una de las dos abiertas (por seguridad nunca estarán las dos cerradas al mismo tiempo).

Cuando el Micro GC se encuentra a la temperatura de muestra de gases y la válvula correctamente abierta, se procede a la alimentación de los gases. La combinación de H_2 y CH_4 ha sido la primera prueba. En el software se ejecuta la acción de análisis de los gases y el equipo del Micro GC los analiza durante 6 minutos. Al finalizar, éste muestra en la pantalla varios picos en diferentes tiempos (cada tiempo corresponde a un gas) y muestra el área calculada.

En la calibración se han alimentado diferentes caudales para cada gas (siempre respetando la proporción estequiométrica) y se han tomado dos áreas para cada una de ellas. Más tarde, se ha calculado el factor FR que permitirá completar la correcta calibración de este equipo. El cálculo de este factor se realiza para poder completar los cálculos finales de cada experimento durante la prueba del catalizador a diferentes pH-s.

Tabla 3. Combinación de H_2+CH_4 para calibración de Micro GC

CH4							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área 1	Área 2	Área media	F.R	
20,00	29,5	30,0	859,2	900,7	879,95	230,60	
20,00	39,4	40	916	915,5	915,75	237,75	
20,00	49,2	50	875,1	882,6	878,85	227,64	
20,00	54,1	55	866,9	880	873,45	225,99	
20,00	59,0	60	835,7	852,5	844,1	217,89	
							227,97
H2							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área	Área 2	Área media	F.R (arbitrario)	
80,00	115,7	120,0	17960,8	18096,5	18028,65	1181,14	
80,00	154,3	160,0	18214,6	18180,7	18197,65	1181,14	
80,00	192,9	200,0	18267,9	18212,2	18240,05	1181,14	
80,00	212,2	220,0	18340,7	18180,6	18260,65	1181,14	
80,00	231,5	240,0	18404,6	18201,8	18303,2	1181,14	
							1181,14

En el anexo III se recogen todas las tablas completadas durante la calibración en el laboratorio.

B) PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR:

Como ya se ha mencionado anteriormente, este experimento se ha realizado sobre un catalizador 4%p.Fe-13%p.Ni/Al₂O₃ y se ha decidido preparar 5 g de cada catalizador para realizar cada uno de los experimentos. Para ello se han utilizado dos sales en las cuales se encuentran presentes el hierro y el níquel: Fe(NO₃)₃·9H₂O y Ni(NO₃)₂·6H₂O. Una vez realizados los cálculos correspondientes para dichas sales (anexo IV), se han determinado las cantidades de cada una que deben pesarse para conseguir las proporciones del catalizador ya especificado. La preparación de un catalizador sólido se realiza en tres etapas: etapa de impregnación, etapa de secado y etapa de calcinación.

Existen dos métodos de impregnación: seca y húmeda [25].

- Impregnación seca: la disolución penetra dentro de los poros por acción capilar. Es importa que se emplee la cantidad exacta para cubrir esos huecos y no usar demasiada agua (no debe sobrar disolución). Si no, se trataría de un proceso de impregnación húmeda.
- Impregnación húmeda: el poro del soporte se satura de agua y el soluto penetra por difusión.

Cuanto más largo sea el tiempo de impregnación más se incrementará la cantidad adsorbida en el soporte y el catalizador tendrá una distribución más uniforme [25].

En el caso de la impregnación húmeda, los poros están saturados de agua y se crea además una capa externa. Esto conlleva a que, en la etapa de secado, por un lado, primero se evaporaría la capa externa y después el agua de los poros (mayor coste energético). Por otro lado, podría suceder que la evaporación del agua de los poros ocurriese demasiado rápido pudiendo dañar seriamente el catalizador.

Por estas razones, se ha decidido que el catalizador se prepare por el método de impregnación seca. Por tanto, una vez se encuentran en un mismo recipiente las sales y la alúmina solamente se han añadido 20 mL de agua muy pura.

Antes de llevar la disolución al rotavapor se ha determinado el pH y este ha sido modificado en caso necesario. Se han creado tres catalizadores con tres pH distintos.

- El primer catalizador ha sido de un valor de pH por debajo de su punto isoeléctrico (1,72) (este concepto se define en el siguiente punto). Esta medida se ha obtenido directamente al analizar el catalizador y ha sido modificado. La disolución ha sido de un color amarillento.
- El segundo catalizador ha sido de modificado hasta conseguir un pH próximo a su punto isoeléctrico (8,54). El punto isoeléctrico es el

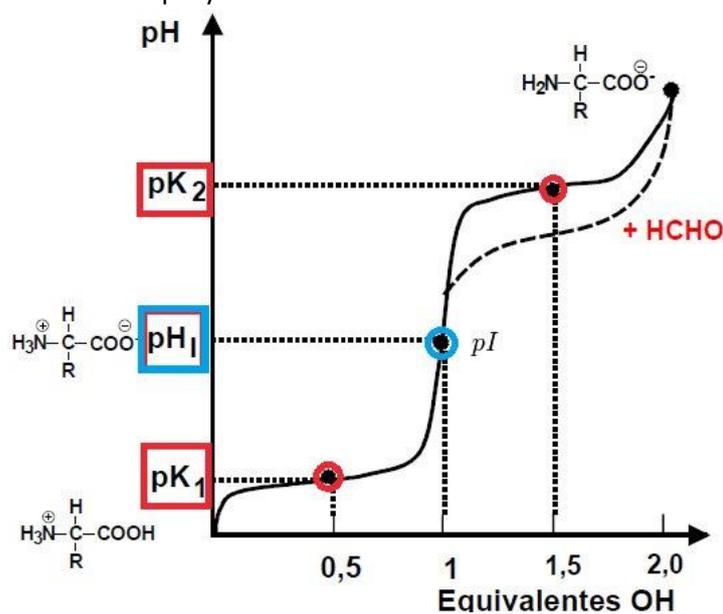


Gráfico 6. Curva de pH y punto isoeléctrico

pH en el que la carga del sólido es cero, es decir, el grupo de cargas positivas y negativas son iguales. De esta manera, cuando el pH es más bajo que el del punto isoeléctrico el catalizador tendrá carga positiva y carga negativa cuando el pH sea mayor (gráfico 6) [11]. El punto isoeléctrico de la alúmina se encuentra a un pH 8-9 [30]. Para llegar al pH adecuado para del punto isoeléctrico, se ha añadido a la disolución amoniaco (NH_3) hasta conseguir el valor medio de 8,54.

- El último catalizador ha sido de un pH superior a su punto isoeléctrico (10,85). Se ha llevado a cabo el mismo método que en el caso anterior. Se ha observado que el color del catalizador ha cambiado a un color marrón más oscuro.

Una vez medido el pH correcto se ha llevado la disolución al rotavapor. Esta máquina permite secar la disolución de manera lenta, así se evita que la evaporación del agua sea demasiado rápida y se asegura que el catalizador no se vaya a dañar. Una vez que se ha evaporado el agua y se observa que el polvo (el catalizador) queda adherido a las paredes del recipiente, se ha finalizado la etapa de secado introduciéndolo en el horno a 110-120 °C durante una hora. Es importante que la etapa de secado se realice correctamente y a una temperatura superior a 97 °C para asegurar que la humedad del catalizador es menor a la del 1%, de esta manera se asegura la estabilidad del catalizador [25].

Cuando se ha sacado el catalizador del horno de secado, el polvo ha sido rascado y recogido en un crisol. Este ha sido llevado a la mufla para llevar a cabo la etapa de calcinación y el proceso ha sido programado de la siguiente manera:

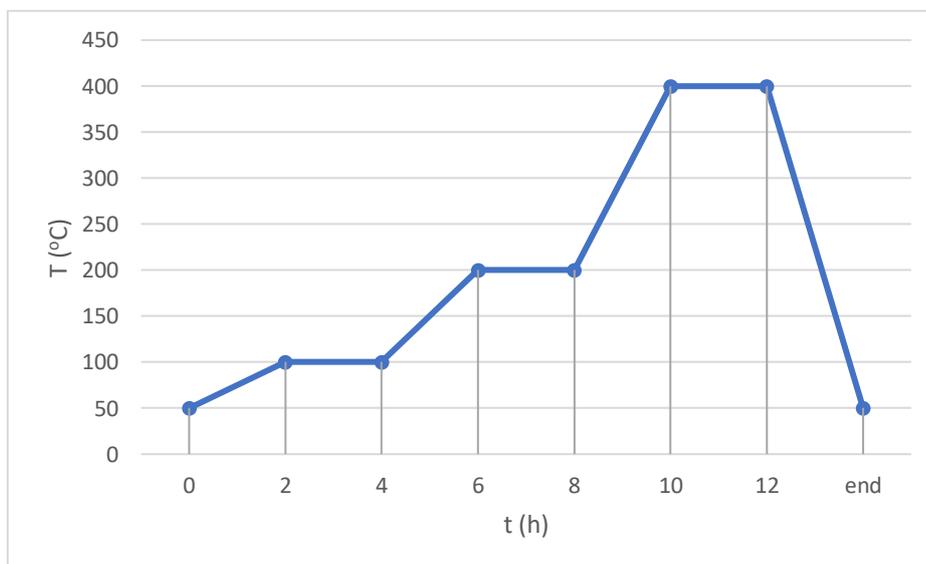
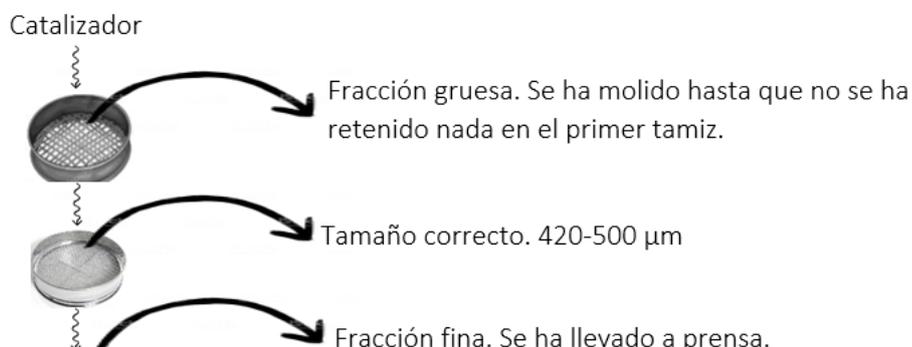


Gráfico 7. Evolución de la temperatura programada en la mufla

Se ha programado de manera progresiva para que el proceso no resulte muy agresivo y no se dañen los poros ni las características del catalizador.

En la etapa de calcinación es cuando realmente se forman los centros activos. Se lleva a cabo con aire a temperaturas por encima de los 200 °C y 400 °C. En el proceso se descomponen las sales produciendo óxidos que serán los centros activos del catalizador. Además, también se obtienen otros beneficios como la eliminación de materiales no deseados, incrementación de la resistencia del catalizador y se promueve la reacción de las sales con el soporte [25].

Después de todos estos procesos se consigue el catalizador deseado. Sin embargo, para realizar el experimento se necesitan catalizadores del tamaño entre 420 μm y 500 μm . Para ello se han utilizado tamices de dichos tamaños:



La cantidad de catalizador que se debe introducir en el reactor es de 0,2 g. Por tanto, la cantidad de catalizador del tamaño correcto que se pese deberá de ser ligeramente superior a dicho valor. Si no se consigue esa cantidad, deberá realizarse un segundo proceso de prensado y tamización, por lo que la fracción fina debe de llevarse a prensa, como se ha especificado en el esquema.

En el laboratorio se ha utilizado una prensa hidráulica en donde la fracción fina es compactada en forma de pastilla. Después se ha molido y se ha vuelto a realizar el tamizado. Este proceso puede repetirse tantas veces como sea necesario.

Una vez que se hayan medido 0,2 g de catalizador del tamaño adecuado, éste se encontrará listo para ser introducido en el reactor.

C) PREPARACIÓN DEL REACTOR Y ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:

El reactor consiste en un reactor tubular de 45 cm de largo y $\frac{1}{2}$ " de diámetro. El reactor cuenta con un filtro a la salida del gas para retener impurezas como el coque generado y que estas no dañen la instalación posterior.

Una vez desmontado el reactor de la instalación si este se encuentra lleno del catalizador del experimento anterior, debe vaciarse previamente. Para ello se volverán a utilizar los mismos tamices ya mencionados. Primero saldrán del reactor las partículas gruesas de carburo de silicio (SiC) que se recogerán en el primer tamiz. Después, se recogerá el catalizador usado en el tamiz más pequeño y por último volverán a salir partículas gruesas de SiC. El SiC deberá de depositarse en el bidón de SiC usado para su correcta eliminación (la UPV/EHU dispone de un servicio de recogida y gestión de residuos) y el catalizador usado se recoge en un bote para su posterior análisis.

Con la ayuda de una varilla de referencias, se ha añadido SiC grueso limpio al reactor vacío asegurándose de que no quedan espacios vacíos hasta la marca correspondiente. Después, se han añadido 0,2 g de catalizador que ya había sido preparado y tamizado mezclado con SiC fino limpio. Por último, se ha vuelto a llenar el reactor con SiC grueso limpio hasta llenarlo. El objetivo es colocar el catalizador en la parte media del reactor.

El carburo de silicio es empleado en los reactores que trabajan a altas temperaturas con el objetivo de dispersar el calor y evitar la formación de gradientes térmicos o los llamados puntos calientes. También resulta ser idóneo ya que no reacciona con ninguno de los compuestos del efluente.

Finalizado el proceso de llenado, el reactor vuelve a colocarse en la instalación y se comprueba que no hay fugas alimentando 100 mL/min de N₂ y pasando un pincel con agua y jabón en las juntas.

Por último, se ejecuta la sesión de activación del catalizador en el programa. De esta manera el catalizador queda listo para su uso.

D) REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO:

La instalación consiste en el siguiente esquema:

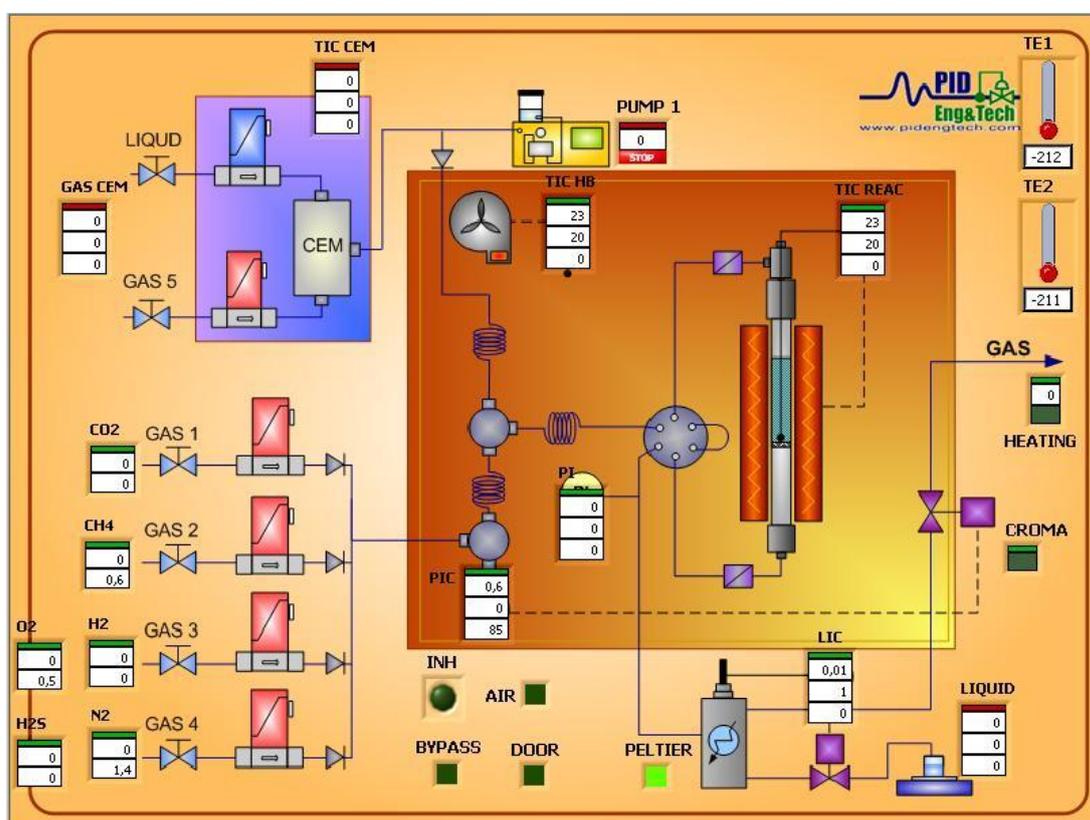


Ilustración 14. Esquema general de la instalación empleada para la realización del experimento

En la parte inferior izquierda puede verse la monitorización de cada uno de los compuestos del gas de entrada. Este es conducido hasta el reactor y posteriormente el flujo de salida pasa a través del Peltier donde se condensará el agua creada durante la reacción.

Todos los experimentos han sido realizados mediante las cuatro siguientes pruebas. En la primera, se ha introducido una alimentación de gas, donde no se encontraba ácido sulfhídrico con el fin de poder usarlo de referencia a la hora de analizar la desactivación del catalizador por este compuesto. Específicamente se han introducido 220 mL/min H₂ y 55 mL/min CO₂. Además, esta primera prueba se ha iniciado a una temperatura de 300 °C y se han realizado

incrementos de 50 °C hasta alcanzar la temperatura de 500 °C. Se ha decidido realizarlo a estas temperaturas ya que en el previo análisis TPR del catalizador este ha mostrado su máxima actividad a 400 °C. Para cada temperatura se han recogido resultados de la reacción en intervalos de 6-8 minutos. Exactamente se ha medido: el flujo, la composición del gas de salida observando las áreas registradas en el microGC y la cantidad de agua recogida. Esto último, se refiere a que en la reacción de Sabatier además de metano también se forma agua y esta es condensada y recogida en un bote con el objetivo de cuantificarla y cerrar el balance de materia. La recogida de esta agua no supone ningún desplazamiento de la reacción (teoría de Le-Chatelier), ya que esta es recogida fuera del reactor y por tanto no supone la bajada de concentración del producto. Posteriormente, se ha adicionado al flujo de entrada de 200 mL/min de mezcla cuya composición es: 0,005% H₂S, 20% CO₂ y 79,995% H₂; y se han tomado las mismas medidas hasta comprobar si el catalizador se desactivaba. Por último, se ha vuelto a alimentar el mismo caudal del inicio del experimento para determinar si la desactivación por sufre es reversible, es decir, para observar si una vez que se elimina el compuesto venenoso se recupera la actividad del catalizador. En el caso de que resulte que es imposible evitar la desactivación de esta manera, se regenerará el catalizador para eliminar restos de azufre y volverá a oxidarse y reducir los centros activos. Estas últimas pruebas se han realizado únicamente a la temperatura de 500 °C.

E) RESULTADOS OBTENIDOS:

a) Experimento 1: pH 1,72

En el anexo II se encuentra la tabla con los datos obtenidos en el experimento realizado para un pH de preparación de 1,72; a continuación, se presentan los gráficos obtenidos basados en las distintas pruebas.

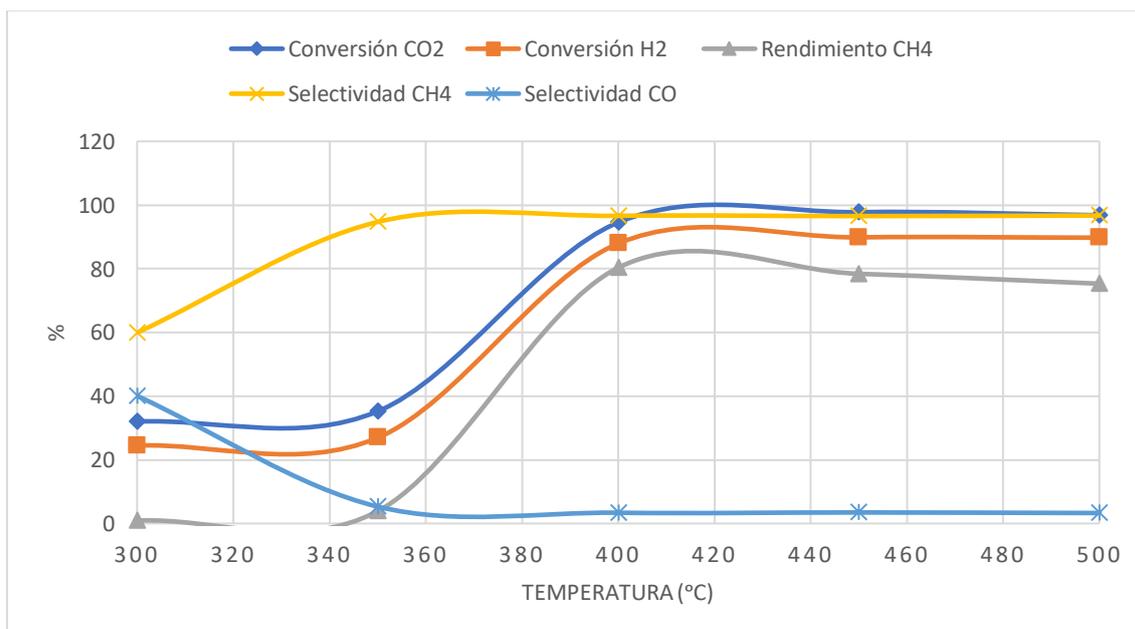


Gráfico 8. Resultados obtenidos de la prueba 1 (sin H₂S)

Como es conocido en las reacciones exotérmicas, con el incremento de la temperatura la conversión crece también hasta conseguir el valor de equilibrio. A partir de ese valor, la conversión empieza a disminuir con la temperatura lentamente.

Para el catalizador de este pH en concreto, puede observarse como la conversión aumenta linealmente desde unos 350 °C hasta 400 °C donde puede decirse que se consigue una conversión máxima de 98% para el CO₂ y, que esta decrece ligeramente al elevar la temperatura por tratarse de una reacción exotérmica. Dado que, en el caudal de alimentación el flujo de H₂ empleado ha sido el estequiométrico, la curva de CO₂ y la de H₂ siguen la misma tendencia.

Observando la curva del rendimiento del metano, se ve claramente que la producción de este también aumenta linealmente cuando la conversión del CO₂ empieza a crecer hasta unos 350 °C obteniendo un rendimiento máximo del 83% y para un caudal máximo de salida de metano de 44,13 NmL/min (dato recogido en las tablas). Dicho valor disminuye para temperaturas superiores.

Anteriormente se ha mencionado que la reacción de Sabatier ocurre en dos fases, y que en la primera se crea CO y en la segunda CH₄. Por lo tanto, es importante analizar la selectividad a cada una de ellas para poder deducir que reacción ocurre principalmente en el reactor en cada momento. En el gráfico puede verse que entre 300 y 350 °C la tendencia a que ocurra la segunda reacción va en aumento y que, a partir de esta temperatura, únicamente se da la reacción de la producción de metano.

Dado que todas las demás pruebas se realizan a la temperatura constante de 500 °C, a partir de ahora se muestran en los gráficos la evolución de los parámetros anteriores en el tiempo.

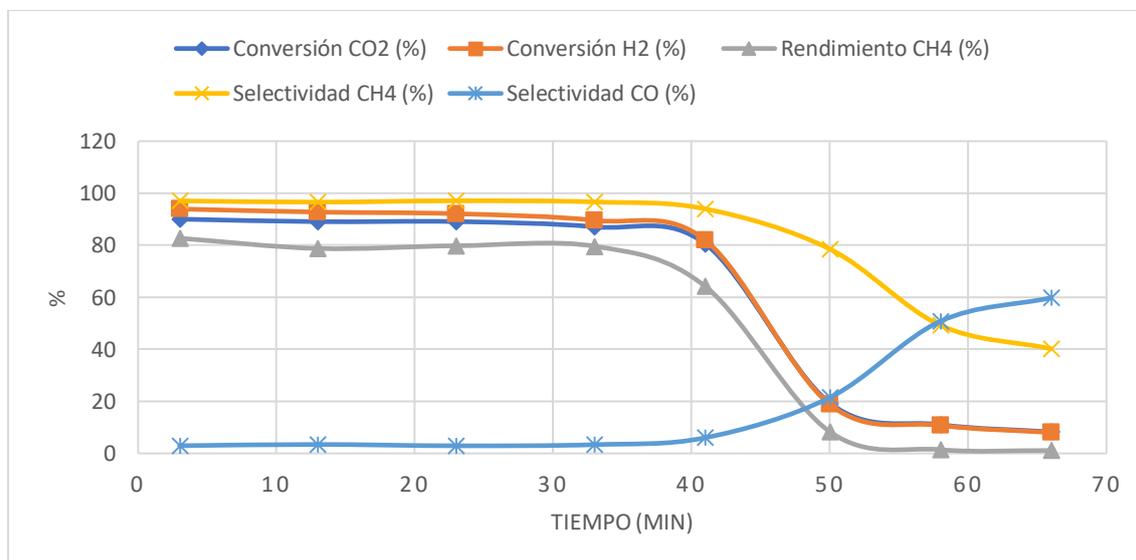


Gráfico 9. Resultados prueba 2 (con H₂S)

En un principio parece que el catalizador es capaz de soportar la presencia del azufre, pero desgraciadamente en el minuto 41 el rendimiento del catalizador decrece rápidamente reduciendo la conversión del CO₂ en un 78,9% en tan solo 10 minutos y anulando prácticamente la producción de metano. Además, se observa que cuando esto ocurre la producción de CO aumenta considerablemente.

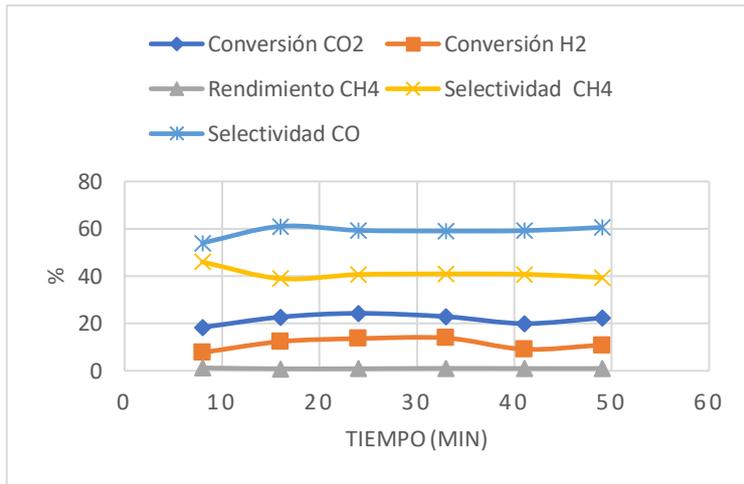


Gráfico 10. Resultados prueba 3 (tras H₂S sin regenerar)

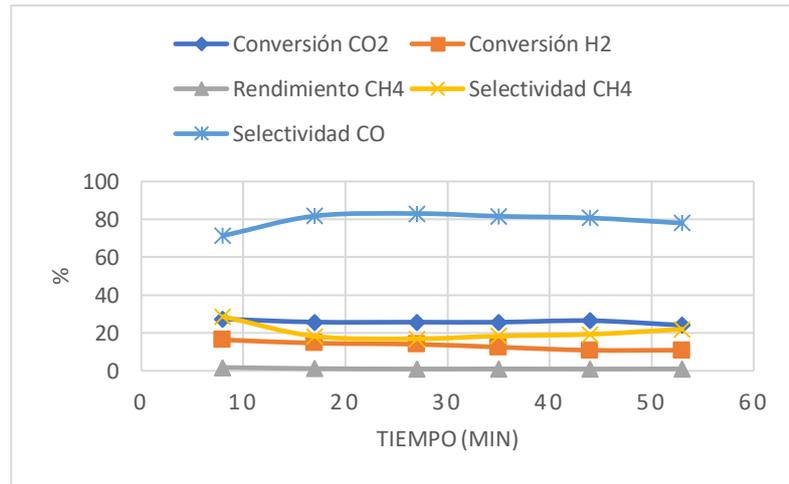


Gráfico 11. Resultados prueba 4 (tras H₂S y regeneración)

A continuación, se elimina la alimentación de azufre y como puede comprobarse en el gráfico 10, la conversión de CO₂ se recupera, pero muy poco. Lo que parece indicar que aún quedan restos de azufre en la superficie del sólido. Por tanto, puede decirse que la desactivación por azufre no es reversible y no es posible desorber los compuestos de azufre.

Por último, se regenera el catalizador y se observa que la producción de metano es nula después de que el catalizador haya sido desactivado por el envenenamiento por H₂S. Las conversiones que se obtienen son muy similares a las anteriores.

b) Experimento 2: pH 8,54

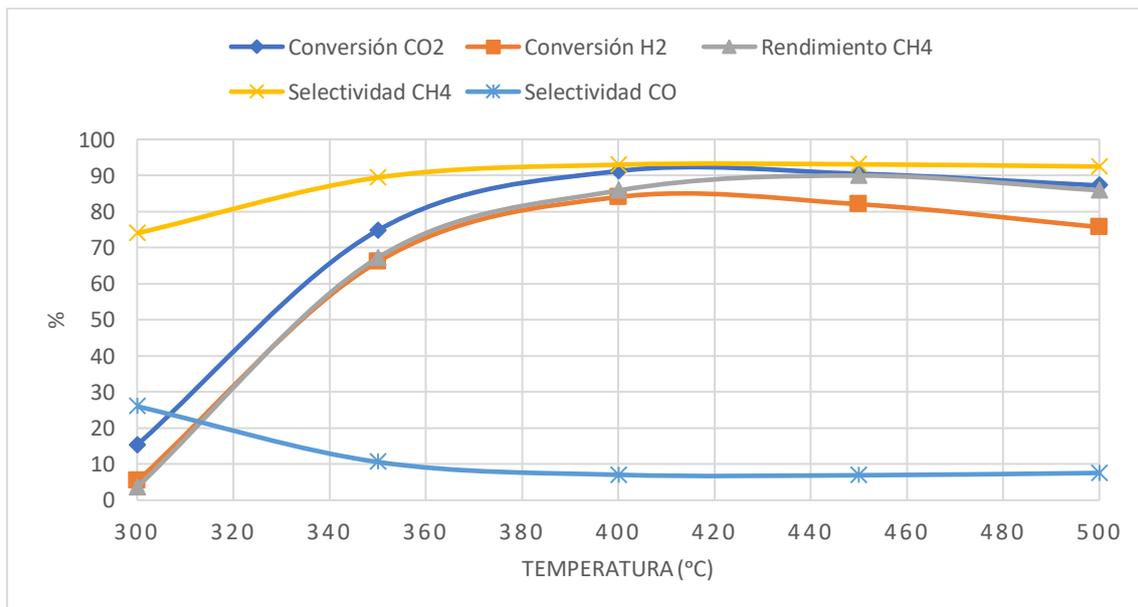


Gráfico 12. Resultados de la prueba 1 (sin H₂S)

Para el ensayo con la alimentación de solo CO₂ e H₂ para un catalizador preparado con un pH mayor, de 8,54, puede observarse que comienza a obtenerse conversión a partir de 300 °C, observando una conversión máxima del 90% a 400 °C. La reacción en la que se obtiene metano

es la reacción principal en todo momento y el rendimiento de este aumenta del mismo modo que la conversión. En este caso, la producción máxima de metano ha sido de 49,32 NmL/min.

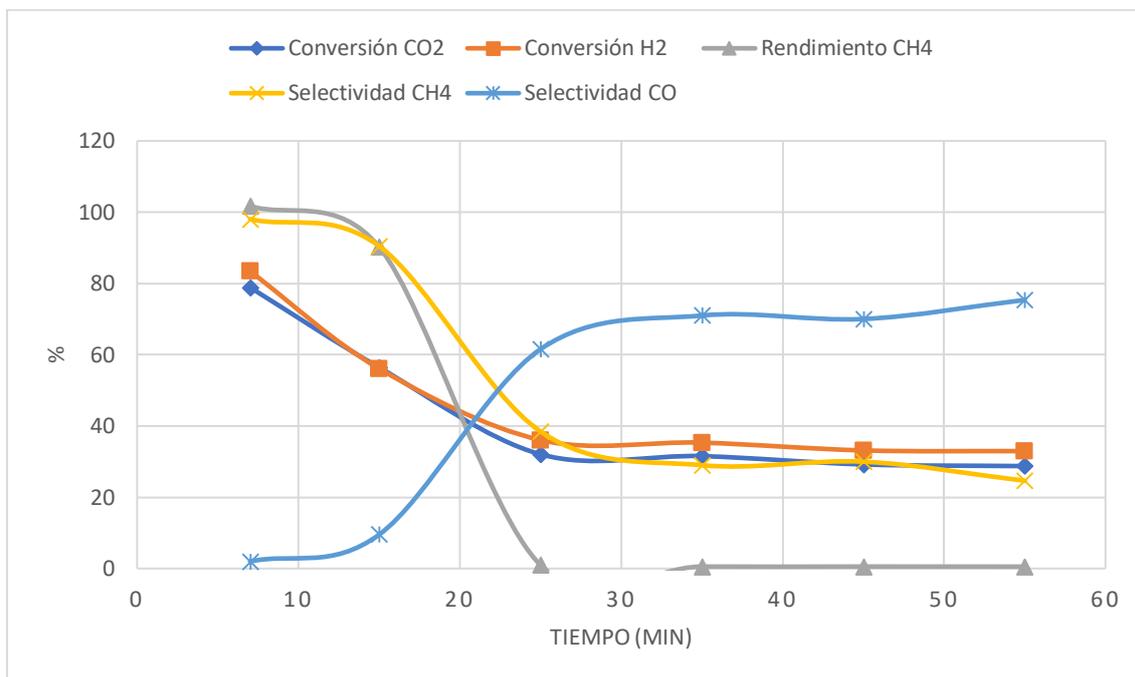


Gráfico 13. Resultados prueba 2 (con H₂S)

En la prueba dos, el sulfhídrico es introducido hasta comprobar que el catalizador queda completamente desactivado en el minuto 25, notándose el decrecimiento de la actividad desde el inicio de la prueba. Además, puede observarse que cuando ocurre la total desactivación del catalizador, la producción de CO empieza a ser mayor que la del metano; es decir, la reacción 5 se encuentra más presente.

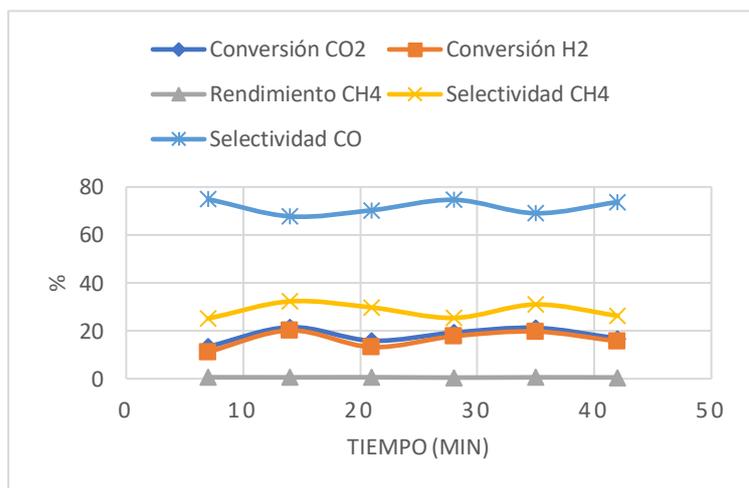


Gráfico 14. Resultados prueba 3 (tras H₂S sin regenerar)

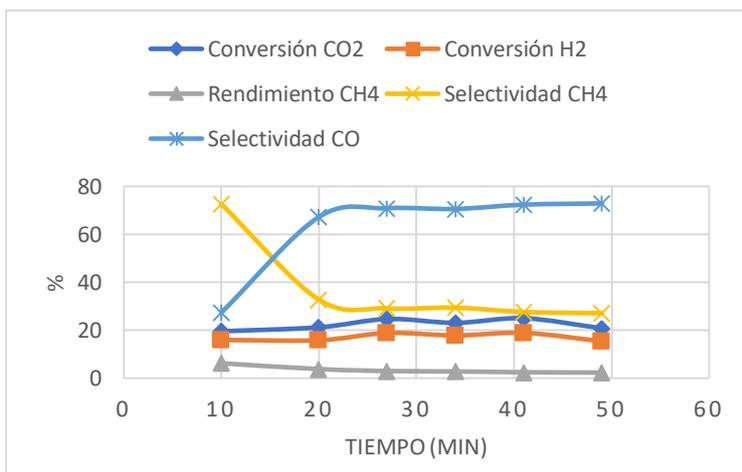


Gráfico 15. Resultados prueba 4 (tras H₂S y regeneración)

Al igual que en el experimento anterior, aún eliminando el componente tóxico la producción de metano es nula. Se observa lo mismo tras regenerar el catalizador. Es decir, una vez que el catalizador queda envenenado por el compuesto de azufre resulta imposible recuperar su actividad.

c) Experimento 3: pH 10,85

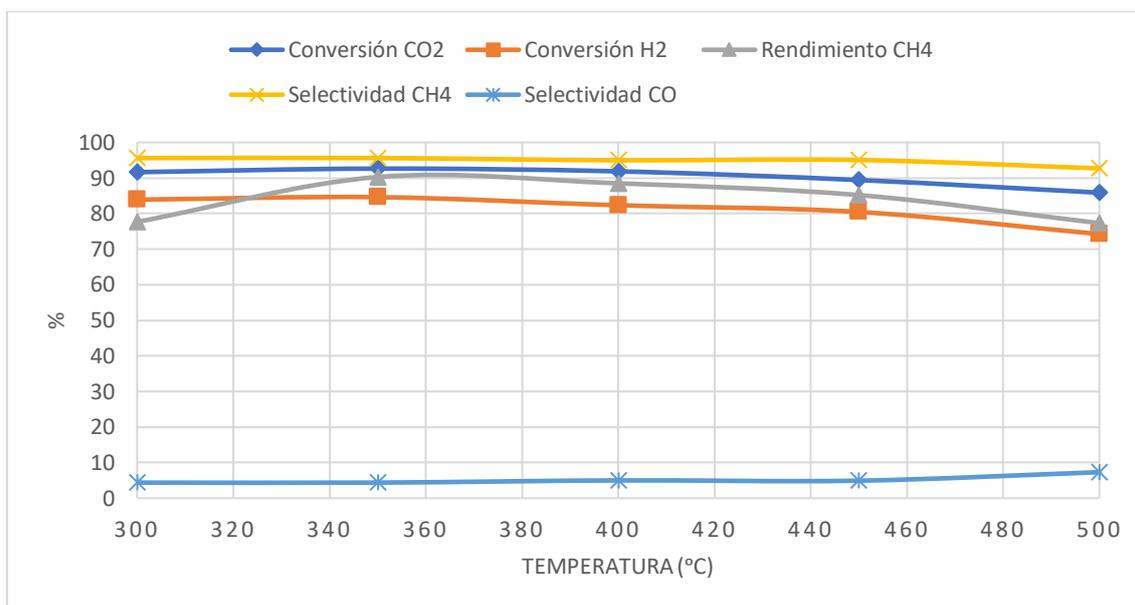


Gráfico 16. Resultados de la prueba 1 (sin H₂S)

Para el ensayo del catalizador preparado al mayor pH, se observa una alta conversión (90%) del dióxido de carbono desde el inicio del experimento y este se ha mantenido constante hasta los 500 °C. El rendimiento del metano también es alto consiguiendo una estabilidad del 80-90 % entre las temperaturas de 350 y 450 °C. El caudal máximo de producción de metano ha sido de 51,93 NmL/min. Estos resultados son lógicos ya que se observa que la producción del CO es prácticamente nula.

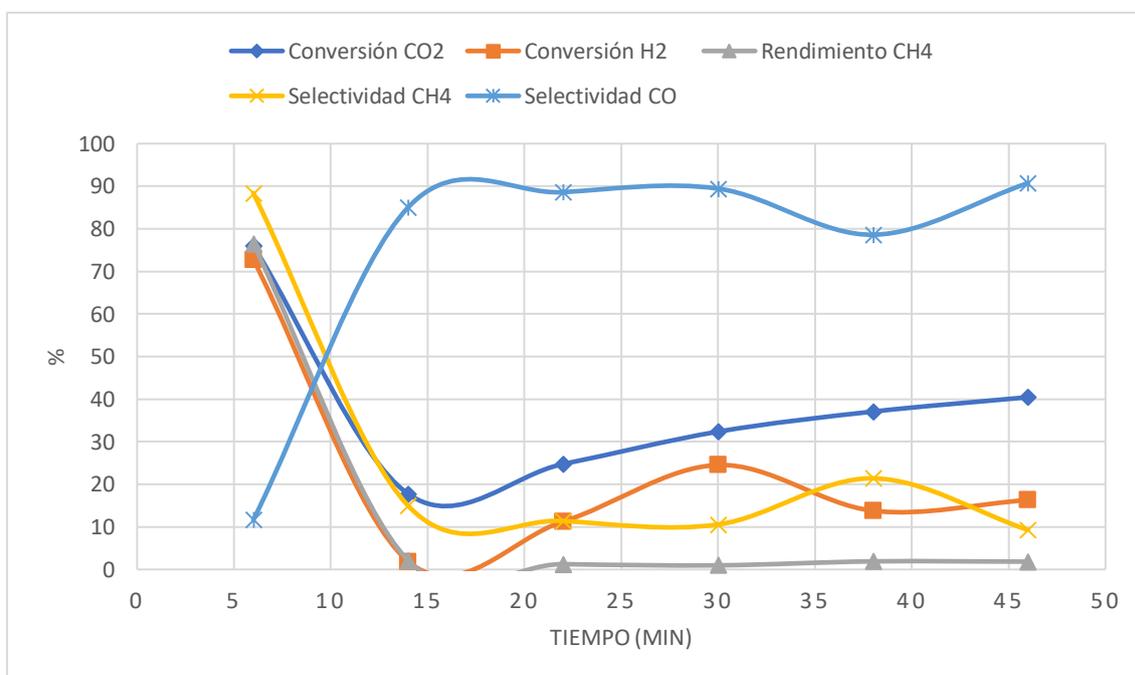


Gráfico 17. Resultados prueba 2 (con H₂S)

Durante la prueba 2 del experimento, la disminución de la actividad es notoria desde el principio de la toma de muestras, el catalizador queda desactivado totalmente a los 14 minutos. En el gráfico se observa una anomalía en la que la conversión del dióxido de carbono vuelve a aumentar, esto puede deberse a que durante la prueba la bombona utilizada para el sulfuro de hidrógeno se estaba agotando y tubo que reducirse el caudal de entrada.

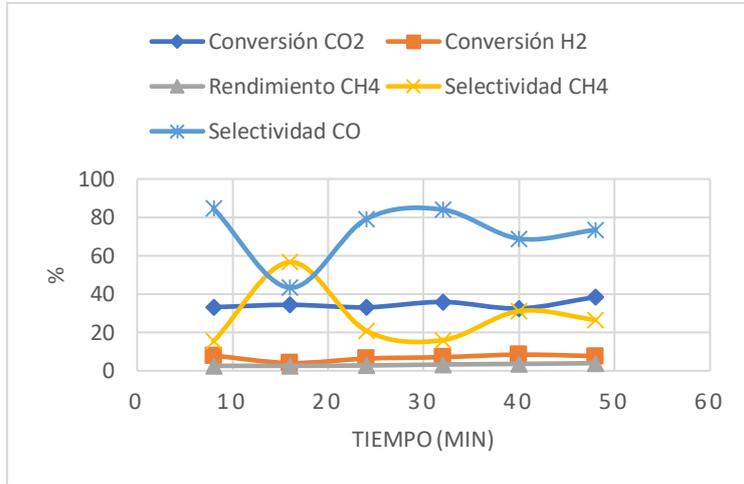


Gráfico 18. Resultados prueba 3 (tras H₂S sin regenerar)

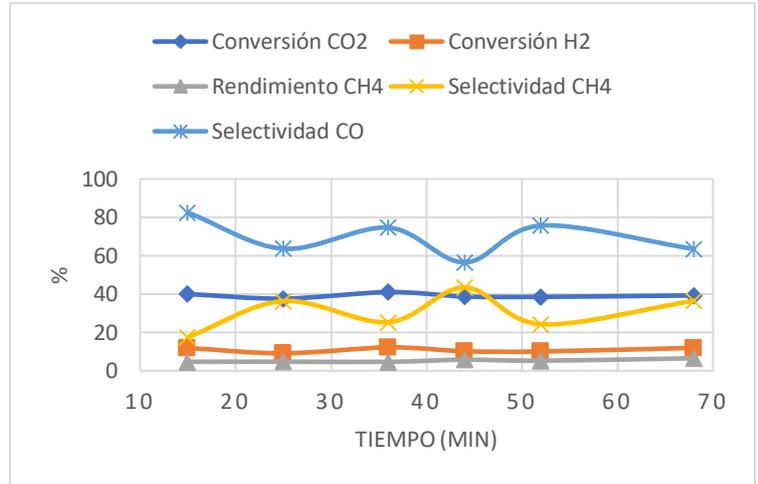


Gráfico 19. Resultados prueba 4 (tras H₂S y regeneración)

Nuevamente se ha desactivado el catalizador y se han generado las demás pruebas. Desgraciadamente no ha sido posible notar ninguna mejoría.

4. CONCLUSIONES

Se ha concluido que para los catalizadores 4%p.Fe-13%p.Ni/Al₂O₃ preparados a tres pH-s diferentes, la conversión máxima alcanzada es del 98%; y esta se alcanza con el catalizador preparado al pH más alto para todo el rango de temperaturas estudiado. Sin embargo, la conversión alcanzada con los catalizadores de los otros dos pH-s inferiores, fue muy elevada – entorno al 90%– pero para temperaturas más elevadas. Para ambos catalizadores preparados se consigue esa elevada conversión a 400 °C, sin llegar a los valores del catalizador preparado con el pH más alto.

Cabe mencionar que en todos los experimentos la reacción de la producción de metano ha sido la reacción principal, y no se ha producido la reacción secundaria de formación de carbono de monóxido. Sin embargo, en el caso de los catalizadores preparados a un pH por debajo o próximo a su punto isoeléctrico se observa una pequeña cantidad de formación de CO en las temperaturas más bajas.

Por lo que, para el catalizador preparado a un pH por debajo de su punto isoeléctrico (pH 8,54), la superficie se carga positivamente, y dado que, se ha empleado un precursor de níquel catiónico, esta carga de la superficie no favorece la adsorción de níquel y, por tanto, su actividad catalítica es menor. De igual modo, para el catalizador preparado a un pH próximo a su punto isoeléctrico (pH 8,54), la superficie de la alúmina se encuentra con carga cero, y tampoco favorece la adsorción del níquel, su actividad comienza a temperaturas más bajas, a 300 °C, y esto sugiere que este catalizador se activa antes.

Por último, el catalizador preparado a un pH por encima de su punto isoeléctrico (pH 8,54), la superficie de la alúmina se encuentra cargada negativamente, y la adsorción del precursor de níquel catiónico se favorece, hecho éste que se comprueba en la mayor actividad medida para este catalizador.

En lo que se refiere a la desactivación por envenenamiento de azufre, los tres catalizadores presentan la misma tendencia. Aunque la presencia del H₂S sea mínima, la desactivación es completa y rápida (10 minutos). Se ha observado que, a pesar de eliminar el compuesto, una vez que el catalizador ha sido envenenado la formación de metano es nula. Además, se ha comprobado que, aunque el catalizador se ha regenerado mediante oxígeno sigue siendo imposible recuperar la actividad. Es decir, una vez que el catalizador es desactivado por el azufre este queda inutilizable y no es recuperable.

La conclusión de todas estas pruebas es que el catalizador básico es el más apto para esta tecnología llamada *Power To Gas*; puesto que presenta una gran conversión a bajas temperaturas, un alto rendimiento de la formación de metano y la producción de carbono monóxido es nula. Sin embargo, si intenta aplicarse esta tecnología con un CO₂ proveniente de industrias productoras de ácido sulfhídrico, se verán obligadas a instalar una tecnología supletoria de separador de gases (torres de absorción, etc...) con el fin de eliminar cualquier presencia de este compuesto.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Burger, T., Koschany, F., Thomys, O., Köhler, K., & Hinrichser, O. (2018). CO2 methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study. *Applied Catalysis A, General*, 44-54.
- [2] Calvo Díaz, M. (2016). Almacenar electricidad produciendo gas natural: Power to Gas. (pp. 20-24). GasNatural Fenosa.
- [3] Centro Mundial de Datos sobre Gases de Efecto Invernadero (CMDGEI). (2017, Octubre 30). *El aumento de la concentración de gases de efecto invernadero alcanza un nuevo record*. Retrieved from Organización Meteorológica Mundial: <https://public.wmo.int/es/media/comunicados-de-prensa/el-aumento-de-la-concentraci%C3%B3n-de-gases-de-efecto-invernadero-alcanza-un>
- [4] Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 390-394.
- [5] de las Heras Abás, A., Carles Brescolí, E., & Moreno Guillaumes, J. (2015). *Informe de situación de las emisiones de CO2 en el mundo*. Impreso en Cataluña.
- [6] Energie Speicher. (2016, Octubre 6). *World's first industrial power-to-gas plant*. Retrieved from Energie Speicher, Forschungsinitiative der Bundesregierung: http://forschung-energiespeicher.info/en/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Weltweit_erste_industrielle_Power_to_Gas_Anlage/
- [7] Escobar Mejía, A., & Holguín Londoño, M. (2011). *Sistemas de Almacenamiento de Energía y su Aplicación en Energías Renovables*. Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.
- [8] Estévez, R. (2017, Noviembre 28). *Evidencias científicas del cambio climático*. Retrieved from Eco Inteligencia: <https://www.ecointeligencia.com/2017/11/evidencias-cientificas-cambio-climatico/>
- [9] Foro Nuclear. (n.d.). *Informe sobre las emisiones de CO2 en el mundo*. Retrieved from Foro de la Industria Nuclear Española: <https://www.foronuclear.org/es/noticias/ultimas-noticias/123185-informe-sobre-las-emisiones-de-co2-en-el-mundo>
- [10] Foster, S., & Elzinga, D. (2015, Diciembre). *El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible*. Retrieved from Crónica ONU: <https://unchronicle.un.org/es/article/el-papel-de-los-combustibles-f-siles-en-un-sistema-energ-tico-sostenible>
- [11] Herráe, A. (n.d.). *Carga eléctrica de las biomoléculas en función de su punto isoeléctrico y del pH*. Retrieved from Biomodel: Complementos de Bioquímica y Biología Molecular: http://biomodel.uah.es/tecnicas/carga/carga_pl_pH.htm
- [12] Hwang, B., Kwon, H., Ko, J., & Kim, B.-K. (2018). Density functional theory study for the enhanced sulfur tolerance of Ni catalysts by surface alloying. *Applied Surface Science*, 87-94.
- [13] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (n.d.). *Fichas FISQ*. Retrieved from Ministerio de Trabajo, Migraciones y Seguridad Social. Gobierno de

España.:

<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>

- [14] Mazza, A., Bompard, E., & Chicco, G. (2018). Applications of power to gas technologies in emerging electrical systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 794-806.
- [15] Millo, F., Rafigh, M., Andreato, M., Vlachos, T., Arya, P., & Miceli, P. (2017). Impact of high sulfur fuel and de-sulfation process on a close-coupled diesel oxidation catalyst and diesel particulate filter. *Fuel*, 58-67.
- [16] Ministerio de Tecnología y Competitividad, Gobierno de España. (2014). *Proceso de generación de metano en áreas de población alejadas a partir de energía eléctrica renovable*.
- [17] Müller, K., Fleige, M., Rachow, F., & Schmeiber, D. (2013). Sabatier based CO₂-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. *Energy Procedia*, 240-248.
- [18] National Geographic. (2017). El Cambio Climático en España: impacto y consecuencias. *National Geographic*.
- [19] Organización Meteorológica Mundial. (2018, Enero 18). *La Organización Meteorológica Mundial confirma 2017 como uno de los tres años más cálidos de los que se tienen datos*. Retrieved from Organización Meteorológica Mundial: <https://public.wmo.int/es/media/comunicados-de-prensa/la-organizaci%C3%B3n-meteorol%C3%B3gica-mundial-confirma-2017-como-uno-de-los-tres>
- [20] Pérez Porto, J., & Merino, M. (2015). *Definición de catalizador*. Retrieved from Definición: <https://definicion.de/catalizador/>
- [21] Planelles, M. (2017, Noviembre 13). Cambio climático: Las emisiones mundiales de CO₂ vuelven a crecer en 2017. *El País*.
- [22] Portillo, G. (2016, Diciembre 28). *¿Qué es y cómo funciona el efecto invernadero?* Retrieved from Meteorología en Red: <https://www.meteorologiaenred.com/efecto-invernadero.html>
- [23] Ripa, J. (2017, Diciembre 21). ¿Qué países han aumentado o disminuido más sus emisiones de CO₂ desde 1990? *El País*.
- [24] Ritchie, H., & Roser, M. (2018). *Fossil Fuels*. Retrieved from Our World in Data: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels#empirical-view>
- [25] Rodríguez-Gregorich, D. A., & Ramos-Sánchez, D. L. (2011). Catálisis Heterogénea: Preparación de Catalizadores Sólidos (Parte I). *Tecnología Química*.
- [26] Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., & Yu, Z. (2017). CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia*, 2022-2027.
- [27] Strategieplarrform Power to Gas. (n.d.). *Power to Gas Pilot Projects*. Retrieved from Strategieplarrform Power to Gas: http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte-im-ueberblick/?no_cache=1

- [28] Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- [29] Universidad de Jaén. (1995). *Riesgos del sistema energético actual*. Retrieved from Una estrategia solar para Jaén: https://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home_main_frame/08_lecciones/01_leccion/www/riesgos_del_sistema_energetico_a.htm
- [30] Sun D., Khan F. M., Simakov D. S. A. (2017). Heat removal and catalyst deactivation in a Sabatier reactor for chemical fixation of CO₂: Simulation-based analysis. *Chemical Engineering Journal*, 165-177.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO I: MÁSCARAS DE SEGURIDAD



Ilustración 15. Mascarilla para partículas y gas H₂S

Color Banda	Tipo Filtro	Aplicaciones Principales
	AX	Gases y vapores de compuestos orgánicos con punto de ebullición de 65° C
	A	Gases y vapores de compuestos orgánicos con punto de ebullición > 65° C
	B	Gases y vapores inorgánicos, como cloro, sulfuro de hidrógeno o cianuro de hidrógeno.
	E	Dióxido de sulfuro, cloruro de hidrógeno
	K	Amoniaco
	CO	Monóxido de carbono
	Hg	Vapor de mercurio
	NO	Gases nitroso, incluyendo monóxido de nitrógeno
	Reactor	Yodo radiactivo, incluyendo yoduro de metilo radioactivo
	P	Partículas

Ilustración 16. Código de colores para filtros para máscara de gases

ANEXO II: TABLAS Y GRÁFICOS DE LA CALIBRACIÓN DEL FLUJO MÁSSICO

CH₄:

Tabla 4. Tabla empleada en la calibración del CH₄

Q teórico (ml/min)	V (mL)	t (s)	Q medido (mL/min)	Temperatura	Q real	
50	100	110,84	54,13	19,1	50,59	50,12
	100	113,06	53,07	19,1	49,60	
	100	111,84	53,65	18,9	50,17	
100	100	57,16	104,97	18,7	98,24	98,64
	100	56,66	105,89	18,6	99,14	
	100	57	105,26	18,6	98,55	
150	100	37,82	158,65	18,8	148,43	147,18
	100	38,03	157,77	18,8	147,61	
	100	38,59	155,48	18,7	145,51	
200	100	28,15	213,14	18,6	199,55	197,99
	100	28,66	209,35	18,5	196,06	
	100	28,34	211,71	18,4	198,35	
250	100	22,87	262,35	18,3	245,87	243,57
	100	22,59	265,60	18,2	249,00	
	100	23,85	251,57	18,2	235,85	

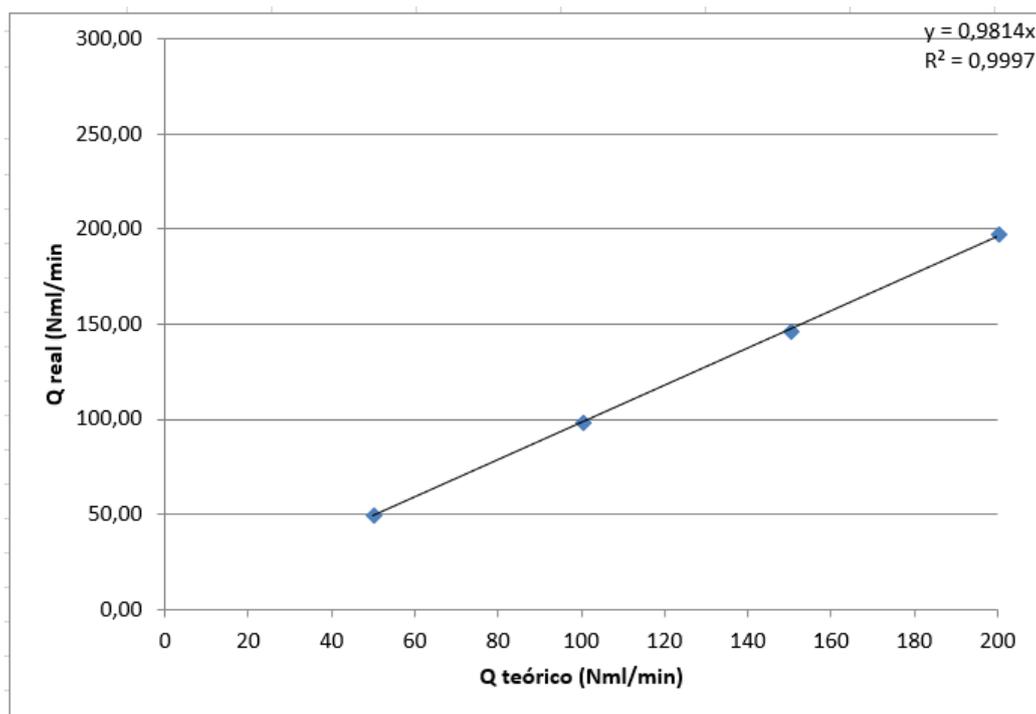


Gráfico 20. Recta de calibración para el compuesto CH₄

H₂:

Tabla 5. Tabla empleada en la calibración del H₂

Q teorico (ml/min)	V (mL)	t (s)	Q medido (mL/min)	Temperatura	Q real	
50	100	105,87	56,67	20,2	52,77	52,99
	100	105,81	56,71	20,2	52,80	
	100	104,62	57,35	20,1	53,42	
100	100	54,44	110,21	20,1	102,65	102,62
	100	54,5	110,09	20,1	102,54	
	100	54,44	110,21	20,1	102,65	
150	100	35,6	168,54	20,1	156,98	155,46
	100	35,94	166,94	20,0	155,55	
	100	36,34	165,11	20,0	153,84	
200	100	27,84	215,52	20,0	200,81	205,71
	100	27,6	217,39	20,0	202,55	
	100	26,15	229,45	20,0	213,78	
250	100	19,47	308,17	19,9	287,23	276,22
	100	19,62	305,81	19,9	285,03	
	100	21,81	275,10	19,9	256,41	

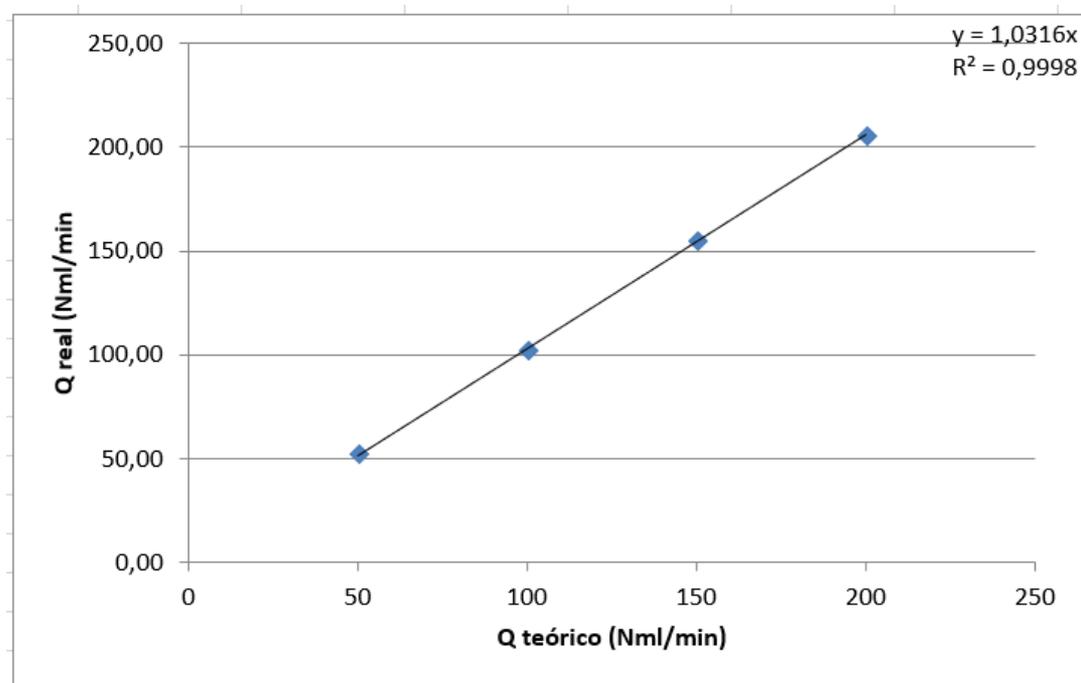


Gráfico 21. Recta de calibración para el compuesto H₂

CO₂:

Tabla 6. Tabla empleada en la calibración del CO₂

Q teorico (ml/min)	V (mL)	t (s)	Q medido (mL/min)	Temperatura	Q real	
50	100	110,07	54,51	201,0	31,40	44,38
	100	109,44	54,82	20,0	51,08	
	100	110,34	54,38	20,0	50,67	
100	100	54,96	109,17	20,1	101,68	101,51
	100	55,28	108,54	20,2	101,06	
	100	54,88	109,33	20,2	101,80	
150	100	36,41	164,79	20,3	153,38	154,12
	100	36,62	163,84	20,3	152,50	
	100	35,69	168,11	20,3	156,48	
200	100	27,68	216,76	20,4	201,69	202,63
	100	27,28	219,94	20,4	204,65	
	100	27,69	216,68	20,5	201,55	
250	100	22,4	267,86	20,5	249,15	252,67
	100	21,91	273,85	20,5	254,72	
	100	21,96	273,22	20,5	254,14	

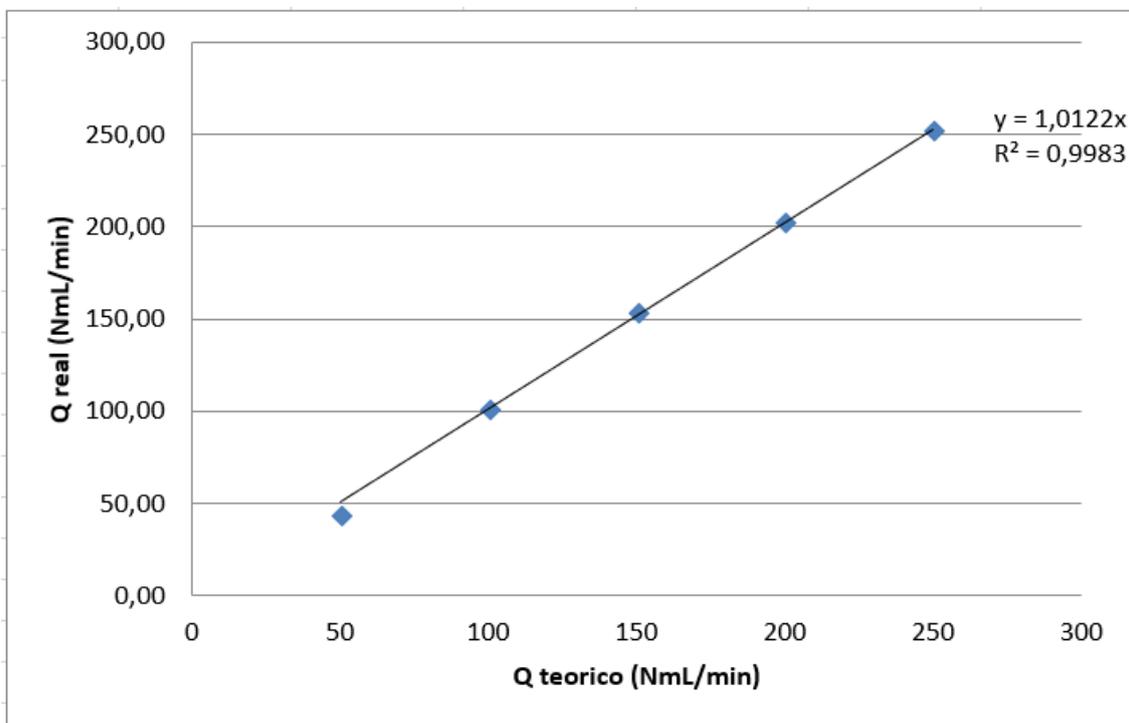


Gráfico 22. Recta de calibración para el compuesto CO₂

O₂:

Tabla 7. Tabla empleada en la calibración del O₂

Q teórico (ml/min)	V (mL)	t (s)	Q medido (mL/min)	Temperatura	Q real	
50	100	107,09	56,03	21,9	51,87	52,02
	100	106,34	56,42	21,9	52,23	
	100	106,88	56,14	21,9	51,97	
100	100	53,87	111,38	21,8	103,14	102,90
	100	53,72	111,69	21,8	103,43	
	100	54,4	110,29	21,8	102,14	
150	100	36,15	165,98	21,7	153,75	151,44
	100	37,16	161,46	21,7	149,57	
	100	36,81	163,00	21,7	151,00	
200	100	27,18	220,75	21,7	204,50	205,71
	100	27	222,22	21,7	205,86	
	100	26,88	223,21	21,7	206,78	
250	100	22,25	269,66	21,6	249,89	254,57
	100	21,91	273,85	21,6	253,77	
	100	21,38	280,64	21,6	260,06	

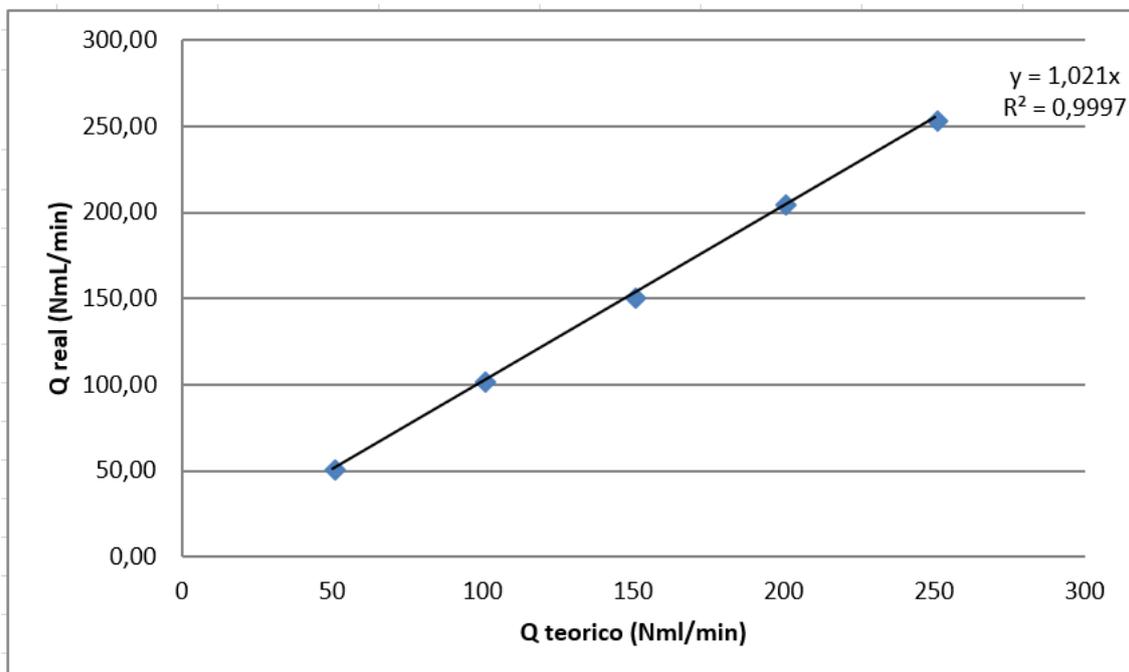


Gráfico 23. Recta de calibración para el compuesto O₂

H₂S:

Tabla 8. Tabla empleada en la calibración del H₂S

Q teorico (ml/min)	V (mL)	t (s)	Q medido (mL/min)	Temperatura	Q real	
50	100	75,44	79,53	22,1	73,58	73,04
	100	76,5	78,43	22,1	72,56	
	100	76,06	78,89	22,1	72,98	
100	100	38,03	157,77	22,0	146,00	145,76
	100	38,31	156,62	22,0	144,94	
	100	37,94	158,14	22,0	146,35	
150	100	25,4	236,22	22,0	218,60	217,04
	100	25,75	233,01	22,0	215,63	
	100	25,6	234,38	22,0	216,90	
200	100	18,84	318,47	22,0	294,72	290,72
	100	18,97	316,29	22,0	292,70	
	100	19,5	307,69	22,0	284,75	

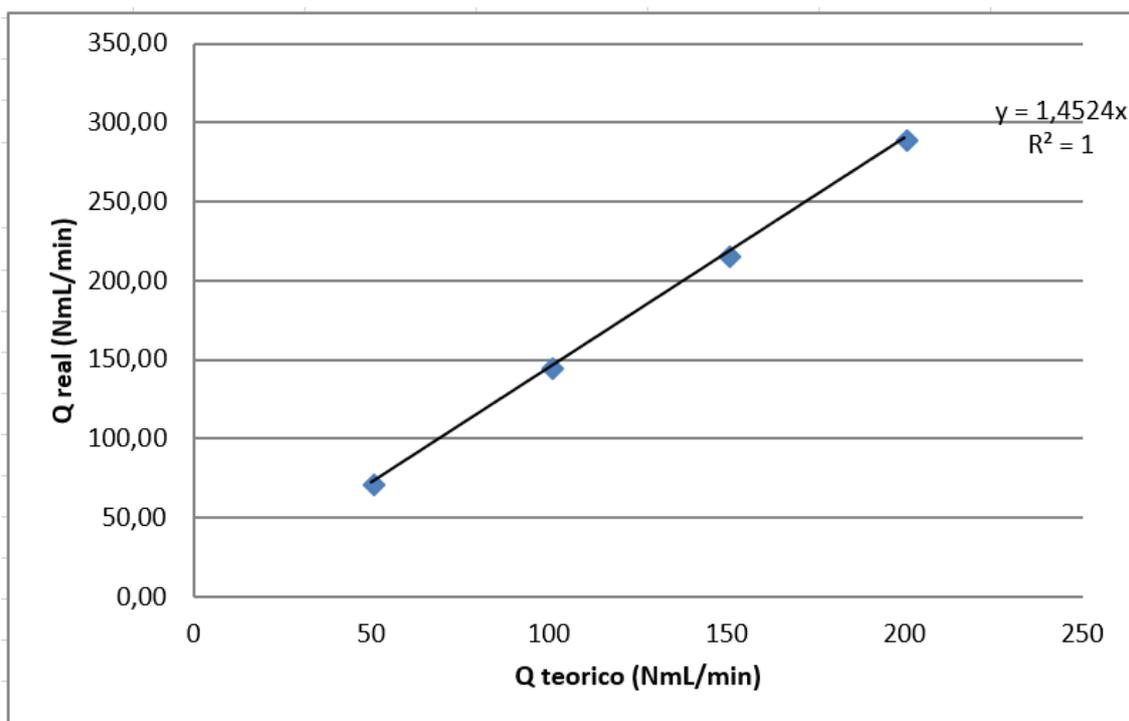


Gráfico 24. Recta de calibración para el compuesto H₂S

ANEXO III: TABLAS DE LA CALIBRACIÓN DEL MICRO GC

Tabla 9. Combinación de H₂+CO₂ para calibración de Micro GC

CO2						
% molar	Caudal consigna (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área 1	Área 2	Área media	F.R
20,00	3,0	30,0	986,3	977	981,65	280,74
20,00	4,0	40	990,9	990,6	990,75	283,93
20,00	5,0	50	990,8	981,3	986,05	283,52
20,00	5,5	55	996	977,9	986,95	282,95
20,00	6,0	60	992,6	961,9	977,25	279,35
						282,10

H2						
% molar	Caudal consigna (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área	Área 2	Área media	F.R (arbitrario)
80,00	115,7	120	16511	16528,9	16519,95	1181,14
80,00	154,3	160	16518,4	16453,5	16485,95	1181,14
80,00	192,9	200	16379,9	16483,1	16431,5	1181,14
80,00	212,2	220	16470,3	16488,4	16479,35	1181,14
80,00	231,5	240	16446,3	16609,3	16527,8	1181,14

Tabla 10. Combinación de H₂+CH₄+CO₂ para calibración de Micro GC

CO2						
% molar	Caudal consigna (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área 1	Área 2	Área media	F.R
19,15	45,5	45,0	965,1	977,9	971,5	284,71
17,95	35,4	35	903	908,2	905,6	285,82
16,13	25,3	25	818,2	824,5	821,35	283,40
13,04	15,2	15	663,3	662,2	662,75	272,82
6,67	5,1	5	322,8	315,8	319,3	235,94
						272,54

H2						
% molar	Caudal consigna (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área	Área 2	Área media	F.R (arbitrario)
76,60	174,8	180	16100,4	16142,4	16121,4	1181,14
71,79	136,0	140	14965,5	14972,9	14969,2	1181,14
64,52	97,1	100	13704,4	13681,3	13692,85	1181,14
52,17	58,3	60	11470,1	11484,4	11477,25	1181,14
26,67	19,4	20	6397,4	6390	6393,7	1181,14

CH4						
% molar	Caudal consigna (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área 1	Área 2	Área media	F.R
4,26	9,9	10,0	94,6	92,8	93,7	123,57
10,26	19,7	20	336,7	331,4	334,05	184,51
19,35	29,6	30	708,3	704,6	706,45	203,13
34,78	39,4	40	1297,4	1282,4	1289,9	199,12
66,67	49,3	50	2704,3	2775,1	2739,7	202,45
						182,55

Tabla 11. Combinación de H₂+N₂ para calibración de Micro GC

H2						
% molar	Caudal teorico (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área 1	Área 2	Área media	F.R
5,08	20	20,7	1104,8	1071,6	1088,2	1305,23
10,15	40	41,5	2055,9	2041,4	2048,65	1223,64
15,21	60	62,2	2947,1	2968,6	2957,85	1169,20
20,27	80	82,9	3961,9	3981,5	3971,7	1177,43
25,31	100	103,7	4880,1	4886,7	4883,4	1149,35
40,40	160	165,9	7656,1	7714,1	7685,1	1114,09
50,41	200	207,4	9682,5	9713,9	9698,2	1102,73
						1177,38
100,00	200		22544			

N2						
% molar	Caudal teorico (Nml/min)	Caudal real (Nml/min)	Área	Área 2	Área media	F.R (arbitrario)
94,92	380	387,5	1555,3	1560,9	1558,1	100
89,85	360	367,1	1481,5	1482,7	1482,1	100
84,79	340	346,7	1411,8	1408,3	1410,05	100
79,73	320	326,3	1329,9	1324,4	1327,15	100
74,69	300	305,9	1255,4	1252,1	1253,75	100
59,60	240	244,8	1016,8	1018,7	1017,75	100
49,59	200	204,0	865,7	864,4	865,05	100
0,00	0		85748,1			

Tabla 12. Combinación de H₂+N₂+CO₂ para calibración de Micro GC

H2							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área 1	Área 2	Área media	F.R	
5,62	16	23,4	1052,6	1062,6	1057,6	1151,26	
11,01	32	46,9	2105,1	2121	2113,05	1176,13	
16,17	48	70,3	3072,3	3087,2	3079,75	1167,96	
21,13	64	93,7	3999,8	4026	4012,9	1165,64	
25,89	80	117,1	4908,5	4935,5	4922	1160,09	
39,12	128	187,4	7452,8	7498,6	7475,7	1137,58	
47,16	160	234,3	9105,8	9115,2	9110,5	1235,00	
						1170,52	

N2							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área	Área 2	Área media	F.R (arbitrario)	
92,97	380	387,5	1519,4	1519,8	1519,6	100	
86,24	360	367,1	1405,8	1409,7	1407,75	100	
79,78	340	346,7	1300,3	1301,5	1300,9	100	
73,59	320	326,3	1185	1212,8	1198,9	100	
67,63	300	305,9	1097,6	1118,7	1108,15	100	
51,09	240	244,8	856,6	859,8	858,2	100	
41,05	200	204,0	626,2	658,3	642,25	100	

CO2							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área	Área 2	Área media	F.R (arbitrario)	
1,41	4	5,9	61,7	59,7	60,7	264,30	
2,75	8	11,7	120,3	121,4	120,85	269,06	
4,04	12	17,6	173,8	176,8	175,3	265,92	
5,28	16	23,4	231,3	231,8	231,55	269,03	
6,47	20	29,3	282,7	285,2	283,95	267,70	
9,78	32	46,9	433,5	434,9	434,2	264,29	
11,79	40	58,6	531,3	530,5	530,9	287,87	
						269,74	

Tabla 13. Combinación de CO+N₂+CO₂+H₂S para calibración de Micro GC

H ₂ S							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área 1	Área 2	Área medi:	F.R	
1,39	2,00	2,9	100		100		424,68
1,05	1,50	2,2	79		79		461,93
0,71	1,00	1,5	14,6		14,6		126,09
0,36	0,50	0,7	5,5		5,5		94,33
0,00	0,00	0,0	0		0		#jDIV/0!
#jDIV/0!	0,00	0,0			#jDIV/0!		#jDIV/0!
#jDIV/0!	0,00	0,0			#jDIV/0!		#jDIV/0!
							276,76
N ₂							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área 1	Área 2	Área medi:	F.R (arbitraric	
88,83	183,9	187,5	1508		1508		100
91,55	187,925	191,6	1492,3		1492,3		100
94,32	191,95	195,8	1548		1548		100
97,14	195,975	199,9	1591,7		1591,7		100
100,00	200	204,0	1640,2		1640,2		100
#jDIV/0!	0	0,0			#jDIV/0!		100
#jDIV/0!	0	0,0			#jDIV/0!		100
CO ₂							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área 1	Área 2	Área medi:	F.R (arbitraric	
5,62	8,1	11,9	176,5		176,5		185,08
4,25	6,075	8,9	143,1		143,1		206,60
2,86	4,05	5,9	103,2		103,2		220,07
1,44	2,025	3,0	56,8		56,8		240,53
0,00	0	0,0	0		0		#jDIV/0!
#jDIV/0!	0	0,0			#jDIV/0!		#jDIV/0!
#jDIV/0!	0	0,0			#jDIV/0!		#jDIV/0!
							213,07
CO							
% molar	Caudal (Nml/min)	Real	Área 1	Área 2	Área medi:	F.R (arbitraric	
4,14	6	8,8	44,9		44,9		63,90
3,13	4,5	6,6	37,5		37,5		73,49
2,10	3	4,4	26,9		26,9		77,86
1,06	1,5	2,2	13,1		13,1		75,31
#jDIV/0!	0	0,0	0		0		#jDIV/0!
#jDIV/0!	0	0,0			#jDIV/0!		#jDIV/0!
#jDIV/0!	0	0,0			#jDIV/0!		#jDIV/0!
							72,64

ANEXO IV: CÁLCULOS PARA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

DATOS:

$$PM(\text{Fe}) = 55'847 \text{ g/mol}$$

$$PM(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 403'999 \text{ g/mol} \rightarrow 99\% \text{ Puro}$$

$$PM(\text{Ni}) = 58'71 \text{ g/mol}$$

$$PM(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290'799 \text{ g/mol} \rightarrow 99'999\% \text{ Puro}$$

¿QUÉ QUEREMOS?

$$\text{peso} \begin{cases} 4\% \text{ Fe} \rightarrow 0'24 \text{ g} \\ 13\% \text{ Ni} \rightarrow 0'78 \text{ g} \\ 83\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 5 \text{ g} \end{cases}$$

$$\rightarrow M_{\text{tot}} = 6'02 \text{ g}$$

¿CUANTO TENDRÉ QUE PESAR?

$$1) \quad 0'24 \text{ g Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55'847 \text{ g Fe}} \cdot \frac{1 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ Fe}}$$

$$\cdot \frac{403'999 \text{ g}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1'74 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

si fuese 100% puro

$$1'74 \cdot \frac{100}{99} = \boxed{1'75 \text{ g sal(Fe)}}$$

$$2) \quad 0'78 \text{ g Ni} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{58'71 \text{ g Ni}} \cdot \frac{1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ Ni}}$$

$$\cdot \frac{290'799 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{99'999} = \boxed{3'86 \text{ g sal(Ni)}}$$

Puro