



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Planta de reformado de 180000 Nm<sup>3</sup>/día de biogás  
proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Rodríguez Sampedro, Bran

Tutor/a: Gozávez Zafrilla, José Marcial

Cotutor/a externo: CATALAN MARTINEZ, DAVID

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

## **RESUMEN**

El hidrógeno se ha posicionado como uno de los principales candidatos a combustibles que se utilizarán en un futuro, aunque detrás de sus aplicaciones y toda la investigación que existe alrededor de ellas ya hay un largo camino recorrido. Su potencial ha provocado el interés del mundo y por consecuencia muchos países están tratando de aumentar su capacidad de producción ante la ya creciente demanda.

El objetivo principal del presente proyecto es el diseño de un proceso de reformado de biogás con vapor para producir hidrógeno y obtener sus condiciones operativas óptimas para maximizar la producción con una pureza adecuada del producto. Se ha diseñado el esquema de flujo del proceso con todos sus equipos y se ha simulado en Aspen Hysys, las instalaciones eléctricas, de control y auxiliares no forman parte del alcance del proyecto, pero se han estimado como porcentaje para el estudio de viabilidad económica. Además de esto, los objetivos secundarios son el estudio de la disponibilidad y caracterización de la materia prima utilizada, el estudio de los catalizadores más adecuados, estudiar la viabilidad económica del proceso y su flexibilidad antes posibles fluctuaciones en costes y precios, para poder llevar a cabo este último apartado se ha realizado un presupuesto y se han estimado los costes operacionales.

**Palabras clave:** Biogás; hidrógeno; reformado.

## **RESUM**

L'hidrogen s'ha posicionat com un dels principals candidats a combustibles que s'utilitzaran en un futur, encara que darrere de les seues aplicacions i tota l'investigació que existix al voltant d'elles ya hi ha un llarg camí recorregut. El seu potencial ha provocat l'interés del món i per conseqüència molts països estàn tractant d'augmentar la seua capacitat de producció davant la ya creixent demanda.

L'objectiu principal del present projecte és el disseny d'un procés de reformat de biogás en vapor per a produir hidrogen i obtindre les seues condicions operatives òptimes per a maximitzar la producció en una puresa adequada del producte. S'ha dissenyat l'esquema de flux del procés en tots els seus equips i s'ha simulat en Aspen Hysys, les instalacions elèctriques, de control i auxiliars no formen part de l'alcanc del projecte, pero s'han estimat com a percentatge per a l'estudi de viabilitat econòmica. Ademés d'açò, els objectius secundaris són l'estudi de la disponibilitat i caracterisació de la matèria primera utilitzada, l'estudi dels catalitzadors més adequats, estudiar la viabilitat econòmica del procés i la seua flexibilitat abans possibles fluctuacions en costs i preus, per a poder portar a terme este últim apartat s'ha realitzat un presupost i s'han estimat els costs operacionals.

**Paraules claus:** Biogás; hidrogen; reformat.

## **ABSTRACT**

Hydrogen has positioned itself as one of the main candidates for future fuels, although a lot of research has been conducted already in order to find and develop new applications. Its potential has sparked the interest of the world and consequently many countries are trying to increase their production capacity to meet the already growing demand.

The main objective of the present project is the design of a steam biogas reforming process to produce hydrogen and to obtain its optimal operating conditions to maximize production with adequate product purity. The process flow scheme with all its equipment has been designed and simulated in Aspen Hysys. The electrical, control and auxiliary installations are not part of the scope of the project, but have been estimated as a percentage for the economic feasibility study. In addition to this, the secondary objectives are the study of the availability and characterization of the feedstock used, the study of the most suitable catalysts, the study of the economic feasibility of the process and its flexibility facing possible fluctuations in costs and prices, in order to carry out this last section a budget has been made and the operational costs have been estimated.

**Keywords:** Biogas; hydrogen; reforming.

## ÍNDICE DE DOCUMENTOS

- Memoria
- Presupuesto
- Anexo al presupuesto

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
2.1. Antecedentes .....	2
2.2. Relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible .....	2
2.3. Justificación.....	3
2.3.1. Justificación técnica.....	3
2.3.2. Justificación académica .....	3
2.4. Introducción al proceso .....	3
<b>3. APLICACIONES DEL HIDRÓGENO</b> .....	<b>5</b>
3.1. Pilas de combustible .....	5
3.2. Portador de energía.....	6
3.3. Combustión.....	6
3.4. Hidrocraqueo de petróleo.....	7
3.5. Producción de amoníaco.....	8
<b>4. APLICACIONES DEL GAS DE SINTESIS</b> .....	<b>10</b>
4.1. Producción de metanol .....	11
4.2. Combustibles sintéticos ( <i>synfuels</i> ).....	11
4.3. Producción de metano.....	12
<b>5. FUENTES DE BIOGÁS POTENCIALES</b> .....	<b>14</b>
5.1. Propiedades del biogás .....	14
5.2. Producción por sectores.....	17
5.3. Costes de producción.....	18
5.4. Justificación de la tecnología escogida.....	19
<b>6. PROCESO DE MEJORA DEL BIOGÁS</b> .....	<b>20</b>

6.1.	Ácido sulfhídrico.....	20
6.1.1.	Carbón activo.....	20
6.1.2.	Absorción química.....	21
6.1.3.	Tratamiento biológico .....	23
6.2.	Dióxido de carbono .....	23
6.2.1.	Absorción.....	23
6.2.2.	Adsorción por oscilación de presión ( <i>Pressure Swing Adsorption, PSA</i> ) .....	25
6.2.3.	Membranas.....	26
6.3.	Justificación de la tecnología escogida.....	27
7.	PROCESO DE REFORMADO DEL BIOGÁS .....	29
7.1.	Reformado con vapor .....	29
7.2.	Reformado en seco.....	30
7.3.	Reformado parcial por oxidación .....	31
7.4.	Reformado autotérmico .....	32
7.5.	Justificación de la tecnología escogida.....	32
8.	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....	34
8.1.	Descripción de las secciones .....	35
8.1.1.	Sección 100: Acondicionamiento de las materias primas .....	38
8.1.2.	Sección 200: Proceso de reformado .....	38
8.1.3.	Sección 300: Purificación .....	40
8.2.	Descripción de equipos .....	41
8.2.1.	Sección 100 .....	41
8.2.1.1.	Bombas .....	41
8.2.1.2.	Intercambiadores de calor.....	41
8.2.1.2.1.	Intercambiador de calor INT-101 .....	42
8.2.1.2.2.	Intercambiador de calor INT-102 .....	42
8.2.1.2.3.	Intercambiador de calor INT-103 .....	42
8.2.1.2.4.	Intercambiador de calor INT-104 .....	42
8.2.1.2.5.	Intercambiador de calor INT-105 .....	42
8.2.1.3.	Mezclador MIX-101 .....	42
8.2.2.	Sección 200 .....	42
8.2.2.1.	Intercambiadores de calor.....	42
8.2.2.1.1.	Intercambiador de calor INT-201 .....	43
8.2.2.1.2.	Intercambiador de calor INT-202 .....	43
8.2.2.1.3.	Intercambiador de calor INT-203 .....	43
8.2.2.1.4.	Intercambiador de calor INT-204 .....	43

8.2.2.2.	Reactor de reformado .....	43
8.2.2.3.	Reactores de conversión de monóxido de carbono .....	46
8.2.2.3.1.	Reactor de conversión de monóxido de carbono ERV-201 .....	46
8.2.2.3.2.	Reactor de conversión de monóxido de carbono ERV-202 .....	48
8.2.3.	Sección 300 .....	49
8.2.3.1.	Intercambiadores de calor .....	49
8.2.3.2.	Separadores flash .....	49
8.2.3.2.1.	Separador flash SEP-301.....	50
8.2.3.2.2.	Separador flash SEP-302.....	51
8.2.3.3.	Torre de absorción ABS-301 .....	51
8.2.3.4.	Válvulas.....	52
8.2.3.5.	Mezclador MIX-301 .....	52
9.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS .....	53
9.1.	Relación molar vapor/metano .....	53
9.2.	Temperatura y presión de reformado.....	54
9.3.	Temperatura en el reactor ERV-201.....	55
9.4.	Temperatura en el reactor ERV-202.....	55
9.5.	Temperatura del separador .....	56
9.6.	Relación molar absorbente/dióxido de carbono .....	57
9.7.	Estudio de eficiencia energética .....	59
10.	CONCLUSIONES .....	63

## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1.	PRESUPUESTO .....	65
1.1.	Introducción.....	65
1.2.	Coste de los equipos para la planta .....	65
1.3.	Coste de la ingeniería.....	67
1.3.1.	Recursos humanos .....	68
1.3.2.	Materiales.....	68
1.4.	Presupuestos parciales .....	69
1.5.	Presupuesto total .....	71
2.	ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO .....	72
2.1.	Introducción.....	72
2.2.	Inversión inicial .....	72

2.3.	Ingresos por ventas .....	72
2.4.	Costes de producción.....	72
2.4.1.	Costes de explotación.....	72
2.4.1.1.	Costes de materias primas .....	72
2.4.1.2.	Costes de mano de obra .....	73
2.4.1.3.	Coste de utilidades.....	73
2.4.1.4.	Coste de seguros.....	73
2.4.1.5.	Coste de mantenimiento de equipos e instalación .....	73
2.4.1.6.	Costes totales de explotación .....	73
2.4.2.	Estimación de costes de gestión.....	74
2.4.2.1.	Costes comerciales.....	74
2.4.2.2.	Costes administrativos .....	74
2.4.3.	Amortización.....	74
2.4.4.	Costes totales de producción .....	74
2.5.	Devolución del préstamo .....	75
2.6.	Beneficios antes y después de impuestos .....	78
2.7.	Flujos de caja.....	80
2.8.	Valor Actual Neto (VAN) .....	82
2.9.	Tasa Interna del Retorno (TIR).....	82
2.10.	Payback .....	82
2.11.	Análisis de sensibilidad .....	83
2.11.1.	Variación del coste de la materia prima .....	83
2.11.2.	Variación del precio de venta del producto .....	83
2.11.3.	Variación de la inversión inicial.....	84
2.12.	Conclusiones del estudio tecno-económico.....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS DE LA MEMORIA

Figura 1.	Diagrama de bloques del proceso .....	4
Figura 2.	Esquema de una pila de combustible. Fuente: [2] .....	5
Figura 3.	Proceso Haber-Bosch. Fuente: [5] .....	9
Figura 4.	Aplicaciones del gas de síntesis. Fuente: [6] .....	10
Figura 5.	Plantas de producción de biogás en uso en la Comunidad Valenciana. Fuente: [24].....	18
Figura 6.	Coste medio de producción del biogás para distintas instalaciones. Fuente: [22].....	19
Figura 7.	Diagrama del proceso de separación química. Fuente: [26].....	22

Figura 8. Esquema de un proceso de absorción de CO <sub>2</sub> con agua. Fuente: [26] .....	24
Figura 9. Diagrama de flujo de un proceso PSA. Fuente: [26].....	25
Figura 10. Diagrama de flujo de un proceso de upgrading con membrana. Fuente: [26].....	27
Figura 11. Diagrama de flujo del proceso en Aspen Hysys .....	37
Figura 12. Diagrama de flujo de la sección 100 en Aspen Hysys .....	38
Figura 13. Diagrama de flujo de la sección 200 en Aspen Hysys .....	39
Figura 14. Figura 8.4: Diagrama de flujo de la sección 300 en Aspen Hysys .....	40
Figura 15. Configuración del reactor de reformado GBR-201. Fuente: [41] .....	44
Figura 16. Formas que puede adoptar el catalizador. Fuente: [42] .....	45
Figura 17. Configuración de un reactor en condiciones isotermas. Fuente: [44] .....	47
Figura 18. Diagrama de flujo de un separador flash. Fuente: [46].....	50
Figura 19. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la relación molar vapor/metano ....	53
Figura 20. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura de reformado a diferentes presiones.....	54
Figura 21. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura del ERV-201.....	55
Figura 22. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura del ERV-202.....	56
Figura 23. Relación entre la fracción molar de hidrógeno producido y la temperatura del SEP-301	57
Figura 24. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura del SEP-302 .....	57
Figura 25. Relación entre la fracción molar de hidrógeno y la relación molar agua/CO <sub>2</sub> .....	58
Figura 26. Relación entre el caudal molar de hidrógeno y la relación molar agua/CO <sub>2</sub> .....	59
Figura 27. Diagrama de flujo del proceso sin integración energética en Aspen Hysys .....	60

## ÍNDICE DE TABLAS DE LA MEMORIA

Tabla 1. Rangos de concentración típicos del biogás para distintas fuentes. Fuente: [14, 15] .....	14
Tabla 2. Poderes caloríficos del biogás en función de su fuente .....	16
Tabla 3. Producción de biogás en España. Fuente: [19] .....	17
Tabla 4. Costes de operación de las diferentes tecnologías. Fuente: [25].....	28
Tabla 5. Comparación de los diferentes procesos. Fuente: [33, 35].....	33
Tabla 6. Condiciones de referencia para el estudio .....	35
Tabla 7. Potencia requerida por las bombas en la sección 100 .....	41
Tabla 8. Flujos de energía en los intercambiadores de calor de la sección 100 .....	41
Tabla 9. Flujos de energía en los intercambiadores de calor de la sección 200 .....	43
Tabla 10. Balance de materia del reactor GBR-201.....	46

Tabla 11. Balance de materia del reactor ERV-201 .....	48
Tabla 12. Balance de materia del reactor ERV-202 .....	49
Tabla 13. Flujos de energía en los intercambiadores de calor de la sección 300 .....	49
Tabla 14. Balance de materia del separador SEP-301 .....	51
Tabla 15. Balance de materia del separador SEP-302 .....	51
Tabla 16. Balance de materia de la torre de absorción ABS-301 .....	52
Tabla 17. Comparación de gasto energético en los intercambiadores sin y con integración energética.....	61

## ÍNDICE DE TABLAS DEL PRESUPUESTO

Tabla presupuesto 1. Coste de los equipos de la planta .....	67
Tabla presupuesto 2. Cálculo del coste de los recursos humanos .....	68
Tabla presupuesto 3. Cálculo del coste de los materiales .....	69
Tabla presupuesto 4. Presupuestos parciales .....	70
Tabla presupuesto 5. Cálculo del presupuesto total de la planta .....	71
Tabla presupuesto 6. Costes anuales de producción .....	75
Tabla presupuesto 7. Plan de pago de los intereses y la deuda al final de cada ejercicio .....	77
Tabla presupuesto 8. Cálculo de los beneficios antes y después de impuestos al final de cada ejercicio .....	79
Tabla presupuesto 9. Flujos de caja del proyecto .....	81
Tabla presupuesto 10. Indicadores de rentabilidad para las variaciones realizadas en el coste de la materia prima .....	83
Tabla presupuesto 11. Indicadores de rentabilidad para las variaciones realizadas en el precio de venta del producto .....	84
Tabla presupuesto 12. Indicadores de rentabilidad para las variaciones realizadas en la inversión inicial .....	85

## ÍNDICE DE TABLAS DEL ANEXO DEL PRESUPUESTO

Tabla anexo 1. Parámetros empleados en el cálculo del coste de los equipos.....	87
Tabla anexo 2. Parámetros empleados en el cálculo del coste de los equipos (continuación) .....	88
Tabla anexo 3. Valores típicos para el factor de corrección del material de construcción .....	89
Tabla anexo 4. Valores típicos para el factor de corrección del material para recipientes a presión y columnas de destilación .....	89

<b>Tabla anexo 5. Valores típicos para el factor de corrección del material para intercambiadores de calor de carcasa y tubos.....</b>	<b>89</b>
<b>Tabla anexo 6. Valores típicos para el factor de corrección de presión .....</b>	<b>90</b>
<b>Tabla anexo 7. Valores típicos para el factor de corrección de temperatura .....</b>	<b>90</b>
<b>Tabla anexo 8. Factores empleados para el cálculo de los costes asociados a los equipos .....</b>	<b>91</b>

# DOCUMENTO I: MEMORIA

## 1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto se centra en el estudio de las tecnologías disponibles actualmente para la producción de hidrógeno y el diseño y modelo del proceso de reformado. Para ello, se hará uso de la bibliografía que se considere necesaria para comparar los avances que se han realizado hasta el momento en la industria y a raíz de esto establecer una a una las etapas que conformarán todo el procedimiento, donde se pretende obtener un modelo de producción que garantice la sostenibilidad a futuro de las materias primas y recursos.

Como objetivos particulares específicos se han definido los siguientes:

- Analizar la disponibilidad de materias primas para la producción de hidrógeno en España y la Comunidad Valencia.
- Estudiar las tecnologías disponibles para producir biogás a partir de materia orgánica y seleccionar la alternativa más adecuada.
- Estudiar las tecnologías disponibles para realizar el proceso de mejora del biogás y seleccionar la alternativa más adecuada.
- Estudiar las tecnologías disponibles para realizar el reformado del biometano, seleccionar la más adecuada y realizar una simulación del proceso donde se seleccionarán y diseñarán los equipos necesarios.
- Optimización del proceso simulado, tanto a nivel de producto como de eficiencia energética.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Antecedentes

A día de hoy el hidrógeno es probablemente el combustible que más se está estudiando como alternativa a los combustibles fósiles y cuenta con una gran aceptación social tanto en la industria como en el público debido a que ha sido mencionada en numerosas campañas políticas relacionadas con el cambio climático y la sostenibilidad. Debido a todo esto, el hidrógeno es visto como una alternativa “verde” ya que su combustión tan sólo produce agua, no hay otros gases subproducto que puedan contaminar, al menos no asociados de manera directa.

Si bien todo lo mencionado anteriormente es cierto, el hidrógeno se obtiene de distintas maneras y no todas garantizar una sostenibilidad a futuro. Por ejemplo, casi el 20% del hidrógeno producido mundialmente se obtiene mediante el reformado de carbón, pero este no es un recurso del que se va a disponer indefinidamente. Igualmente, un 62% de la producción mundial se realizó mediante el reformado por vapor de metano u otros hidrocarburos ligeros, pero mayoritariamente el origen de estos gases no es renovable. Las emisiones asociadas a la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles en 2020 fueron de 900 millones de toneladas de dióxido de carbono, que es aproximadamente la polución combinada de Francia y Alemania [1].

Por todo esto, si se desea establecer una tecnología que garantice la disponibilidad de materias primas en todo momento estas deben ser de origen renovable. En este contexto, el biogás se presenta como una alternativa excelente ya que existen múltiples fuentes de las que puede ser obtenido y los procesos que ya se utilizan para metano de origen no renovable (como el gas natural) pueden ser replicados para el gas con estas características.

### 2.2. Relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

La Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible se aprobó en 2015 en una reunión global de los jefes de Estado y contiene 17 objetivos que deben seguir los países que conforman las Naciones Unidas con el fin de lograr un mundo sostenible. Se considera que el presente proyecto tiene relación con algunos de ellos y que colabora en alcanzar el objetivo común de este tratado:

- **Objetivo 7 - Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna:** Este objetivo está relacionado de dos maneras con el proyecto, la primera es que se buscará una materia prima que garantice la sostenibilidad evitando aquellas que sean recursos limitados y la segunda es que el hidrógeno no contaminará una vez sea utilizado.
- **Objetivo 8 - Promover el crecimiento económico inclusivo y sostenible, el empleo y el trabajo decente para todos:** Este objetivo pretende que el crecimiento económico sea inclusivo y sostenido, esto solo es posible con una industria que tenga posibilidad de mantenerse estable a lo largo de los años y por eso en este trabajo se buscan tecnologías y recursos que puedan utilizarse durante el mayor tiempo posible.
- **Objetivo 9 - Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y**

**fomentar la innovación:** La utilización de combustibles de origen renovable para la producción de hidrógeno no es todavía común y desde este objetivo se incita a la innovación y progreso tecnológico para encontrar soluciones duraderas a los desafíos económicos y medioambientales.

- **Objetivo 11 - Lograr que las ciudades sean más inclusivas, seguras, resilientes y sostenibles:** La polución es un gran problema en las ciudades modernas, si en un futuro se lograra usar el hidrógeno como combustible se reduciría la contaminación del aire considerablemente.
- **Objetivo 12 - Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles:** Por lo mencionado anteriormente en otros objetivos, este proyecto pretende garantizar la sostenibilidad del proceso.
- **Objetivo 13 - Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos:** Existe una reducción de emisiones a la atmósfera tanto en el proceso de producción como en el uso del producto final.

## 2.3. Justificación

### 2.3.1. Justificación técnica

El proyecto surge a raíz del interés del alumno en la industria de los combustibles, ya que en este momento desempeña su carrera profesional en una empresa de servicios de diseño de instalaciones de distintos combustibles como el gas natural, biogás, gas licuado del petróleo, etc. Por todo esto considera que los conceptos aprendidos en la realización de este trabajo serán de ayuda para su desarrollo como profesional.

### 2.3.2. Justificación académica

Académicamente hablando el interés de la elaboración del proyecto se trata de su presentación como Trabajo de Final de Máster para obtener el título del Máster en Ingeniería Química de la Universitat Politècnica de Valencia.

## 2.4. Introducción al proceso

En la figura 1 se muestra el diagrama de bloques del proceso propuesto, que se explicará detalladamente a lo largo de los distintos apartados del proyecto ya que esta breve introducción solo tiene como fin tener una imagen visual de lo que es el proceso al completo y las explicaciones de porqué se han seleccionado las estas tecnologías se detallarán más adelante.

## Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

---

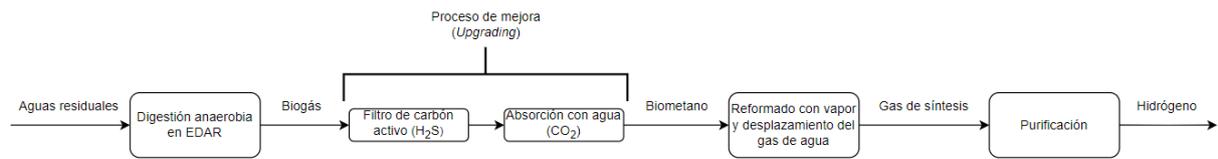


Figura 1. Diagrama de bloques del proceso

En resumen se utilizarán aguas residuales como materia prima para ser tratadas en una estación EDAR acondicionada con los equipos necesarios para la producción de biogás, después se purificará este biogás en el proceso de mejora para obtener biometano empleando un filtro de carbón activo y absorbiendo el dióxido de carbono y otras impurezas con agua. Este biometano se transforma en gas de síntesis mediante el proceso de reformado con vapor y esta mezcla de gases se purifica para obtener el producto final que es el hidrógeno.

### 3. APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

#### 3.1. Pilas de combustible

Esta aplicación está basada en un reactor electroquímico donde la reacción del hidrógeno con oxígeno en una celda electrolítica como la mostrada en la figura 2 permite la producción de electricidad, el hidrógeno es dirigido al electrodo negativo o cátodo mientras que al electrodo positivo o ánodo se envía oxígeno o aire que contiene este oxígeno, estos electrodos poseen un recubrimiento de catalizadores metálicos que facilitan las reacciones de oxidación y reducción. Una de las grandes ventajas que tiene esta tecnología es que el único producto es agua, a diferencia del resto de combustibles que producen emisiones contaminantes.

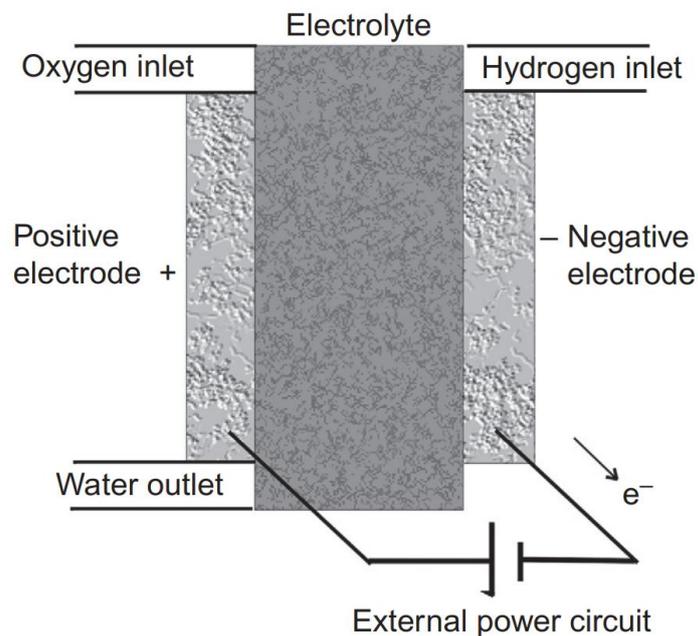


Figura 2. Esquema de una pila de combustible. Fuente: [2]

En el cátodo se produce la siguiente reacción de oxidación:



Los cationes de hidrógeno fluyen a través del electrolito hasta el cátodo, no es el caso de los electrones, ya que el electrolito bloquea su paso forzándolos a seguir el circuito externo hasta llegar al ánodo donde reaccionan según la reacción mostrada en la ecuación 2:



Este conjunto de reacciones provoca una diferencia de potencial entre los electrodos que se conoce como voltaje y que impulsa el flujo de electrones por el circuito externo, generando la electricidad. Gracias a esto, las pilas de combustible se pueden utilizar para vehículos de transporte y ofrecen un mayor tiempo de autonomía que los coches eléctricos, ya que el tiempo entre cada abastecimiento del depósito es mayor.

Hoy en día muchos fabricantes de baterías para vehículos están trabajando en diseñar pilas de combustible eficientes que puedan ser introducidas al mercado, tanto para coches, autobuses o barcos entre otros. En el caso de los coches un sistema de control suministra el combustible y coordina los distintos componentes que son parte del funcionamiento del motor. En muchos casos una segunda batería, generalmente de tipo convencional, se utiliza para el arranque del motor y facilitar la función de la batería de hidrógeno que toma más tiempo en un arranque en frío. En esta configuración híbrida la batería convencional puede ser recargada por la pila de combustible cuando el coche está en marcha y la potencia no se necesita para la tracción o bien se puede conectar el vehículo a una estación de carga tal y como se hace con los coches eléctricos [2].

### **3.2. Portador de energía**

El hidrógeno puede ser utilizado para almacenar energía, práctica que es muy complicada en ciertas áreas donde no existe una solución clara a cómo conservar toda esta energía y más cuando se producen picos de producción en sectores donde la productividad es irregular como en la industria de la energía solar o la eólica.

Mediante el uso de celdas electrolíticas la electricidad que se ha obtenido como exceso respecto a la demanda se utiliza para producir hidrógeno a partir de agua, después este hidrógeno es procesado por los equipos pertinentes como compresores o equipos de licuefacción y posteriormente almacenado. Cuando se requiere esta energía almacenada se utilizan pilas de combustible de las que se obtiene nuevamente la electricidad para ser distribuida. El mayor impedimento es su baja densidad energética, que hace difícil aplicar esto cuando se habla de volúmenes de almacenamiento muy grandes [2].

### **3.3. Combustión**

El primer motor de combustión de hidrógeno fue diseñado en 1808, por lo que ya existe una larga trayectoria en este campo. La combustión de hidrógeno y oxígeno tan solo produce agua por lo que de primeras se podría pensar que las emisiones son cero, pero esto tan sólo aplica a la teoría. En la práctica las altas temperaturas de la combustión provocan la formación de NO<sub>x</sub> u óxidos de nitrógeno, contaminantes también producidos por motores que usan otros combustibles ya que el aire usado para obtener oxígeno para la combustión también contiene nitrógeno.

La eficiencia de estos motores es casi tan alta como para los que usan diésel o gasolina, pero el hidrógeno tiene una tendencia muy elevada a la ignición prematura, especialmente cuando se trabaja con cargas altas, algo que siempre causa pérdidas de potencia en los pistones y requiere sistema de control muy avanzados, esto hace que de momento el resultado global sea mejor en los combustibles tradicionales. Nuevamente la baja densidad energética es un inconveniente y es que debido a esto el

volumen que desplazan los pistones debe ser de dos a tres veces mayor que para el resto de los combustibles, esto hace que también aumente drásticamente la relación de compresión [1, 2].

Se ha intentado solucionar el problema de la densidad energética usando hidrógeno líquido en vez de gas, pero los requerimientos de temperatura son muy exigentes lo que hace que no resulte eficiente energéticamente y que las estaciones de recarga necesiten equipos muy específicos y costosos. La elevadísima diferencia de temperatura con el exterior complica poder fabricar tanques de combustible que sean adiabáticos y también existen problemas de fugas a la atmósfera. Por todo esto, esta tecnología atrae menos interés que las pilas de combustible.

### **3.4. Hidrocraqueo de petróleo**

La industria de refinación del petróleo es uno de los mayores consumidores de hidrógeno a nivel global ya que lo utiliza en el proceso de hidrocraqueo para quebrar compuestos de gran tamaño molecular y producir sustancias más simples. El proceso está basado en el principio de la hidrogenación, donde se rompen enlaces entre carbonos y otros compuestos para que el hidrógeno tome su lugar y los radicales se reorganicen en hidrocarburos saturados, que son aquellos todos aquellos hidrocarburos en los que todos sus átomos de carbono poseen cuatro enlaces simples. La distribución de productos a la salida del proceso dependerá de las condiciones impuestas como la temperatura, la presión o el catalizador seleccionado. Además de lo ya mencionado, el hidrógeno cumple otras funciones como evitar la acumulación de coque en los equipos, reducir la cantidad de impurezas y convertir el nitrógeno y azufre en productos más fácilmente eliminables como el amoníaco y el sulfuro de hidrógeno.

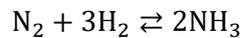
La distribución de productos a la salida del proceso dependerá de las condiciones impuestas como la temperatura que suele situarse en los 400–500 °C, la presión que está en el rango de 30-150 bar o el catalizador seleccionado. Los catalizadores utilizados son de función dual, esto significa que cumplen dos funciones y cada una de ellas llevada a cabo por un compuesto presente en el cuerpo del catalizador. La primera función es la de craqueo y es realizada por un soporte ácido que suele ser SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o una zeolita que contenga alguno de estos mismos elementos, se suele escoger esta última opción ya que mejora la actividad por la distribución del compuesto activo, se mejora la resistencia a sustancias venenosas para el catalizador y se reduce la formación de coque. La segunda función es la de hidrogenación y esto se consigue gracias a un metal, que puede ser un metal noble como el platino y el paladio o un metal no noble como el cobalto, el níquel o el molibdeno aunque la actividad de estos es menor que la de los metales nobles. En función de la actividad y selectividad deseada no solo se puede elegir qué elementos se usarán para cada función sino que también se puede variar la relación molar soporte ácido/metal [3].

Como se comentó antes, la materia prima y las condiciones determinarán los productos obtenidos pero algunos de los más comunes son gasolina, diésel, combustible para aviones, gas licuado de petróleo y olefinas entre otros.

### 3.5. Producción de amoníaco

El proceso Haber-Bosch es el método más utilizado en la industria global para producir amoníaco, fue diseñado por Fritz Haber y Carl Bosch a principios del siglo XX que permitió la producción a gran escala de fertilizantes que requieren el nitrógeno presente en el amoníaco para poder servir de alimento a los cultivos, también se utilizó para producir explosivos durante la Primera Guerra Mundial.

En este caso el componente que se utiliza del gas de síntesis es el hidrógeno que reacciona con el nitrógeno en estado gaseoso mediante el uso de un catalizador de hierro a temperatura y presión elevadas, concretamente unos 400-500 °C y 100-300 bar, condiciones que desplazan el equilibrio hacia la formación del producto [4]:



Ecuación 3

Por lo tanto, para esta aplicación será necesario producir el gas de síntesis mediante un método que proporcione una alta relación hidrógeno/monóxido de carbono, como el reformado con vapor de agua, que aunque se explicará más adelante, se puede adelantar que existen estrategias de producción para desplazar el monóxido de carbono a dióxido de carbono y generar más hidrógeno al mismo tiempo. Siguiendo la estequiometría mostrada, la relación hidrógeno/nitrógeno a la entrada del proceso óptima es de 3:1, pero dependiendo del catalizador y las condiciones puede variar ligeramente.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de flujo del proceso Haber-Bosch incluyendo el reformado del metano con agua que se produce en la primera unidad y en la segunda unidad se añade más vapor para desplazar el CO a CO<sub>2</sub> consiguiendo producir más hidrógeno. Una vez se ha logrado esto se retira el dióxido de carbono y se procede a la reacción de producción de amoníaco haciendo reacción el nitrógeno e hidrógeno en el reactor que contiene el catalizador en las condiciones mencionadas anteriormente. La corriente que se obtiene se lleva a un dos intercambiadores de calor que la enfría, esto hace que el amoníaco se condense y se puede separar de los gases restantes, que son recirculados para obtener un mayor grado de conversión. El amoníaco se almacena en estado líquido tras haberlo hecho pasar por el segundo intercambiador de calor, el vapor formado en el primer intercambiador puede ser aprovechado para otros fines energéticos [5].

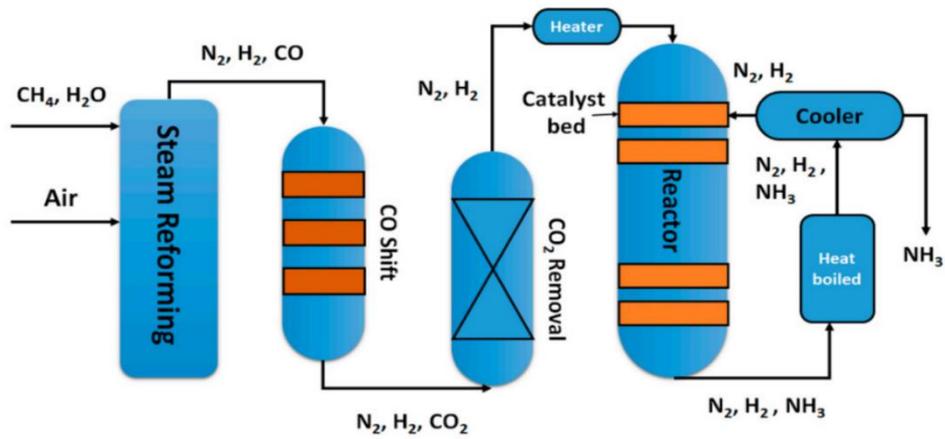


Figura 3. Proceso Haber-Bosch. Fuente: [5]

Finalmente, no se puede ignorar la repercusión medioambiental de este proceso. Por una parte, están las emisiones asociadas al consumo energético que se producen por la quema de hidrocarburos utilizadas para producir el calor necesario y por otra también se puede formar óxido nítrico en el momento de la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno, este gas tiene un coeficiente de efecto invernadero casi 300 veces más elevado que el del dióxido de carbono.

## 4. APLICACIONES DEL GAS DE SINTESIS

El biogás tiene múltiples usos en la industria: la obtención de electricidad y calor mediante su combustión; la depuración del biogás para transformarlo en biometano a partir de distintos procesos de purificación como el lavado, la absorción química o las tecnologías de membranas o la obtención del gas de síntesis (*syngas*).

Este último caso consiste en la producción de un gas que principalmente está formado por monóxido de carbono e hidrógeno, que son los productos de interés, además de dióxido de carbono, metano y posibles trazas de hidrocarburos y agua, todos ellos en fase gas. Tiene numerosas aplicaciones en el sector químico en las que en algunas de ellas interesa el monóxido de carbono, en otras el hidrógeno y también hay procedimientos que emplean ambos. A continuación, se muestran las aplicaciones más comunes del gas de síntesis.

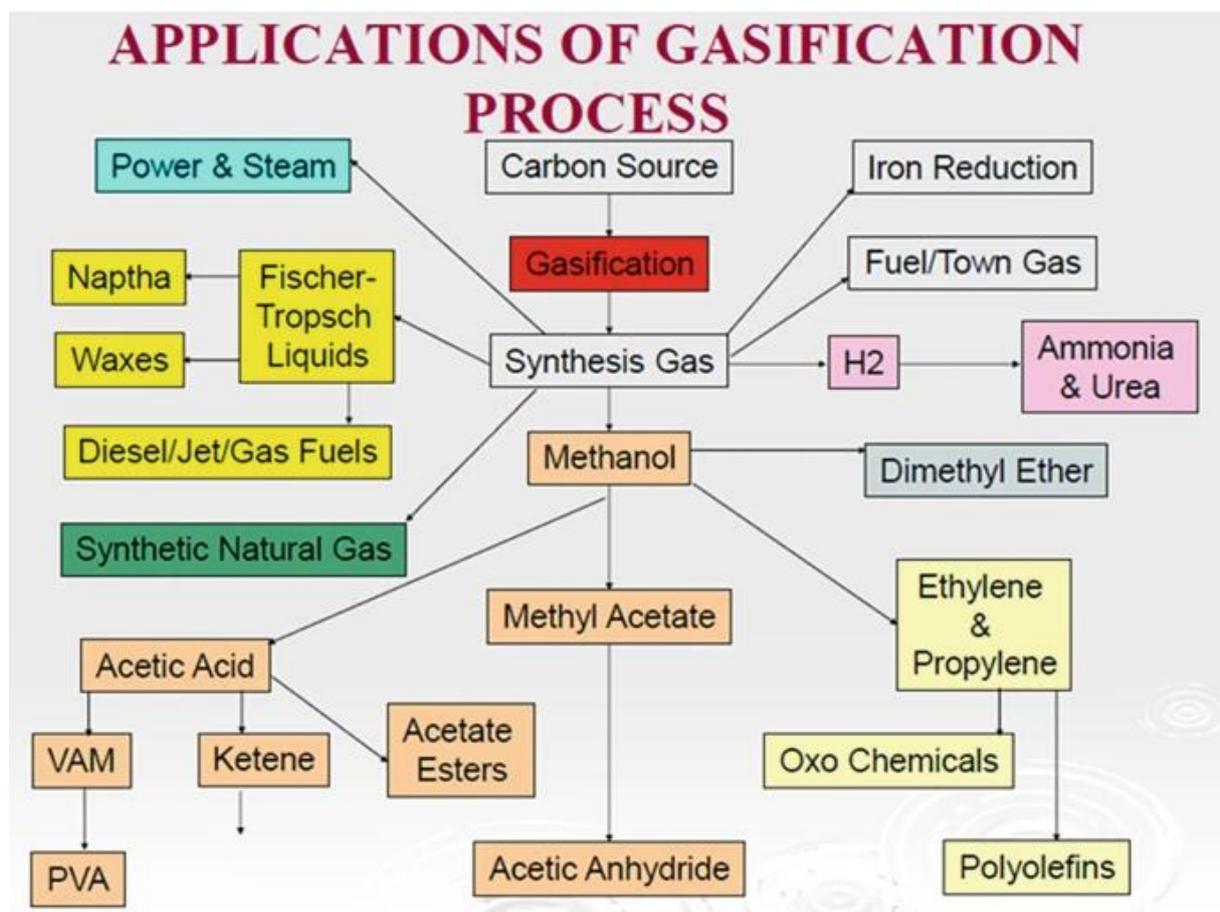
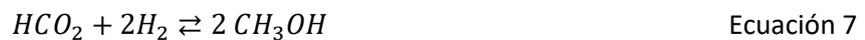


Figura 4. Aplicaciones del gas de síntesis. Fuente: [6]

Gracias a la figura 4 es fácilmente deducible que el gas de síntesis tiene una gran cantidad de aplicaciones, como se puede ver a partir de él es posible sintetizar algunos de los químicos que más utilizados en la industria global y que sirven de precursores para otras muchas sustancias, es el caso del metanol, el hidrógeno u otros combustibles sintéticos. En los siguientes apartados se explicarán más en detalle las principales aplicaciones.

#### 4.1. Producción de metanol

Para la producción de metanol se utilizan tanto el monóxido de carbono como el hidrógeno, además de dióxido de carbono en presencia de un catalizador que puede ser de cobre, óxido de zinc u óxido de aluminio. Una planta de producción típica consta de tres etapas generales: reformado del metano, generalmente proveniente del gas natural, con vapor de agua para obtener el gas de síntesis, en este caso esta fase no es necesaria ya que se parte del gas de síntesis; la síntesis del monóxido de carbono e hidrógeno a metanol utilizando un catalizador y finalmente un proceso de destilación en el que se purifica el producto. Las reacciones más usuales de la etapa de síntesis de metanol son las mostradas en las ecuaciones 4, 5, 6 y 7 [7]:



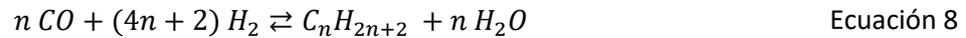
El 90% del metanol producido globalmente se hace a partir de gas natural bajo el proceso mencionado anteriormente, por lo que se comprende la importancia de la disponibilidad de gas natural o biogás y un proceso de reformado que funcione correctamente para obtener gas de síntesis. Existen otros métodos de producción minoritarios como la producción directamente a partir de carbón o biomasa, donde se gasifica la materia prima para conseguir el gas de síntesis y posteriormente transformarlo en metanol [7].

Con una demanda de aproximadamente 100 millones de toneladas en todo el mundo, el metanol es una de las materias primas más utilizadas en el sector químico, a partir de él se producen sustancias como el formaldehído, el ácido acético, el metil ter-butyl éter o combustibles.

#### 4.2. Combustibles sintéticos (*synfuels*)

El proceso Fischer-Tropsch fue inventado en Alemania durante la segunda guerra mundial para producir hidrocarburos, en él se emplea el gas de síntesis y se obtiene una gran variedad de productos entre los que se encuentran hidrocarburos de cadena larga, hidrocarburos de cadena ramificada, parafinas, olefinas y alcoholes. Por ello, existen una multitud de reacciones que se dan en este proceso,

pero es posible simplificar la estequiometría a la siguiente reacción, el primer producto está en forma de radical, ya que esto permite que se formen hidrocarburos de alto peso molecular [8]:



Las condiciones en las que se suele llevar a cabo el proceso son temperaturas de 150-300 °C y presiones de 10-40 bar. La ratio hidrógeno/monóxido de carbono podrá variar en función de la preferencia a producir unos compuestos u otros, lo mismo pasa con los catalizadores pueden ser de níquel, rutenio, hierro o cobalto. El más usado es el de hierro por su buena actividad y precio, pero por ejemplo los catalizadores de rutenio tienen una alta actividad y favorecen la formación de hidrocarburos de gran peso molecular, por lo que se reitera que toda condición de proceso ha de ser seleccionada atendiendo a lo que se desee producir porque, aun teniendo en cuenta que este no es un proceso para obtener un componente puro, sí se puede favorecer una reacción sobre el resto [9, 12].

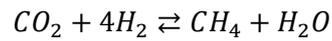
La operación se puede realizar en distintos tipos de reactores entre los cuales el reactor de lecho fijo es el más común, en el que el catalizador permanece inmóvil en una configuración que generalmente suele ser multitubular por la que circulan los gases rodeada de una carcasa por la que circula agua para refrigerar. Después existen también reactores de lecho fluido o de burbujeo entre otros, la elección dependerá de las condiciones de operación, estequiometría del gas de entrada y catalizador escogido, ya que todos estos afectan de manera directa a la preferencia que habrá dentro del reactor a formar unos u otros productos [8, 9].

Todos son posteriormente separados mediante un fraccionamiento, una operación básica en la industria de la refinería en la que la mezcla se calienta en una torre de destilación y en función de los distintos puntos de ebullición se obtienen los productos por niveles. A mayores, posteriores etapas de purificación pueden ser añadidas.

### 4.3. Producción de metano

Este es el producto conocido como gas natural sintético, obtenido al hacer reaccionar monóxido/dióxido de carbono con el hidrógeno para producir metano en un proceso llamado metanación. En el caso del presente proyecto obviamente esta aplicación no tendría sentido ya que el producto del que se parte es el biogás, pero en casos como cuando se obtiene el gas de síntesis a partir de la gasificación del carbón o la biomasa se trata de una alternativa que ha crecido notablemente en los últimos años. Al hacer reaccionar cualquiera de los óxidos el carbono siguiendo las siguientes reacciones de las ecuaciones 9 y 10 este proceso logra reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que el índice de potencial de calentamiento global del metano es menor:

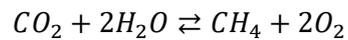




Ecuación 10

Para acelerar estas reacciones se utilizan catalizadores que deben ser capaces de funcionar a presiones de 10-30 bar, a temperaturas de 200-400 °C y soportar el calor de reacción, ya que esta es exotérmica, algunos de los más utilizados son los catalizadores de níquel, rutenio o cobalto [10].

Finalmente, y como contraste, hoy en día se está estudiando la metanación a partir de dióxido de carbono y agua siguiendo la siguiente fórmula:



Ecuación 11

Como se puede apreciar en este caso se obtiene otro subproducto no contaminante que es el oxígeno, en lugar del agua producida en la metanación convencional. La diferencia sin embargo está en que la materia prima es agua, que es mucho más accesible que el hidrógeno, el problema es que se necesitan temperaturas y presiones muy elevadas y catalizadores muy específicos ya que la cinética de reacción es más lenta, derivando en tiempos de residencia elevados lo que aumenta el coste de operación. Otro detalle que aumenta el coste de operación es que el agua debe ser descompuesta primero por electrólisis o fotólisis, por lo que el proceso tiene dos partes. Por todo esto, no es posible llevarlo a escala industrial de momento [11].

## 5. FUENTES DE BIOGÁS POTENCIALES

En España existen 146 instalaciones de producción de biogás y de aquellas de las que se disponen datos hay 46 que se dedican al tratamiento de residuos, unas 34 asociadas a estaciones de depuración de aguas residuales, 13 correspondientes a la industria agropecuaria, otras 13 asociadas a administraciones, comercio y servicios, 7 del sector del papel, 3 de fabricación de bebidas, 3 del sector químico y 1 del sector de la construcción. En lo que se refiere a residuos para la producción de biogás mediante el proceso de digestión anaerobia existen las siguientes opciones [13]:

- Biorresiduos de origen doméstico, comercial e industrial.
- Lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR).
- Residuos de las industrias agroalimentarias.
- Estiércoles.
- Restos de cultivos herbáceos.

En relación al dato comentado anteriormente acerca de las plantas de producción disponibles en España y observando la lista de posibles materias primas para la obtención de biogás, las opciones válidas para asegurar un suministro adecuado se reducen a vertederos, EDAR e industria agropecuaria. Para decidir cuál de estas materias primas se utilizará como fuente de biogás en el presente proyecto se utilizarán tres criterios: el porcentaje de metano del producto, la producción en España y finalmente los costes de producción y mantenimiento de las instalaciones requeridas.

### 5.1. Propiedades del biogás

Todos los procesos generan biogases con distintas propiedades por lo que es necesario hacer una distinción entre ellos, la tabla 1 muestra un rango de concentración de componentes en porcentaje de volumen (o molar) para cada una de estas fuentes:

*Tabla 1. Rangos de concentración típicos del biogás para distintas fuentes. Fuente: [14, 15]*

Fuentes de biogás	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> S (%)	Otros (trazas)
Industria agropecuaria	50-75	25-45	2	Trazas	<1	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> y siloxanos
Vertederos	45-60	40-55	-	-	-	-
Lodos de EDAR	50-70	30-50	0	0	0	Siloxanos

La calidad del producto en todos estos procesos depende de una serie de parámetros como la relación carbono/nitrógeno, la temperatura, la humedad de la materia prima, etc. Como es posible apreciar la

concentración de metano es bastante variable e interesa que sea lo más alta posible, el segundo componente en cantidad es el dióxido de carbono y después existen algunos gases traza que son impurezas y que estén presentes o no en el gas depende de la materia prima utilizada, lo más comunes son los siguientes:

- **Nitrógeno (N<sub>2</sub>):** El compuesto más común en la atmósfera terrestre, no reacciona pero ocupa volumen por lo que no conviene tenerlo en el producto para así no tener que tratar y transportar un mayor volumen de gases. Además, aumenta la cantidad de energía necesaria para alcanzar la temperatura de reacción. A pesar de todo esto, como se puede apreciar en la tabla 1 el contenido de este gas es muy reducido por lo que eliminarlo no es una prioridad en ninguna de las aplicaciones en las que se utiliza el biogás.
- **Oxígeno (O<sub>2</sub>):** El oxígeno también puede aparecer en la mezcla final de gases y aunque posteriormente es utilizado como comburente en el proceso de obtención de energía interesa que su concentración sea lo menor posible por los mismos motivos que el nitrógeno. Al igual que el nitrógeno su concentración es baja por lo que no es necesario hacer una separación dedicada a este componente.
- **Ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S):** Se trata de un gas inflamable, olor desagradable, incoloro y que es venenoso cuando se encuentra en concentraciones elevadas. Cuando se libera a la atmósfera es estable durante 18 horas y después se puede transformar en anhídrido sulfuroso o ácido sulfúrico, por lo que es un gas causante de la lluvia ácida. Además de esto, contamina los catalizadores usados en los procesos de reformado por lo que se elimina siempre antes [16].
- **Siloxanos ([RSiO]<sub>n</sub>):** Se tratan de una mezcla de polímeros, donde la R es el metilo, etilo o fenilo y la n el número de monómeros asociados a la macromolécula. Una vez se da la combustión se transforma en dióxido de silicio que deteriora el funcionamiento de la maquinaria del proceso por obstrucciones, esto ha hecho que los productores de biogás hayan empezado a poner límites de su concentración en la entrada al proceso [17].

En cuanto a la pureza del biogás (contenido en metano) hay que tener en cuenta que la variabilidad de las materias primas en dimensión y composición hace que el producto final también se vea afectado y no se puedan obtener siempre las mismas propiedades exactas en todos los lotes de producción, por lo que a continuación se proporcionarán las características más importantes de los procesos escogidos para análisis:

- **Vertederos:** La fracción orgánica de los residuos de competencia local es separada del resto de residuos sólidos urbanos mediante un Tratamiento Mecánico Biológico, pero aun así siempre se deshecha una parte que permanece pegada a otros residuos y viceversa. La concentración típica de metano se ve muy afectada por la heterogeneidad de los residuos y la estación del año [13].
- **Estación Depuradora de Aguas Residuales:** Para que la producción de biogás en estas instalaciones sea rentable económicamente es necesario que su capacidad de tratamiento sea elevada por lo que no es una tecnología viable en todas las plantas. Aun así, la digestión anaerobia es el proceso más utilizado y en plantas de gran tamaño funciona correctamente [18, 19].

- **Industria agropecuaria:** En este caso la fuente de materia prima proviene de restos de frutas, grasa animal o residuos de otras empresas del sector alimentario que tengan algún producto válido para el proceso, es decir, con alto contenido de humedad, sólidos volátiles y alta biodegradabilidad [20].

Una vez conocida la composición del biogás es posible calcular su poder calorífico inferior y superior, el primero es la cantidad de calor liberada cuando un combustible se quema completamente a presión constante y se enfría a la temperatura ambiente, sin tener en cuenta el calor latente de la vaporización del agua producida durante la combustión, mientras que el poder calorífico superior sí lo tiene en cuenta.

Ambos términos dependen solamente de la concentración de metano presente en la mezcla de gases, ya que este es el compuesto que reacciona para liberar energía. Para calcularlo se utilizará la siguiente expresión [21]:

$$H_u = \frac{V_{\text{metano}}}{V_{\text{total}}} \cdot H_{u,\text{metano}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde  $H_u$  es el poder calorífico del biogás,  $V_{\text{metano}}$  es el volumen de metano en la mezcla,  $V_{\text{total}}$  es el volumen total de la mezcla de gases y  $H_{u,\text{metano}}$  es el poder calorífico del metano. Sabiendo que el poder calorífico superior del metano es de 39,8 MJ/m<sup>3</sup> y el inferior de 35,9 MJ/m<sup>3</sup> y utilizando las concentraciones de la tabla 1 es posible obtener el poder calorífico del biogás. En la tabla 2 se recogen los poderes caloríficos calculados para las fuentes de biogás de mayor interés.

Tabla 2. Poderes caloríficos del biogás en función de su fuente

Fuentes de biogás	Poder calorífico inferior (MJ/m <sup>3</sup> )		Poder calorífico superior (MJ/m <sup>3</sup> )	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
<b>Variedad de materias primas orgánicas</b>	17,95	26,93	19,9	29,85
<b>Residuos orgánicos urbanos</b>	14,36	25,13	15,92	27,86
<b>Lodos de EDAR</b>	17,95	25,13	19,9	27,86

El poder calorífico inferior y superior mínimos se han calculado empleando el menor valor del intervalo de concentración de metano para cada proceso, mientras que para los poderes caloríficos inferior y superior máximos se utilizó el valor máximo de ese intervalo. Por ejemplo, para calcular el poder

calorífico inferior mínimo del biogás que procede de una EDAR se ha utilizado una concentración de metano del 50% y para calcular su poder calorífico inferior máximo se ha utilizado un 70%, de esta manera se contemplan las posibles perturbaciones e irregularidades a las que están sometidos los procesos.

## 5.2. Producción por sectores

En cuanto a la producción, en la tabla 3 se pueden apreciar los datos en Terajulios de los últimos años en España en donde se ve que la fermentación anaerobia es claramente el proceso más utilizado y dentro de esta tenemos los vertederos, las EDAR y finalmente otros orígenes donde se encuentra el biogás fabricado a partir de estiércoles y el mencionado anteriormente de la industria agropecuaria entre otros [19].

*Tabla 3. Producción de biogás en España. Fuente: [19]*

Año	2018 (TJ)	2019 (TJ)	2020 (TJ)	2021 (TJ)
<b>Fermentación anaerobia</b>	12.374	12.184	13.539	13.526
- <b>Vertederos</b>	3.127	3.021	5.738	6.166
- <b>EDAR</b>	2.704	2.792	4.816	4.123
- <b>Otros (fermentación anaerobia)</b>	6.543	6.371	2.985	3.237
<b>Procesos térmicos</b>	0	0	0	118

La dinámica que se puede extraer de los datos es que en los últimos años ha caído la producción en otro tipo de plantas de fermentación anaerobia que no sean vertederos o EDAR, mientras que en estas dos ha sido totalmente lo contrario ya que ha aumentado significativamente.

En este criterio también es posible concretar más y revisar la producción en la Comunidad Valenciana, en la siguiente figura se muestra su mapa con unos círculos que representan las instalaciones de producción de biogás en uso. A mayor tamaño del círculo mayor es la capacidad de producción y los colores son rojo para las EDAR, marrón para las plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos y verde para otros tipos de plantas.

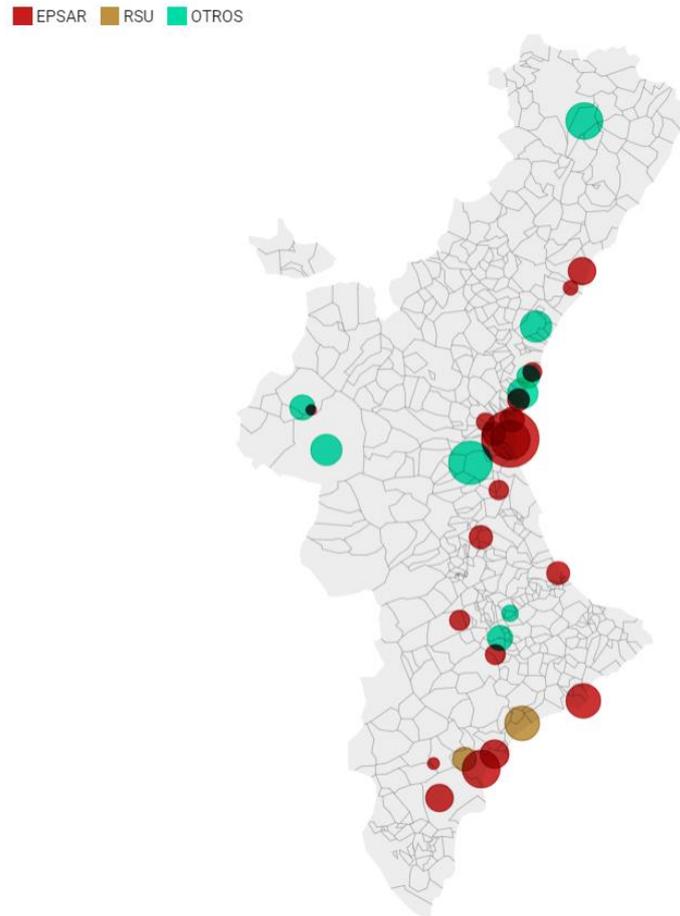


Figura 5. Plantas de producción de biogás en uso en la Comunidad Valenciana. Fuente: [24]

Como se puede ver en esta comunidad la mayoría de las instalaciones pertenecen a EDAR y tan sólo hay dos plantas de tratamiento de RSU. Como el mapa no ahonda más en la categoría “OTROS” es conveniente indagar para saber de qué tipo de plantas se tratan, por lo que se mencionarán a continuación unas cuantas de las más importantes. En la provincia de Valencia en Picassent se encuentra la planta de TRAMAVE que trabaja con residuos agroalimentarios, en El Puig hay una planta de FONT SALEM que utiliza residuos de la industria alimentaria como materia prima y en Requena otra que funciona con residuos de ganaderos de vacuno entre otras. En Castellón está Biogás de Catí que trabaja con residuos agroalimentarios y ganaderos y en Alicante hay otra planta de FONT SALEM y una de Hinojosa Paper, que, aunque en este gráfico no la incluyan en la categoría de EDAR, utiliza las aguas residuales que provienen de su planta de producción de papel para producir el biogás [21].

### 5.3. Costes de producción

Por último, en la figura 6 se puede apreciar una gráfica con el coste de producción del biogás para distintas instalaciones en USD/MBtu, siendo la parte de la barra en color azul oscuro los costes de mantenimiento y operación sumados y la parte en azul claro los costes de inversión.

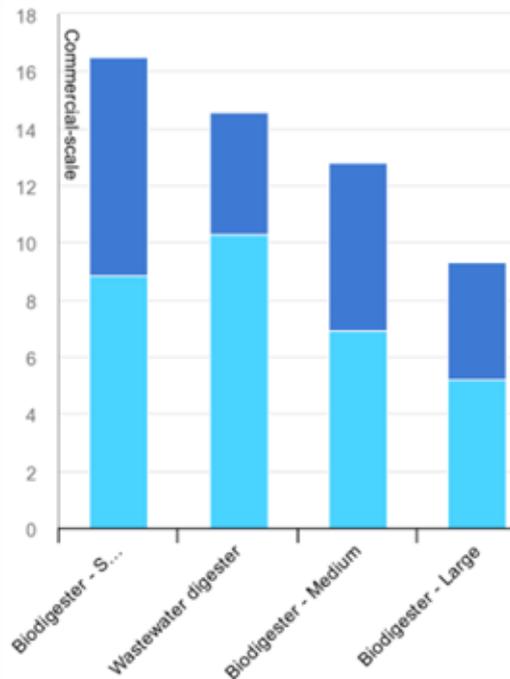


Figura 6. Coste medio de producción del biogás para distintas instalaciones. Fuente: [22]

Para los biodigestores, en donde se suelen introducir restos alimenticios y/o purines, claramente los costes de producción se reducen al aumentar el tamaño de la instalación, pasando de 16,5 USD/MBtu en el caso de biodigestores de pequeña escala a 9,3 USD/MBtu para los de mayor dimensión. Después para EDAR se estima un coste de 14,6 USD/MBtu.

#### 5.4. Justificación de la tecnología escogida

En base a los tres criterios analizados la mejor opción es el biogás proveniente de EDAR ya que posee una pureza adecuada, su producción es suficiente como para asegurar una fuente de materia prima y aunque el coste de producción del biogás proveniente de algunos procesos de fermentación anaerobia pueda llegar a ser menor su producción ha caído en los últimos años en España y tampoco hay demasiadas plantas en la Comunidad Valenciana por lo que se descarta esta opción.

## 6. PROCESO DE MEJORA DEL BIOGÁS

El biogás producido en la etapa de digestión no puede ser utilizado directamente en el proceso de transformación en gas de síntesis puesto que contiene impurezas anteriormente citadas que necesitan ser eliminadas o de lo contrario comprometerán el rendimiento de la operación y la vida útil del catalizador, el conjunto de operaciones utilizadas para purificar el biogás y aumentar la concentración de metano se conoce como *upgrading*.

El *upgrading* de biogás es un proceso que implica la purificación y enriquecimiento del biogás para aumentar su valor energético eliminando los gases no deseados y haciendo su volumen de transporte menor. Existen varias tecnologías disponibles para el *upgrading* de biogás, cada una tiene sus propias ventajas y desventajas, y la elección depende de factores como la composición del biogás, la cantidad de biogás que se va a tratar y el uso previsto del gas, pues las regulaciones según la aplicación varían [25, 26].

El biogás mejorado se conoce comúnmente como biometano y se puede utilizar como combustible en la producción de electricidad y calor, en aplicaciones de transporte, puede ser inyectado en la red de gas natural para su uso en aplicaciones residenciales y comerciales y finalmente en el caso de este proyecto puede ser utilizado para producir hidrógeno.

A continuación, se citarán y describirán los métodos y tecnologías disponibles para eliminar los componentes no deseados del biogás.

### 6.1. Ácido sulfhídrico

Este compuesto se forma cuando se reduce el azufre que contienen algunas sustancias que están presentes en la digestión como los aminoácidos, los péptidos o los sulfatos. Se lleva a cabo como primera etapa del *upgrading* para que los equipos posteriores no se vean afectados por la corrosión o envenenar los catalizadores utilizados aguas abajo [27].

Además, aunque el componente principal a eliminar en esta fase es el ácido sulfhídrico, una gran ventaja es que estos métodos es posible eliminar otros compuestos tóxicos como los silicatos, los compuestos orgánicos volátiles, los siloxanos, el monóxido de carbono y el amoníaco [28].

#### 6.1.1. Carbón activo

Este método consiste en la retención de los componentes indeseados en un filtro de carbón activo mediante la interacción físico-química de los componentes con las partículas de carbón. El biogás se hace pasar a través del lecho de carbón activo, donde el H<sub>2</sub>S es retenido por el carbón activo y el biogás limpio es liberado.

Para el tratamiento de biogás con carbón activo, se utilizan filtros de lecho fijo o móvil. Los filtros de lecho fijo consisten en una cámara de carbón activo que se carga con carbón activo, a través de la cual se hace pasar el biogás. Los filtros de lecho móvil, por otro lado, utilizan un lecho de carbón activo que se mueve continuamente y el biogás se hace pasar a través del lecho en movimiento.

El carbón activo se regenera periódicamente para eliminar el H<sub>2</sub>S adsorbido y recuperar la capacidad de adsorción del carbón. La regeneración puede llevarse a cabo mediante el calentamiento del carbón activo con vapor de agua o aire caliente. El H<sub>2</sub>S se libera del carbón activo durante la regeneración y se recupera como gas de sulfuro de hidrógeno. Después de la regeneración, el carbón activo se enfría y se vuelve a cargar en el filtro para continuar eliminando el H<sub>2</sub>S del biogás [27, 29].

En cuanto a las variables que afectan al proceso, en primer lugar, tenemos el tipo de carbón activo, los más comunes son las zeolitas o los óxidos de metales, pero en la actualidad se están estudiando diversas fuentes de materias primas naturales para producir carbón activo natural, aunque en general hasta este momento su selectividad y rendimiento son más bajas que las de los tipos mencionados anteriormente. Se requiere un estudio detallado del conjunto de propiedades del carbón activo para que la combinación de porosidad y la química presente en la superficie sea óptima. En segundo lugar, está el mecanismo de retención que se produce entre el ácido sulfhídrico y el carbón activo, como se mencionó anteriormente existen fuerzas físicas y químicas, a temperaturas bajas y ambiente seco predomina la adsorción física en los poros del carbón activo, mientras que a temperaturas elevadas se aprecia la adsorción química de los componentes por enlace covalente aferrándose a las paredes de los poros [29, 30].

Por otra parte, el pH del sistema tiene gran relevancia en la operación, tanto el pH del carbón activo como el de la mezcla de gases a tratar. Un pH ácido disminuye la capacidad de neutralización de H<sub>2</sub>S del sistema y favorece la creación de óxidos de azufre en la descomposición del ácido sulfhídrico, mientras que un pH básico aumenta la capacidad del sistema para neutralizar el ácido y favorece la creación de radicales de azufre libres. En relación con esto, otro factor importante es la concentración de oxígeno, que en algunos casos incluso es añadido a la mezcla en presencia de agua según su aplicación del producto final porque la legislación puede indicar límites de H<sub>2</sub>S muy bajos, ya que este oxida los radicales HS<sup>-</sup> para formar estos radicales de azufre libres. Finalmente es importante mencionar que el carbón activo es comúnmente impregnado con algunas especies químicas para aumentar el rendimiento de la operación. Algunas de las sustancias que se utilizan son bases como el KOH o NaOH, que como se mencionó antes hace que el pH aumente y con ella la capacidad de neutralización y menos frecuentemente también se puede llegar a usar sales de metales que forman sulfuros de metales o sustancias con una gran capacidad oxidante como el KMnO<sub>4</sub> para producir los radicales libres de azufre [27, 29, 30].

El carbón activo puede ser regenerado para evitar el coste de reemplazamiento empleando distintas técnicas, pero la más utilizada es la regeneración por calentamiento, el medio puede variar entre CO<sub>2</sub>, aire, vapor o medio inerte. Evidentemente este proceso no puede ser repetido infinitas veces por lo que se debe establecer un número máximo de ciclos de regeneración para cada lote de carbón activo [29, 30].

### **6.1.2. Absorción química**

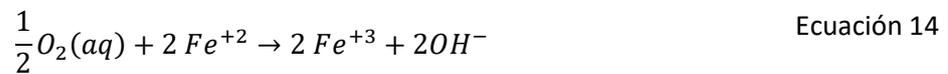
En este método se utiliza como aditivo sustancias que portan iones de hierro que oxidan el azufre que tiene el ácido sulfhídrico, el catalizador puede ser regenerado en un cierto número de ciclos hasta que requiere ser sustituido por acumulación del azufre que ha sido oxidado hasta su estado natural. El catalizador se trata de un material soporte que puede ser de origen mineral o pequeños trozos de

madera que tiene una capa exterior de Fe(OH)<sub>3</sub> o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27].

El mecanismo de neutralización que se da en la columna de absorción comienza con una disociación del ácido sulfhídrico en medio acuoso, generando radicales S<sup>-2</sup> que reaccionan electroquímicamente con los radicales de hierro según la siguiente reacción [27, 31]:



Para regenerar el catalizador se utiliza otra columna de absorción distinta y en este caso se inyecta oxígeno que vuelve a oxidar el hierro [27, 31]:



Conociendo estas dos reacciones la ecuación general que se deduce es la siguiente:



En [26] se propone la siguiente disposición de equipos para la operación, el EDTA que aparece en la figura se trata de tetraacetato de etilendiamina, un agente quelante que forma un complejo con el hierro para hacer posible la adición del catalizador:

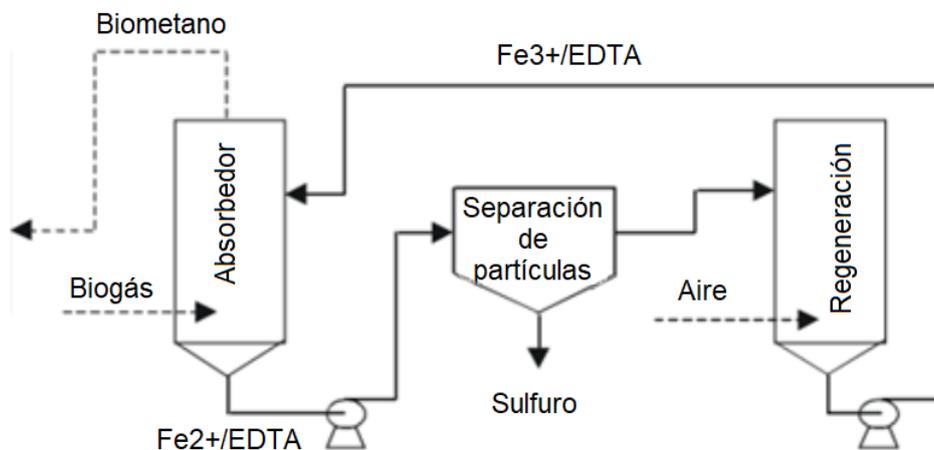


Figura 7. Diagrama del proceso de separación química. Fuente: [26]

Donde como se mencionó anteriormente hay dos columnas, una para la oxidación del azufre y otra

para la regeneración del catalizador de hierro. Además, se dispone de un separador de partículas que consiste en un filtro para separar las partículas de azufre, este hecho supone una ventaja porque se elimina el H<sub>2</sub>S y por lo tanto su potencial de polución a la atmósfera [31].

### 6.1.3. Tratamiento biológico

Es posible eliminar el ácido sulfhídrico del biogás mediante tratamiento biológico en lechos cargados con un material de soporte en el que se adhieren microorganismos específicos que utilizan este químico como fuente de energía. El proceso más utilizado es el aerobio, en el que se requiere la inyección de oxígeno al reactor para el tratamiento del ácido, también se han estudiado los procesos anaerobios en volúmenes pequeños, pero no han sido llevados a escala industrial por las dificultades que presenta ya que requiere añadir nitratos que actúen como receptores de electrones [27, 32].

En este tratamiento aerobio se dan dos mecanismos de transformación del ácido sulfhídrico, ambos mediante la oxidación del azufre por el oxígeno. El primero es una reacción que produce azufre en estado natural que se produce mayoritariamente cuando se trabaja en condiciones de oxígeno limitantes y la segunda produce iones sulfato y acidifica el medio cuando se trabaja en condiciones de oxígeno en exceso [32]:



Existen distintas tecnologías para aplicar este método, pero la más utilizada consiste en un biorreactor con el lecho bacteriano en el medio y con dispositivos de rocío en la parte superior de manera que el agua en la que está el oxígeno disuelto baña el lecho, asegurando una humedad adecuada para el crecimiento de los microorganismos. El biogás se introduce al biorreactor a través de un distribuidor, que distribuye uniformemente el gas en todo el lecho. El material de soporte proporciona una superficie para que los microorganismos se adhieran y formen una biopelícula. Para asegurar que se aporta suficiente oxígeno se puede disponer de un segundo tanque en el que se inyecta aire a un depósito de agua previo a la ducha del lecho [32].

Respecto al agua, se trabaja en un régimen de recirculación, el agua acumulada debajo del lecho se envía de nuevo a los rociadores del absorbedor por lo que cuando el pH del depósito baja de un determinado valor es necesario reemplazarlo por un nuevo lote de agua [27].

## 6.2. Dióxido de carbono

### 6.2.1. Absorción

Este es uno de los métodos más utilizados en la industria para separar el dióxido de carbono del metano, en él el gas se hace pasar a través de un líquido absorbente que selectivamente absorbe el dióxido de carbono, para posteriormente regenerar el líquido en un proceso de desorción y obtener dióxido de carbono y metano prácticamente puros por separado. El disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico o aminas [26, 27].

El agua es el disolvente más utilizado gracias a su alta disponibilidad, el principio que hace funcionar el proceso es la solubilidad del dióxido de carbono en ella, que a 25 °C es aproximadamente 26 veces mayor que la del metano. En la figura 8 se muestra un diagrama de flujo de un proceso de absorción de dióxido de carbono empleando agua [26, 28]:

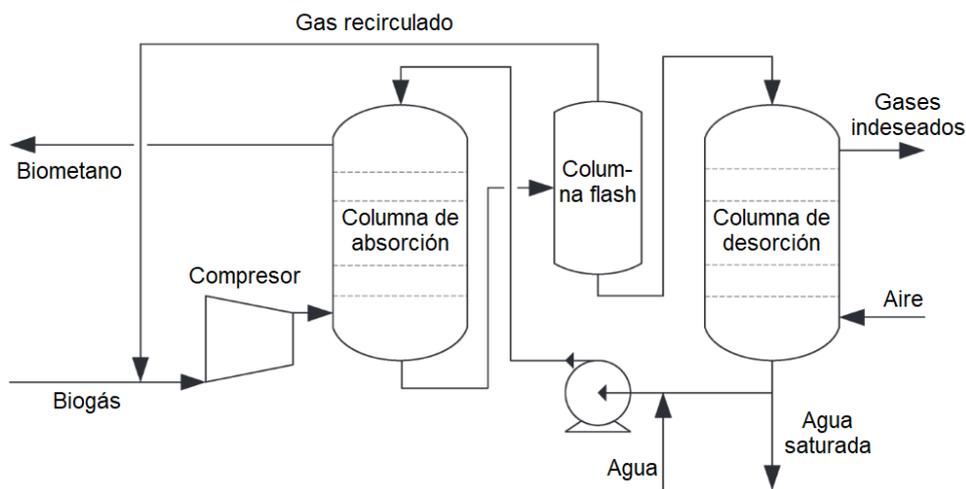


Figura 8. Esquema de un proceso de absorción de CO<sub>2</sub> con agua. Fuente: [26]

En primer lugar, el biogás es comprimido hasta 6-10 bar para aumentar la solubilidad del dióxido de carbono en el agua y se inyecta por la parte baja de la columna de absorción, en la que se introduce el agua por la parte superior creando un flujo en contracorriente gas-líquido, esta configuración logra retirar la mayor cantidad posible de dióxido de carbono y minimiza el consumo energético y la pérdida de metano en la corriente líquida. De este equipo se obtienen dos corrientes de salida, el biometano que ya ha sido purificado y la corriente de agua que ha absorbido el dióxido de carbono y una pequeña fracción de metano (menor al 1% de contenido en metano de la corriente inicial), esta corriente debe ser regenerada y recirculada por dos motivos: debido a la gran cantidad de agua requerida es necesario recircularla para reducir el consumo y hay que minimizar la emisión de metano a la atmósfera. Por lo tanto, se dirige la corriente de líquido saturada con los gases a un separador flash donde la presión baja a 2.5-3.5 bar, produciéndose la desorción de parte de los gases ante la bajada de solubilidad producida por reducir la presión, estos gases son recirculados a la etapa de absorción para tratar de absorber de nuevo el metano restante mientras que la corriente líquida se introduce en la columna de desorción junto con aire para reducir la presión y que el dióxido de carbono pase al resto de la fase gaseosa. Parte de la corriente de agua que deja este equipo se purga y se introduce agua nueva para compensar el hecho de que no se puede desorber todo el dióxido de carbono [26, 28].

Los otros tipos de procesos de absorción son menos comunes, la absorción con disolvente orgánico utiliza compuestos como el polietileno de glicol por ser capaces de absorber mayor cantidad de dióxido de carbono que el agua, esto hace que la cantidad de flujo de líquido que se necesita sea menor y en

consecuencia los equipos serán más pequeños. El disolvente es regenerado mediante calentamiento o despresurización [27, 30].

La absorción con amidas tiene un mecanismo diferente a las otras dos ya que el dióxido de carbono no sólo se disuelve en el líquido si no que reacciona con él, de esta manera la cantidad de metano que se pierde es muy pequeña porque la reacción es muy selectiva. Este método se utiliza en algunas ocasiones cuando la concentración de dióxido de carbono es pequeña para evitar la pérdida de metano en el disolvente [25, 27].

### 6.2.2. Adsorción por oscilación de presión (*Pressure Swing Adsorption, PSA*)

Este es otro de los métodos más empleados en la actualidad para separar el dióxido de carbono del biogás, consiste en la adsorción de este compuesto sobre un sólido de gran porosidad con un área específica muy elevada, como pueden ser las zeolitas, el carbón activo o los geles de sílice entre otros. Todos ellos son irreversiblemente dañados por el ácido sulfhídrico porque se adsorbe sin la posibilidad de ser eliminado de la superficie del material y asimismo la presencia de agua puede dañar la estructura, por lo que es necesario eliminar estos dos compuestos antes de esta etapa. Una ventaja que presenta esta tecnología es que puede retener selectivamente el nitrógeno y el oxígeno además del dióxido de carbono, por lo que el grado de pureza que se puede obtener para el biometano es muy elevado, concretamente se pueden llegar a alcanzar valores del 96-98% de concentración de metano en el producto [25, 26, 27].

A continuación, es posible apreciar una figura que representa el diagrama de flujo del proceso PSA, normalmente una planta de mejora del biogás tiene entre cuatro y nueve recipientes trabajando en paralelo, de manera que cuando el adsorbente se satura el flujo de gas se introduce en otra de las columnas para que la primera pueda ser regenerada [27].

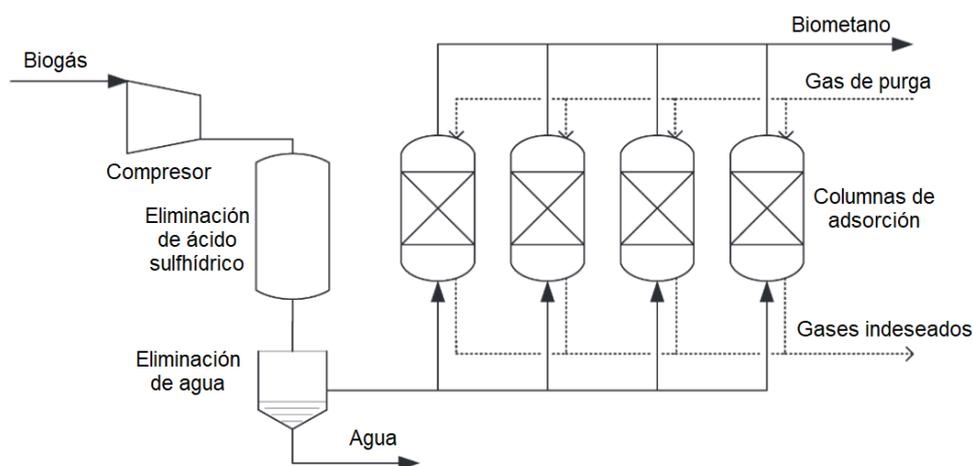


Figura 9. Diagrama de flujo de un proceso PSA. Fuente: [26]

En el proceso que se utiliza como ejemplo, primeramente, se retira el ácido sulfhídrico y el agua por los motivos comentados anteriormente con dos equipos distintos para después introducir el biogás en las columnas de relleno que funcionan bajo un régimen de cuatro etapas: adsorción, despresurización, purga y presurización.

En la primera de ellas se introduce la mezcla de gases comprimida por la parte inferior de la columna a una presión de 4-10 bar y una vez ha circulado a través del lecho se obtiene la corriente de salida por la parte superior del equipo; cuando se ha saturado el adsorbente se corta el flujo de gas y se realiza la despresurización, donde se produce la desorción de los compuestos retenidos, como previamente a la despresurización la columna tenía biogás dentro de ella una fracción de metano se pierde en esta etapa. Para solucionar este problema se hace uso de este volumen de gases en la siguiente fase que es la presurización, haciéndolo pasar por otra de las columnas que necesita ser presurizada antes de empezar a alimentarla y reteniendo los gases no deseados en el lecho. A pesar de esto y aunque como se comentó este método produce biometano con una pureza elevada, las pérdidas de metano son mayores que en otras técnicas pudiendo llegar a suponer hasta un 4% del metano presente en la mezcla inicial [25, 26, 28].

Gracias a la flexibilidad lograda por contar con múltiples columnas, este proceso puede ser secuenciado y optimizado para reducir el consumo energético y la pérdida de metano bajo la modificación de sus variables de proceso, entre las que están el tipo de adsorbente, la presión, el tiempo del ciclo o las interconexiones entre columnas [26].

### 6.2.3. Membranas

Las membranas utilizadas en el *upgrading* del biogás consisten en filtros densos que separan los componentes no deseados por diferencia de permeabilidad de la molécula, la permeabilidad del dióxido de carbono es mayor que la del metano por lo que el primero es capaz de circular a través de los poros de la membrana mientras que el segundo no. Además, el ácido sulfhídrico y el oxígeno también permean a través de la membrana, pero el nitrógeno sólo lo hace ligeramente. El orden de velocidad de permeación de más rápida a más lenta para las especies químicas es H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, aunque el agua y el ácido sulfhídrico normalmente se retiran antes de la operación de membrana para no afectar al rendimiento [27, 28].

La permeabilidad se trata de la capacidad que tiene un compuesto para atravesar un material y es el producto de los coeficientes de solubilidad y difusión, el primero mide la cantidad máxima de gas atrapada por el adsorbente y el segundo la velocidad de transporte de las moléculas a través del filtro. Las partículas más pequeñas son generalmente menos condensables que las grandes (se debe revisar la interacción entre molécula y grupos funcionales del adsorbente, pero este suele ser el comportamiento normal) lo que resulta en una mayor solubilidad con el adsorbente, por otra parte las partículas de menor tamaño tienen un coeficiente de difusión superior al de las de mayor tamaño; como estas dos variables son mayores para el dióxido de carbono este puede permear el filtro mientras que el metano no [28].

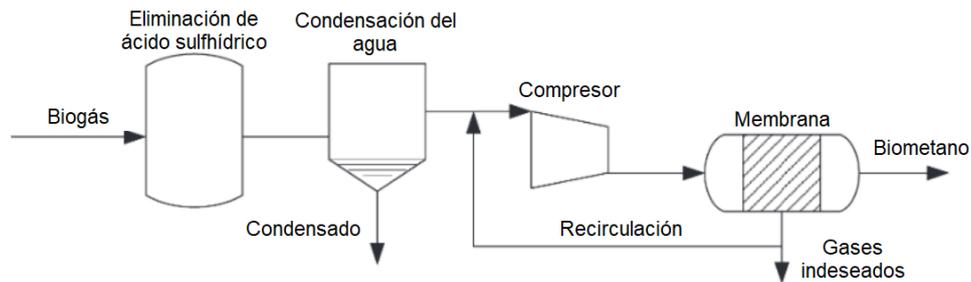


Figura 10. Diagrama de flujo de un proceso de upgrading con membrana. Fuente: [26]

En la figura 10 se detalla el diagrama de flujo para una posible configuración del proceso de membrana, donde se retiran el ácido sulfhídrico y el agua primero para luego comprimir la mezcla de gases hasta 5-20 bar y enviarla a la membrana, la corriente de gases que no permea se trata del biometano y la que sí lo hace son los gases residuales junto con una fracción del metano que ha pasado la membrana, parte de esta corriente se purga y otra parte se recircula para volver a comprimir. Existen diferentes configuraciones para esta técnica dependiendo de las prioridades que se hayan establecido, si se requiere una pureza alta del biometano se puede hacer pasar esta corriente de salida de la membrana por una segunda membrana y si se quiere minimizar la pérdida de metano en el permeado se puede hacer pasar la mezcla de gases por otra membrana [26, 28].

### 6.3. Justificación de la tecnología escogida

Para determinar qué proceso utilizar se valorarán varios aspectos relacionados con el producto y la ejecución del proyecto. En cuanto a su volumen de uso en la industria las tecnologías más utilizadas son el PSA y la absorción con agua, aunque en los últimos años algunas técnicas nuevas han conseguido un mayor porcentaje del mercado como por ejemplo la absorción con aminas.

La pureza del producto para algunos de estos métodos también dependerá de la inversión y configuración realizada, por ejemplo, como se comentó en la tecnología de membranas para alcanzar una pureza alta se necesitarán varios equipos en serie o que en el PSA adsorbentes avanzados es posible retirar el oxígeno y el nitrógeno, pero esto son costes extra. En general, todas estas tecnologías pueden alcanzar niveles de pureza del 95-99% de metano sin ningún problema, pero es importante señalar que mientras el resto de procesos tienen unas pérdidas de metano del 1-2% el *upgrading* con membranas suele situarse en un 5-10% [25, 26].

Los costes de inversión están en un nivel bastante similar, aunque se puede destacar que la tecnología de membranas es la más asequible para plantas de poca capacidad mientras a medida que aumenta el caudal tratado el coste de inversión específico (expresado en euros por normal metro cúbico por hora de biometano producido) del PSA y la absorción con agua se vuelve menor que el de las membranas. Además, la absorción con aminas tiene un coste de inversión un poco mayor que las dos últimas mencionadas [25, 26].

Los costes de operación y mantenimiento son también muy parecidos y también dependen de la capacidad de la planta, en la tabla 4 se pueden observar los costes para cada una de las tecnologías expresados como euros gastados por metro cúbico por hora de biometano producido para tres capacidades de planta distintas, también haciendo referencia al volumen producido de biometano. En

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

---

el caso de las membranas como la configuración puede variar significativamente el coste se muestra como un rango.

*Tabla 4. Costes de operación de las diferentes tecnologías. Fuente: [25]*

<b>Método empleado</b>	<b>100 m<sup>3</sup>/h (€/m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>250 m<sup>3</sup>/h (€/m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>500 m<sup>3</sup>/h (€/m<sup>3</sup>/h)</b>
Absorción con agua	14	10,3	9,1
Absorción con aminas	14,4	12	11,2
PSA	12,8	10,1	9,2
Membranas	10,8 – 15,8	7,7 – 11,6	6,5 – 10,1

Considerando todo lo discutido en este apartado, se ha decidido emplear un filtro de carbón activo para eliminar el ácido sulfhídrico y que este no contamine el resto de equipos y posteriormente la absorción agua para retirar dióxido de carbono y otros gases indeseados.

## 7. PROCESO DE REFORMADO DEL BIOGÁS

El reformado de metano es un proceso químico que se utiliza principalmente para producir hidrógeno y permitiendo también producir gas de síntesis, que es una mezcla de gases que contiene principalmente monóxido de carbono e hidrógeno y se utiliza como materia prima para la producción de una amplia variedad de productos químicos y combustibles. La mezcla de gases resultante se puede purificar para su uso en aplicaciones de síntesis química o se puede utilizar directamente como combustible en procesos de generación de energía. Respecto al hidrógeno, este es el método más utilizado para producirlo.

En el caso de que el metano provenga del biogás, esta se trata de una forma de utilizar una fuente de energía renovable y sostenible para producir gas de síntesis, lo que lo convierte en una opción atractiva para la producción de energía y productos químicos. Además, el proceso también tiene beneficios ambientales, ya que el biogás es un gas de efecto invernadero neutral y el gas de síntesis producido a partir de él tiene una huella de carbono más baja que el gas de síntesis producido a partir de combustibles fósiles.

### 7.1. Reformado con vapor

El reformado con vapor de agua es el método más utilizado en la industria para producir hidrógeno a partir de metano. El agua es una materia prima de bajo coste que reacciona con el metano en un rango de temperatura de 650-1100 °C según la siguiente ecuación, conocida como reacción de reformado [33]:



Esta es una reacción endotérmica (225 kJ/mol) que produce hidrógeno en una relación 3:1 respecto al monóxido de carbono que se da en un reactor mediante el uso de catalizadores. Por otra parte, en el proceso se da otra reacción (reacción de cambio) que sirve para eliminar el monóxido de carbono y producir más hidrógeno [33]:



Esta segunda reacción es de carácter exotérmico (-34 kJ/mol) y permite generar otro mol de hidrógeno junto con uno de dióxido de carbono por mol de monóxido de carbono y agua utilizados, esta segunda reacción también necesita catalizadores. Generalmente, se dispone de varias unidades de trabajo que son varios reactores de reformado, un reactor de cambio y un separador para purificar el hidrógeno y retirar los subproductos. Para que se dé la segunda reacción en los reactores se reduce la temperatura gradualmente desplazando el monóxido de carbono a dióxido de carbono, primeramente, se baja

hasta los 500 °C y en una segunda etapa hasta 300 °C, se realiza en dos pasos ya que, aunque la reacción sí está favorecida por reducir la temperatura la cinética no lo está y haciéndolo de esta manera la cinética no limita tanto la conversión. Si se desea producir hidrógeno se utiliza un proceso de adsorción por oscilación de presión para separarlo [33].

Según esto, amparándose en la teoría el proceso de reformado con vapor permite producir hidrógeno en una relación 4:1 respecto a los moles de metano empleados, lo cual no se produce completamente en la práctica porque entran en juego muchas variables como la elección del catalizador y su distribución en el reactor, temperatura, desgaste del catalizador, etc. Aun así, este método alcanza eficiencias altas de producción de hidrógeno y el producto contiene un 60-70% de hidrógeno en volumen (previamente a la etapa de separación) [33, 36].

Los catalizadores más utilizados para el reformado con vapor están basados en el níquel, que posee una alta resistencia química, estabilidad térmica y actividad. También se pueden emplear otros metales como el paladio, el rodio o el rutenio. Los materiales de soporte o matriz que más se usan son el óxido de aluminio y los óxidos de sílice, que tienen una gran porosidad y por consiguiente una elevada área específica, lo que los hace ideales para reacciones que requieren gran intercambio de masa y transferencia de calor [33, 34].

Las principales desventajas de este proceso son la necesidad de retirar el ácido sulfhídrico primero, la demanda energética debido a que los reformados necesitan una fuente de calor a temperaturas muy elevadas (en muchos casos se ubica una llama en contacto con el reactor) y que el coste del catalizador puede llegar a ser elevado, a pesar de esto produce hidrógeno con una alta pureza y apenas se forma coque en el reactor [33].

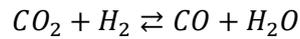
## 7.2. Reformado en seco

El reformado por vía seca hace reaccionar el metano con el dióxido de carbono para producir hidrógeno molecular y monóxido de carbono, esta mezcla de gases es el conocido gas de síntesis y se genera siguiendo la siguiente ecuación [33]:



Esta reacción es altamente endotérmica, por lo que, aunque a primera vista pueda parecer que este proceso es muy conveniente a nivel medioambiental porque se consume el dióxido de carbono al final las emisiones asociadas por el consumo de energía hacen que no lo sea tanto. Otra característica que es posible apreciar viendo la reacción es que mientras que la relación hidrógeno/metano en el reformado por vía húmeda era de 4:1 en este caso tan sólo es de 2:1.

Otras reacciones compiten durante el proceso con la mencionada anteriormente y hacen que la conversión del dióxido de carbono siempre sea mayor que la del metano, la principal reacción que se da en paralelo se muestra a continuación [35]:



Ecuación 21

Esto hace necesario buscar las condiciones óptimas para la conversión del producto, para ello generalmente se utiliza una materia prima con una ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> de 1-1,5 y temperaturas de 700-900 °C. La presencia de agua y oxígeno, presiones muy elevadas (normalmente se trabaja alrededor de 1 bar) y temperaturas menores a este rango, promueven la formación de coque que inutiliza el catalizador y bloquea las conducciones y equipos, este factor es la mayor desventaja de esta metodología [33, 34].

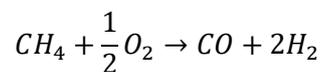
Los catalizadores más utilizados para el reformado en seco están basados en el níquel, que posee una alta resistencia química, estabilidad térmica y actividad. También se pueden emplear otros metales como el hierro, el cobalto o el iridio, aunque este último ve su aplicación muy limitada por su elevado coste. Los materiales de soporte o matriz que más se usan son el óxido de aluminio y los óxidos de sílice, que tienen una gran porosidad y por consiguiente una elevada área específica, lo que los hace ideales para reacciones que requieren gran intercambio de masa y transferencia de calor.

En cuanto a los catalizadores los materiales más usados son los mismos que para la vía húmeda, tanto el catalizador en sí como el soporte. En este caso además del níquel se puede añadir un pequeño porcentaje de un material noble como el rutenio, el platino o el paladio para mejorar su estabilidad [33, 35].

A diferencia del reformado con vapor en este caso sí se forma coque en el reactor, y aunque la conversión de las materias primas es muy alta la selectividad no lo es tanto, además de esto comparte con el reformado con vapor la alta demanda energética y el alta coste del catalizador [33].

### 7.3. Reformado parcial por oxidación

Contrariamente a los dos anteriores métodos el reformado parcial se basa en una reacción exotérmica en la que el metano es oxidado mediante el aporte de oxígeno de la siguiente manera:



Ecuación 22

Nuevamente dando lugar al gas de síntesis, que en este caso se produce a presión atmosférica en un rango de temperaturas de 700-900 °C. La relación de producción de hidrógeno es de 2 respecto a cada mol de metano consumido, aunque también existen reacciones indeseadas que producen dióxido de carbono y que aumentan la creación de coque en el catalizador, por lo que la selectividad vuelve a ser clave. Para esta técnica también se utilizan catalizadores de níquel y de metales nobles como en los anteriores métodos [33, 34].

#### **7.4. Reformado autotérmico**

Este proceso combina la oxidación parcial y la reforma de vapor en un solo reactor, lo que permite un mayor control de la temperatura y una mayor eficiencia energética. Durante el reformado autotérmico, el oxígeno y el vapor de agua se mezclan con el metano y se alimentan al reactor, donde se lleva a cabo la oxidación parcial y la reforma de vapor, por lo que la segunda convierte el monóxido de carbono formado en más hidrógeno. La reacción exotérmica de oxidación parcial proporciona calor para la reacción endotérmica de reforma de vapor, lo que permite mantener la temperatura adecuada en el reactor sin la necesidad de calentamiento externo [33, 37].

Existen dos tipos de reactores para llevar a cabo este reformado, en el primero existen dos secciones: el gas entra en una zona en la que no hay catalizador y se sitúa un quemador con llama para que se produzca esa primera fase de transformación que es la oxidación parcial, posteriormente en la segunda zona sí hay catalizador y es donde se aplica el vapor para la producción del gas de síntesis. El segundo tipo de reactor consiste en una única sección que es el lecho con el catalizador, donde se producen ambas reacciones al mismo tiempo [37].

Los catalizadores de níquel también son típicamente usados para este proceso junto con los materiales soporte de alta porosidad. El hidrógeno obtenido en este proceso es de alta pureza y la eficiencia energética es mayor que para el resto de las tecnologías, sus principales desventajas son que el control del proceso se complica drásticamente y esto hacer que sea inestable, también suele requerir el uso de más de un catalizador [33].

#### **7.5. Justificación de la tecnología escogida**

Como el objetivo en este proyecto es obtener hidrógeno con la mayor pureza posible, se descartan los dos métodos que no pueden ofrecer esta característica que son el reformado seco y el reformado por oxidación parcial. Esto hace que las opciones sean el reformado autotérmico y el reformado con vapor, se ha decidido descartar el primero por ser una tecnología poco estudiada y aplicada en el ámbito industrial, su complejidad técnica hace necesarios equipos y control especializados y esto aumenta el coste significativamente.

En la siguiente tabla se muestra una comparación de los métodos descritos en la que aparecen la relación molar hidrógeno/dióxido de carbono y la conversión de metano para cada uno de ellos, se aportan los datos en rangos ya que existen numerosos estudios y pruebas y no todos han obtenido los mismos resultados. Se puede apreciar que la conversión obtenida para reformado con vapor y autotérmico es igual y que la relación molar también es similar, por todo esto el reformado con vapor es el método más empleado industrialmente cuando se desea producir hidrógeno.

*Tabla 5. Comparación de los diferentes procesos. Fuente: [33, 35]*

<b>Método empleado</b>	<b>Relación molar H<sub>2</sub>/CO</b>	<b>Conversión CH<sub>4</sub> (%)</b>
Reformado con vapor	2,5 - 3	90 - 99
Reformado en seco	0,9 - 1	80 - 90
Reformado parcial por oxidación	2	85 - 90
Reformado autotérmico	2,5 – 3,5	90 - 99

## 8. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El diseño del proceso y su análisis energético es necesario para evaluar la trazabilidad del producto final, así como estudiar sus variables críticas y optimizarlas. Para ello se utilizará el software *Aspen Hysys* de la empresa *Aspen Technology*, que es un reconocido programa de simulación de procesos químicos ampliamente utilizado tanto a nivel académico como en la industria y que permite modelar y analizar gran variedad de procesos químicos. En la simulación del proceso de reformado se analizarán las relaciones entre las variables del proceso para que sirva como base de diseño y de optimización de su rendimiento, selectividad y consumo de energía.

La simulación en *Aspen Hysys* comienza con la elección de los componentes. Para este estudio se han seleccionado: metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua e hidrógeno. Inmediatamente después se selecciona el paquete de propiedades de los fluidos, en este caso se ha utilizado *Peng-Robinson* que es el paquete recomendando por el proveedor del software para simulaciones en las que se emplean hidrocarburos y no se han modificado las opciones que vienen por defecto para este paquete, es decir, las ecuaciones de estado y metodologías que emplea para el cálculo de variables como la entalpía, densidad o viscosidad entre otras.

Como una primera base para comenzar a introducir datos, se tomaron valores de referencia de otros estudios: presión, temperatura, ratio entre el vapor de entrada y el metano de entrada, etc, para posteriormente proceder al estudio de su optimización para lograr la mayor producción de hidrógeno con una pureza correcta. Las variables de diseño y los valores iniciales que se estimaron se recogen en la tabla 1 [38, 39, 40].

Para poder realizar el estudio se asumieron una serie de suposiciones que se detallan a continuación [39]:

- La simulación del proceso se ha llevado a cabo en estado estacionario.
- No se han considerado pérdidas de calor en conducciones ni equipos.
- Los equipos donde se producen reacciones químicas son isotermos y por lo tanto no existen gradientes de temperatura.
- Todos los gases se distribuyen uniformemente en los reactores
- Las reacciones fluido-dinámicas no han sido consideradas
- Se han considerado que los sistemas reactivos alcanzan el equilibrio químico.
- Aunque la formación de coque será un tema a tratar en el diseño, no se ha tenido en cuenta en la simulación.
- No se ha considerado la desactivación del catalizador por el paso del tiempo o contaminación.
- La caída de presión considerada en los equipos utilizados es de 0,5 bar para cada uno de ellos.
- Para modelar los reactores (el de reformado y los dos de WGS) se han utilizado reactores de equilibrio. Estas unidades tienen dos corrientes de salida para cada unidad: una corriente de salida gas y otra corriente de salida líquida. Sin embargo, en las condiciones de proceso, la

salida está en condiciones gaseosas. De manera que en la corriente de líquido estará vacía y se ha introducido para completar el modelo.

Tabla 6. Condiciones de referencia para el estudio

Variable	Descripción	Valor inicial
Temperatura de reformado	Temperatura a la que se produce el reformado en el reactor con el catalizador	900 °C
Temperatura WGS (alta)	Temperatura a la que se produce la primera etapa de conversión de monóxido de carbono	500 °C
Temperatura WGS (baja)	Temperatura a la que se produce la segunda etapa de conversión de monóxido de carbono	300 °C
Relación vapor/metano	Relación entre los caudales molares de vapor y metano utilizados en el reformado	2,5
Presión del reformado	Presión a la que se lleva a cabo el proceso de reformado	10 bar
Relación molar absorbente/dióxido de carbono	Relación entre los caudales molares de absorbente dióxido de carbono usados en la absorción	1000

El consumo de hidrógeno en España es de 500.000 toneladas, de las cuales alrededor de un 70% se utilizan en refinerías, un 25% en la síntesis de productos químicos y el 5% restante en otros sectores industriales entre los que se encuentra por ejemplo el metalúrgico [52].

Habiendo considerado esto se ha diseñado una planta que produce 22659 toneladas anuales de hidrógeno, por lo que se podría proveer un 4,53% del consumo total de hidrógeno en España.

### 8.1. Descripción de las secciones

A continuación, se detallarán las operaciones llevadas a cabo en el proceso dividiendo las secciones de la planta en tres partes: la sección 100 donde se reciben y acondicionan las materias primas, la sección 200 donde se producen las reacciones que sirven para sintetizar el producto y la sección 300 que se utiliza para purificar el producto final. Los nombres de los equipos han sido designados bajo la siguiente nomenclatura:

ABC – XYZ

Donde ABC hace referencia al tipo de equipo mediante el uso de letras, X hace referencia a la sección de la planta donde se ubica el equipo mediante el uso de los números 1, 2 y 3 e YY hace referencia al número de ese equipo teniendo en cuenta el número de equipos de ese mismo tipo dentro de la sección de la planta en la que se encuentra. Por último, las corrientes han sido numeradas siguiendo el esquema de flujo del proceso.

A continuación, se muestra el esquema del proceso en el programa Aspen Hysys:

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

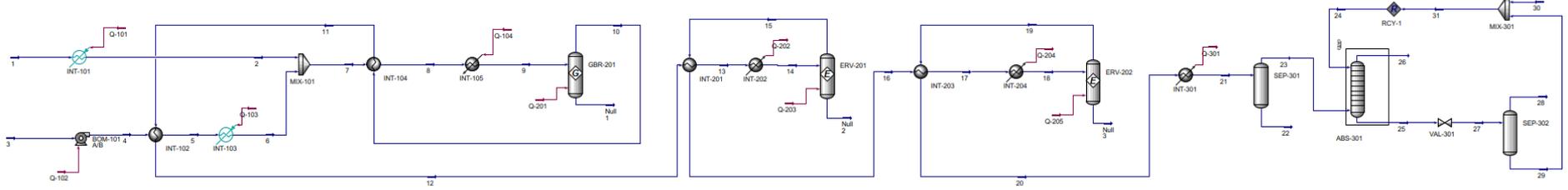


Figura 11. Diagrama de flujo del proceso en Aspen Hysys

### 8.1.1. Sección 100: Acondicionamiento de las materias primas

Al principio se dispone de los reactivos en condiciones de almacenamiento y por lo tanto muy distintas a las que se requieren para su utilización en el resto del proceso, por eso en la sección 100 se usan una serie de equipos que modifican la presión y temperatura de estas corrientes. En la siguiente figura se muestra el esquema del proceso de esta sección en el software.

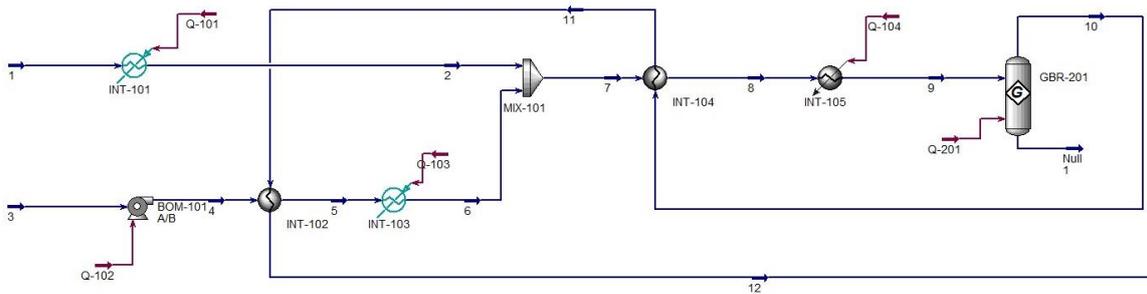


Figura 12. Diagrama de flujo de la sección 100 en Aspen Hysys

Las dos corrientes de entrada de materias primas al proceso son la corriente 1 de biometano por una parte y por otra la 2 de agua que se utiliza en el reactor durante el proceso de reformado. El biometano tiene la composición correspondiente a la salida del proceso de mejora del biogás y se introduce en el proceso a 38 °C y 15,5 bar. Para el agua se ha considerado que tiene una pureza del 100% y es transportada mediante la bomba centrífuga BOM-101 que aumenta su presión para igualar la del biogás antes de que sean mezclados. Esta corriente de agua está a temperatura ambiente, que se ha considerado de 25 °C, y por consiguiente debe ser calentada para que pase a fase vapor.

Con el fin de conseguir esto se disponen dos equipos de calentamiento, el primero es el intercambiador INT-102 que utiliza la corriente 11 de salida del reactor de reformado como fuente de energía térmica calentando la corriente 4 de agua fría. El segundo intercambiador de calor INT-103 eleva todavía más la temperatura del agua y es en este momento cuando pasa a fase vapor, se emplea un vaporizador que utiliza vapor a alta presión y temperatura para calentar y evaporar el agua. Para calentar el biometano se utiliza el intercambiador de calor INT-101 que utiliza vapor a alta presión y temperatura, una vez esta corriente y la de vapor han alcanzado las condiciones necesarias se mezclan y se hacen pasar por el intercambiador de calor INT-104, que también utiliza la corriente de salida de gases del reactor de reformado.

Finalmente, para alcanzar la temperatura necesaria antes del reformado se hace pasar la corriente 8 por el INT-105, que en los procesos industriales se trata de un calentador que utiliza algún combustible, como puede ser el propio biometano, para calentar la mezcla. En este caso ya no se contempla la opción de utilizar vapor ya que se trata de temperaturas muy elevadas y no es posible alcanzarlas por este método.

### 8.1.2. Sección 200: Proceso de reformado

En la sección de acondicionamiento de materias primas se han preparado las corrientes que se usarán en la sección 200, que se puede apreciar en la siguiente figura, donde se producen las reacciones entre metano y vapor en el reactor de reformado y después de desplazamiento del gas de agua en otros dos reactores.

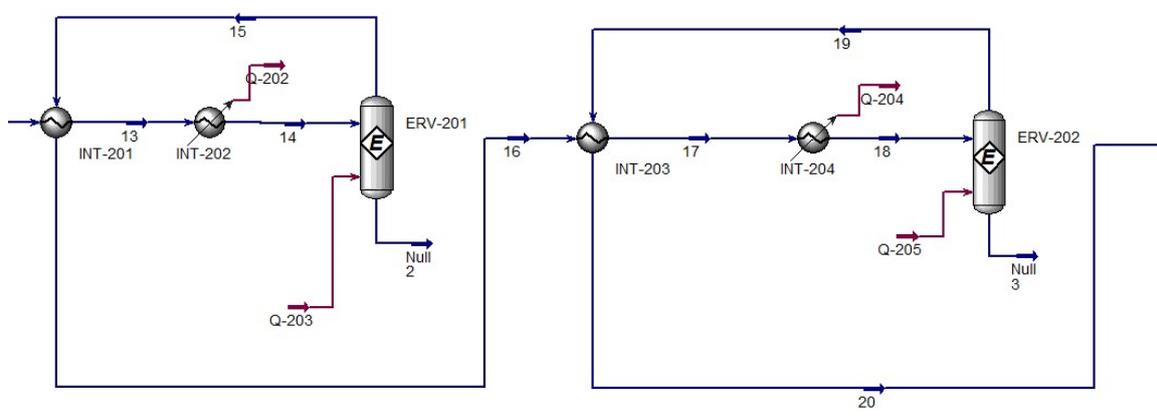


Figura 13. Diagrama de flujo de la sección 200 en Aspen Hysys

La corriente 9 de biometano y vapor se introduce en el reactor de reformado GBR-201 por la parte superior haciéndola circular por los tubos donde se encuentra el catalizador. A lo largo del reactor se disponen quemadores que calientan los tubos por su cara exterior, para esto se suministra combustible a los quemadores y se debe proveer suficiente aire a la carcasa del equipo para que se pueda producir la combustión. La función de estos accesorios es mantener la temperatura del reactor constante a lo largo de su extensión ya que el conjunto de las reacciones que se producen tiene carácter endotérmico y es crucial que la temperatura óptima para maximizar la conversión.

Como se comentó anteriormente, la corriente 10 de salida tiene gran energía térmica y se utiliza en los intercambiadores de calor INT-104 e INT-102 en la sección 100 para calentar otras corrientes y al mismo tiempo reducir su propia temperatura, ya que es necesario hacerlo antes de llevarla a los siguientes equipos. Una vez ha pasado por estos dos intercambiadores, se vuelve a utilizar en dos intercambiadores en la sección 200, el INT-201 y el INT-202. El primero no tiene como fin calentar otra corriente como tal si no que se enfríe esta corriente de gases proveniente del reactor de reformado antes de introducirla en el reactor ERV-201 de desplazamiento de monóxido de carbono, para ello utiliza la corriente 15 que está a menor temperatura. Por último, esta corriente pasa por un último intercambiador que utiliza agua para enfriarla hasta la temperatura de trabajo del reactor de conversión de monóxido.

Para recordar lo previamente mencionado en el apartado de tecnologías de reformado de biogás, se trabaja con dos unidades de desplazamiento del gas de agua siendo la primera el reactor ERV-201 que trabaja en un rango de temperaturas de 400-500 °C y el segundo reactor ERV-202 a 200-300 °C. Esto se hace porque, aunque la conversión de los productos esté favorecida por disminuir la temperatura por tratarse de una reacción exotérmica, la cinética está favorecida a temperaturas elevadas por lo que la mejor opción es trabajar con dos unidades de proceso para no limitar la conversión por la bajada de temperatura.

Retomando el flujo del proceso, se produce la primera fase de desplazamiento de monóxido de

carbono a dióxido de carbono en el ERV-201 y la corriente 15 de salida de gases pasa por el E-201 para enfriar la corriente 12 como se comentó antes. La corriente 16 es enfriada por la corriente 19 en el INT-203 y la corriente 17 que abandona este intercambiador es enfriada en el intercambiador E-204 con agua fría hasta la temperatura de trabajo del reactor ERV-202.

La corriente 19 de gases que deja este reactor es llevada a la siguiente sección del proceso tras enfriar a la corriente 16.

### 8.1.3. Sección 300: Purificación

Finalmente, en la última área de la planta las corrientes de producto obtenidas en la sección 200 deben ser purificadas con el fin de obtener el hidrógeno con la mayor pureza posible. La figura a continuación se trata de su diagrama de flujo.

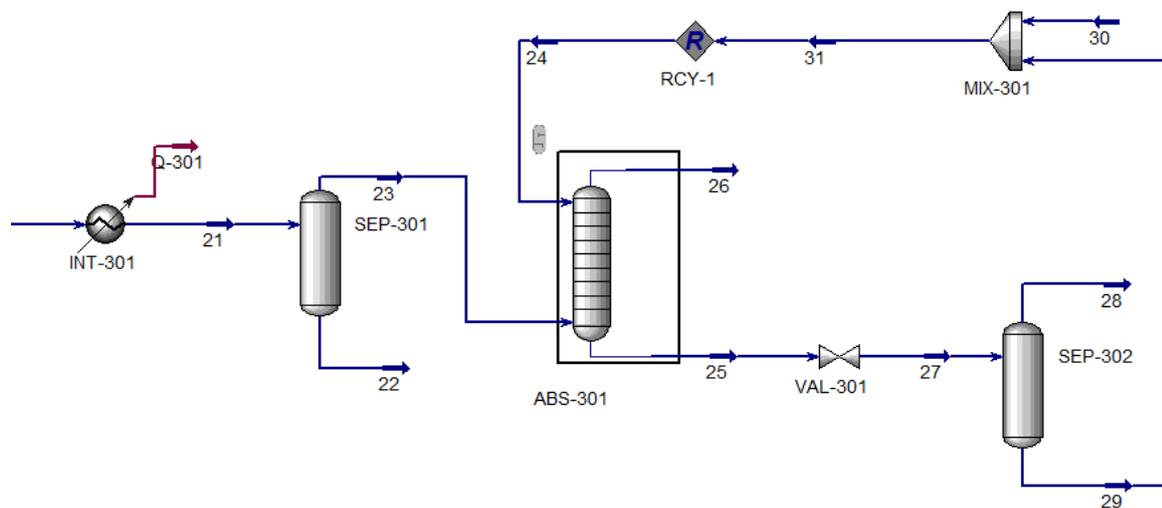


Figura 14. Figura 8.4: Diagrama de flujo de la sección 300 en Aspen Hysys

Esta sección de la planta comienza retomando la corriente 20 proveniente de la sección 200 donde ya se han producido todas las reacciones en los equipos de conversión y que ahora debe ser purificada para obtener el producto final. Para ello, la primera medida es enfriar esta corriente en el INT-301 e inmediatamente después introducirla en el separador SEP-301, donde se separan los gases del agua que se ha formado por el enfriamiento de la corriente.

La corriente 23 se lleva hasta la parte inferior de la columna de absorción ABS-301, donde se introduce agua como absorbente por la parte superior creando un flujo en contracorriente del gas y el líquido que optimiza la absorción del dióxido de carbono. En consonancia con esto, el enfriamiento previo del gas realizado también es favorable para esta mecánica ya que aumenta la solubilidad de los gases en el líquido.

Las corrientes obtenidas son la de agua que ha absorbido el dióxido de carbono y el poco monóxido de carbono que todavía estaba presente en la mezcla de gases y la corriente de producto final que está mayoritariamente compuesta por hidrógeno. La corriente líquida debe ser regenerada y recirculada para reducir el consumo de agua en la planta por lo que se envía a la válvula VAL-301 que reduce su presión antes de introducirla en el tanque de separación SEP-302, como la presión es más baja que

cuando se produjo la absorción la solubilidad de los gases subproducto en el agua también disminuye permitiendo que se pueda obtener una corriente gaseosa y otra de líquido que aunque todavía tiene cierta cantidad de gases es mucho menor que antes de ser tratada en el equipo. A la corriente de agua recuperada se le añade una pequeña cantidad de agua nueva para volver a tener la misma fracción molar agua/dióxido de carbono y se envía a la entrada de la torre de absorción.

## 8.2. Descripción de equipos

### 8.2.1. Sección 100

#### 8.2.1.1. Bombas

Se dispone de dos bombas BOM-101 A/B para bombear agua al proceso que se utiliza como vapor en el proceso de reformado, una de las bombas está en operación mientras que la otra está montada en paralelo y está parada en operación normal, pero se utiliza en caso de mantenimiento o fallo de la primera bomba. En la siguiente tabla se muestra la potencia requerida por las bombas utilizadas, cada una de ellas deberá cumplir este valor individualmente.

*Tabla 7. Potencia requerida por las bombas en la sección 100*

Equipo	P (kW)
BOM-101 A/B	10

#### 8.2.1.2. Intercambiadores de calor

A continuación, se muestra la tabla 8 con los flujos de energía para cada intercambiador de calor de esta sección, donde signo positivo (+) significa que se aporta energía térmica a la corriente de proceso para aumentar su temperatura, signo negativo (-) significa que se retira energía térmica de la corriente para disminuir su temperatura y sin signo que es un intercambiador que utiliza dos corrientes de proceso donde una se calienta y la otra se enfría.

*Tabla 8. Flujos de energía en los intercambiadores de calor de la sección 100*

Equipo	Q (kW)
INT-101	+1424
INT-102	4060
INT-103	+11686
INT-104	3877

INT-105 +7529

---

#### **8.2.1.2.1. Intercambiador de calor INT-101**

El intercambiador de calor INT-101 utiliza vapor a alta presión para calentar el biometano hasta la temperatura de mezcla con el vapor de agua.

#### **8.2.1.2.2. Intercambiador de calor INT-102**

El intercambiador de calor INT-102 utiliza la corriente 11 relativa a la salida de gases del reactor de reformado GBR-201 para calentar la corriente 4 de agua.

#### **8.2.1.2.3. Intercambiador de calor INT-103**

El intercambiador de calor INT-103 utiliza vapor a alta presión para vaporizar el agua bombeada al proceso, elevando su temperatura hasta igualar la del biometano previamente a la mezcla de ambas corrientes.

#### **8.2.1.2.4. Intercambiador de calor INT-104**

El intercambiador de calor INT-104 sirve tanto para calentar la corriente 7 de biometano y vapor como para enfriar la corriente de gases 10 que debe reducir su temperatura antes de las etapas de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono.

#### **8.2.1.2.5. Intercambiador de calor INT-105**

El INT-105 es un calentador que utiliza biometano como combustible para calentar la mezcla de materias primas hasta la temperatura de reformado antes de introducirlas en el reactor GBR-201.

#### **8.2.1.3. Mezclador MIX-101**

El MIX-101 se utiliza para mezclar las corrientes de biometano y vapor antes de introducirlas en el reactor de reformado, en el proceso real simplemente se juntarían ambas corrientes en una conducción, pero en el software es necesario introducir este equipo para combinarlas.

### **8.2.2. Sección 200**

#### **8.2.2.1. Intercambiadores de calor**

A continuación, se muestra una tabla con los flujos de energía para cada intercambiador de calor de esta sección, donde signo positivo (+) significa que se aporta energía térmica a la corriente de proceso para aumentar su temperatura, signo negativo (-) significa que se retira energía térmica de la corriente

para disminuir su temperatura y sin signo que es un intercambiador que utiliza dos corrientes de proceso donde una se calienta y la otra se enfría.

*Tabla 9. Flujos de energía en los intercambiadores de calor de la sección 200*

<b>Equipo</b>	<b>Q (kW)</b>
INT-201	952
INT-202	-1876
INT-203	1895
INT-204	-2770

#### **8.2.2.1.1. Intercambiador de calor INT-201**

El intercambiador de calor INT-201 se utiliza para enfriar la corriente de gases 12 antes de enviarla al reactor ERV-201 y favorecer así la conversión de hidrógeno por el desplazamiento del equilibrio químico entre el monóxido y dióxido de carbono.

#### **8.2.2.1.2. Intercambiador de calor INT-202**

El intercambiador de calor INT-202 reduce la temperatura de la corriente de entrada al ERV-201 hasta el valor de trabajo del reactor utilizando agua fría.

#### **8.2.2.1.3. Intercambiador de calor INT-203**

El intercambiador de calor INT-203 reduce la temperatura de la corriente 16 utilizando la corriente 19. Esto permite aumentar la conversión de hidrógeno en el ERV-202.

#### **8.2.2.1.4. Intercambiador de calor INT-204**

El intercambiador de calor INT-204 reduce la temperatura de la corriente de entrada al ERV-202 hasta el valor de trabajo del reactor utilizando agua fría.

#### **8.2.2.2. Reactor de reformado**

En el reactor de reformado GBR-201 se produce la reacción del vapor y el biometano a altas temperaturas en presencia de un catalizador que se encuentra en tubos por los que circulan los gases. Además, el equipo cuenta con una serie de quemadores que logran que la temperatura se mantenga uniforme a lo largo de su extensión. En la figura 15 se muestra la configuración del equipo, como se

puede ver, en este esquema obtenido de la bibliografía también se propone un sistema donde la energía térmica del gas de síntesis obtenido a gran temperatura se aprovecha para producir vapor para la alimentación del reactor. Por otra parte, se aprecia como parte del metano es suministrado a los quemadores junto con aire que porta el oxígeno usado como comburente para compensar la pérdida de temperatura causada por la naturaleza de las reacciones.

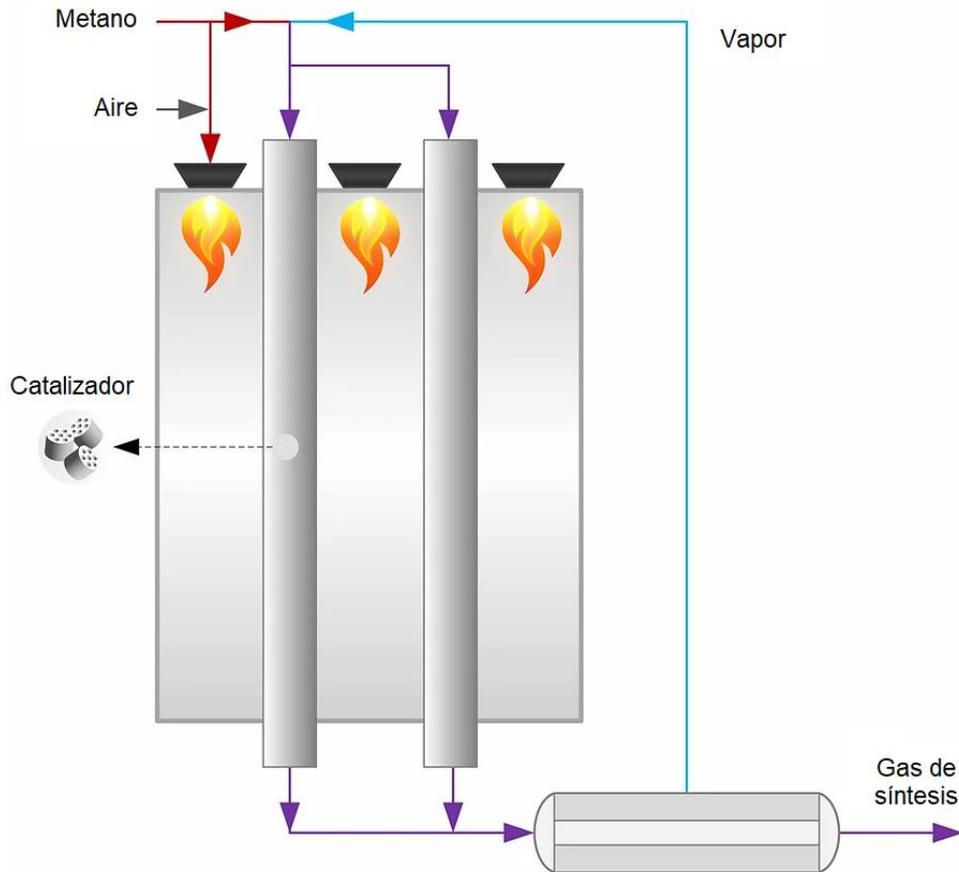


Figura 15. Configuración del reactor de reformado GBR-201. Fuente: [41]

Como se ha comentado y se puede ver en la figura 15, el catalizador está dentro de los tubos del reactor y según la aplicación puede adoptar distintas formas para optimizar la conversión de los reactivos, en la figura 16 se encuentran algunas de ellas. Encima de estas 6 formas está el polvo, que es la forma en la que se suele encontrar el catalizador durante su síntesis y debe adoptar una forma geométrica estable en la que se agrupe para poder utilizarlo en el proceso, si no fuese así la caída de presión en los tubos del reactor sería demasiado alta [42].

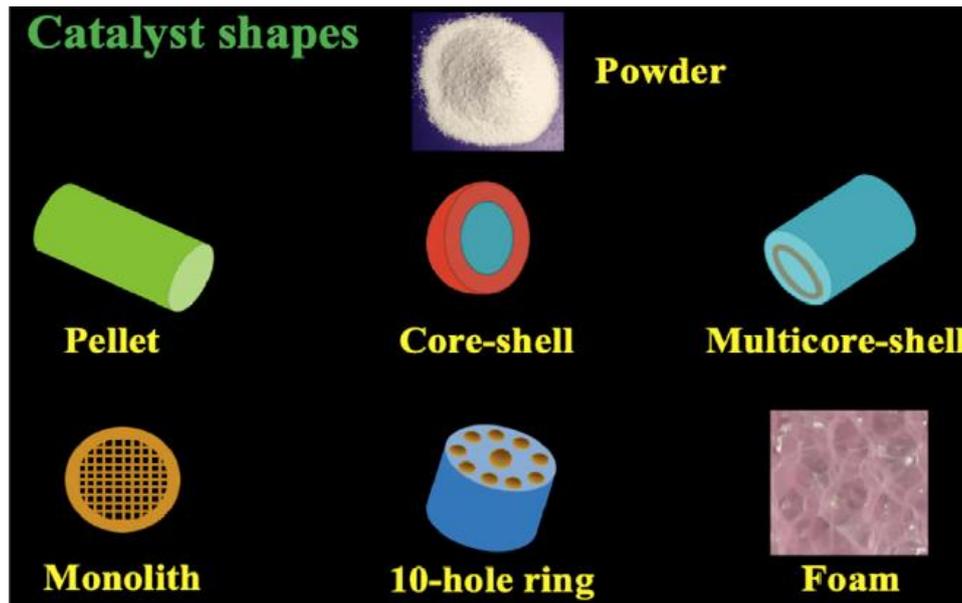


Figura 16. Formas que puede adoptar el catalizador. Fuente: [42]

El *core-shell* y el *multicore-shell* pueden llegar a reducir la formación de coque en las paredes del catalizador, pero su fabricación es más complicada que para otras formas ya que es más difícil repartir el catalizador adecuadamente para que el metal que reacciona con los gases quede uniformemente distribuido. La forma que más se utiliza generalmente a escala industrial son los pellets ya que es la más asequible económicamente. Son fabricados por extrusión y ofrecen muy buenos resultados en cuanto a conversión, transmisión de calor y caída de presión dentro de los tubos [42].

En cuanto a los materiales utilizados en los catalizadores, como se discutió en el apartado de tecnologías de reformado, aunque la clave de prevenir el envenenamiento del metal y desgaste del catalizador por el intercambio de calor producido son las buenas prácticas en la operación del equipo, los catalizadores deben poseer resistencia a estos fenómenos químicos y físicos. La presencia de sustancias como el ácido sulfhídrico, la formación de coque por falta de vapor en la mezcla de materias primas o la aparición de gradientes de calor por la mala distribución de las regiones activas químicamente (o simplemente por una transmisión de calor ineficiente) son todas causas de la pérdida de actividad en el catalizador [40].

Para este tipo de aplicaciones, el conjunto del catalizador está formado por 2 fases [40, 48]:

- **Metal activo:** Generalmente como metal de transición el elegido es el níquel tanto por precio como por su buena actividad, resistencia química y estabilidad térmica, pero también se puede emplear cobalto y utilizar metales nobles para aumentar la actividad como el rodio, rutenio o platino. En el caso de seleccionar uno de estos tres últimos su concentración en peso respecto al conjunto de materiales del catalizador se encuentra en un 1-2%, mientras que para el níquel está en un 8-12%.
- **Material de soporte:** Lo más usados son óxidos de aluminio o de sílice, su elevada porosidad garantiza que exista un área de contacto entre el metal activo y los gases muy alta y por lo tanto haya más actividad.

La composición del catalizador propuesto para el presente equipo es Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La adición de platino

al níquel es una práctica típica en la industria ya que, de los metales nobles que se pueden emplear junto al níquel, es el que mayor actividad le aporta en los procesos de reformado por vía húmeda. El aumento de la actividad por la sinergia de ambos elementos no es el único beneficio que trae consigo esta combinación, también se ve aumentada la resistencia a la oxidación y las energías de activación para que se den las reacciones se reducen [49].

En la siguiente tabla se muestra el balance de materia en el reactor GBR-201, con sus corrientes de entra y salida y flujos molares de cada componente. La conversión del metano en el reactor es del 99,10%, un rendimiento muy elevado.

Tabla 10. Balance de materia del reactor GBR-201

Corriente	Entrada (kmol/h)		Salida (kmol/h)	
	9	10	Null 1	
CO <sub>2</sub>	6,75	84,70	0,00	
CO	0,00	249,65	0,00	
CH <sub>4</sub>	330,56	2,95	0,00	
H <sub>2</sub> O	1012,00	606,43	0,00	
H <sub>2</sub>	0,00	1060,79	0,00	

### 8.2.2.3. Reactores de conversión de monóxido de carbono

#### 8.2.2.3.1. Reactor de conversión de monóxido de carbono ERV-201

El ERV-201 es el primer reactor de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono, que trabaja a una mayor temperatura que el ERV-202 y que en su conjunto permiten aumentar la concentración de hidrógeno en el producto y reducir la cantidad de productos secundarios. Este tipo de reactores operan a temperaturas de 310-500 °C y aunque la presión no afecta significativamente en el equilibrio del CO, sí afecta a la difusión en los poros del catalizador por lo que termina teniendo un impacto en la conversión. Por lo general se utilizan catalizadores con base de óxidos de hierro o cromo y metales que promueven las reacciones como el cobre y el platino [43, 50].

Como se mencionó anteriormente, el efecto de la temperatura en la conversión tiene dos consecuencias contradictorias: por un lado está la cinética, que podemos definir mediante la ecuación de Arrhenius, que hace que la conversión aumente conforme aumenta la temperatura y por el otro está el principio de equilibrio de Le Châtelier que indica que la conversión aumenta al reducir la temperatura por tratarse una reacción exotérmica. Este primer reactor está gobernado por la cinética por lo que a mayor temperatura aumentará la conversión [43].

Como las reacciones son de carácter exotérmico si se trabaja en régimen adiabático la temperatura a

lo largo del equipo aumentará conforme lo haga la conversión, esta configuración es más simple que trabajar en régimen isoterma ya que la segunda requiere contar con un sistema de refrigeración que absorba la energía térmica liberada. La figura 17 es una configuración sugerida por la bibliografía consultada para un reactor en condiciones isotermas.

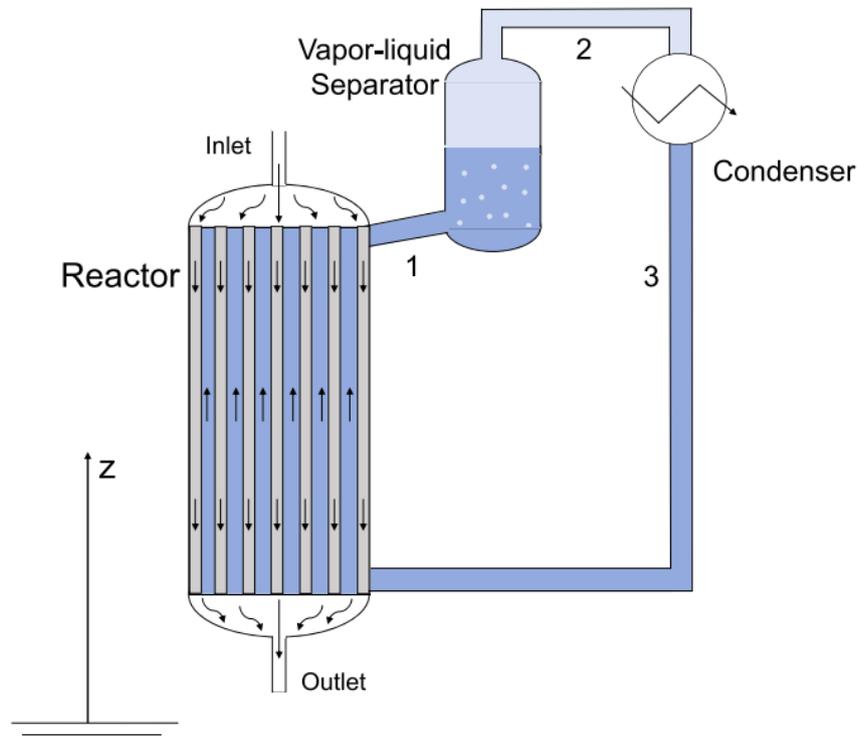


Figura 17. Configuración de un reactor en condiciones isotermas. Fuente: [44]

Los gases entran por los tubos que están rellenos de catalizador al igual que en el reactor de reformado y alrededor de ellos circula agua en contracorriente que los enfría para mantener la temperatura constante. Una vez se ha calentado el agua se manda a un separador vapor-líquido y el vapor saturado que está en la corriente 2 de la figura se manda a un condensador para volver a obtenerla en estado líquido y recircularla al reactor. En este caso, los autores han elegido agua por su mayor disponibilidad que los aceites térmicos, además de no ser tóxica ni inflamable [44].

El catalizador seleccionado para este primer reactor de alta temperatura está basado en la fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , que también puede incluir trazas de promotores de las reacciones como el cobre. Este tipo de catalizador fue usado antiguamente también para la segunda etapa a menor temperatura, pero su menor actividad en estas condiciones hizo que se buscasen otras alternativas [43, 50].

En cuanto a su composición, generalmente contienen un 80-90% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en peso y un 8-10% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y como se mencionó antes óxido de cobre puede ser añadido para promover las reacciones, además otros materiales como el óxido de aluminio estabilizan el conjunto del catalizador previniendo la sinterización y, por lo tanto, evitando la pérdida de superficie activa que resulta en una bajada de la actividad. Por esto mismo es imposible usar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, porque se sinteriza rápidamente ante la falta de una estructura que pueda soportar las condiciones de trabajo, mientras un catalizador de este tipo diseñado correctamente puede tener una vida útil de 3-5 años. La otra causa de desactivación que

sufren estos catalizadores es la obstrucción por partículas sólidas o la presencia de sustancias venenosas como el azufre [50].

En la siguiente tabla se muestra el balance de materia en el reactor ERV-201, con sus corrientes de entra y salida y flujos molares de cada componente.

Tabla 11. Balance de materia del reactor ERV-201

Corriente	Entrada (kmol/h)		Salida (kmol/h)	
	14	15	15	Null 2
CO <sub>2</sub>	84,70		243,77	0,00
CO	249,65		90,59	0,00
CH <sub>4</sub>	2,95		2,95	0,00
H <sub>2</sub> O	606,43		447,37	0,00
H <sub>2</sub>	1060,79		1219,85	0,00

#### 8.2.2.3.2. Reactor de conversión de monóxido de carbono ERV-202

Este es el segundo reactor de conversión de monóxido de carbono que trabaja a temperaturas menores que el primero, concretamente en un rango de 200-300 °C, la reacción no ocurre si se baja de este mínimo, pero la conversión de monóxido de carbono disminuye cuando aumenta la temperatura ya que este segundo reactor está gobernado por el equilibrio químico.

Los catalizadores más usados en este caso son los basados en cobre por dos motivos: puede promover las reacciones a temperaturas relativamente bajas (es posible bajar hasta aproximadamente 165 °C) y no produce o apenas produce metano como subproducto por reacciones no deseadas. Históricamente fue necesario buscar materiales que pudiesen evitar la sinterización del cobre para asegurar la estabilidad del conjunto del catalizador, probando algunos como SiO<sub>2</sub> o el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hasta que finalmente y hoy en día la gran mayoría de estos equipos industriales utilizan catalizadores con la fórmula Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que es el que se empleará en este proyecto [50, 51].

La formación de estos diminutos cristales por la sinterización del cobre a temperaturas superiores a 250 °C es el principal motivo de la desactivación del catalizador, pero el envenenamiento por compuestos que contienen azufre es también común si estas sustancias están presentes en la mezcla de gases, ya que a estas temperaturas la adsorción del azufre está muy favorecida y taponan los poros disminuyendo la actividad. A mayores, para este tipo de catalizadores los compuestos que contienen cloro son también una amenaza ya que reacciona con el cobre y el zinc y estos compuestos formados hacen que el cobre se sinterice con mayor facilidad. Una alternativa que ha sido probada en múltiples ocasiones son los catalizadores basados en metales preciosos como el rodio, el rutenio, el oro y

principalmente el platino. Todos ellos son muy activos en el rango de 250-400 °C, pero cuando la temperatura baja de estos valores su actividad también lo hace drásticamente. El principal motivo por el que se estudiaron fue intentar conseguir camas de catalizadores más compactas gracias a este aumento de la actividad, ya que un reto a futuro es reducir el tamaño de los equipos que utilizan Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque su actividad es relativamente baja y debe compensarlo empleando más catalizador, pero su alto precio hace difícil su utilización en volúmenes industriales [50].

En la siguiente tabla se muestra el balance de materia en el reactor ERV-202, con sus corrientes de entrada y salida y flujos molares de cada componente.

Tabla 12. Balance de materia del reactor ERV-202

Corriente	Entrada (kmol/h)		Salida (kmol/h)	
	18	19	19	Null 3
CO <sub>2</sub>	243,77		321,25	0,00
CO	90,59		13,10	0,00
CH <sub>4</sub>	2,95		2,95	0,00
H <sub>2</sub> O	447,37		369,88	0,00
H <sub>2</sub>	1219,85		1297,34	0,00

### 8.2.3. Sección 300

#### 8.2.3.1. Intercambiadores de calor

El intercambiador INT-301 se utiliza para enfriar la corriente de gases antes del separador flash SEP-301, de manera que el agua contenida en la corriente de gases se condense y pueda ser retirada en estado líquido.

Tabla 13. Flujos de energía en los intercambiadores de calor de la sección 300

Equipo	Q (kW)
INT-301	10070

#### 8.2.3.2. Separadores flash

Los separadores flash son equipos muy utilizados en la industria y se emplean para separar

componentes con distintos puntos de ebullición, la corriente de entrada en estado líquido es introducida en el tanque donde los componentes más volátiles se vaporizan abandonando el equipo por cabezas en estado vapor mientras que aquellos menos volátiles lo hacen por colas en estado líquido. Para asegurar un correcto funcionamiento del equipo la presión y temperatura deben garantizar que existan ambas fases en equilibrio, esto se consigue gracias al INT-301 que enfría la corriente de gases hasta que el agua condense.

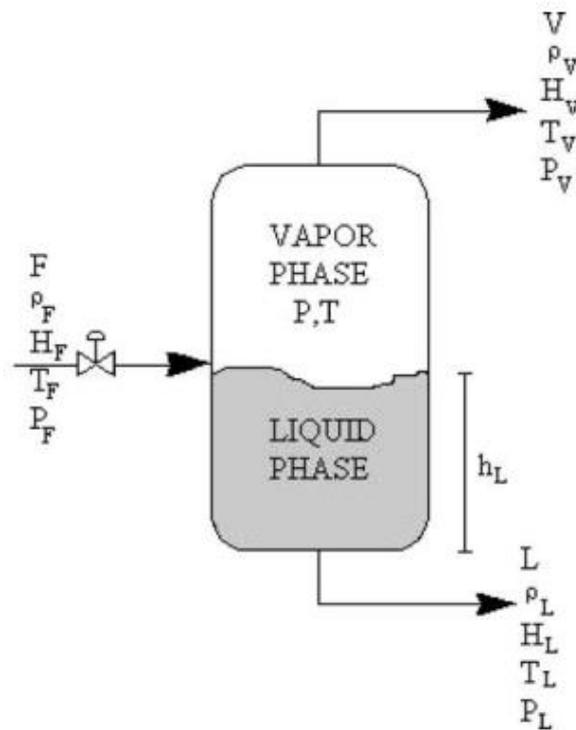


Figura 18. Diagrama de flujo de un separador flash. Fuente: [46]

En la figura 18 se muestra el diagrama de flujo típico para un separador flash, donde los subíndices son F para la corriente de mezcla, V para la corriente de vapor y L para la de líquido; las variables que definen las corrientes son F el flujo másico,  $\rho$  la densidad, H la entalpía, T la temperatura y P la presión. Dentro del tanque también es importante considerar la altura de líquido con la que se está trabajando definida como  $h_L$ .

#### 8.2.3.2.1. Separador flash SEP-301

En la siguiente tabla se muestra el balance de materia en el separador SEP-301, con sus corrientes de entra y salida y flujos molares de cada componente.

Tabla 14. Balance de materia del separador SEP-301

Corriente	Entrada (kmol/h)		Salida (kmol/h)	
	21	22	23	
CO <sub>2</sub>	321,25	0,20	321,05	
CO	13,10	0,00	13,10	
CH <sub>4</sub>	2,95	0,00	2,95	
H <sub>2</sub> O	369,88	357,27	12,61	
H <sub>2</sub>	1297,34	0,00	1297,34	

#### 8.2.3.2.2. Separador flash SEP-302

El separador SEP-302 permite eliminar gran parte del dióxido de carbono que se encuentra absorbido en la corriente de salida de líquido proveniente de la torre de absorción. La bajada de presión que se produce en la válvula previa permite que la separación sea efectiva.

En la siguiente tabla se muestra el balance de materia en el separador SEP-302, con sus corrientes de entra y salida y flujos molares de cada componente.

Tabla 15. Balance de materia del separador SEP-302

Corriente	Entrada (kmol/h)		Salida (kmol/h)	
	27	28	29	
CO <sub>2</sub>	338,96	270,86	68,10	
CO	0,05	0,05	0,00	
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	
H <sub>2</sub> O	149942,89	9,11	149933,78	
H <sub>2</sub>	4,02	4,02	0,00	

#### 8.2.3.3. Torre de absorción ABS-301

Las torres de absorción son equipos utilizados en procesos industriales para eliminar gases contaminantes utilizando un absorbente, están diseñadas con una estructura vertical y se utilizan tanto

en procesos de purificación como en sistemas de control de emisiones ya que gracias a la naturaleza del absorbente tienen preferencia para disolver ciertos gases mientras que otros abandonan el equipo sin haberse absorbido. En este caso se utiliza agua, que es introducida por la parte superior del equipo y los gases por la parte inferior, logrando un flujo en contracorriente que maximiza la absorción de los subproductos. La torre de absorción se utiliza para purificar la corriente de gases obtenida en el separador flash SEP-301 y obtener el hidrógeno con la mayor pureza posible.

En la siguiente tabla se muestra el balance de materia en el absorbedor ABS-301, con sus corrientes de entra y salida y flujos molares de cada componente.

Tabla 16. Balance de materia de la torre de absorción ABS-301

Corriente	Entrada (kmol/h)		Salida (kmol/h)	
	23	24	25	26
CO <sub>2</sub>	321,05	68,09	338,96	50,18
CO	13,10	0,00	0,05	13,05
CH <sub>4</sub>	2,95	0,00	0,00	2,95
H <sub>2</sub> O	12,61	149931,91	149942,89	1,63
H <sub>2</sub>	1297,34	0,00	4,02	1293,32

#### 8.2.3.4. Válvulas

La válvula VAL-301 se utiliza para reducir la presión de la corriente 25 para poder realizar una separación efectiva de los gases subproducto absorbidos en el agua, ya que al reducir la presión disminuye su solubilidad en el absorbente y es posible separarlos en el separador SEP-302 que se encuentra a continuación.

#### 8.2.3.5. Mezclador MIX-301

El MIX-301 se utiliza para mezclar las corrientes de agua recirculada y agua nueva que se introduce al proceso, en el proceso real simplemente se juntarían ambas corrientes en una conducción, pero en el software es necesario introducir este equipo para combinarlas.

## 9. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Para optimizar los equipos utilizados se ha estudiado la relación entre las variables de diseño y la producción y pureza del hidrógeno, de manera que se puedan ajustar las corrientes a aquellas condiciones que logran obtener el máximo rendimiento del proceso.

Para ello se han simulado los distintos escenarios en *Aspen Hysys* cambiando el valor de las variables dentro de un rango lógico y en consonancia con los valores mostrados en la tabla 6, en el apartado de “Descripción del proceso”, que son con los que se ha empezado el estudio. El orden para ajustar las variables es el que se muestra según el orden de los apartados y que sigue el esquema del diagrama de flujo, es decir, se ha comenzado con las variables que están más cercanas a las corrientes de materias primas y se ha proseguido en el sentido que lleva a la formación y purificación del producto final.

### 9.1. Relación molar vapor/metano

La primera variable a ajustar ha sido la relación molar entre el caudal de vapor y el de metano, es necesario introducir vapor en exceso respecto a la estequiometría de la reacción para asegurar que se consume la mayor cantidad de metano posible y que además haya presente vapor en los reactores donde se produce la reacción de desplazamiento del gas de agua.

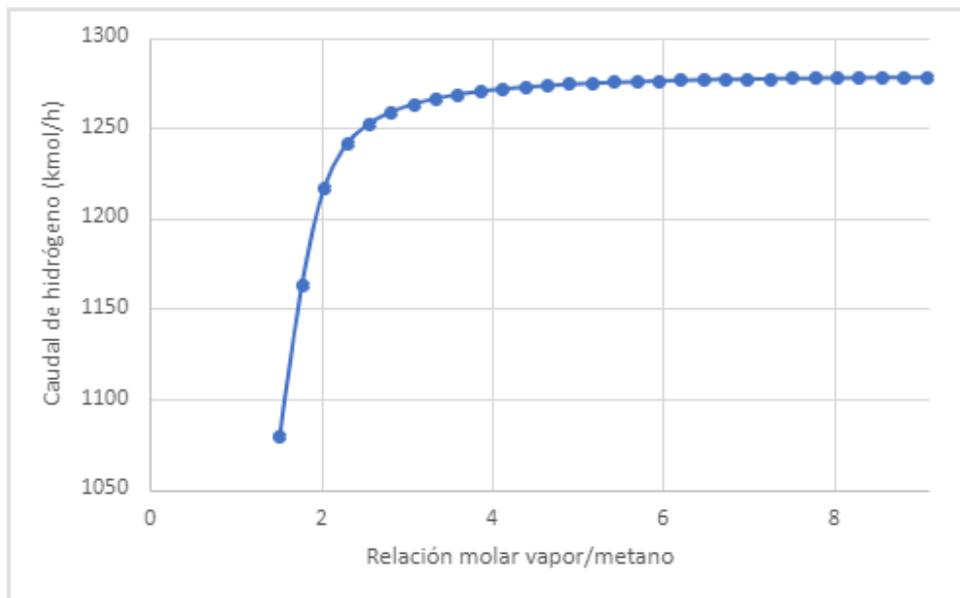


Figura 19. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la relación molar vapor/metano

De acuerdo con la figura 19 a partir de una relación molar vapor/metano de 3 la producción de hidrógeno se estabiliza y ya no aumenta significativamente, por lo tanto, este será el valor escogido.

Como se mencionó en el apartado de procedimiento, la formación de coque no se consideró en la simulación, pero se puede destacar que en base a la bibliografía consultada una relación molar vapor/metano en el rango 2-4 que esté más cercana al valor superior minimiza la formación de coque en las paredes del catalizador [38].

## 9.2. Temperatura y presión de reformado

La temperatura y presión de reformado son factores cruciales en esta etapa para que la conversión de materias primas se realice de manera correcta, además como se explicó anteriormente, es importante contar con un sistema de transferencia de calor para aportar energía debido al carácter endotérmico de la reacción.

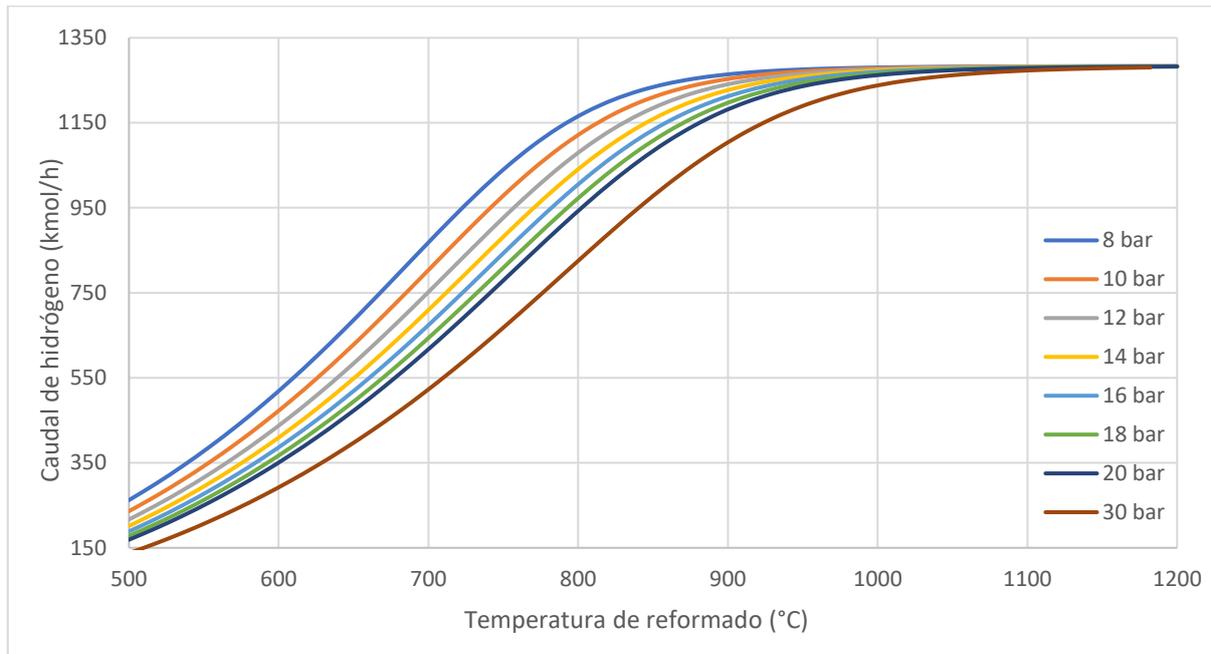


Figura 20. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura de reformado a diferentes presiones

Como se puede apreciar en la figura 20 el proceso requiere una temperatura de reformado elevada para poder producir un buen rendimiento, pero a partir de cierto punto la producción se estabiliza y no aumenta aunque siga aumentando la temperatura. Por ello la temperatura de trabajo escogida es de 1000 °C, en la que se producen alrededor de 1300 kmol/h de hidrógeno, para tener una referencia de la pérdida de influencia de la temperatura si se escogen 1100 °C se estarían produciendo aproximadamente 1310 kmol/h en todos los distintos casos de presión (excepto para 30 bar que es un poco menor). El minúsculo aumento de producción es injustificable teniendo en cuenta el gasto energético que se requiere para aumentar 100 °C más cuando ya se trabaja a temperaturas tan elevadas.

En cuanto a la presión, su influencia es mayor a menores temperaturas ya que los resultados son bastante distintos para un mismo valor de temperatura y según aumenta la temperatura va perdiendo relevancia. En procesos industriales es importante asegurar un valor de presión mínimo ya que una presión demasiado baja en el reformado provoca que se ralentece la adsorción del metano sobre el catalizador, algo que el programa utilizado no tiene en cuenta, por lo que la eficiencia de la operación se reduce [38]. Por este motivo, se decidió escoger 14 bar, un valor que se encuentra en el rango típico de presión usado industrialmente de 1-30 bar y con el que se consigue una elevada producción de hidrógeno a 1000 °C.

### 9.3. Temperatura en el reactor ERV-201

Para esta variable se muestra en la figura 21 su relación con el caudal de hidrógeno producido, que como se puede ver según la simulación disminuye conforme aumenta la temperatura.

Este primer reactor es el de alta temperatura y está gobernado por la cinética, es necesario mantener una temperatura suficiente como para alcanzar la energía de activación de las reacciones en una situación real en la industria. Sin embargo, en la simulación el programa entiende que ambos reactores están gobernados por el equilibrio químico de acuerdo con el principio de Le Chatelier por lo que al representar el caudal producido de hidrógeno este disminuye cuando aumenta la temperatura, una disyuntiva que también se produce en [38] al simular el comportamiento de la planta.

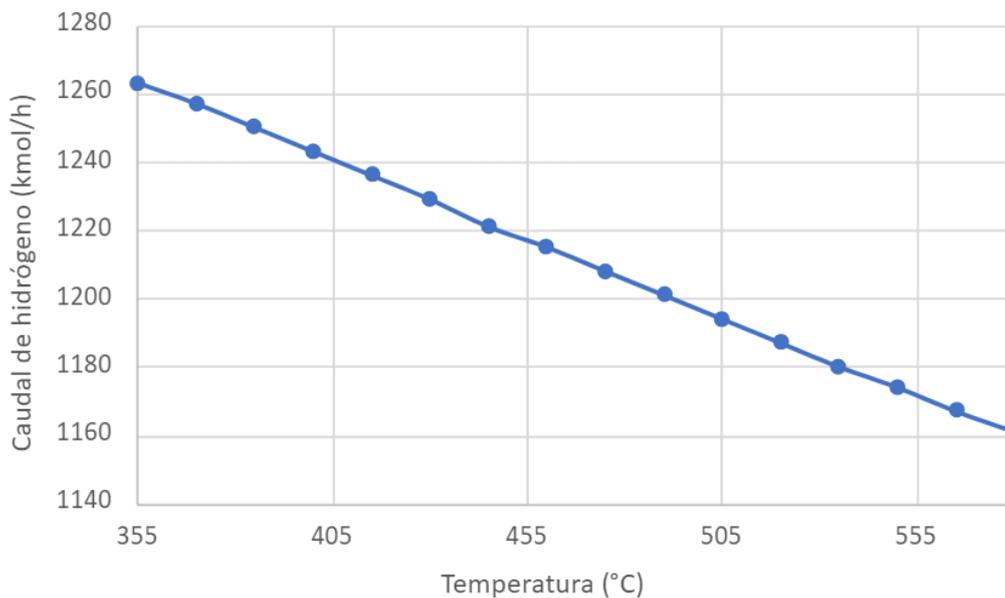


Figura 21. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura del ERV-201

Para poder comprender completamente la influencia de la temperatura de este reactor en la eficiencia global del proceso, una vez se ajustó la temperatura ideal del reactor ERV-202 se probó a variar la temperatura del ERV-201 dentro del rango mostrado en la figura, encontrando que no es tan relevante la eficiencia individual del ERV-201 ya que el ERV-202 produce prácticamente el mismo caudal de hidrógeno siempre y cuando trabaje en condiciones ideales y el rango de temperatura del ERV-201 se mueva en el rango mencionado.

Por lo tanto y para cerrar este apartado, para la simulación se ha seleccionado una temperatura de 450 °C, valor que se encuentra en el rango proporcionado en el apartado de diseño de 310-500 °C.

### 9.4. Temperatura en el reactor ERV-202

Este segundo reactor está gobernado por el equilibrio químico y la relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura se puede observar en la figura 22.

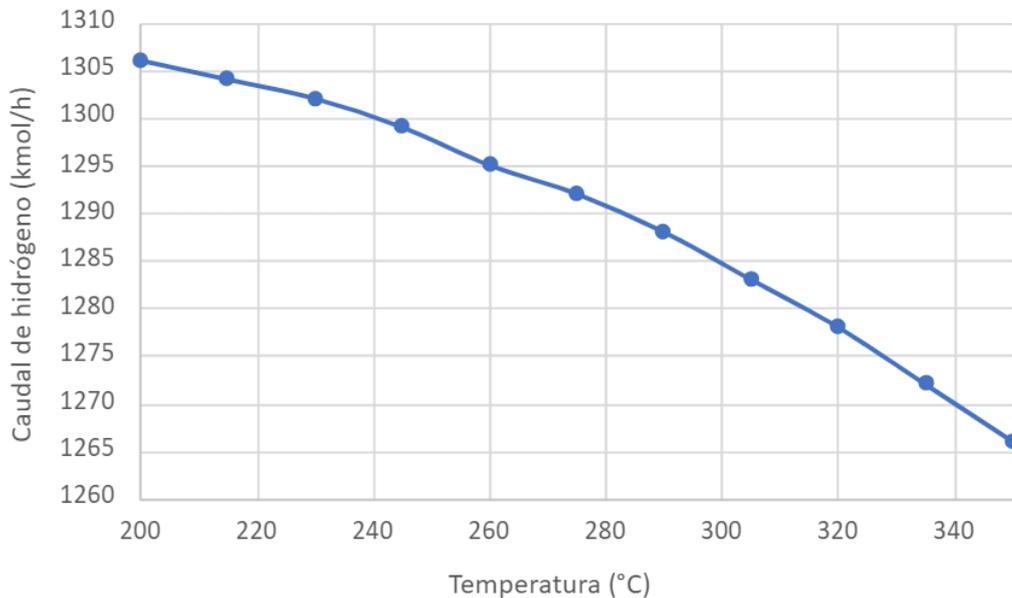


Figura 22. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura del ERV-202

Como se mencionó en el apartado de diseño se requiere que el reactor trabaje en un rango de 200-300 °C, como se necesita un mínimo de temperatura para que la reacción se produzca se ha seleccionado 250 °C para asegurar que en un caso práctico el equipo trabaje correctamente. Además, a menor temperatura el caudal producido tampoco aumenta significativamente en base a los resultados obtenidos en la simulación.

## 9.5. Temperatura del separador

El intercambiador INT-301 enfría la corriente de gases obtenida en los reactores para que la división en el separador flash sea eficiente, por ello es un parámetro que se debe dimensionar.

En primer lugar, la figura 23 muestra la relación entre la fracción molar de hidrógeno y la temperatura de entrada al separador y como se puede apreciar la fracción aumenta al disminuir la temperatura, lo cual es lógico ya que facilita la separación del agua líquida con los gases, ya que el resto de los compuestos no se condensan.

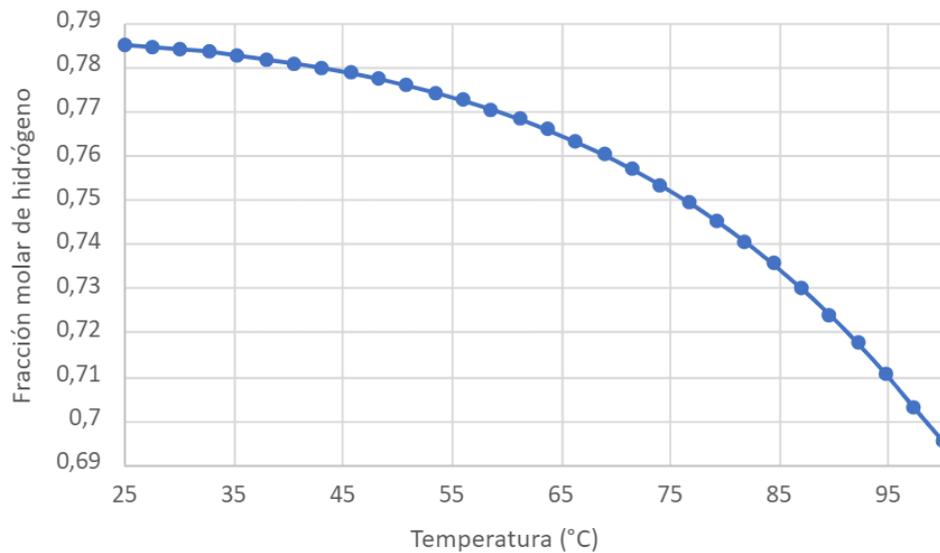


Figura 23. Relación entre la fracción molar de hidrógeno producido y la temperatura del SEP-301

Y por otra parte en la figura 24 se puede ver como el caudal de hidrógeno no varía apenas al cambiar la temperatura de separación, ya que el hidrógeno no se condensa en este rango de temperaturas. Por lo tanto, la temperatura de separación será de 25 °C, ya que bajar más la temperatura no hace que aumente más la producción y la fracción molar obtenida a la salida del separador ya es lo suficientemente buena como para asegurar una operación correcta de la torre de absorción.

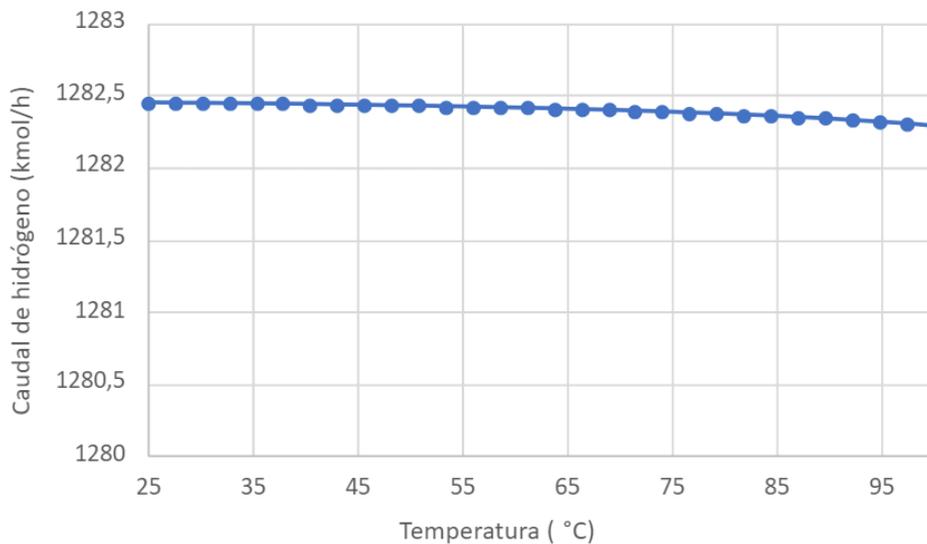


Figura 24. Relación entre el caudal de hidrógeno producido y la temperatura del SEP-302

## 9.6. Relación molar absorbente/dióxido de carbono

El caudal de la corriente de agua introducida en la torre de absorción debe ser suficiente como para garantizar la eliminación de los gases considerados subproductos y que la pureza del producto final sea correcta. Se ha expresado como la relación molar entre el caudal de absorbente y el dióxido de

carbono para que sea posible relacionarlo con la cantidad de gas a retirar y se ha estudiado tanto la fracción molar de hidrógeno en la corriente de salida de gases como su caudal.

La figura 25 muestra el estudio de la primera de las variables citadas, en el cual se aprecia que a partir de una relación molar de 400-500 la fracción molar de hidrógeno obtenida apenas aumenta aunque se introduzca más agua en la columna y por lo tanto no vale la pena utilizar más recursos.

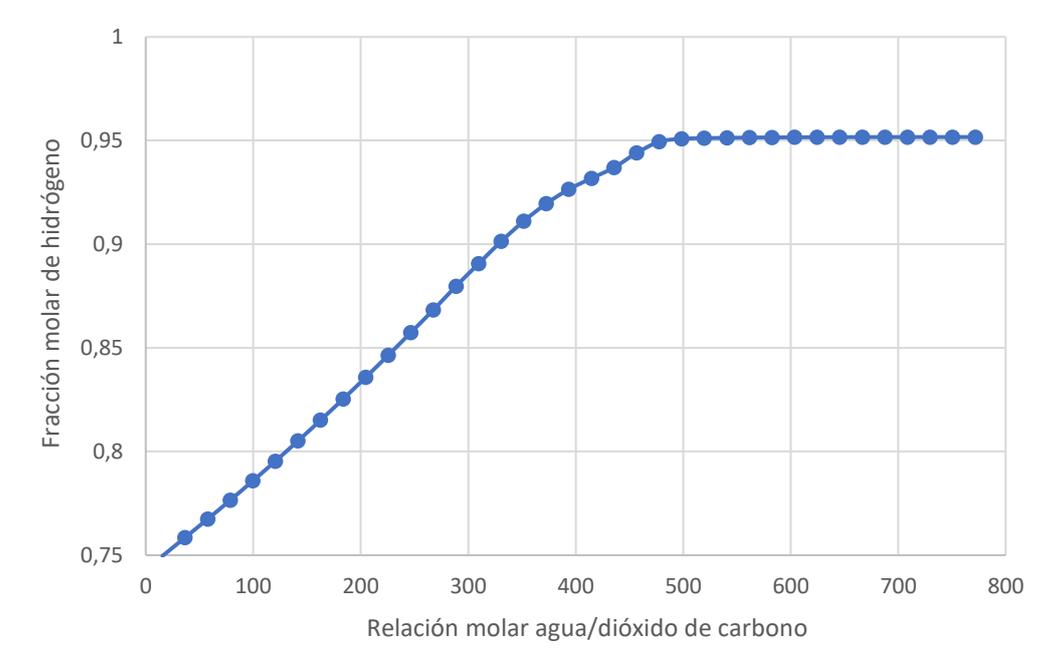


Figura 25. Relación entre la fracción molar de hidrógeno y la relación molar agua/CO<sub>2</sub>

Después, en la figura 26 el caudal obtenido de hidrógeno apenas varía por mucha variación que haya en el caudal de agua, esto se debe a que el hidrógeno no tiene la tendencia a ser absorbido por el agua que sí posee el dióxido de carbono. En base a estos resultados, la relación molar agua/CO<sub>2</sub> seleccionada para el proceso es de 500, que es el punto donde se estabiliza la pureza del producto final, obteniendo una corriente con un 95% de hidrógeno en fracción molar.

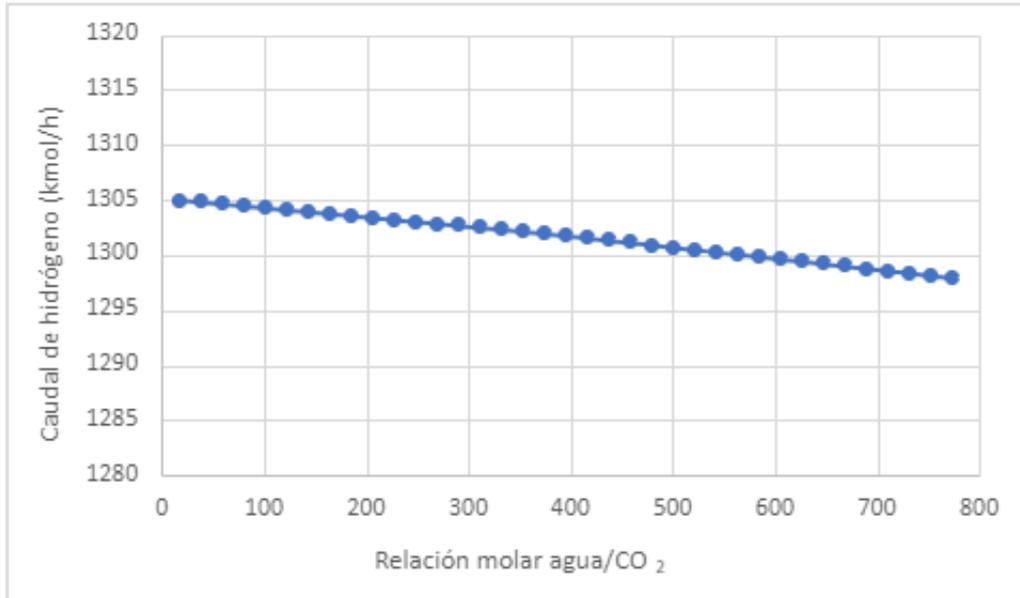


Figura 26. Relación entre el caudal molar de hidrógeno y la relación molar agua/CO<sub>2</sub>

### 9.7. Estudio de eficiencia energética

En el estudio de eficiencia energética se ha comparado el proceso sin la inclusión de intercambiadores de calor que utilizan corrientes para transmitir calor a otras corrientes, es decir, intercambiadores que no utilizan corrientes provenientes de utilidades como vapor o agua fresca, y el proceso una vez se han introducido estos equipos.

El esquema del proceso sin integración energética se muestra en la siguiente figura:

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

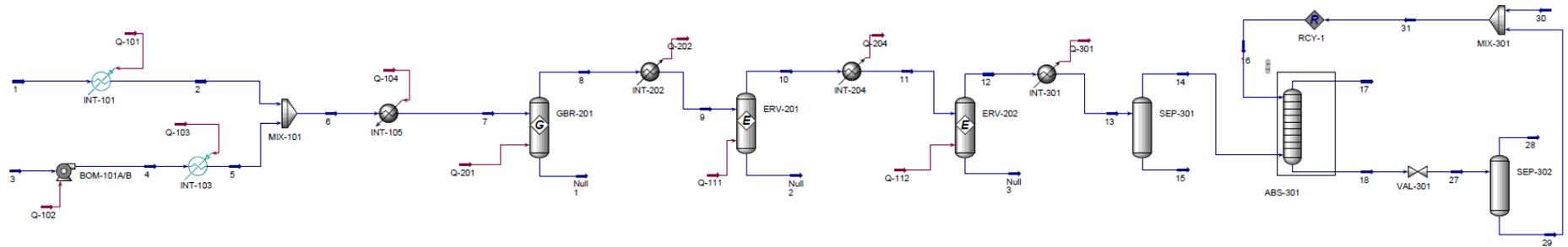


Figura 27. Diagrama de flujo del proceso sin integración energética en Aspen Hysys

Para poder realizar una comparación justa se han introducido las mismas variables de operación obtenidas en el apartado de estudio de las variables de diseño en ambos procesos y se ha comparado la operación de los intercambiadores de calor que están presentes en ambos, que se recogen en la tabla 17 junto con sus valores de potencia en cada caso. El signo negativo significa que ese intercambiador de calor retira energía térmica de la corriente y por lo tanto la enfría y el signo positivo que el intercambiador aporta energía térmica y entonces calienta la corriente.

Tabla 17. Comparación de gasto energético en los intercambiadores sin y con integración energética

Equipo	Sin integración energética (kW)	Con integración energética (kW)	Ahorro energético (kW)
INT-103	12970	11686	10%
INT-105	11406	7529	34%
INT-202	-10770	-1876	83%
INT-204	-3718	-2770	38%
INT-301	-8222	-10070	-36%

Los resultados muestran que con integración energética se logra reducir considerablemente la cantidad de energía requerida en los intercambiadores de calor. Estos cambios permiten ahorrar costes en cuanto a:

- **Cantidad de agua utilizada:** Ya sea vapor en los casos en los que se aporta energía o agua fresca en aquellos en los que se retira energía.
- **Reducir el tamaño de los equipos:** Los intercambiadores de calor utilizados en el caso con integración energética serán más pequeños ya que requieren menor caudal de fluidos, esto permite ahorrar en materiales y también en espacio.
- **Reducir el tamaño de otros equipos auxiliares:** Como bombas o en el caso del vapor del equipo que se utilice para vaporizar el agua.

El único caso en el que se aprecia un aumento de la demanda energética es en el intercambiador INT-301, este está estrechamente relacionado con el INT-204, ya que la corriente 20 que se enfría en el INT-301 antes de ser introducida en el SEP-301 se calienta en INT-203 con el fin de enfriar la corriente que será introducida en el ERV-202. Es por esto por lo que su gasto energético es mayor en el caso con integración energética, porque ese aumento de temperatura previo al INT-301 hace que el salto térmico sea mayor.

Por todo lo mencionado anteriormente, para poder analizar la energía usada en el INT-301 se debe relacionar con el INT-204, ya que el hecho de que aumente la demanda energética en el primero hace

que disminuya en el segundo. La energía total requerida en estos dos intercambiadores de calor es de 11940 kW en el caso sin integración energética y es ligeramente superior en el caso con integración energética ya que se necesitan 12840 kW, lo que supone un aumento del 7%. A pesar de esto, se ha decidido contar con el intercambiador INT-203 porque en un caso real en el que pueden existir perturbaciones que alejen al proceso de la consigna asegura que la operación del ERV-202 sea estable, contando con dos intercambiadores previos al reactor y reduciendo el salto térmico producido en el INT-204.

Si sumamos los flujos energéticos, en cuanto a los intercambiadores que calientan corrientes en total se consigue reducir la energía a aportar en un 21% y en los de enfriamiento la energía a retirar se reduce en un 35% teniendo en cuenta los tres intercambiadores de este tipo.

## 10. CONCLUSIONES

A continuación se detallan las conclusiones de la memoria:

- Se ha escogido una fuente de materia prima renovable y sostenible, para la que existen tecnologías e instalaciones suficientes como para poder asegurar que siempre habrá disponibilidad para el abastecimiento del proceso.
- Los procesos de *upgrading* y reformado del biometano han sido escogidos atendiendo a los mejores procesos diseñados en la actualidad, teniendo en cuenta su viabilidad industrial, costes y rendimiento a la hora de obtener un producto adecuado. El resultado es un biometano con una composición correcta y libre de sustancias perjudiciales para el proceso de reformado con vapor.
- Se ha logrado tratar el biometano con un gran rendimiento de transformación a producto (más del 99%) y la pureza del hidrógeno al final de la etapa de purificación es también elevada situándose en un 95%, si bien para algunas aplicaciones quizás sería necesario purificarlo un poco más.
- La integración energética de las corrientes del proceso logra reducir drásticamente la energía a aportar necesaria para alcanzar las condiciones definidas, esto hace que el consumo de utilidades así como el tamaño de los equipos disminuya significativamente, en concreto el consumo se reduce en un 21% para los intercambiadores que calientan corrientes y en un 35% en aquellos que las enfrían.

## DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

## 1. PRESUPUESTO

### 1.1. Introducción

En este documento se recoge el presupuesto que será necesario para la construcción de la planta. Se han realizado una serie de cálculos en los que se han tenido en cuenta todos los costes asociados a la implantación y que se irán detallando a lo largo del documento.

Se ha determinado el capital fijo, dividido en costes directos e indirectos relativos a la compra e instalación de los mismos y además el capital circulante que tiene en cuenta el mantenimiento de la planta en donde se incluyen los costes de operación, así como los salarios de los trabajadores, compra de materias primas y almacenamiento tanto de la materia como del producto.

Por otra parte, se ha realizado un presupuesto del coste de la ingeniería que incluye los costes asociados a la elaboración de este estudio y proyecto. Finalmente se ha estimado el presupuesto total teniendo en cuenta impuestos y otras variables.

### 1.2. Coste de los equipos para la planta

El coste de los equipos se obtendrá gracias a una serie de datos bibliográficos basados en valores típicos en procesos químicos para estos equipos y se empleará la siguiente ecuación [53]:

$$C_{E,1} = a + b \cdot S^n \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $C_{E,1}$  es el coste de adquisición del equipo referido al índice 1 (\$), a, b y n son constantes que dependen del equipo y que están predefinidas por el método factorial y S es la capacidad del equipo y cuyas unidades son establecidas por el método en función del equipo.

De esta manera se está calculando el coste del equipo para el año en el que fueron elaboradas las tablas, que concretamente es el 2006, por lo que se está usando el índice de precios de equipos para ese momento. Para poder calcular el precio en la actualidad se debe conocer el índice de precios actual o por lo menos el más próximo que sea conocido y emplear la ecuación que aparece a continuación [53].

$$\frac{C_{E,1}}{C_{E,2}} = \frac{\text{Índice 1}}{\text{Índice 2}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $C_{E,1}$  es el coste del equipo para el índice 1,  $C_{E,2}$  es el coste del equipo para el índice 2, Índice 1 es el índice para el año 2006 e Índice 2 es el índice para la actualidad. Estos índices son publicados en la revista científica *Chemical Engineering* bajo el nombre de *Chemical Engineering Plant Cost Index*

(CEPCI), el valor del índice 1 es de 478,6 y el del índice 2 es de 800,6 a febrero de 2023, que es el dato más reciente disponible [54].

En las tablas 1 y 2 del anexo del presupuesto se muestran los valores de las constantes definidas por el método a partir de los cuales se obtendrán los precios de los equipos, ambas tablas han sido obtenidas en [53].

En segundo lugar, el precio de los equipos varía en función de algunos parámetros del equipo como son el material de construcción (en caso de que no sea acero al carbono que es el de las tablas 1 y 2), la temperatura y la presión [55].

Se aplicarán factores de corrección para ajustar el coste del equipo en función de estos parámetros que se muestran en la siguiente ecuación.

$$C_E = C_{E,2} \cdot f_M \cdot f_P \cdot f_T \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $C_E$  es el coste del equipo una vez se han aplicado los factores de corrección (\$),  $C_{E,2}$  es el coste calculado para un equipo de acero al carbono sin correcciones (\$),  $f_M$  es el factor de corrección del material,  $f_P$  es el factor de corrección de la presión del equipo y  $f_T$  es el factor de corrección de la temperatura.

En las tablas 3, 4 y 5 del anexo del presupuesto se muestran los valores típicos que adopta el factor de corrección de material para distintos equipos. Los valores típicos para el factor de corrección de presión se muestran en la tabla 6 y los de la temperatura en la tabla 7 del mismo anexo en función de los rangos de operación. Todas estas tablas han sido obtenidas en [55].

Como el método proporciona los costes en dólares se realizará el cambio de moneda a euros, para la fecha en la que se está realizando este documento (09/07/2023) 1 \$ corresponde a 0,93 €. En la siguiente tabla se muestra el coste de los equipos de la planta individualmente, el coste total de los equipos de la planta 2.578.163,00 €.

*Tabla presupuesto 1. Coste de los equipos de la planta*

<b>Equipo</b>	<b>Unidades</b>	<b>Coste</b>
Intercambiador INT-101	1	€ 25.785,25
Bombas BOM-101 A/B	2	€ 11.305,34
Intercambiador INT-102	1	€ 50.011,30
Intercambiador INT-103	1	€ 25.785,25
Intercambiador INT-104	1	€ 50.011,30
Intercambiador INT-105	1	€ 33.843,14
Reactor GBR-201	1	€ 455.362,95
Intercambiador INT-201	1	€ 50.011,30
Intercambiador INT-202	1	€ 34.223,72
Reactor ERV-201	1	€ 455.362,95
Intercambiador INT-203	1	€ 50.011,30
Intercambiador INT-204	1	€ 26.075,21
Reactor ERV-202	1	€ 346.943,20
Intercambiador INT-301	1	€ 16.297,01
Separador flash SEP-301	1	€ 97.535,75
Torre de absorción ABS-301	1	€ 662.430,57
Separador flash SEP-302	1	€ 187.167,46

### **1.3. Coste de la ingeniería**

En este apartado se detallan los costes relacionados con la elaboración del proyecto divididos en costes de recursos humanos y costes de materiales. Se agregan los costes directos complementarios a cada apartado como un 3%.

### 1.3.1. Recursos humanos

*Tabla presupuesto 2. Cálculo del coste de los recursos humanos*

Unidad	Concepto	Coste unitario (€)	Rendimiento	Coste total (€)
h	Tutor UPV	12,60	10	126
h	Alumno MUIQ	4	150	600
%	Costes directos complementarios	0,03	726	21,78
			<b>Coste total (€)</b>	<b>747,78</b>

### 1.3.2. Materiales

El precio del ordenador portátil con las características necesarias para poder llevar a cabo el proyecto se estima en 1500 € y se considera una vida útil de 5 años, la licencia de Aspen Hysys cuesta 6000 € y el paquete de Microsoft Office 69 €, ambos vencen al cabo de un año. Sabiendo esto dos datos se puede saber el coste unitario de cada uno, que sería el coste total dividido entre la vida útil, después con las horas que se han utilizado estos materiales se ha calculado el coste relacionado a este proyecto. Esto se formularía de la siguiente manera:

$$\text{Coste} = \text{Coste total} \cdot \frac{\text{horas de uso}}{\text{horas de vida útil}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Se han considerado 273 días laborables al año y una jornada de 8 horas para estimar la vida útil.

*Tabla presupuesto 3. Cálculo del coste de los materiales*

<b>Unidad</b>	<b>Concepto</b>	<b>Coste unitario (€)</b>	<b>Rendimiento</b>	<b>Coste total (€)</b>
h	Ordenador portátil	0,14	150	21
h	Licencia Aspen Hysys	2,75	20	55
h	Paquete Microsoft Office	0,03	100	3
h	Lote fungibles oficina	20	1	20
%	Costes directos complementarios	0,03	99	2,97
			<b>Coste total (€)</b>	<b>101,97</b>

#### **1.4. Presupuestos parciales**

Con esto, se procede a calcular los costes directos e indirectos asociados a cada uno de los equipos. Nuevamente se aplicarán una serie de factores establecidos por el método que varían en función de las condiciones de operación.

Como se puede apreciar en la tabla 8 del anexo del presupuesto, obtenida en [55], el método diferencia los factores de costes para equipos que trabajan con fluidos y con sólidos, en este caso se usarán los valores para fluidos. La siguiente tabla muestra los resultados del cálculo de costes (incluida la ingeniería) y el presupuesto total de la planta.

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

Tabla presupuesto 4. Presupuestos parciales

Concepto	Medición	Precio (€)
Entrega de equipos	Partida alzada	2.578.163,00 €
Instalación de equipos	Partida alzada	1.031.265,20 €
Tuberías	Partida alzada	1.031.265,20 €
Instrumentación y control	Partida alzada	515.632,60 €
Instalación eléctrica	Partida alzada	257.816,30 €
Utilidades	Partida alzada	1.289.081,50 €
<i>Off-site</i>	Partida alzada	5.156.325,99 €
Edificios de proceso	Partida alzada	515.632,60 €
Preparación del terreno	Partida alzada	257.816,30 €
Diseño, ingeniería y construcción	Partida alzada	2.578.163,00 €
Contingencias	Partida alzada	1.031.265,20 €
Capital circulante	Partida alzada	2.436.364,03 €
Recursos humanos	Partida detallada	747,78 €
Materiales	Partida detallada	101,97 €
<b>Total</b>		<b>18.679.640,70 €</b>

## 1.5. Presupuesto total

*Tabla presupuesto 5. Cálculo del presupuesto total de la planta*

<b>Abreviatura</b>	<b>Concepto</b>	<b>Precio (€)</b>
PEM	Presupuesto de ejecución material	18.679.640,70 €
GG	Gastos generales (12%)	2.241.556,88 €
BI	Beneficio industrial (6%)	1.120.778,44 €
PEC	Presupuesto de ejecución por contrata (PEM+GG+BI)	22.041.976,02 €
IVA	Impuesto sobre el valor añadido (PEC·21%)	4.628.814,96 €
	<b>Total</b>	<b>26.670.790,98 €</b>

Mediante la suma de todos los presupuestos parciales mostrados en este documento se obtiene el presupuesto total de la planta que asciende a VEINTISEIS MILLONES SEISCIENTOS SETENTA MIL SETECIENTOS NOVENTA EUROS CON NOVENTA Y OCHO CÉNTIMOS.

Valencia, julio de 2023.

## 2. ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO

### 2.1. Introducción

En este documento se presenta el análisis básico de viabilidad económica de la planta en donde se determina la relación entre los beneficios obtenidos y los costes del proyecto.

Para realizar este estudio se ha establecido un tiempo de vida útil de la planta de 20 años, calculando para este periodo de tiempo el Valor Actual Neto (VAN), la Tasa Interna de Retorno (TIR) y el *Payback*, para los que además se llevará a cabo un análisis de sensibilidad para comprobar cómo pueden variar estos parámetros.

### 2.2. Inversión inicial

Para conocer cuál es el valor de la inversión inicial a realizar se deben sumar los capitales fijo y circulante, que han sido calculados en el apartado del presupuesto.

Esta cantidad se trata del préstamo a solicitar al banco para que el proyecto se pueda llevar a cabo. El préstamo se devolverá hasta que concluya el tiempo de *Payback*, después de esto se empezará a generar beneficios.

Con esto, el valor de la inversión inicial es el valor del presupuesto total de la planta que exactamente es 26.670.790,98 €.

### 2.3. Ingresos por ventas

Los ingresos de la planta de la planta vienen dados por la venta del hidrógeno producido, su precio en el mercado oscila significativamente dependiendo de la manera en la que haya sido producido y de la oferta y demanda que haya en ese momento, además se espera que su precio se reduzca poco a poco a lo largo de los años cuando la capacidad de producción global aumente así como el número de instalaciones que lo produzcan de una manera respetuosa con el medio ambiente. A pesar de esto, según las fuentes estudiadas el rango más típico de precio se sitúa en los 3-6 €/kg, se tomará el menor valor de este rango para simular el caso más restrictivo así como para tener en cuenta lo mencionado sobre la previsión de bajada de precios en un futuro próximo [56, 57, 58].

Teniendo en cuenta que la planta opera 330 días/año durante las 24 horas del día se estima que los ingresos por ventas son 61.458.566,40 €/año.

### 2.4. Costes de producción

#### 2.4.1. Costes de explotación

##### 2.4.1.1. Costes de materias primas

Se necesitan anuales para alcanzar la producción deseada, el coste del biometano también oscila dependiendo del mercado, para este caso y según las fuentes consultadas se ha seleccionado un coste

de 1 €/kg [59, 60].

Teniendo en cuenta este precio y el mismo tiempo de trabajo anual que se ha usado para los ingresos por ventas los costes de materias primas anuales ascienden a 41.888.563,20 €.

#### **2.4.1.2. Costes de mano de obra**

En cuanto a los costes de mano de obra se dividen en dos clases directos e indirectos.

En los costes de mano de obra directa se consideran los salarios de los empleados. La planta funcionará 24 horas al día durante toda la semana. Se ha establecido un número de 40 operarios, cada uno de ellos tendrá 5 turnos por semana y trabajará 8 horas al día.

Se estipula un sueldo bruto mensual de 2200 €/mes para cada uno de ellos. Con esto el coste por mano de obra directa es de 1.056.000 €/año.

Por otra parte los costes de mano de obra indirectos incluyen pagos a personal no adscritos. El coste de mano de obra indirecta supone un 10-20% de los costes por mano de obra directa. Asumiendo un 20% del coste de mano de obra directa los costes de mano de obra indirecta suponen 211.200 €/año.

#### **2.4.1.3. Coste de utilidades**

Las utilidades incluyen generación de vapor en caldera, agua de proceso, gas natural para los quemadores y energía eléctrica, los costes de utilidades se pueden estimar como un 10-20% del coste total de producción [61].

Se ha supuesto un valor del 15% del coste total de producción obteniendo un valor de 7.192.627,20 €/año.

#### **2.4.1.4. Coste de seguros**

El coste de los gastos por seguros asociados a la planta supone un 0,4-1% del capital fijo, que es la suma de los presupuestos parciales menos el capital circulante [61].

Tomando un valor del 1% se ha obtenido un valor de 162.432,77 €/año.

#### **2.4.1.5. Coste de mantenimiento de equipos e instalación**

Los costes de mantenimiento de equipos e instalación se estiman como un 8% del capital fijo [61].

Por lo que los costes de mantenimiento de equipos e instalación ascienden a 1.299.462,13 €/año.

#### **2.4.1.6. Costes totales de explotación**

Los costes totales de explotación ascienden a 51.647.852,53 €/año.

## 2.4.2. Estimación de costes de gestión

### 2.4.2.1. Costes comerciales

Los costes comerciales representan aquellos por las ventas del producto. Se asume un 1% de los costes totales de explotación alcanzando unos costes comerciales de 516.478,53 €/año.

### 2.4.2.2. Costes administrativos

Los costes por gestiones administrativas incluyen sueldos del gerente y sus empleados así como los costes generados en las oficinas.

Se pueden asumir como un 2-6% del coste total de explotación [61]. Asumiendo un valor del 4% los costes administrativos ascienden a 2.065.914,10 €/año.

## 2.4.3. Amortización

La amortización distribuye algunos de los gastos de igual manera durante los años de la vida útil de la planta, con esto se consigue que el coste total se vea reducido.

Se ha empleado una amortización lineal, para la cual se emplea la ecuación:

$$A = \frac{C_F}{n} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde A es la amortización (€/año), C<sub>F</sub> son los costes fijos (€) y n los años de vida útil de la planta.

De esta manera se calcula un coste de amortización de 812.163,83 €/año.

## 2.4.4. Costes totales de producción

Tabla presupuesto 6. Costes anuales de producción

<b>Costes de explotación</b>	
Costes de materias primas	41 888 563,20 €
Costes de mano de obra directa	1 056 000,00 €
Costes de mano de obra indirecta	211 200,00 €
Costes de utilidades	7 192 627,20 €
Costes de seguros	162 432,77 €
Costes de mantenimiento	1 299 462,13 €
<b>Costes de gestión</b>	
Costes comerciales	516 478,53 €
Costes administrativos	2 065 914,10 €
<b>Amortización</b>	
	812 163,83 €
<b>Costes anuales de producción</b>	
	55 04 841,76 €

## 2.5. Devolución del préstamo

El préstamo solicitado al banco debe ser devuelto anualmente a éste mediante los beneficios generados. Con la ecuación mostrada a continuación se calcula qué cantidad de dinero se debe utilizar para devolver el préstamo cada año [53].

$$D = P \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde D es la cantidad a pagar al banco (€/año), P es el préstamo del banco (€), i es la tasa de interés (%) y n es la vida útil de la planta (años).

La tasa de interés anual que se ha considerado es del 5%, para este valor se ha obtenido un valor de

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

---

pago anual D de 2.140.133,27 €/año.

Sabiendo esto se elabora la tabla 7 donde se muestra como varía la deuda pendiente a lo largo de la vida útil además de los pagos de intereses y el pago anual de la deuda de cada ejercicio.

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

*Tabla presupuesto 7. Plan de pago de los intereses y la deuda al final de cada ejercicio*

<b>Año</b>	<b>Pago de los intereses</b>	<b>Pago deuda</b>	<b>Deuda pendiente</b>
0	-	-	26 670 790,98 €
1	1 333 539,55 €	806 593,72 €	25 864 197,26 €
2	1 293 209,86 €	846 923,41 €	25 017 273,85 €
3	1 250 863,69 €	889 269,58 €	24 128 004,27 €
4	1 206 400,21 €	933 733,06 €	23 194 271,22 €
5	1 159 713,56 €	980 419,71 €	22 213 851,51 €
6	1 110 692,58 €	1 029 440,70 €	21 184 410,81 €
7	1 059 220,54 €	1 080 912,73 €	20 103 498,08 €
8	1 005 174,90 €	1 134 958,37 €	18 968 539,71 €
9	948 426,99 €	1 191 706,28 €	17 776 833,43 €
10	888 841,67 €	1 251 291,60 €	16 525 541,83 €
11	826 277,09 €	1 313 856,18 €	15 211 685,65 €
12	760 584,28 €	1 379 548,99 €	13 832 136,66 €
13	691 606,83 €	1 448 526,44 €	12 383 610,22 €
14	619 180,51 €	1 520 952,76 €	10 862 657,46 €
15	543 132,87 €	1 597 000,40 €	9 265 657,07 €
16	463 282,85 €	1 676 850,42 €	7 588 806,65 €
17	379 440,33 €	1 760 692,94 €	5 828 113,71 €
18	291 405,69 €	1 848 727,59 €	3 979 386,13 €
19	198 969,31 €	1 941 163,96 €	2 038 222,16 €
20	101 911,11 €	2 038 222,16 €	0,00 €

## 2.6. Beneficios antes y después de impuestos

Debido a la inflación tanto los ingresos anuales como los costes de operación aumentan a lo largo de la vida útil de la planta. Por otra parte hay que restarle a los beneficios los impuestos que se les aplican para poder obtener el beneficio neto que se está obteniendo.

Se ha considerado una tasa de inflación del 3% para realizar los cálculos que debe ser aplicada tanto a los ingresos como a los costes. Una vez se hayan calculado ambos valores se puede calcular el Beneficio Antes de Impuestos (BAT), se utilizará la ecuación 3 que debe ser aplicada individualmente para cada ejercicio.

$$BAT = Ingresos - Costes de producción - Pago intereses \quad \text{Ecuación 7}$$

El BAT permite calcular el Beneficio Neto (BN), es decir, el beneficio una vez ya se han pagado los impuestos correspondientes. Los impuestos para cada año  $n$  se calculan como un 30% del BAT para ese mismo año. Por lo que para obtener el BN se emplea la ecuación 4.

$$BN_n = BAT_n - Impuestos_n \quad \text{Ecuación 8}$$

Tanto los ingresos y como los costes de producción de cada año se calcularán teniendo en cuenta la inflación mediante las siguientes ecuaciones.

$$Ingresos_n = Ingresos_{n-1} \cdot (1 + inflación) \quad \text{Ecuación 9}$$

$$Costes_n = Costes_{n-1} \cdot (1 + inflación) \quad \text{Ecuación 10}$$

En la tabla 8 se muestran los beneficios antes y después de impuestos al final de cada ejercicio para el proyecto.

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

Tabla presupuesto 8. Cálculo de los beneficios antes y después de impuestos al final de cada ejercicio

Año	Ingresos	Costes	BAT	BN
1	61 458 566,40 €	55 204 841,76 €	4 920 185,09 €	3 444 129,56 €
2	63 302 323,39 €	56 860 987,01 €	5 148 126,52 €	3 603 688,56 €
3	65 201 393,09 €	58 566 816,62 €	5 383 712,78 €	3 768 598,94 €
4	67 157 434,89 €	60 323 821,12 €	5 627 213,55 €	3 939 049,49 €
5	69 172 157,93 €	62 133 535,76 €	5 878 908,62 €	4 115 236,03 €
6	71 247 322,67 €	63 997 541,83 €	6 139 088,27 €	4 297 361,79 €
7	73 384 742,35 €	65 917 468,08 €	6 408 053,73 €	4 485 637,61 €
8	75 586 284,62 €	67 894 992,13 €	6 686 117,59 €	4 680 282,31 €
9	77 853 873,16 €	69 931 841,89 €	6 973 604,29 €	4 881 523,00 €
10	80 189 489,36 €	72 029 797,15 €	7 270 850,54 €	5 089 595,38 €
11	82 595 174,04 €	74 190 691,06 €	7 578 205,88 €	5 304 744,12 €
12	85 073 029,26 €	76 416 411,79 €	7 896 033,18 €	5 527 223,23 €
13	87 625 220,13 €	78 708 904,15 €	8 224 709,16 €	5 757 296,41 €
14	90 253 976,74 €	81 070 171,27 €	8 564 624,96 €	5 995 237,47 €
15	92 961 596,04 €	83 502 276,41 €	8 916 186,76 €	6 241 330,73 €
16	95 750 443,92 €	86 007 344,70 €	9 279 816,37 €	6 495 871,46 €
17	98 622 957,24 €	88 587 565,04 €	9 655 951,87 €	6 759 166,31 €
18	101 581 645,96 €	91 245 191,99 €	10 045 048,28 €	7 031 533,79 €
19	104 629 095,34 €	93 982 547,75 €	10 447 578,28 €	7 313 304,79 €
20	107 767 968,20 €	96 802 024,19 €	10 864 032,90 €	7 604 823,03 €

## 2.7. Flujos de caja

A continuación se determinarán los flujos de caja para cada ejercicio para posteriormente poder obtener el VAN, la TIR y el *Payback* del proyecto.

El flujo de caja FC para cada ejercicio se determinará mediante la ecuación:

$$FC_n = BN_n + A \quad \text{Ecuación 11}$$

Se aplicará la inflación a cada flujo de caja mediante la ecuación 8 para calcular el flujo de caja descontado para cada año n.

Finalmente los flujos acumulados se obtienen sumando el flujo descontado del año n a los flujos acumulados hasta ese año.

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

Tabla presupuesto 9. Flujos de caja del proyecto

Año	FC	FC descontados	FC acumulados
0			- 26 670 790,98 €
1	4 256 293,40 €	3 869 357,63 €	- 22 801 433,35 €
2	4 415 852,39 €	3 649 464,79 €	- 19 151 968,56 €
3	4 580 762,78 €	3 441 594,87 €	- 15 710 373,68 €
4	4 751 213,32 €	3 245 142,63 €	- 12 465 231,06 €
5	4 927 399,87 €	3 059 527,64 €	- 9 405 703,41 €
6	5 109 525,62 €	2 884 194,01 €	- 6 521 509,40 €
7	5 297 801,44 €	2 718 609,82 €	- 3 802 899,59 €
8	5 492 446,15 €	2 562 266,66 €	- 1 240 632,92 €
9	5 693 686,83 €	2 414 679,03 €	1 174 046,10 €
10	5 901 759,21 €	2 275 383,66 €	3 449 429,76 €
11	6 116 907,95 €	2 143 938,92 €	5 593 368,68 €
12	6 339 387,06 €	2 019 924,08 €	7 613 292,77 €
13	6 569 460,24 €	1 902 938,63 €	9 516 231,39 €
14	6 807 401,30 €	1 792 601,52 €	11 308 832,92 €
15	7 053 494,57 €	1 688 550,52 €	12 997 383,44 €
16	7 308 035,29 €	1 590 441,40 €	14 587 824,84 €
17	7 571 330,14 €	1 497 947,30 €	16 085 772,15 €
18	7 843 697,63 €	1 410 757,96 €	17 496 530,11 €
19	8 125 468,63 €	1 328 579,05 €	18 825 109,16 €
20	8 416 986,87 €	1 251 131,46 €	20 76 240,62 €

## 2.8. Valor Actual Neto (VAN)

El VAN se emplea en la evaluación económica de proyectos para determinar si el proyecto es rentable, para ello debe ser positivo. Permite comparar la diferencia existente entre los flujos de caja descontados y la inversión inicial realizada. Se calcula mediante la ecuación 8.

$$VAN = -I_I + \sum_{n=1}^{20} \frac{FC_n}{(1 - i')^n} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde  $I_I$  es la inversión inicial (€),  $FC_n$  es el flujo de caja correspondiente al año  $n$  (€),  $i'$  es la tasa de oportunidad, que se considerará un 10% [61] y  $n$  es el año en el que se esté haciendo el cálculo del flujo descontado.

Se obtuvo un valor para el VAN de 20.076.240,62 €, que se trata del valor del flujo de caja acumulado para el último año.

Se ha obtenido un valor del VAN positivo por lo que el proyecto es rentable económicamente.

## 2.9. Tasa Interna del Retorno (TIR)

La TIR también se emplea en la evaluación económica de proyectos e indica la rentabilidad del proyecto. La TIR se trata de la tasa de oportunidad que iguala el VAN a cero, por lo tanto la TIR es la tasa de oportunidad a la que se recupera la inversión inicial.

La TIR debe ser mayor que la tasa de oportunidad establecida para considerar el proyecto rentable. Igualando el VAN a cero en la ecuación 7 se obtiene la ecuación 8 con la que se calculará la TIR.

$$0 = -I_I + \sum_{n=1}^{20} \frac{FC_n}{(1 - i')^n} \quad \text{Ecuación 13}$$

El valor obtenido de TIR es de 18,56%, que es superior a la tasa de oportunidad supuesta por lo que según este indicador el proyecto también es rentable.

## 2.10. Payback

El *Payback* se trata del tiempo que se tarda en recuperar la inversión inicial realizada, es decir, cuando el VAN es igual a 0.

Como se puede observar en la tabla 9 el flujo de caja acumulado empieza a ser positivo al terminar el

ejercicio del noveno año, por lo tanto la inversión inicial se recuperará en 9 años.

## 2.11. Análisis de sensibilidad

En este apartado se realizará un análisis de sensibilidad de la rentabilidad económica del proyecto variando algunos de los factores por los que está más condicionado. Las condiciones que se modificarán serán el precio de compra del salvado de trigo puesto que es la materia prima principal, el precio de venta del producto y la inversión inicial realizada. Se probará tanto a aumentar como a disminuir sus valores.

El análisis de sensibilidad sólo se realizará para un cambio de valor cada vez, es decir, se varía una de las condiciones nombradas permaneciendo las otras dos invariables en cada análisis.

### 2.11.1. Variación del coste de la materia prima

Se ha variado el precio de compra del biometano en un 5 y un 10% tanto aumentándolo como disminuyéndolo y calculando los indicadores de rentabilidad correspondientes. Se muestran los resultados en la tabla 10.

*Tabla presupuesto 10. Indicadores de rentabilidad para las variaciones realizadas en el coste de la materia prima*

Coste materia prima	VAN	TIR	Payback (años)
-10%	57 613 755,62 €	32,61%	5
-5%	38 844 998,12 €	25,73%	6
Caso base	20 076 240,62 €	18,56%	9
+5%	1 307 483,13 €	10,61%	19
+10%	- 17 461 274,37 €	-0,15%	Sin recuperación

Como se puede observar la reducción del coste de la materia prima aumenta el VAN y hace que disminuya el tiempo requerido para recuperar la inversión realizada. Según los resultados esta variable tiene una gran importancia para la rentabilidad económica del proyecto por lo que será importante prestarle atención al mercado en todo momento.

### 2.11.2. Variación del precio de venta del producto

Para el precio de venta del producto se variará su valor en un 5 y un 10%, tanto disminuyéndolo como

aumentándolo, los resultados se encuentran en la tabla 11.

*Tabla presupuesto 11. Indicadores de rentabilidad para las variaciones realizadas en el precio de venta del producto*

<b>Precio de venta producto</b>	<b>VAN</b>	<b>TIR</b>	<b>Payback (años)</b>
<b>-10%</b>	- 24 882 733,34 €	-8,30%	Sin recuperación
<b>-5%</b>	- 2 403 246,36 €	8,84%	Sin recuperación
<b>Caso base</b>	20 076 240,62 €	18,56%	9
<b>+5%</b>	42 555 727,61 €	27,10%	6
<b>+10%</b>	65 035 214,59 €	35,30%	4

Como se puede observar si el precio de venta de la hidrógeno disminuye un 5% el proyecto dejaría de ser rentable debido a que el VAN es negativo y no habría retorno de la inversión realizada, además de que la TIR es menor que la tasa de oportunidad estimada.

Por otra parte si el precio de venta de la vainillina aumenta un 10% el VAN es más del triple que el caso base y tan sólo se requerirían 4 años para recuperar la inversión inicial. Se puede comprobar con esto que el precio de venta del hidrógeno es el factor más decisivo en la rentabilidad del proyecto, como se ha estimado un coste de venta bastante bajo para el caso base es muy improbable que el valor disminuya más y que el proyecto no sea rentable.

### **2.11.3. Variación de la inversión inicial**

En el caso de la inversión inicial se ha decidido variar su valor en un 10 y 20% para poder apreciar las variaciones ya que su relevancia es menor, los resultados se muestran en la tabla 12.

Tabla presupuesto 12. Indicadores de rentabilidad para las variaciones realizadas en la inversión inicial

Inversión inicial	VAN	TIR	Payback (años)
-20%	26 593 487,02 €	23,69%	7
-10%	23 334 863,82 €	20,86%	8
Caso base	20 076 240,62 €	18,56%	9
+10%	16 817 617,43 €	16,63%	10
+20%	13 558 994,23 €	14,98%	12

Al reducirse la inversión inicial aumentan el VAN y la TIR y disminuye el payback porque se necesita menos tiempo para recuperar la inversión, mientras que si aumenta la inversión también tardaremos más tiempo en recuperarla y además el proyecto será menos rentable en general.

## 2.12. Conclusiones del estudio tecno-económico

Se concluye de esta manera el análisis de rentabilidad económica del proyecto habiendo comprobado que el proyecto es rentable pues el VAN es positivo y la TIR mayor que la tasa de oportunidad establecida. El tiempo de retorno de la inversión inicial es de 9 años.

En cuanto al análisis de sensibilidad es conveniente destacar tres cosas:

- El precio de la materia prima, así como el precio de venta del hidrógeno tienen una gran relevancia en la viabilidad económica del proyecto. Esto es debido a que en comparación con la inversión inicial los valores anuales de coste de materia prima y de ingresos son muy elevados lo que hace que cualquier mínima variación altere enormemente los indicadores de rentabilidad. Será importante que las personas a cargo estén siempre actualizadas respecto a la situación del mercado.
- Aunque obviamente reducir la inversión inicial al mínimo valor posible es importante en este proyecto no es el parámetro que más impacte la viabilidad de la planta.
- Al principio del estudio se seleccionó un valor relativamente bajo de precio de venta del producto de manera que se pudiese tener en cuenta el caso más desfavorable como caso base, por lo tanto, aunque se haya visto que al bajar el precio de venta del hidrógeno se compromete la viabilidad económica de la planta esto es altamente improbable que suceda, lo más probable es que el valor de venta real sea más alto y que por lo tanto el proyecto sea rentable en cualquier caso.

# DOCUMENTO III: ANEXO AL PRESUPUESTO

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

Tabla anexo 1. Parámetros empleados en el cálculo del coste de los equipos

<b>Equipment</b>	<b>Units for Size, S</b>	<b>S<sub>Lower</sub></b>	<b>S<sub>Upper</sub></b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>n</b>	<b>Note</b>
<i>Agitators &amp; mixers</i>							
Propeller	driver power, kW	5.0	75.0	4,300	1,920	0.8	
Spiral ribbon mixer	driver power, kW	5.0	35.0	11,000	420	1.5	
Static mixer	Liters/s	1.0	50.0	780	62	0.8	
<i>Boilers</i>							
Packaged, 15 to 40 bar	kg/h steam	5,000.0	200,000.0	4,600	62	0.8	
Field erected, 10 to 70 bar	kg/h steam	20,000.0	800,000.0	-90,000	93	0.8	
<i>Centrifuges</i>							
High-speed disk	diameter, m	0.26	0.49	63,000	260,000	0.8	
Atmospheric suspended basket	power, kW	2.0	20.0	37,000	1,200	1.2	
<i>Compressors</i>							
Blower	m <sup>3</sup> /h	200.0	5,000.0	4,200	27	0.8	
Centrifugal	driver power, kW	132.0	29,000.0	8,400	3,100	0.6	
Reciprocating	driver power, kW	100.0	16,000.0	240,000	1.33	1.5	
<i>Conveyors</i>							
Belt, 0.5 m wide	length, m	10.0	500.0	21,000	340	1.0	
Belt, 1.0 m wide	length, m	10.0	500.0	23,000	575	1.0	
Bucket elevator, 0.5 m bucket	height, m	10.0	35.0	14,000	1,450	1.0	
<i>Crushers</i>							
Reversible hammer mill	tonne/h	20.0	400.0	400	9,900	0.5	
Pulverizers	kg/h	200.0	4,000.0	3,000	390	0.5	
<i>Crystallizers</i>							
Scraped surface crystallizer	length, m	7.0	280.0	41,000	40,000	0.7	
<i>Distillation columns</i>							
See pressure vessels, packing, and trays							
<i>Dryers</i>							
Direct contact rotary	area, m <sup>2</sup>	11.0	180.0	-7,400	4,350	0.9	1
Pan	area, m <sup>2</sup>	1.5	15.0	-5,300	24,000	0.5	2
Spray dryer	evap rate kg/h	400.0	4,000.0	190,000	180	0.9	
<i>Evaporators</i>							
Vertical tube	area, m <sup>2</sup>	11.0	640.0	17,000	13,500	0.6	
Agitated falling film	area, m <sup>2</sup>	0.5	12.0	29,000	53,500	0.6	

Planta de reformado de 180.000 Nm<sup>3</sup>/h de biogás proveniente de EDAR para la producción de hidrógeno

Tabla anexo 2. Parámetros empleados en el cálculo del coste de los equipos (continuación)

<b>Equipment</b>	<b>Units for Size, S</b>	<b>S<sub>Lower</sub></b>	<b>S<sub>Upper</sub></b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>n</b>	<b>Note</b>
<i>Exchangers</i>							
U-tube shell and tube	area, m <sup>2</sup>	10.0	1,000.0	10,000	88	1.0	
Floating head shell and tube	area, m <sup>2</sup>	10.0	1,000.0	11,000	115	1.0	
Double pipe	area, m <sup>2</sup>	1.0	80.0	500	1,100	1.0	
Thermosyihon reboiler	area, m <sup>2</sup>	10.0	500.0	13,000	95	1.0	
U-tube Kettle reboiler	area, m <sup>2</sup>	10.0	500.0	14,000	83	1.0	
Plate and frame	area, m <sup>2</sup>	1.0	180.0	1,100	850	0.4	3
<i>Filters</i>							
Plate and frame	capacity, m <sup>3</sup>	0.4	1.4	76,000	54,000	0.5	
Vacuum drum	area, m <sup>2</sup>	10.0	180.0	-45,000	56,000	0.3	
<i>Furnaces</i>							
Cylindrical	duty, MW	0.2	60.0	53,000	69,000	0.8	
Box	duty, MW	30.0	120.0	7,000	71,000	0.8	
<i>Packings</i>							
304 ss Raschig rings	m <sup>3</sup>			0	3,700	1.0	
Ceramic intalox saddles	m <sup>3</sup>			0	930	1.0	
304 ss Pall rings	m <sup>3</sup>			0	4,000	1.0	
PVC structured packing	m <sup>3</sup>			0	250	1.0	
304 ss structured packing	m <sup>3</sup>			0	3,200	1.0	4
<i>Pressure vessels</i>							
Vertical, cs	shell mass, kg	150.0	69,200.0	-400	230	0.6	5
Horizontal, cs	shell mass, kg	250.0	69,200.0	-2,500	200	0.6	
Vertical, 304 ss	shell mass, kg	90.0	124,200.0	-10,000	600	0.6	5
Horizontal, 304 ss	shell mass, kg	170.0	114,000.0	-15,000	560	0.6	
<i>Pumps and drivers</i>							
Single-stage centrifugal	flow Liters/s	0.2	500.0	3,300	48	1.2	
Explosion-proof motor	power, kW	1.0	2,500.0	920	600	0.7	
Condensing steam turbine	power, kW	100.0	20,000.0	-19,000	820	0.8	
<i>Reactors</i>							
Jacketed, agitated	volume, m <sup>3</sup>	0.5	100.0	14,000	15,400	0.7	
Jacketed, agitated, glass-lined	volume, m <sup>3</sup>	0.5	25.0	13,000	34,000	0.5	
<i>Tanks</i>							
Floating roof	capacity, m <sup>3</sup>	100.0	10,000.0	53,000	2,400	0.6	
Cone roof	capacity, m <sup>3</sup>	10.0	4,000.0	5,700	700	0.7	
<i>Trays</i>							
Sieve trays	diameter, m	0.5	5.0	100	120	2.0	6
Valve trays	diameter, m	0.5	5.0	130	146	2.0	6
Bubble cap trays	diameter, m	0.5	5.0	200	240	2.0	6
<i>Utilities</i>							
Cooling tower & pumps	flow liters/s	100.0	10,000.0	61,000	650	0.9	7
Packaged mechanical refrigerator	evaporator duty, kW	50.0	1,500.0	4,900	720	0.9	
Water ion exchange plant	flow m <sup>3</sup> /h	1.0	50.0	6,200	4,300	0.7	

Tabla anexo 3. Valores típicos para el factor de corrección del material de construcción

Material	Correction factor $f_M$
Carbon steel	1.0
Aluminum	1.3
Stainless steel (low grades)	2.4
Stainless steel (high grades)	3.4
Hastelloy C	3.6
Monel	4.1
Nickel and inconel	4.4
Titanium	5.8

Tabla anexo 4. Valores típicos para el factor de corrección del material para recipientes a presión y columnas de destilación

Material	Correction factor $f_M$
Carbon steel	1.0
Stainless steel (low grades)	2.1
Stainless steel (high grades)	3.2
Monel	3.6
Inconel	3.9
Nickel	5.4
Titanium	7.7

Tabla anexo 5. Valores típicos para el factor de corrección del material para intercambiadores de calor de carcasa y tubos

Material	Correction factor $f_M$
CS shell and tubes	1.0
CS shell, aluminum tubes	1.3
CS shell, monel tubes	2.1
CS shell, SS (low grade) tubes	1.7
SS (low grade) shell and tubes	2.9

*Tabla anexo 6. Valores típicos para el factor de corrección de presión*

Design pressure (bar absolute)	Correction factor $f_P$
0.01	2.0
0.1	1.3
0.5 to 7	1.0
50	1.5
100	1.9

*Tabla anexo 7. Valores típicos para el factor de corrección de temperatura*

Design temperature (°C)	Correction factor $f_T$
0–100	1.0
300	1.6
500	2.1

Tabla anexo 8. Factores empleados para el cálculo de los costes asociados a los equipos

Item	Type of process	
	Fluid processing	Solid processing
<i>Direct costs</i>		
Equipment delivered cost	1	1
Equipment erection, $f_{ER}$	0.4	0.5
Piping (installed), $f_{PIP}$	0.7	0.2
Instrumentation & controls (installed), $f_{INST}$	0.2	0.1
Electrical (installed), $f_{ELEC}$	0.1	0.1
Utilities, $f_{UTIL}$	0.5	0.2
Off-sites, $f_{OS}$	0.2	0.2
Buildings (including services), $f_{BUILD}$	0.2	0.3
Site preparation, $f_{SP}$	0.1	0.1
<i>Total capital cost of installed equipment</i>	3.4	2.7
<i>Indirect costs</i>		
Design, engineering and construction, $f_{DEC}$	1.0	0.8
Contingency (about 10% of fixed capital costs), $f_{CONT}$	0.4	0.3
<i>Total fixed capital cost</i>	4.8	3.8
<i>Working capital</i>		
Working capital (15% of total capital cost), $f_{WC}$	0.7	0.6
<i>Total capital cost, <math>f_I</math></i>	5.8	4.4

## **Bibliografía**

- [1] Society for Gas as a Marine Fuel (2023). Hydrogen as a marine fuel. ISBN 978-1-7398703-X-X
- [2] Sørensen, B., Spazzafumo, G. (2018). Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications
- [3] Scherzer, J., & Gruia, A. (1996). Hydrocracking science and Technology
- [4] Nielsen, J. R., & Christianse, L. J. (2011). Concepts in Syngas Manufacture: 10. *Imperial College Press*
- [5] Palma, V., Ruocco, C., Cortese, M., Renda, S., Meloni, E., Festa, G., & Martino, M. (2020). Platinum Based Catalysts in the Water Gas Shift Reaction: Recent Advances. *Metals*, 10(7), 866.
- [6] Sengupta, P. (2020). Refractories for Syngas Manufacturing en Refractories for the Chemical Industries, 149-171.
- [7] Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M., & Basile, A. (2018). Methanol Production and Applications: An Overview. *Science and Engineering*, 3-28
- [8] James, O. O., Chowdhury, B., Mesubi, M. A., & Maity, S. (2012). Reflections on the chemistry of the Fischer–Tropsch synthesis. *RSC Advances*, 2(19), 7347.
- [9] Steynberg, A. P., Dry, M. E., Davis, B. J., & Breman, B. (2004). Fischer-Tropsch Reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 152, 64-195
- [10] Tan, C. H., Nomanbhay, S., Shamsuddin, A. H., Park, Y., Hernández-Cocoletzi, H., & Show, P. L. (2022). Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide—A Review. *Frontiers in Energy Research*, 9
- [11] Ulmer, U., Dingle, T. W., Duchesne, P. N., Morris, R., Tavasoli, A., Wood, T. K., & Ozin, G. A. (2019). Fundamentals and applications of photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation. *Nature Communications*, 10(1)

[12] Li, W., Liu, J., Gu, J., Zhou, W., Yao, S., Si, R., Guo, Y., Su, H., Yan, C., Li, W., Zhang, Y., & Ma, D. (2017). Chemical Insights into the Design and Development of Face-Centered Cubic Ruthenium Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*.

[13] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2021). Guía técnica del biogás. *Subdirección General de Prospectiva, Estrategia y Normativa e Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE)* [https://energia.gob.es/es-es/Novedades/Documents/00HR\\_Biogas\\_V6.pdf](https://energia.gob.es/es-es/Novedades/Documents/00HR_Biogas_V6.pdf)

[14] Zhao, X., Joseph, B., Kuhn, J., & Ozcan, S. (2020). Biogas Reforming to Syngas: A Review. *iScience*, 23(5), 101082

[15] Rasi, S., Veijanen, A., & Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8), 1375-1380

[16] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Resúmenes de Salud Pública – Sulfuro de hidrógeno (Ácido sulfhídrico) (Hydrogen Sulfide). [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs114.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs114.html)

[17] Wang, J., Liao, L., Wang, L., & Wang, L. (2022). Influence of sampling methods and storage condition on volatile methyl siloxanes quantification in biogas. *Biomass & Bioenergy*, 158, 106347

[18] Nathalie, B., Jansen, J. A., Günther, B., & Nuria, M. (2015). Sustainable Biogas Production in Municipal Wastewater Treatment Plants [https://task37.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/32/2022/02/Wastewater\\_biogas\\_grey\\_web-1.pdf](https://task37.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/32/2022/02/Wastewater_biogas_grey_web-1.pdf)

[19] Eurostat (2023). Energy statistics - consumption and production by source. *Supply, transformation and consumption of renewables and wastes* [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG\\_CB\\_RW\\_custom\\_5118728/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG_CB_RW_custom_5118728/default/table?lang=en)

[20] Herrmann, C., Idler, C., & Heiermann, M. (2016). Biogas crops grown in energy crop rotations: Linking chemical composition and methane production characteristics. *Bioresource Technology*, 206, 23-35

[21] von Mitzlaff, K. (1988). Engines for biogas. *Vieweg*

- [22] International Energy Agency. (2018). Average costs of biogas production technologies per unit of energy produced (excluding feedstock) <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/average-costs-of-biogas-production-technologies-per-unit-of-energy-produced-excluding-feedstock-2018>
- [23] World Biogas Application. (2021). Biogas: Pathways to 2030 <https://www.worldbiogasassociation.org/pathwaysto2030/>
- [24] Generalitat Valenciana. INSTALACIONES ACTUALES DE PRODUCCIÓN DE BIOGÁS. [https://www.datawrapper.de/\\_/5yV9Z/](https://www.datawrapper.de/_/5yV9Z/)
- [25] Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., & Yu, X. (2015). Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 51, 521-532
- [26] Bauer, F., Persson, T., Hulteberg, C., & Tamm, D. (2013). Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5), 499-511
- [27] PETERSSON A., WELLINGER A. (2009). Biogas Upgrading Technologies – Developments and Innovations. *Task 37 – Energy from biogas and landfill gas*
- [28] Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36(2), 452-466
- [29] Coppola, G., & Papurello, D. (2018). Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H<sub>2</sub>S Removal. *Clean technologies*, 1(1), 40-57
- [30] Rodríguez-Castellón, E. (2002). On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(1), 1-20
- [31] H., Rossi, F., Gimenes, M., Costa, C. A., & Da Silva, M. F. C. G. (2004c). Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(3), 415-422
- [32] DUMONT E. (2015). H<sub>2</sub>S removal from biogas using bioreactors: a review. *International journal of energy and environment*, 6(5), 479-498

- [33] Verma, P., & Samanta, S. K. (2016). Overview of Biogas Reforming Technologies for Hydrogen Production: Advantages and Challenges. *Springer proceedings in energy*.
- [34] Zhao, X., Joseph, B., Kuhn, J. G., & Ozcan, S. (2020). Biogas Reforming to Syngas: A Review. *iScience*, 23(5), 101082.
- [35] Izquierdo, U., Barrio, V., Lago, N., Requies, J., Cambra, J. F., Güemez, M., & Arias, P. (2012). Biogas steam and oxidative reforming processes for synthesis gas and hydrogen production in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13829-13842.
- [36] Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z.-G., Yoshida, T. (2005). Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. *Fuel*, 84(7-8), 869-874.
- [37] Nezhad, M. Z., Rowshanzamir, S., & Eikani, M. H. (2009). Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 1292-1300.
- [38] Chehade, A. M. E. H., Daher, E., Assaf, J. C., Riachi, B., & Hamd, W. (2020). Simulation and optimization of hydrogen production by steam reforming of natural gas for refining and petrochemical demands in Lebanon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(58), 33235-33247.
- [39] Durán, F., Dorado, F., & Sánchez-Silva, L. (2020). Exergetic and Economic Improvement for a Steam Methane-Reforming Industrial Plant: Simulation Tool. *Energies*, 13(15), 3807.
- [40] Park, M., Kim, H., Gu, Y., & Jeong, D. (2023). Optimization of biogas-reforming conditions considering carbon formation, hydrogen production, and energy efficiencies. *Energy*, 265, 126273.
- [41] Muhaisen, A. (2022). Structural Catalyst: ZoneFlow™ Reactor. *Chemiprobe*. <https://www.chemiprobe.com/post/structural-catalyst-zoneflow-reactor>
- [42] Zhao, X., Joseph, B., Kuhn, J. G., & Ozcan, S. (2020a). Biogas Reforming to Syngas: A Review. *iScience*, 23(5), 101082.
- [43] Lima, D. A., Zanella, F. A., Lenzi, M. K., & Ndiaye, P. I. (2012). Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor: An Industrial Case. En InTech eBooks.

- [44] Paixão, V. B., Franco, L. F., & D'Angelo, J. P. (2020). Simulation and Design of a Water-Gas Shift Catalytic Multitubular Reactor with Integrated Heat Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(49), 21429-21438.
- [45] Rosner, F., Rao, A., & Samuelsen, S. (2020). Water gas shift reactor modelling and new dimensionless number for thermal management/design of isothermal reactors. *Applied Thermal Engineering*, 173, 115033.
- [46] Pichardo, C., & Delgado, M. (2003). Pseudo-bond graph model and simulation of an industrial flash separator. *Simulation Modelling Practice and Theory*.
- [47] Obradovic, A., Likozar B., & Levec, J. Steam Methane Reforming over Ni-based Pellet-type and Pt/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Structured Plate-type Catalyst: Intrinsic Kinetics Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013 52 (38), 13597-13606.
- [48] Summa, P., Samojeden, B., & Motak, M. (2019). Dry and steam reforming of methane. Comparison and analysis of recently investigated catalytic materials. A short review. *Polish Journal of Chemical Technology*, 21(2), 31-37.
- [49] Wang, S., Nabavi, S. A., & Clough, P. J. (2023). A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(42), 15879-15893.
- [50] Ratnasamy, C. Water Gas Shift Catalysis. *Science and Engineering*, 51(3), 325-440. <https://www.tandfonline.com/doi/epdf/10.1080/01614940903048661?needAccess=true&role=button>
- [51] Daza, Y., Kuhn, J. CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels. *RSC Advances*, 6, 49675.
- [52] GOBIERNO DE ESPAÑA. Hoja de ruta del hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable. [https://energia.gob.es/es-es/Novedades/Documents/hoja\\_de\\_ruta\\_del\\_hidrogeno.pdf](https://energia.gob.es/es-es/Novedades/Documents/hoja_de_ruta_del_hidrogeno.pdf)
- [53] TOWLER, Gavin, SINNOTT, Ray. Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design. 5ª edición. Oxford: Elsevier, 2009. ISBN 978-0-7506-8551-1

[54] Maxwell, C. Cost Indices. *Towering Skills*. <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/#chemical-engineering-plant-cost-index-cepci>

[55] SMITH, Robin. Chemical process design and integration. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005. ISBN 0-471-48681-7

[56] CHEMANALYST. Market Overview for the Quarter Ending March 2023. [Hydrogen Price, Prices, News, Monitor | ChemAnalyst](#)

[57] ICIS. Quarterly European Hydrogen Markets Q1 2023 Update. 10-05-2023 [ICIS Quarterly European Hydrogen Markets Q1 2023 Update | ICIS](#)

[58] CLEAN HYDROGEN PARTNERSHIP. Hydrogen cost and sale prices. [Hydrogen cost and sales prices | H2Valleys](#)

[59] Pasini, G., Baccioli, A., Ferrari, L., Antonelli, M., Frigo, S., & Desideri, U. (2019). Biomethane grid injection or biomethane liquefaction: A technical-economic analysis. *Biomass & Bioenergy*, 127, 105264.

[60] Li, H., Larsson, E., Dahlquist, E., & Yu, X. (2015). Feasibility study on combining anaerobic digestion and biomass gasification to increase the production of biomethane. *Energy Conversion and Management*, 100, 212–219.

[61] PETERS, M.S. y TIMMERHAUS, K.D. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 4<sup>a</sup> Edición. Estados Unidos de América: McGraw-Hill, 1991. ISBN: 0-07-100871-3