

**SIMULACIÓN EN ASPEN HYSYS DEL PROCESO DE METANACIÓN A PARTIR
DE CO2 CAPTURADO EN LA PRODUCCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS,
COMO UNA SOLUCIÓN PARA UN COMBUSTIBLE SOSTENIBLE**

CAMILO JARA RODRÍGUEZ

JUAN ESTEBAN HERNÁNDEZ CUBEROS

**PROYECTO INTEGRAL DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ENERGÍAS**

DIRECTORA

ADRIANGELA CHIQUINQUIRA ROMERO SÁNCHEZ

MSC. INGENIERA DEL GAS

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA EN ENERGÍAS

BOGOTÁ D.C.

2025

NOTA DE ACEPTACIÓN

Nombre
Firma del director

Nombre
Firma presidente del jurado

Nombre
Firma del jurado

Nombre
Firma del jurado

Bogotá D.C, febrero 2025

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA PEÑA

Consejero institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA PEÑA

Vicerrectora Académica

Dra. MARÍA FERNANDA VEGA DE MENDOZA

Vicerrectora de Investigaciones y Extensión

Dra. SUSAN MARGARITA BENAVIDES TRUJILLO

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RAMIRO AUGUSTO FORERO CORZO

Secretario General

Dr. JOSÉ LUIS MACÍAS RODRIGUEZ

Decano Facultad de ingenierías

Ing. CARLOS MAURICIO VELOZA VILLAMIL

Directora del Programa de Ingeniería de Petróleos

Ing. MÓNICA YINETTE SUÁREZ SERRANO

DEDICATORIA

A mis padres, Claudia y Javier, por su incondicional apoyo y amor, que han sido la base de todos mis logros. A mi perrito Max, mi constante compañía, por traer alegría y consuelo en cada paso de este viaje. A mis amigos, por su motivación constante y por recordarme siempre la importancia de la perseverancia. A mis profesores y mentores, por su guía y sabiduría, que han iluminado mi camino académico. A mis tatos, que son mi motivación día a día. A mi compañero y amigo, Camilo Jara, por darme su confianza y ser la persona con quien conté para lograr este proceso. Y, finalmente, a todos aquellos que creen en la ciencia y la investigación como herramientas para construir un mundo mejor. Este trabajo es un reflejo de todos ustedes.

- Juan Esteban Hernández Cuberos

A mis padres, Lorenzo y Adriana, por su amor incondicional, su apoyo constante y por ser mi fuente de fortaleza en cada etapa de mi vida. A mis hermanos, Alejandro y Daniela, por ser compañeros invaluableles y brindarme siempre su aliento en los momentos cruciales. A mi novia, Daniela, por su paciencia, comprensión y el amor que me ha acompañado durante este camino. A mi perrita Sahara, quien con su alegría y lealtad ha sido un refugio en los días más desafiantes. A mis amigos y compañeros, por los momentos compartidos que llenaron esta experiencia de memorias inolvidables. A los docentes que, con su dedicación y conocimiento, contribuyeron de manera significativa a mi formación, no solo académica, sino también personal. A mi compañero, Juan, que me acompañó con paciencia, cariño y risas en la elaboración de este trabajo. Finalmente, a mi abuelita Beatriz, quien, desde el cielo, guía mis pasos y me inspira a ser cada día una mejor persona y un profesional íntegro.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento por formar parte de este logro.

- Camilo Jara Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A Dios, primeramente, por permitirnos cumplir este nuevo reto, que hoy culmina como un logro significativo. A la profesora Adriangela, por todo su apoyo incondicional, paciencia y orientación a lo largo de este proceso. A nuestras familias, cuyo constante respaldo y amor han sido un pilar fundamental durante este camino. A nuestros amigos, por su entusiasmo y aliento que han hecho este viaje más llevadero. Y a todas las personas que, de alguna manera, contribuyeron a la realización de este proyecto, les expresamos nuestro más sincero agradecimiento.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	26
Objetivo General	26
Objetivos Específicos	26
1. MARCO TEÓRICO	27
1.1. Gases	27
1.1.1. Dióxido de Carbono (CO ₂)	27
1.1.2. Hidrógeno (H ₂)	28
1.2. Reacción Química	30
1.2.1. Reactivos	30
1.2.2. Productos	31
1.2.3. Catalizador	32
1.3. Metanación	32
1.4. Catalizadores del Proceso	37
1.4.1. Catalizadores de metales nobles	37
1.4.2. Catalizadores de metales no nobles	38
1.5. Reactores del Proceso	39
1.5.1. Lecho fijo	42
1.5.2. Lecho fluidizado	42
1.5.3. Lecho móvil	44
1.5.4. Membrana	45

2.	METODOLOGÍA	46
2.1.	Primera Etapa	46
2.2.	Segunda Etapa	48
2.3.	Tercera etapa	50
2.4.	Cuarta Etapa	52
2.5.	Quinta Etapa	54
3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
3.1.	Estudio Cienciométrico	58
3.2.	Selección del Reactor	62
3.3.	Selección del Catalizador	65
3.4.	Modelamiento en Aspen Hysys	70
3.5.	Análisis de Sensibilidad	80
3.6.	Cálculo de la huella de carbono	113
4.	CONCLUSIONES	116
	RECOMENDACIONES	118
	REFERENCIAS	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Histórico de emisiones totales de CO ₂ por año	20
Figura 2 Histórico de emisiones de CO ₂ por año debido a la quema de combustibles fósiles	21
Figura 3 Densidades energéticas de diversos combustibles	29
Figura 4 Influencia de la presión en el equilibrio de composición en la metanación del CO ₂ y en el desplazamiento del agua y gas.	34
Figura 5 Influencia de la temperatura en el equilibrio de composición en la metanación del CO ₂ y en el desplazamiento del agua y gas.	35
Figura 6 Clasificación de Geldart para reactores de lechos fluidizados	43
Figura 7 Diagrama de flujo del proceso de investigación	46
Figura 8 Documentos relacionados con la metanación durante el año 2020 a 2024	59
Figura 9 Documentos relacionados con la metanación por país de publicación.	60
Figura 10 Diagrama del proceso de metanación	70
Figura 11 Diagrama del proceso de metanación en Aspen Hysys	71
Figura 12 Expresión de la cinética para el catalizador Ni/Al ₂ O ₃	72
Figura 13 Parámetros finales del modelo cinético Ni/Al ₂ O ₃	73
Figura 14 Parámetros finales del modelo cinético Ru/Al ₂ O ₃	75
Figura 15 Parámetros finales del modelo cinético Ru-Ce/Al ₂ O ₃	77
Figura 16 Conversión y selectividad con 100 kg de NiAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	81

Figura 17 Conversión y selectividad con 100 kg de RuAl_2O_3 en función de la temperatura.	82
Figura 18 Conversión y selectividad con 100 kg de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.	83
Figura 19 Selectividad de los tres catalizadores en función de la temperatura, empleados a 100 kg.	84
Figura 20 Conversión del CO_2 de los tres catalizadores en función de la temperatura, empleados a 100 kg.	85
Figura 21 Flujos masicos del CO_2 y el agua en la línea de salida del reactor, con el catalizador de NiAl_2O_3 a 100 kg.	86
Figura 22 Flujos masicos del CO_2 y el agua en la línea de salida del reactor, usando el catalizador de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ a 100 kg	87
Figura 23 Flujos masicos del CO_2 y el agua en la línea de salida del reactor, usando el catalizador de RuAl_2O_3 a 100 kg.	88
Figura 24 Conversión y selectividad con 300 kg de NiAl_2O_3 en función de la temperatura.	89
Figura 25 Conversión y selectividad con 300 kg de RuAl_2O_3 en función de la temperatura.	89
Figura 26 Conversión y selectividad con 300 kg de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.	90
Figura 27 Conversión de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 300 kg de catalizador.	91
Figura 28 Selectividad del CH_4 de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 300 kg de catalizador.	92
Figura 29 Flujos masicos del CO_2 y el agua en la línea de salida del reactor a 300 kg, usando el catalizador de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$	93

Figura 30 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 300 kg, usando el catalizador de RuAl ₂ O ₃ .	93
Figura 31 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 300 kg, usando el catalizador de NiAl ₂ O ₃	94
Figura 32 Conversión y selectividad con 500 kg de NiAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	95
Figura 33 Conversión y selectividad con 500 kg de RuAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	96
Figura 34 Conversión y selectividad de con 500 kg de RuCeAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	97
Figura 35 Selectividad del CH ₄ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 500 kg de catalizador.	97
Figura 36 Conversión del CO ₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 500 kg de catalizador.	98
Figura 37 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 500 Kg, usando el catalizador de NiAl ₂ O ₃ .	99
Figura 38 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 500 Kg, usando el catalizador de RuAl ₂ O ₃	99
Figura 39 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 500 Kg, usando el catalizador de RuCeAl ₂ O ₃ .	100
Figura 40 Conversión y selectividad con 800 kg de NiAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	101
Figura 41 Conversión y selectividad con 800 kg de RuAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	102
Figura 42 Conversión y selectividad con 800 kg de RuCeAl ₂ O ₃ en función de la temperatura.	103

Figura 43 Conversión del CO ₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 800 kg de catalizador.	104
Figura 44 Selectividad del CH ₄ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 800 kg de catalizador.	104
Figura 45 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 800 Kg, usando el catalizador de RuCeAl ₂ O ₃ .	105
Figura 46 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 800 Kg, usando el catalizador de RuAl ₂ O ₃ .	106
Figura 47 Flujos masicos del CO ₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 800 Kg, usando el catalizador de NiAl ₂ O ₃ .	106
Figura 48 Flujos masicos del CH ₄ a 100 Kg, usando el catalizador de RuAl ₂ O ₃ .	108
Figura 49 Flujos masicos del CH ₄ a 300 Kg, usando el catalizador de NiAl ₂ O ₃ .	108
Figura 50 Flujos masicos del CH ₄ a 800 Kg, usando el catalizador de RuAl ₂ O ₃ .	109
Figura 51 Selectividad del CH ₄ del RuCeAl ₂ O ₃ , en función de la temperatura, a diferentes presiones, usando 800 kg de catalizador.	112
Figura 52 Selectividad del CH ₄ del RuCeAl ₂ O ₃ , en función de la temperatura, a diferentes presiones, usando 800 kg de catalizador	112

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Procesos híbridos de metanación	37
Tabla 2 Matriz de selección de reactores	48
Tabla 3 Matriz de selección de catalizadores	51
Tabla 4 Matriz de selección de reactor teórica	64
Tabla 5 Matriz con la valoración para la selección de reactor	64
Tabla 6 Matriz de selección de los catalizadores	66
Tabla 7 Intervalos de temperatura de operación para la construcción de la matriz de selección	67
Tabla 8 Intervalos de presión de operación para la construcción de la matriz de selección	68
Tabla 9 Intervalos de porcentaje de conversión del CO ₂ y selectividad del CH ₄ para la construcción de la matriz de selección	69
Tabla 10 Tabla de resultados a distintas temperaturas Ni/Al ₂ O ₃	74
Tabla 11 Tabla de resultados a distintas presiones Ni/Al ₂ O ₃	74
Tabla 12 Tabla de resultados a distintas temperaturas Ru/Al ₂ O ₃	76
Tabla 13 Tabla de resultados a distintas presiones Ru/Al ₂ O ₃	77
Tabla 14 Tabla de resultados a distintas temperaturas Ru-Ce/Al ₂ O	79
Tabla 15 Tabla de resultados a distintas presiones Ru-Ce/Al ₂ O	79
Tabla 16 Tabla resumen de los mejores casos para cada escenario de estudio	107

Tabla 17	Tabla de resultados con una presión de 10 Bar para el NiAl_2O_3	110
Tabla 18	Tabla de resultados con una presión de 30 Bar para el NiAl_2O_3	110
Tabla 19	Tabla de resultados con una presión de 10 Bar para el RuAl_2O_3	111
Tabla 20	Tabla de resultados con una presión de 30 Bar para el RuAl_2O_3	111

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1	Ecuación de una reacción	31
Ecuación 2	Ecuación de reacción de la formación de agua.	31
Ecuación 3	Ecuación de la reacción de metanación a partir del CO ₂	33
Ecuación 4	Ecuación de la reacción de metanación a partir del CO	33
Ecuación 5	Ecuación del desplazamiento del agua-gas	33
Ecuación 6	Ecuación de la formación de carbono	36
Ecuación 7	Conversión del CO ₂	53
Ecuación 8	Selectividad del CH ₄	54
Ecuación 9	CO ₂ capturado	56
Ecuación 10	Factor de emisión	56
Ecuación 11	Cálculo de la huella de carbono	56
Ecuación 12	CO ₂ Capturado RuCeAl ₂ O ₃	113
Ecuación 13	Factor de conversión de emisión del CO ₂ RuCeAl ₂ O	113
Ecuación 14	Cálculo de la huella de carbono para el RuCeAl ₂ O ₃	113

RESUMEN

El presente proyecto se centra en la simulación del proceso de metanación del dióxido de carbono (CO_2) capturado durante la producción de hidrocarburos para la producción de gas metano (CH_4), un combustible sostenible que permite la implementación de procesos de economía circular en la industria del oil and gas, brindando una solución al venteo y quema de gas metano que es implementado en varias locaciones donde se producen hidrocarburos en el país, en dichas instalaciones, cuando son remotas también se hace uso de plantas de generación eléctrica por diesel para el suministro de energía, las cuales generan emisiones de dióxido de carbono. Éste fue realizado haciendo uso de Aspen HYSYS, en donde se modelaron diversos escenarios que incluyen tres catalizadores en diferentes condiciones operativas, permitiendo un análisis profundo de su rendimiento en términos de conversión de CO_2 y selectividad hacia la formación del CH_4 .

Se llevó a cabo un análisis detallado de los reactores más adecuados para este proceso, priorizando la eficiencia y la sostenibilidad industrial. Además, para el desarrollo de este trabajo fueron consultados distintos catalizadores para finalmente seleccionar 3 sustancias a estudiar, tomando en consideración como criterios de elección, su aplicación, su temperatura y presión de operación en el reactor y su rendimiento respecto a la selectividad hacia la formación de gas metano y en conversión del dióxido de carbono.

Los resultados obtenidos permitieron establecer un punto de referencia en el diseño de procesos industriales que integren la captura y reutilización de CO_2 , donde el estudio arrojó, que el RuAl_2O_3 alcanza una producción máxima de CH_4 de 4.181,55 kg/hr (6.364,61 m^3 /hr) con 800 kg de catalizador, siendo este el escenario con mayores producciones de gas metano, con una entrada de CO_2 al reactor de 12.306 kg/hr. Promoviendo así, una economía circular y la transición hacia sistemas energéticos más responsables con el medio ambiente.

Finalmente, los hallazgos obtenidos no solo subrayan la viabilidad técnica del proceso, sino que también resaltan su potencial para reducir la huella de carbono en la industria del petróleo y gas, siendo el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el catalizador que se destaca como

el más eficiente en términos de sostenibilidad ambiental, con una huella de carbono anual de 21,900.64 toneladas de CO₂ equivalente; demostrando el impacto positivo de la metanación como solución innovadora en la producción de combustibles sostenibles.

PALABRAS CLAVE: Metanación, Catalizador, CO₂ , H₂, Reactor De Membrana, Huella De Carbono.

INTRODUCCIÓN

El presente proyecto se centra en la evaluación del proceso de metanación del dióxido de carbono (CO_2) capturado en la producción de hidrocarburos, con el objetivo de convertirlo en metano (CH_4), un combustible sostenible. El estudio se enfoca en identificar los reactores y catalizadores más eficientes para optimizar este proceso, buscando ofrecer una solución viable para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en la industria del petróleo y gas.

Según la redacción realizada por BBC News Mundo, desde la Revolución Industrial, el uso intensivo de combustibles fósiles ha generado un incremento significativo en las emisiones de CO y CO_2 , contribuyendo al cambio climático y deterioro ambiental, por tal motivo, como solución a esta problemática, la captura y reutilización del dióxido de carbono han surgido como estrategias cruciales para mitigar los impactos ambientales negativos. [1]

Así mismo, el diario La Vanguardia, menciona que la metanación de CO_2 , no solo permite la producción de Gas Natural Sintético (GNS), sino que también promueve una economía circular al transformar un residuo industrial en un recurso energético valioso. [2]

Profundizando más en las emisiones de dióxido de carbono generadas desde la revolución industrial, BBC News Mundo, menciona que, a partir del siglo XVIII, periodo de la historia cuando comenzó la primera de ellas, fue un periodo que se caracterizó por tener transformaciones sociales y económicas donde es importante destacar la implementación de diversas tecnologías enfocadas a la producción en gran escala. Entre las cuales destaca la construcción de la máquina de vapor sobresalió como la invención más relevante de la época puesto que permitió que a través del uso de los combustibles fósiles como fuente de energía, especialmente el carbón, se realizarán todo tipo de trabajos impulsando el desarrollo y crecimiento de diversos países, principalmente los del occidente de Europa. Después de esta época, se ha venido generando altas emisiones de CO y CO_2 , derivadas de las actividades industriales, que han ido afectando la atmósfera y la calidad del aire. [1] No obstante, es importante

resaltar que éstas en sus inicios presentaron un incremento paulatino hasta el siglo XX.

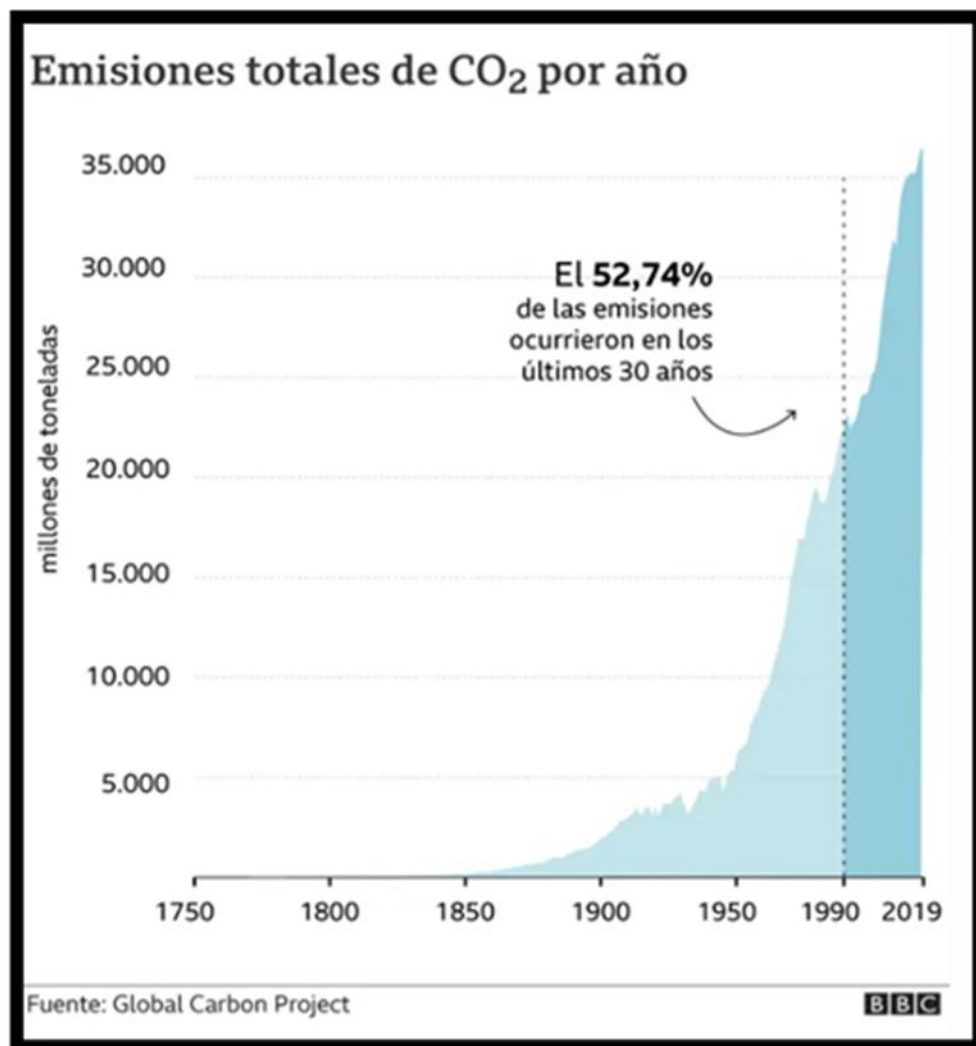
De igual manera, en la misma publicación realizada por BBC News Mundo, afirman que durante el siglo XX y subsiguiente a la segunda guerra mundial, especialmente con el auge de la industria petrolera y la industrialización de varios países como Estados Unidos, Alemania, Rusia, China, India, etc. Se experimentó un incremento de manera exponencial del uso y demanda de este tipo de combustibles y así mismo las emisiones de gases de efecto invernadero, cabe resaltar, que dicha tendencia se vio fuertemente marcada a partir de 1950, año en el cual las emisiones de CO₂ aumentaron de 4.000 millones de toneladas por año a 6.000 millones de toneladas. Adicionalmente, para el año 1989 las emisiones ya rondaban por uno 22.000 millones de toneladas por año cuadruplicando dicho valor en menos de 40 años, lo que es más alarmante, es que, en el 2019 se alcanzó unos 36.400 millones de toneladas anuales a nivel mundial; en definitiva, los datos arrojan que aproximadamente el 50% de las emisiones de CO₂ han sido generadas en los últimos 35 años, lo cual se ve relajado en la figura N°1 presentada a continuación.[1]

Para 2022, tal como se observa en la figura 1, las emisiones globales llegaron a 105,139 millones de toneladas de CO₂ equivalente por año, duplicando las emisiones de 1990. Este incremento, de acuerdo con el reporte del IPCC Sixth Assessment, ha contribuido al calentamiento global, con una temperatura global actual de más de 1°C superior a la del período 1850-1900, principalmente debido a actividades humanas en los sectores de energía, transporte y agricultura [3].

Por otra parte, el Argendata, sostiene que desde 1990 hasta 2022, las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) se duplicaron y que el sector eléctrico experimentó un aumento del 300%, mientras que el sector transporte incrementó sus emisiones en un 262%. La combustión industrial y los procesos vieron un incremento del 156%, y la explotación de combustibles aumentó en un 120%. En cuanto al sector de la construcción, se observó un incremento del 30%. Las emisiones provenientes de la agricultura crecieron un 57%, y las generadas por los residuos aumentaron en un 62%. [4]

Figura N° 1.

Histórico de emisiones totales de CO₂ por año



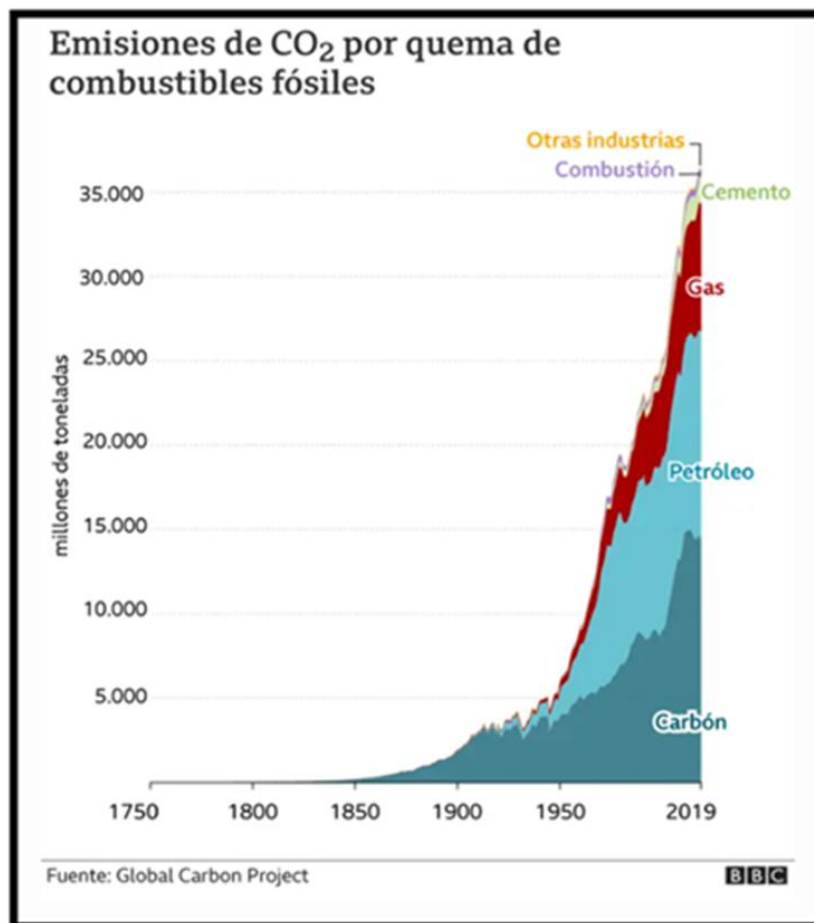
Nota: La gráfica muestra el histórico de las emisiones de CO₂ desde el año 1850 hasta el año 2019, donde aproximadamente el 50% de las emisiones de CO₂ han sido generadas en los últimos 35 años. Tomado de: BBC News Mundo, “Los gráficos muestran que más del 50% de las emisiones de CO₂ ocurrieron en los últimos 30 años”, 6, noviembre, 2021, [En línea]. Disponible: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-59013521>

Adicionalmente, para ampliar un poco el panorama de esta compleja problemática es importante resaltar que la BBC News Mundo, informa que las emisiones de este compuesto han sido generadas en su mayoría por la quema de combustibles fósiles,

para la generación de energía, la obtención y transformación de materiales en la industria y para el transporte a nivel mundial, entre los cuales destacan el uso del carbón, el gas y otros productos derivados de los hidrocarburos como lo son la gasolina, el diesel y el Jet A (kerosén) [1]. Por tal motivo, es evidente que el uso indiscriminado de los combustibles fósiles a nivel mundial, posterior a 1950 ha generado millones de toneladas de CO₂ por año afectando negativamente al medio ambiente y favoreciendo al cambio climático, como se evidencia en la figura N° 2.

Figura N° 2.

Histórico de emisiones de CO₂ por año por quema de combustibles fósiles.



Nota: La gráfica muestra el histórico de las emisiones de CO₂ producidas por las diferentes fuentes y sectores industriales. Tomado de: BBC News Mundo, “Los gráficos muestran que más del 50% de las emisiones de CO₂ ocurrieron en los últimos 30 años”, 6, noviembre, 2021, [En línea]. Disponible: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-59013521>

Sin embargo, a pesar del difícil panorama que se aprecia debido a los altos volúmenes de gases de efecto invernadero generados mundialmente, en los últimos años se ha venido abordando esta problemática de distintas maneras generando planes de desarrollo de energías alternativas para proveer energía limpia, las cuales comprenden las siguientes iniciativas:

En primer lugar, La Vanguardia, destaca el uso de diferentes fuentes de energías que no generan este tipo de emisiones como la energía solar fotovoltaica, eólica, mareomotriz e hidráulica, entre otras. [2]

Adicionalmente, el diario El País, enumera y explica las diferentes industrias donde se requiere el uso de combustibles fósiles en sus procesos, se ha venido trabajando en la captura del CO₂ para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, el cual en la mayoría de los casos se secuestra y se almacena para posteriormente darle algún uso entre los cuales destacan: [5]

1. Inyección en el subsuelo, esta es una solución que industria como la petrolera emplea, ya que son quienes poseen la infraestructura y las facilidades necesarias para el almacenamiento de grandes volúmenes de esta sustancia para su posterior disposición en el subsuelo.
2. La producción de combustibles sintéticos, entre los cuales destaca de manera principal la metanación de CO₂ para la obtención de Gas Natural Sintético (GNS).
3. Elaboración de bebidas carbonatadas como sodas, gaseosas y cervezas.
4. Para la conservación de alimentos en la industria alimenticia.
5. En el tratamiento de aguas como aditivo o sustancia para la corrección del pH del agua.
6. En los extintores de CO₂ comprimido para el manejo de incendios producidos por siniestros de origen eléctrico.
7. Producción de fertilizantes ya que es un compuesto químico empleado en la fabricación de urea.
8. En la industria colchonera se emplea para la obtención de espumas de poliuretano empleado para la manufacturación de los colchones.

9. En el sector de la construcción, cuando se trabaja con hormigón, el CO₂ puede inyectarse para el curado de este material.

Para complementar, BBC News Mundo, reporta que a partir de los años 70 se ha venido estudiando el proceso de la “Metanación” principalmente del dióxido de carbono y del monóxido de carbono, estudiando la reacción de Sabatier junto con diferentes catalizadores a diferentes condiciones para identificar los productos obtenidos y sus cantidades, abriendo una posibilidad para la implementación de lo que se considera un residuo industrial como un recurso aprovechable. Esto con la finalidad de obtener gas metano en una alta concentración de pureza como un vector energético alternativo y sostenible, dando lugar a procesos energéticos circulares o cíclicos, donde los residuos sean empleados como materia prima para la obtención de un combustible con bajas emisiones de gases de efecto invernadero y ayudando a reducir la huella de carbono en los procesos industriales [6].

Los últimos años, se ha venido estudiando y trabajando en diferentes métodos de metanación bajo diferentes condiciones y con distintos tipos de catalizadores con diversas concentraciones en aras de encontrar un proceso que permita producir CH₄. BBC News Mundo, explica que de poder incorporar la producción de metano como un combustible alternativo y sustentable en diferentes sectores económicos y productivos, enfocados de manera especial a la industria energética y las empresas del Oil and Gas que han centrado sus esfuerzos de manera especial en la reducción de su huella de carbono, para esto han implementado procesos como la captura y almacenamiento del CO₂ para incluirlos en algunas de sus actividades como lo es la inyección de este compuesto como método de recobro mejorado en la producción de hidrocarburos [6].

La implementación para este tipo de procesos se puede realizar en campos de producción petrolera, dado que es frecuente que la presencia de hidrogeno, materia prima necesaria para el proceso de metanacion, esta se puede obtener de forma directa dentro de la formación, o de forma indirecta por medio de un proceso de electrolisis, aprovechando el agua de formación allí presente.

Adicionalmente, Tregambi et al, explican que debido a la alta demanda energética que requieren los distintos procesos que conforman la cadena productiva de los hidrocarburos, los cuales a su vez generan grandes volúmenes y emisiones de este residuo hacia la atmósfera, se han buscado diferentes usos o destinos para aprovechar estas cantidades de CO₂ en distintos procesos y evitar su mal manejo o disposición final. [7]

Tregambi et al, sostienen que el proceso de la metanación sea una alternativa bastante atractiva para esta industria energética, ya que permite el uso de un desecho producido durante toda la cadena de valor, puede ser tomado como fuente o materia prima para la producción de Gas Natural Sintético. No obstante, su adición a los procesos petroleros no ha sido tan sencilla debido a que para su obtención se requiere de una fuente de hidrógeno junto con catalizadores para conseguir una buena eficiencia de conversión. [7]

Finalmente, Rönsch et al, en su publicación advierten que debido a los diversos problemas y bajos rendimientos que ha presentado la reacción de la metanación, en las últimas décadas se ha venido abordando de manera más profunda mediante diferentes investigaciones donde se ha estudiado el desempeño de distintos reactores y con diferentes catalizadores para buscar los mejores rendimientos a la hora de tener los productos deseados, a manera de laboratorio y pequeña escala, contrastando su rendimiento con las sustancias comerciales ya existentes. [8]

Este proyecto utiliza simulaciones en Aspen Hysys para modelar el proceso de metanación, evaluando diferentes catalizadores para determinar cuáles ofrecen el mejor rendimiento y eficiencia. Con la finalidad de obtener concentraciones de metano elevadas que estén por encima del 85%, para que este pueda ser utilizado como un vector energético alternativo en la generación eléctrica y el transporte, sectores críticos dentro de la industria energética.

Además de contribuir a la reducción de la huella de carbono, este estudio pretende ofrecer una perspectiva realista sobre la implementación de la metanación en la cadena de valor de la industria petrolera. Los resultados de esta investigación no sólo

serán relevantes para las empresas del sector oil & gas, sino que también podrán aplicarse en otras industrias que busquen soluciones sostenibles para gestionar sus emisiones de CO₂.

OBJETIVOS

Objetivo General

Simular en Aspen Hysys el proceso de metanación a partir del CO₂ capturado en la producción de los hidrocarburos, como una solución para un combustible sostenible.

Objetivos Específicos

- Indagar la literatura sobre la reacción de la metanación a partir del CO₂ y del H₂.
- Seleccionar el reactor más adecuado que brinde un alto rendimiento y eficiencia de conversión del CO₂ en CH₄.
- Establecer los tres catalizadores y las concentraciones porcentuales objeto de estudio con base en su rendimiento, su uso y su disponibilidad.
- Modelar el proceso de metanación en Aspen Hysys.
- Analizar los resultados obtenidos para el cálculo de los volúmenes de metano producidos, midiendo su impacto en la reducción de la huella de carbono.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Gases

En el ámbito de la química y la física, según Atkins, los gases representan un estado fundamental de la materia que posee características únicas y aplicaciones industriales extensivas. Los gases son una de las formas más volátiles de la materia, caracterizándose por tener partículas con una gran distancia entre sí y una cohesión muy baja, lo que les permite expandirse y ocupar cualquier espacio disponible [9].

De igual manera Atkins menciona que, las moléculas que componen un gas son homogéneas en tamaño y masa, lo cual influye en su comportamiento específico bajo distintas condiciones de presión y temperatura [9].

En el ámbito industrial, Sharma dice que los gases tienen aplicaciones extensivas en sectores como el químico, científico, alimenticio y energético, entre otros [10]. Algunos de los gases industriales más comunes incluyen el acetileno (C_2H_2), el argón (Ar), el dióxido de carbono (CO_2), el oxígeno (O_2), el nitrógeno (N_2) y el hidrógeno (H_2). Estos gases desempeñan funciones críticas tales como la regulación de temperaturas, la realización de reacciones químicas, el tratamiento de aguas y la limpieza de superficies. No obstante, la disposición final de estos gases plantea desafíos importantes. Conforme al panel intergubernamental del cambio climático, expone que la mayoría son emitidos a la atmósfera, causando efectos adversos como la absorción de la energía solar y el mantenimiento del calor cerca de la superficie terrestre, lo que contribuye al calentamiento global. Además, la liberación de estos gases reduce significativamente la calidad del aire y fomenta fenómenos como la lluvia ácida [11].

1.1.1. Dióxido de Carbono (CO_2)

El dióxido de carbono (CO_2) es, en condiciones ambientales, según Arroyo, un gas inodoro e incoloro, que está constituido de un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno unidos por enlaces covalentes. Es producido en los procesos de fermentación, respiración y combustión. [12]

Este compuesto químico forma parte de tres sistemas estabilizadores del ciclo del carbono, por el cual el carbono se intercambia en la biósfera global; el CO_2 actúa

como un gran termostato al impedir la fuga total de la radiación solar que incide en la Tierra, regulando así su temperatura, también interviene en la regulación del nivel de pH de los océanos mediante la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) el cual es neutralizado por el carbonato de calcio (CaCO_3) presente en el medio. Adicionalmente Arroyo menciona que el dióxido de carbono es un componente natural del aire y un gas de efecto invernadero junto con el vapor de agua, metano y óxido nitroso. [12]

1.1.2. Hidrógeno (H_2)

Para el Departamento de energía de los Estados Unidos, el hidrógeno (H_2) es considerado actualmente como el elemento que podría desempeñar en las próximas décadas un papel comparable al que tuvo el petróleo durante el siglo pasado. La adopción del H_2 puede llegar a ser capaz de sostener la demanda de energía y transporte de las actuales sociedades, pero enfrenta importantes desafíos técnicos, económicos y sociales. Esto se debe a que el H_2 , el gas más liviano en la naturaleza, requiere tecnologías avanzadas para su manejo y presenta ciertos riesgos en su uso cotidiano. [13]

El hidrógeno es una herramienta clave para la conversión de diferentes formas de energía, aunque debe ser generado a partir de compuestos comunes como el agua (hidrógeno verde) o el metano (hidrógeno azul) [13]. Para Eroglu y Horowitz existen otros tipos de hidrógeno, como el hidrógeno blanco, presente en la naturaleza, y el hidrógeno obtenido por procesos de gasificación (hidrógeno negro) [14].

Es importante aclarar que, aunque el hidrógeno se considera un vector energético, es decir, un portador de energía su generación no siempre proviene de fuentes que no emiten gases de efecto invernadero (GEI). Por ejemplo, el hidrógeno gris, que se produce a partir de combustibles fósiles sin captura de carbono, contribuye significativamente a las emisiones de GEI [14]. Sin embargo, Hurtado destaca que con el desarrollo tecnológico continuo, el hidrógeno ya está disponible para su aplicación en el ámbito energético, con el potencial de reducir significativamente las emisiones en comparación con los combustibles tradicionales [15].

Figura N°3.

Densidades energéticas de diversos combustibles.

	Densidad [kg/m ³]	Energía almacenada		
		Volumen [kWh/m ³]	Volumen [kWh/Nm ³]	Masa [kWh/kg]
H ₂ líquido (1 bar; -252,8°C)	70,71	2.375	3	33,59
H ₂ gas (300 bar; 25°C)	20,55	690		
H ₂ gas (700 bar; 25°C)	47,96	1.611		
Gas natural (1 bar; 25°C)	0,65	9,1	10	13,93
Butano líquido (25°C)	550	7.000	33	12,73
Gasolina	750	9.270	–	12,36

Nota: Se recogen las densidades energéticas (volumétricas y máscas) de diversos combustibles en su forma habitual de suministro. Tomado de: Hurtado, J. I. L., & Soria, B. Y. M. (2007). El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.

https://www.academia.edu/download/56956124/el_hidrogeno_y_la_energia.pdf

En la figura 3, se observa que el hidrógeno tiene la capacidad de almacenar cerca del triple de energía por unidad de masa en comparación con otros combustibles. Sin embargo, debido a su baja densidad (89,3 g/Nm³), es el que menos energía contiene por unidad de volumen, aproximadamente un tercio de la que almacena el gas natural canalizado. Para Hurtado, esta característica presenta desafíos en cuanto a su transporte, almacenamiento y distribución, sobre todo en comparación con combustibles como la gasolina o el butano, lo que complica su uso en aplicaciones que requieren movilidad, como el transporte o dispositivos portátiles. [15]

Para el concejo mundial de energía, al año 2021, la producción mundial de hidrógeno es de aproximadamente 41 millones de toneladas, lo que equivale a un valor energético de 119 Mtep. En comparación, la demanda mundial de energía primaria en 2003 fue de 9.741 Mtep, mientras que en la Unión Europea fue de 1.500 Mtep.

Esto implica que la producción global de hidrógeno solo cubriría alrededor de 12% de la demanda energética mundial [16]. Por lo tanto, si se busca avanzar hacia una economía basada en el hidrógeno, es esencial aumentar significativamente su producción y diversificar las fuentes de obtención para asegurar el suministro energético.

Casi la mitad del hidrógeno producido en el mundo, en el año 2021, proviene del gas natural (48%), mientras que el 96% de toda la producción de hidrógeno utiliza combustibles fósiles como fuente de energía primaria. De esta producción, el 95% es "cautiva", lo que significa que se genera para consumo propio de las industrias que lo necesitan, como las petroquímicas y las refinerías, según Aragón [17]. En cuanto a los usos del hidrógeno, el 72% se destina a la industria química, donde el 50% se utiliza para la producción de amoníaco, el 37% en refinerías y el 8% para la producción de metanol, donde el 5% restante usado para pequeños procesos industriales o procesos específicos. Sin embargo, actualmente el hidrógeno no se emplea con fines energéticos. El concejo mundial de energía expone, que estas cifras reflejan que los sistemas de producción de hidrógeno no están aún preparados para satisfacer las demandas de una futura "sociedad del hidrógeno", lo que pone de manifiesto la necesidad de actualizar y transformar estos sistemas para garantizar un suministro adecuado y sostenible a largo plazo. [16]

1.2. Reacción Química

Según Chang, se considera que una reacción química es toda acción que permite transformar una o más sustancias en otras diferentes a las iniciales. Este proceso implica la reubicación o el cambio de posición de los átomos que componen dichas sustancias.[18]

1.2.1. Reactivos

Chang describe que, son aquellos compuestos químicos que hacen parte del sistema y que dan lugar a la reacción química, es decir que son aquellos presentes antes de que esta suceda y que se ubican a lado izquierdo de la ecuación de reacción, como se explica en la ecuación 1.[18]

1.2.2. Productos

Chang los define como, aquellos compuestos obtenidos como resultado de la reacción, en otras palabras, es lo que se genera a partir de ella y que se encuentra ubicado al costado derecho de la ecuación de reacción, como puede apreciarse en la ecuación 1. [18]

Ecuación N° 1

Ecuación de una reacción

REACTIVOS → *PRODUCTOS* **Nota:** La

ecuación representa la estructura de una reacción química. Tomado de: R. Chang. (2002) Química. [En línea].

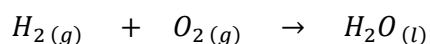
Disponible:

<https://sacaba.gob.bo/images/wsacaba/pdf/libros/quimica/Chang-QuimicaGeneral7thedicion.pdf>

Para poder entender mejor este concepto se tomará un ejemplo, la ecuación 2, la cual muestra como es la reacción de formación del agua, a partir del hidrógeno y del oxígeno.

Ecuación N° 2.

Ecuación de reacción de la formación de agua.



Nota: Ecuación de la reacción del hidrógeno y oxígeno para formar agua. Tomado de: R.

Chang. (2002) Química. [En línea]. Disponible:

<https://sacaba.gob.bo/images/wsacaba/pdf/libros/quimica/Chang-QuimicaGeneral7thedicion.pdf>

1.2.3. Catalizador

En el "Perry's Chemical Engineering Handbook", es explicado como toda sustancia que mejora la velocidad a la cual una reacción ocurre sin influenciar el proceso termodinámicamente (como se compone en el equilibrio, ni el calor de reacción), no obstante, si influye la velocidad de reacción en relación a la sensibilidad a la temperatura, disminuyendo la energía de activación de reactivos a productos. Esto implica que las reacciones de tipo catalíticas se den a temperaturas menores que las que no son catalíticas. Adicionalmente, estas sustancias pueden favorecer reacciones deseadas acelerando el proceso, o desacelerando aquellas que no se quieren que ocurran.[19]

Adicionalmente, Sharma, Dutta, Bora y Dutta, complementan que dependiendo de la forma y de la fase en la que se encuentran en el reactor o en el medio donde ocurre la reacción, pueden considerarse como: Homogéneos, son aquellos que pueden disolverse en la misma fase de los reactivos y productos, permitiendo que el catalizador esté dispuesto a lo largo del medio. Y heterogéneos, estos hacen referencia a cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente que los reactivos y productos, es decir que generan una interacción o contacto gas-sólido, gas-líquido-sólido o líquido-sólido en el medio, haciendo que el catalizador no se encuentre distribuido de una forma pareja a lo largo del sistema de reacción.[10]

1.3. Metanación

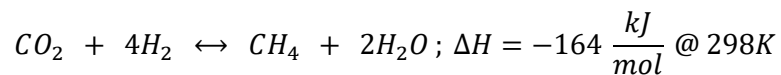
Referente a la metanación, Manuel Götz et al, indican que es necesario comprender que este es un proceso que puede manejar dos rutas de conversión, las cuales dependen del tipo la materia prima empleada en el proceso. Una de estas involucra el uso del monóxido de carbono (CO) junto con el hidrógeno (H₂) como los reactivos, y la otra requiere del dióxido de carbono (CO₂) junto con el hidrógeno para que la reacción de lugar. Así mismo, la reacción de la metanación a partir del dióxido de carbono junto con el hidrogeno para la obtención del gas metano (CH₄), como se observa en la ecuación 3, es reversible y se considera exotérmica, es decir, que al ocurrir libera energía en forma de calor. Adicionalmente durante el proceso el CO₂

experimenta una importante contracción del volumen la cual es del 40% aproximadamente.[20]

Por otra parte, M. Götz et al, reparan que para poder entender de mejor manera la metanación de CO₂ debe traerse a colación, que esta es una combinación lineal de la reacción reversible de metanación del CO y del desplazamiento de gas-agua, respectivamente ecuaciones 4 y 5. [20]

Ecuación 3.

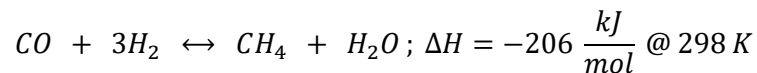
Ecuación de la reacción de la metanación a partir del CO₂



Nota: La ecuación representa el equilibrio de reacción de la metanación del CO₂ Tomado de: S. Rönsch, et al, "Review on methanation – From fundamental to current projects", Fuel 166, pp 27-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

Ecuación 4.

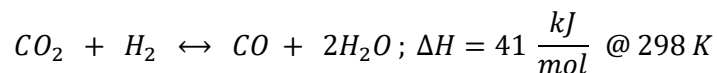
Ecuación de la reacción de metanación a partir del CO



Nota: La ecuación representa el equilibrio de reacción de la metanación del CO. Tomado de : S. Rönsch, et al, "Review on methanation – From fundamental to current projects", Fuel 166, pp 27-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

Ecuación 5.

Desplazamiento de agua-gas

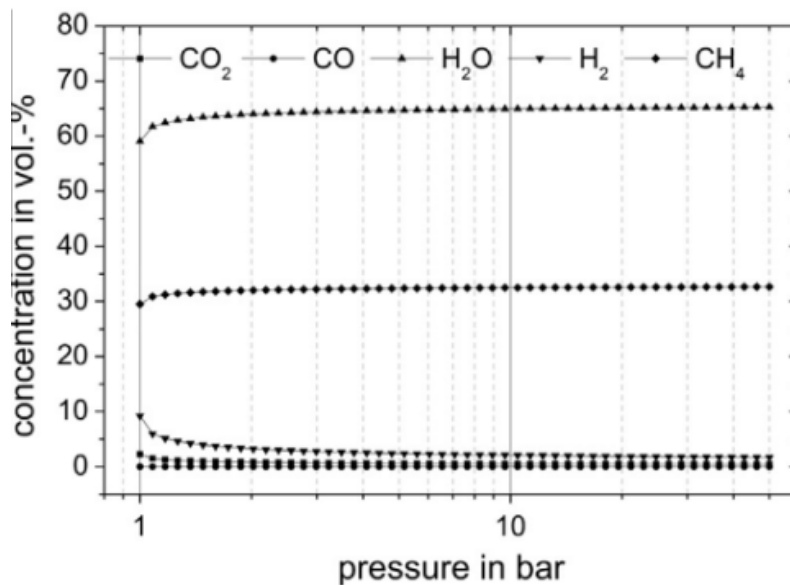


Nota: La ecuación representa el equilibrio de reacción del desplazamiento de agua y gas. Tomado de: S. Rönsch, et al, "Review on methanation – From fundamental to current projects", Fuel 166, pp 27-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

Así mismo, B. Siegfried et al sostiene que, para entender un poco más el comportamiento de este proceso, es necesario comprender como se ven afectados los productos desprendidos por la reacción, debido a los cambios realizados en variables, como la temperatura y la presión, haciendo que en ciertas condiciones halla más presencia de algunos que de otros, como se puede apreciar en la figura 4 y en la figura 5. [8]

Figura N° 4.

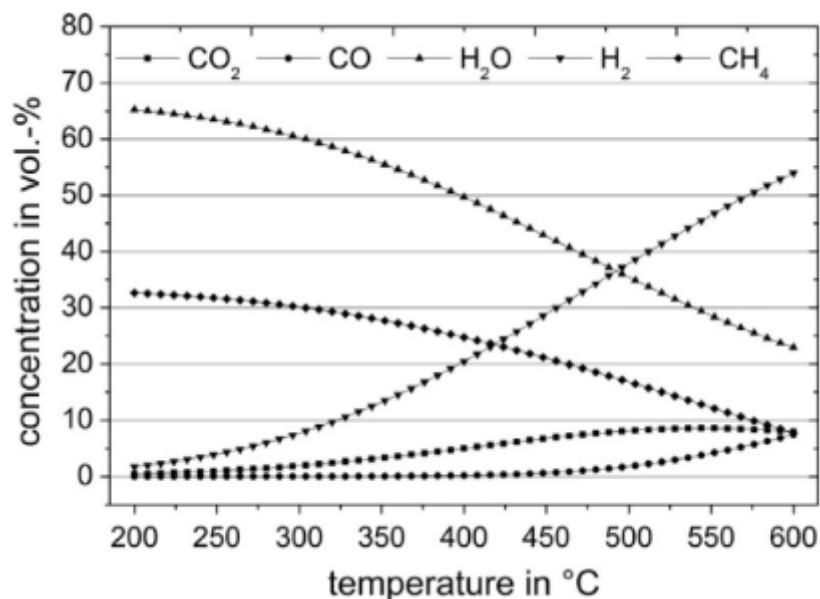
Influencia de la presión en el equilibrio de composición, en la metanación del CO₂ y en el desplazamiento del agua y gas.



Nota: La gráfica muestra la influencia de la presión (en bares) a una temperatura constante de 300° C en el equilibrio de composición en la metanación de CO₂ y en el desplazamiento del agua y gas. Tomado de: S. Rönsch, et al, "Review on methanation – From fundamental to current projects", Fuel 166, pp 27-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

Figura N° 5.

Influencia de la temperatura en el equilibrio de composición, en la metanación del CO₂ y en el desplazamiento del agua y gas



Nota: La gráfica muestra la influencia de la temperatura (en grados celsius) a una temperatura constante de 1 bar en el equilibrio de composición en la metanación de CO₂ y en el desplazamiento del agua y gas. Tomado de: S. Rönsch, et al, "Review on methanation – From fundamental to current projects", Fuel 166, pp 27-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

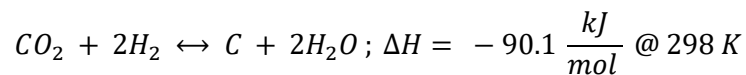
Por otra parte, J. Ashok, et al, argumentan que la utilización del dióxido de carbono capturado como una materia prima potencial, la cual mediante su hidrogenación permite producir gas natural sintético, cuyas siglas en inglés es SNG (Syntethic Natural Gas), para contribuir a la reducción de emisiones gases de efecto invernadero. De igual manera mencionan que este es un proceso que se ve favorecido a bajas temperaturas de reacción. No obstante, para alcanzar una velocidad de reacción apropiada, se requiere de algún tipo de catalizador. Esto se debe a que el dióxido de carbono, la cual es una molécula estable, que para alcanzar su activación (momento en el que empieza a ocurrir la reacción de metanación), requiere de temperaturas entre 200-400°C, haciendo que este proceso sea

catalogado como termo catalítico, es decir que requiere de un catalizador para mejorar su rendimiento en términos de velocidad en la que esta ocurre, la temperatura del reactor, la selectividad la producción de CH₄ y la conversión del CO₂. [21]

Adicionalmente, J. Ashok, et al, mencionan otras reacciones secundarias como la formación de carbono, como se describe en la ecuación 6 y la de desplazamiento inverso de agua-gas, explicada previamente en la ecuación 6. También es importante resaltar que, Jangam Ashok, et al mencionan que es necesario el uso de un catalizador adecuado para conseguir una alta selectividad, que tenga tendencia a la formación de metano y que a su vez posea una buena estabilidad en condiciones exotérmicas. [21]

Ecuación 6.

Ecuación de la formación de carbono.



Nota: La ecuación representa el equilibrio de reacción del desplazamiento de agua y gas. Tomado de: J. Ashok, et al., "A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes", *ELSEVIER, Catalysis Today* pp 1-19, Julio 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023> [Acceso: agosto 19, 2024]

En esa misma línea, J. Ashok, et al advierten que debe hacerse énfasis en que la hidrogenación del dióxido de carbono (metanación), ya que este puede seguir diferentes procesos y mediante el uso de diferentes tipos de reactor, en los cuales destacan el uso de reactores de membrana selectiva en procesos termo catalíticos, estos han favorecido e incrementado el equilibrio termodinámico al retirar alguno de los componentes del proceso, para direccionar la reacción hacia un sentido de su respectivo equilibrio. [21]

De igual manera, se aborda el tema de la metanación de CO₂ mediante procesos híbridos, los cuales se describen en la tabla 1 con base a la información encontrada en la publicación de J. Ashok, et al. [21]

Tabla N° 1.

Procesos híbridos de metanación

PROCESOS HÍBRIDOS DE METANACIÓN		
Tipo de proceso	Beneficios	Dificultades
Plasma-catalítico	Requieren bajas temperaturas de proceso	Selección del catalizador idóneo para la obtención de los productos deseados
	Fuente de obtención de hidrógeno, es la misma agua que se produce del proceso	
Foto-catalítico	Uso de recursos renovables (luz solar) para activar el dióxido de carbono	Selección del catalizador idóneo para la obtención de los productos deseados
	Uso de diversas fuentes que contienen hidrógeno para la obtención de esta sustancia en estado puro	

Nota: En la tabla se muestran los distintos procesos híbridos por los cuales se pueden obtener gas metano a partir de dióxido de carbono.

1.4 Catalizadores del Proceso

En esta sección del documento se nombran y explican los diferentes catalizadores empleados para la metanación, dependiendo de la naturaleza de la base activa del compuesto.

1.4.1. Catalizadores de metales nobles

De acuerdo con J. Ashok, et al, son aquellos cuya base principal y componente activo son metales nobles, estos pueden estar soportados por otros elementos o compuestos para mejorar el rendimiento del proceso. [21] Los comúnmente usados y estudiados para el proceso objeto de desarrollo en este trabajo son los siguientes:

- *Rutenio (Ru)*

J. Ashok, et al, los caracterizan por ser catalizadores bastante activos y con una buena selectividad, incluso actuando a bajas temperaturas y con una carga metálica

pequeña, se destaca por poseer una buena capacidad de disociación del hidrógeno, que a su vez reacciona con el CO₂ previamente adsorbido, por la estructura superficial del catalizador. No obstante, se ha demostrado que, para aquellos catalizadores con base de Ru, un buen porcentaje de conversión del dióxido de carbono y de rendimiento de metano, se encuentran afectados por factores como lo son la carga de metal, tamaño de las partículas metálicas y su dispersión en el medio, el tipo de metal que hace de soporte y su interacción con el mismo Rutenio.[21]

- *Rodio (Rh)*

De acuerdo con la publicación de J. Ashok, et al, este es un compuesto bastante activo catalíticamente y con una alta selectividad hacia la formación del CH₄ a bajas temperaturas, éste ha demostrado un buen performance en cuanto a la selectividad de la reacción, cuando se presentan pequeños tamaños de partícula del material base.[21]

- *Paladio (Pd)*

Este es un elemento que, como lo explican J. Ashok, et al, ha sido utilizado en el último tiempo como base para catalizadores, el paladio se emplea para este tipo de procesos, debido a su buena habilidad o capacidad para disociar el hidrógeno, aportando átomos o iones H al proceso, mejorando y aumento la concentración de estos iones a medida que la carga de Pd es mayor, no obstante, se debe resalta, que esta es una base de catalizador muy nueva, y que aún requiere una mayor investigación para poder evaluar su rendimiento correctamente.[21]

1.4.2. Catalizadores de metales no nobles

Con base al artículo de J. Ashok, et al, estos son similares a los explicados previamente, pero con la diferencia de que su base principal y componente activo son metales no nobles, de igual manera que los bases metálicos de origen noble pueden estar soportados por otros elementos o compuestos. [21] A continuación se encuentran aquellos que son empleados y estudiados comúnmente en la reacción de metanación del CO₂:

- *Níquel (Ni)*

Cuando se habla de este tipo de catalizadores, J. Ashok, et al, advierten que vale la pena resaltar que son ampliamente usados en los procesos industriales del sector del oil and gas y se caracteriza por tener un excelente desempeño catalítico en esta reacción, es de fácil acceso. Sin embargo, si se compara con los catalizadores cuya base son metales nobles, los de Ni, para poder alcanzar una buena actividad catalítica requiere de altas temperaturas. [21]

- *Cobalto (Co)*

Sobre estos catalizadores se tiene diversos resultados, entre los cuales, algunas publicaciones, como *“Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV, Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru”* y *“Developmental trends in CO₂ methanation using various catalyts”*, sostienen que es la sustancia más activa catalíticamente hablando y que sirve como base de catalizador del grupo VII de la tabla periódica. [22, 23]

Por otra parte, otras iniciativas académicas, tales como *“ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalyst for CO₂ methanation”* y *“Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalyst with superior activity for CO₂ methanation”* han reportado que los casos de éxito son pocos, en los cuales registran una alta tasa de conversión del CO₂ y que depende directamente de factores como lo son la morfología, el tamaño de partícula del metal y del direccionamiento de su superficie.[24,25]

- *Cerio (Ce)*

J. Ashok, et al, indican que esta es una sustancia que se emplea para mejorar y cambiar la interacción convencional entre el material base del catalizador y la sustancia que lo soporta. Adicionalmente brinda un mejor rendimiento catalítico que los demás catalizadores, especialmente con relación a aquellos cuya base es el níquel, brindándoles una mejor estabilidad térmica.[21]

1.4. Reactores del Proceso

Para López y Borzacconi, una de las tareas del ingeniero cuando está frente a una serie de operaciones que transforman ciertos insumos o materias primas mediante procesos físicos y químicos, consiste en el dimensionamiento de los equipos correspondientes. En los casos en que se dan transformaciones químicas (o bioquímicas) de la materia, el corazón del proceso se da en el reactor químico. [26]

Por ende, para Parr, un reactor químico se considera como una unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas, donde se consideran unos reactivos que se convierten en unos productos [27]. Para que una reacción química ocurra, Asensio menciona que hay diversas condiciones que deben cumplirse, como por ejemplo los cambios energéticos que se producen, también conocidos como la termodinámica de la reacción, donde se encuentran factores como el equilibrio térmico, el calor de reacción y la cinética química. [28]

Para poder contemplar la viabilidad del diseño de un reactor según Parr, es necesario contar con los cinco parámetros básicos, los cuales se describen a continuación: [27]

- Fases presentes en el reactor:
 - a. Homogénea: Transcurren solamente en una fase (normalmente entre gases o entre líquidos miscibles entre sí).
 - b. Heterogénea: Requieren al menos la presencia de más de una fase para transcurrir del modo en que lo hacen (normalmente, bifásicas, fluido-fluido o fluido-sólido).
- Reacción química:
 - a. Termodinámica: Se refiere al estudio de cómo la energía térmica (calor) y el trabajo se relacionan con las transformaciones que ocurren durante la reacción. Este campo de la ciencia examina las condiciones de presión y temperatura que afectan a las reacciones químicas y los cambios físicos asociados.
 - b. Fenómenos de transporte.

- c. Cinética química: Reacción en un tiempo aceptable y con un rendimiento adecuado.
- d. Ecuación cinética: Expresión matemática que describe la velocidad de reacción de un proceso químico y relaciona esta velocidad con las concentraciones de los reactivos.
- Modo de operación:
 - a. Discontinua: Se cargan con reactantes y funcionan en ciclos; una vez completada la reacción, se descargan los productos y se inicia un nuevo ciclo
 - b. Semicontinua: Es un tipo de reactor químico diseñado para llevar a cabo reacciones multifásicas.
 - c. Continua: Se alimentan constantemente de materiales reactantes y permiten una salida constante de productos, lo que evita la acumulación y proporciona una operación estable.
- Régimen térmico:
 - a. Isotérmico.
 - b. Adiabático.
- Grado de mezcla:
 - a. Ideal.
 - b. Real.

Para los fines de esta investigación, se identificaron los reactores más utilizados en el proceso de metanación, mencionados en el trabajo de investigación llamado “*Control de reactores*” de la Universidad de Madrid, los cuales son: [29]

1.4.1. Lecho fijo

Los reactores de lecho fijo, según la Universidad de Barcelona, son el tipo de reactor más utilizado en la industria de procesos, principalmente como reactores catalíticos, con catalizadores sólidos granulares convencionales. [30]

El objetivo de un reactor catalítico según López, es poner en contacto catalizador y reactantes, para que la reacción progrese de manera correcta en el proceso químico al cual está vinculado. El catalizador puede estar en la misma fase que los reactantes, aunque en diversos casos se puede encontrar en dos fases, la primera siendo la fase fluida en un estado líquido o gaseoso y la segunda, en un estado sólido, siendo este el catalizador. Cuando se encuentra un diseño de tres fases, se tiene una líquida, una gaseosa y el catalizador en estado sólido. Estos se pueden clasificar como homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. En el reactor de lecho fijo las partículas están inmovilizadas, y por tanto en íntimo contacto unas con otras. [26]

1.4.2. Lecho fluidizado

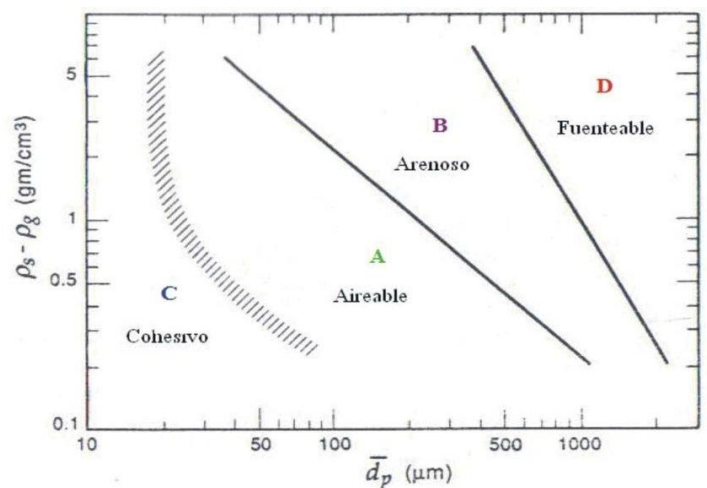
Un lecho fluidizado, según Ocaña, consiste en un conjunto de partículas sólidas que se mantienen en suspensión gracias al flujo ascendente de un fluido. Dependiendo del fluido utilizado, se pueden distinguir dos tipos principales de lechos fluidizados: gas-sólido y líquido-sólido. Aun así, la mayoría de las aplicaciones industriales están relacionadas con sistemas gas-sólido. [31]

En estos sistemas, para la Universidad de Barcelona, el sólido adquiere características similares a las de un líquido, como la viscosidad. Otras propiedades que emulan el comportamiento de un líquido incluyen mantener una superficie horizontal, cuando se inclina el contenedor y permitir que el sólido circule si se perfora la pared. Además, la agitación del sólido, provocada por las burbujas formadas, y el pequeño tamaño de las partículas (generalmente entre 50 y 250 micrones) hacen que los gradientes de calor y materia sean casi inexistentes, tanto en el reactor como en las partículas mismas. Esto permite que el reactor sea casi isoterma, sin problemas significativos de transferencia interna de materia en el sólido. [29]

El hecho de que el lecho fluidizado se comporte como un líquido, también facilita su manipulación y transporte mecánico, lo que permite "bombear" el sólido. No obstante Ocaña menciona que, una de las desventajas es que el gas tiende a fluir en forma de burbujas sin mezclarse completamente, lo que reduce el contacto entre las fases. También es posible que la intensa agitación cause desgaste del sólido (atrición) y erosión en las paredes y componentes del reactor. A pesar de estos inconvenientes, las ventajas suelen superar a las desventajas, lo que hace que estos sistemas sean ampliamente utilizados en diversas aplicaciones industriales. [31]

Figura N° 6.

Clasificación de Geldart para reactores de lechos fluidizados.



Nota: La gráfica muestra la clasificación de Geldart, está divide las partículas en cuatro grupos (A, B, C y D) según su comportamiento en lechos fluidizados, en función de su tamaño y densidad. Tomado de: Ocaña, J. C. J. (n.d.). SIMULACIÓN DE PROCESOS. Tecnm.Mx. Retrieved May 23, 2024, from https://rinacional.tecnm.mx/jspui/bitstream/TecNM/4226/1/SimulacionProcesos_Libro.pd

Como se observa en la figura 8, se encuentra una clasificación de 4 grupos según la fluidización en el reactor según Ocaña, donde: [29]

- Grupo C (Polvos muy finos):

Estas partículas son muy pequeñas y ligeras, lo que hace que sea difícil fluidizarlas. Tienden a formar canales o "ratoneras", es decir, no se mezclan bien y no generan burbujeo. Un ejemplo sería la harina.

- Grupo A (Partículas finas):

Las partículas en este grupo tienen una buena capacidad de fluidización, produciendo un lecho fluidizado homogéneo. Estas partículas forman burbujas de forma rápida, pero de tamaño limitado. Un ejemplo de este tipo de partículas no está especificado, pero es común en diversas aplicaciones industriales.

- Grupo B (Partículas habituales):

Este grupo presenta partículas con una muy buena capacidad de fluidez. El lecho es burbujeante y puede formar burbujas grandes o slugs axiales. Un ejemplo típico es la arena.

- Grupo D (Partículas gruesas):

Las partículas en este grupo son grandes y pesadas. La fluidización es burbujeante, pero algo inestable, formando burbujas lentas y slugs planos, lo que puede derivar en un comportamiento similar a un lecho de chorro. Un ejemplo típico son los granos de café.

1.4.3. Lecho móvil

En el reactor de lecho móvil, el fluido reactante arrastra las partículas de catalizador, las cuales mantienen una posición relativa constante entre ellas, permitiendo que el lecho sea móvil respecto a las paredes del reactor. Este tipo de reactor se caracteriza por su versatilidad, ya que puede operar en co-corriente, contracorriente o flujo cruzado con respecto al fluido reactante, optimizando el modelo de flujo en pistón. Los reactores de lecho móvil son particularmente útiles cuando los catalizadores experimentan una desactivación rápida, ya que permiten una regeneración continua

del catalizador. Adicionalmente, Ocaña expone que, en ausencia de zonas muertas, estos reactores combinan las ventajas de los reactores de lecho fijo con las ventajas de un gradiente axial de concentración, mejorando así la eficiencia del proceso. [31]

Durante el proceso permite obtener elevadas conversiones con una buena selectividad. Para Santoyo, su principal ventaja es el manejo de grandes cantidades de sólidos, siendo su resistencia a la atrición un factor muy importante. Estos reactores son adecuados para trabajar en régimen adiabático, en especial con reacciones endotérmicas [29]. El mismo catalizador puede servir como agente calefactor (con el calor que retiene de la regeneración, o por calefacción directa o indirecta). Los reactores de lecho móvil tienen pocas aplicaciones catalíticas, pero extremadamente importantes. Entre ellas, el craqueo catalítico del gasoil y el reformado catalítico de las gasolinas. [32]

1.4.4. Membrana

Al sistema integrado de reactor y separación por membrana se llama reactor de membrana, según Benitez. Este método es generalmente aplicado para la reacción de metanación de Sabatier o de metanación de dióxido de carbono. Con éste se pretende aumentar el rendimiento al producto sobre la composición de equilibrio, esto debido a la eliminación continua de una parte de o todo el producto, usando la membrana que permea selectivamente. [33]

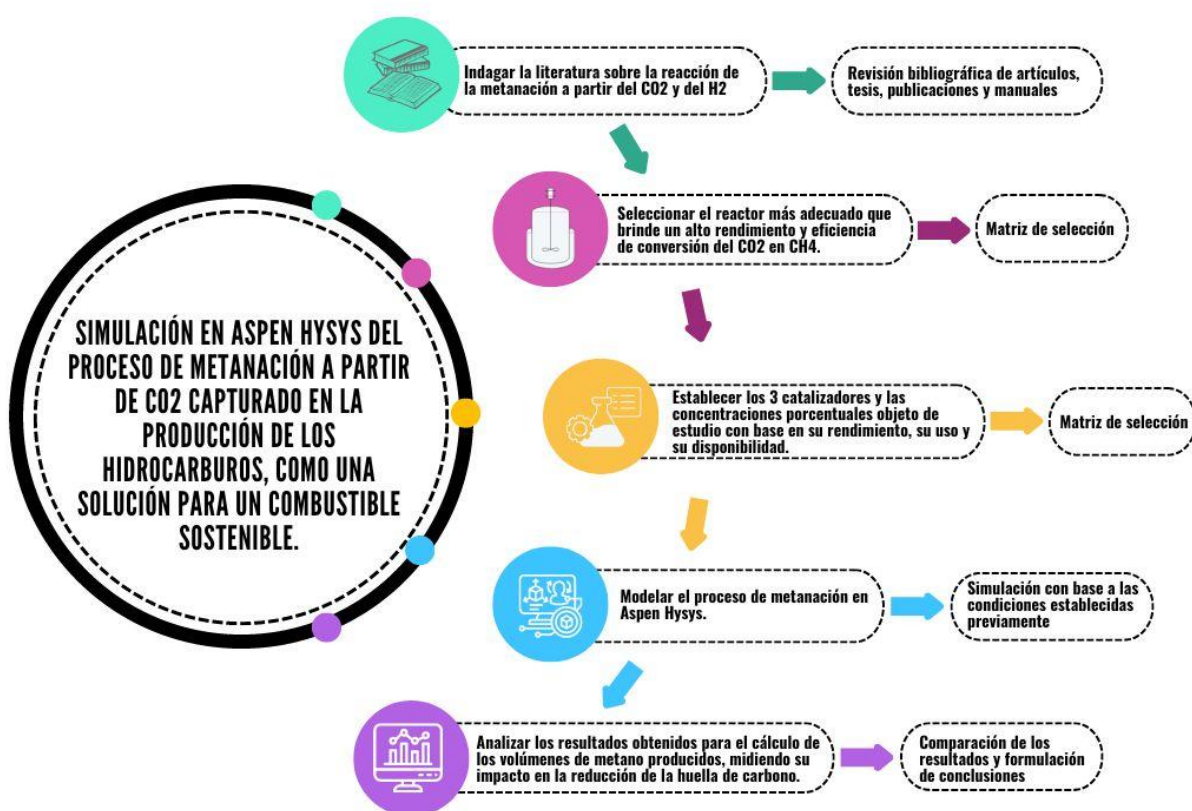
Los factores a tener en cuenta para Westerterp, y poder decidir entre uno u otro son: el contacto sólido-fluido, el control de temperatura, el tamaño de partícula a emplear (ligado íntimamente con la pérdida de presión permisible) y la manera de afrontar el problema de la regeneración si el catalizador sufre desactivación rápida. [34]

2. METODOLOGÍA

En esta parte del documento, se describe la metodología y paso a paso realizado para el desarrollo del trabajo de grado y del correcto cumplimiento de los objetivos planteados, seccionándose por cada fase del desarrollo de la investigación, para el cual se aplicará un diagrama de flujo que permita observar los siguientes pasos:

Figura N° 7.

Diagrama de flujo del proceso de investigación.



Nota: El diagrama corresponde a la secuencia lógica que se va a seguir para el desarrollo de la metodología para esta investigación.

2.1. Primera Etapa - Estudio cuantitativo

Con el fin de dar cumplimiento al primer objetivo, el cual busca un análisis de toda aquella literatura que se relacione con la metanación y su reacción a partir del CO₂ y del H₂. Se plantea un estudio cuantitativo, el cual consiste en una búsqueda de

material bibliográfico, específicamente artículos de investigación en la base de datos Scopus y Google Académico, para recopilar y analizar los trabajos relacionados con el proceso de metanación de dióxido de carbono. Se usa como parámetro de búsqueda, literatura específica sobre tecnologías y métodos de captura de dióxido de carbono en el sector petrolero, con el fin de entender el proceso, así como la energía requerida para su implementación, su formulación cinética y todas aquellas variables que ofrezcan un contexto adecuado, que sirva como fundamento para el desarrollo del trabajo.

Este análisis permite, además, obtener estimaciones de la cantidad de CO₂ disponible como residuo en esta industria, lo cual se utiliza como parámetro de entrada en el desarrollo de este estudio. Esto se hace con el fin de comprender más a fondo qué tipo de reacción es, qué reacciones secundarias pueden tener lugar durante este proceso, qué productos son necesarios para desarrollarlo, así como las ventajas y desafíos actuales para llevar este proceso a un nivel industrial. Adicionalmente, se consulta publicaciones respecto a procesos de captura de dióxido de carbono de la industria petrolera para entender tanto el proceso, y a su vez, obtener una cantidad estimada de este residuo. Esto, para obtener uno de los parámetros de entrada, que demanda el proceso de estudio. Lo cual permite tener un panorama claro y contar con las herramientas necesarias para la toma de decisiones.

Con los datos obtenidos de la revisión bibliográfica y el análisis de captura de CO₂, se organiza y sintetiza la información relevante, para contar con una base sólida que facilite la toma de decisiones informadas. Esto permite orientar el proyecto hacia el desarrollo de una estrategia que aporte al avance del conocimiento en aplicaciones industriales en el sector de petróleo y gas.

Posteriormente, después de haber realizado el estudio cuantitativo se dispone a seleccionar una cantidad generosa de publicaciones relevantes referente al proceso objeto de estudio, haciendo énfasis en la metanación, sus principios y bases, los compuestos que intervienen en esta reacción, así mismo las reacciones principales y secundarias que se desprenden de este proceso, también es relevante los datos de cómo empezó su estudio y como ha ido evolucionando este para poder llegar a lo que se está haciendo actualmente, adicionalmente otros temas que requieren de una

buena y robusta base bibliográfica es los reactores estudiados para la metanación y los catalizadores empleados actualmente a nivel industrial, los estudiados a nivel de laboratorio y los que están siendo desarrollados en la búsqueda de mejorar este proceso.

2.2. Segunda Etapa - Selección de reactor.

Con la finalidad de poder realizar de manera correcta el objetivo número dos, que busca la selección del reactor adecuado para el proceso de metanación cumpliendo parámetros de rendimiento y eficiencia en términos de conversión del CO₂ en CH₄, se plantea una matriz de selección, en la cual se definen cuatro tipos de reactores distintos, estos son el reactor de lecho fijo, lecho fluidizado, móvil y de membrana, donde los factores a evaluar son, eficiencia de conversión (%), temperatura de operación (°C), presión de operación (Bar), durabilidad, capacidad de producción y control de proceso. Estos parámetros principales para el diseño o selección de un reactor se tomaron de la investigación titulada *“Diseño de un sistema de control para reactores químicos utilizando técnicas de aprendizaje automático”*. En esta investigación, se mencionan los parámetros clave que permiten evaluar cada reactor basado en informes e investigaciones previas. Con esta información, es posible determinar cuál reactor se adapta mejor a cada factor evaluado. [35]

Tabla N° 2.

Matriz de selección de reactores

	Lecho Fijo	Lecho Fluidizado	Lecho Movil	Membrana
Eficiencia de Conversión				
Temperatura de Operación				
Presión de Operación				
Durabilidad				
Capacidad de Producción				
Control de Proceso				

Nota. La tabla muestra los diferentes reactores preseleccionados, para los cuales se evalúan diferentes parámetros y condiciones para una óptima operación.

Para esclarecer un poco el criterio de selección del reactor, se define cada parámetro utilizado, donde, la eficiencia de conversión en reactores químicos se refiere a la capacidad del reactor para convertir reactivos en productos durante una reacción.

Esta eficiencia es crucial para maximizar el rendimiento de los procesos y asegurar la calidad de los productos finales. Factores como el diseño del reactor, el tipo de reacción y las condiciones operativas influyen en esta eficiencia. Para López es importante considerar que diferentes tipos de reactores pueden tener distintos modos de operación que afectan la conversión, lo que incluye la selección del mecanismo de reacción y el número de fases presentes. [26]

La presión y temperaturas máximas en las que cualquier reactor presurizado puede ser utilizado varían según su diseño, el material de construcción y otros componentes integrales del mismo. Según López, todos los materiales pierden resistencia a altas temperaturas, por lo que los límites de presión deben establecerse en función de la presión operativa. A temperaturas de operación más bajas, en algunos casos se permiten rangos de presión de trabajo más elevados. Por ejemplo, el modelo 4560HT de alta temperatura está diseñado para soportar presiones máximas de 2000 psi (138 bar) y temperaturas de hasta 500°C. Los reactores estándar del modelo 4560 están diseñados para una presión máxima de 3000 psi (200 bar) y temperaturas de hasta 350°C. Cabe destacar que en la actualidad existen catálogos en los cuales se encuentran los rangos de temperatura y presión máximos que cada equipo puede soportar, teniendo en cuenta esto como un factor de seguridad. [26]

En términos de la durabilidad del reactor según Borzacconi, este hace referencia a la capacidad de estos sistemas para operar de manera eficiente durante un periodo prolongado. La durabilidad está influenciada por varios factores, incluyendo el tipo de reacción, la naturaleza del catalizador, las condiciones operativas (temperatura, presión, etc.) y el diseño del reactor. [26]

Para Sreedhar, Y Varun la capacidad de producción de reactores químicos se relaciona directamente con el volumen del reactor, que aumenta con el cubo del radio del reactor, mientras que el área de intercambio de calor y masa depende del cuadrado del radio. Esto significa que a medida que se incrementa el tamaño del reactor, la capacidad de producción puede crecer significativamente, mejorando así la eficiencia y reduciendo los costos de producción al implementar procesos de intensificación. [23]

El control de proceso de reactores químicos para la Universidad de Barcelona, se refiere a las técnicas y métodos utilizados para regular las condiciones dentro de un reactor químico, con el objetivo de maximizar la conversión y selectividad durante las reacciones químicas. Esto incluye el monitoreo de variables como temperatura, presión, flujo y concentración de reactivos y productos. Un control preciso es crucial para asegurar que las reacciones se realicen de manera eficiente y segura. [30]

2.3. Tercera etapa – Selección de los catalizadores

En esta sección del documento se describe el procedimiento llevado a cabo para el cumplimiento del tercer objetivo, el cual demanda la selección de los 3 catalizadores objeto de estudio, los cuales serán modelados en Aspen Hysys, con la intención de evaluar su rendimiento, para la metanación del CO₂ obtenido de una simulación de un proceso de captura de carbono, perteneciente a la industria petrolera en Colombia.

Con base a varias fuentes bibliográficas se construirá una matriz de selección para los 3 catalizadores, teniendo en cuenta las cuatro bases en las que se soportan los catalizadores más utilizados en las investigaciones estudiadas en la revisión bibliográfica llevada a cabo en primera etapa del trabajo, los cuales son Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Hierro (Fe) y Cobalto (Co). Por otra parte se consideran parámetros de evaluación como aplicación, es decir si es una sustancia comercial o no, la temperatura y presión de operación, la tasa de conversión del CO₂ y la selectividad del CH₄ como se aprecia en la tabla 3.

Tabla N° 3.*Matriz de selección de catalizadores*

Catalizador	Aplicación	Temperatura de operación (°C)	Presión de operación (bar)	Conversión, CO ₂ (%)	Selectividad, CH ₄ (%)	Calificación cuantitativa
<i>Ru/TiO₂</i>						
<i>Ru/CeO₂</i>						
<i>Ru/Al₂O₃</i>						
<i>Ru – Ce/Al₂O₃</i>						
Rh Mesoporoso						
<i>Ni/CeO₂</i>						
<i>Ni/ZrO₂</i>						
<i>Ni/Al₂O₃</i>						
<i>Ni/CeO₂/MCM</i>						
<i>Ni/MgO/SiO₂</i>						
<i>Ni – La₂O₃/SBA</i>						
<i>Co/ZrO₂</i>						
Nanobarras <i>Ni/CO₃O₄</i>						

Nota. En la tabla la estructura de la matriz de selección.

Una vez construida la matriz se les procederá a dar una calificación a cada uno de estos parámetros, dando primera unas calificaciones cualitativas que posteriormente serán llevadas a unas valoraciones de nivel cualitativo, estas tendrán un valor de 1 a 3 dependiendo del parámetro y de la calificación dada.

Para el primer parámetro, aplicación, se le da un peso de 0.25, los otros dos factores, temperatura y presión de operación, tienen un peso de 0.175, para los dos faltantes que se refieren a la conversión del CO₂ y del CH₄ se les asigno un valor de 0.2 a cada uno.

La puntuación final obtenida de ponderar cada calificación con su respectivo peso permitirá definir los 3 catalizadores objeto de estudio.

2.4 Cuarta Etapa – Modelamiento en Aspen

En primer lugar, para poder modelar el proceso de metanación en Aspen, se requiere definir una serie de parámetros que son necesarios para llevar a cabo la simulación. Tales como los componentes que hacen parte o intervienen en el proceso, los flujos de entrada de los reactivos en la reacción al reactor, la presión con las que estos entran, la composición o fracción molar en la entrada, la temperatura del reactor y la cantidad de catalizador presente en el reactor.

Con el objetivo de que los modelos y escenarios empleados en las simulaciones representen casos reales respaldados por una base científica sólida, se seleccionan tres fuentes bibliográficas que proporcionan todos los parámetros de entrada necesarios para la simulación previamente mencionados. Estas fuentes consisten en artículos y publicaciones científicas que abordan el estudio y desarrollo experimental, a nivel de laboratorio, de diferentes catalizadores para determinar su cinética y que adicionalmente han corrido simulaciones, para recrear los resultados y las tendencias obtenidas en el laboratorio. De dichos documentos se usarán las cinéticas de reacción, así como la temperatura y presión inicial, éstas serán tomadas en consideración, para tener un punto de partida para la simulación, porque se tiene la certeza de que los catalizadores son activos químicamente a esas condiciones.

Posteriormente, una vez obtenidas y definidas los parámetros que gobiernan las cinéticas de reacción de los 3 catalizadores. Se procederá a definir la cantidad de dióxido de carbono en la entrada del reactor, la cual se definirá teniendo en cuenta flujo molar obtenido en el estudio *“REVIEW AND TECHNICAL FEASIBILITY ASSESSMENT OF CARBON DIOXIDE CAPTURE METHODS FOR ENHANCED OIL RECOVERY IN COLOMBIA”*, en el cual se aprovecha el gas asociado del campo Orito ubicado en Putumayo para el estudio y modelamiento de un proceso de captura de dióxido de carbono, donde se modela el proceso de separación de los otros componentes enfocándose en la recuperación del CO₂ por absorción a través del solvente MDEA, cuyo valor es de 279.62 kmol/hr.[36]

Cabe resaltar que el flujo total de entrada en el reactor va a variar dependiendo del catalizador empleado, debido a que cada uno maneja una relación de los componentes de las fracciones molares diferente. Adicionalmente, respecto a la cantidad de catalizador presente en el reactor, al tratarse de un proceso industrial se tomó como base de partida la cantidad de 100 kg.

En última instancia, se procederá a realizar un estudio de sensibilidad para cada caso de trabajo manejado, el cual consistirá en realizar varias corridas y casos de simulación de cada uno de los distintos escenarios modelados. Este estudio partirá con la variación de la cantidad de catalizador, la temperatura de operación del reactor, y la presión de este, para poder determinar el comportamiento del proceso de metanación a una escala industrial; además el estudio de sensibilidad permite generar un análisis profundo y detallado, que permite formar gráficas de tendencia, el cual es un apoyo visual vital para entender el comportamiento que tiene el proceso a diversas condiciones de operación.

Se emplearon las ecuaciones 7 y 8 de Onrubia, para el cálculo del porcentaje de conversión del CO₂ y del porcentaje de selectividad al CH₄. [37]

Ecuación 7

Conversión del CO₂

$$CH_4 \quad (\%) = \frac{F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out}}{F_{CO_2, in}} \times 100$$

Nota: En esta ecuación se describe la manera en la que se calcula el porcentaje de conversión del CO₂ para el proceso de metanación del dióxido de carbono. Tomado de: J.A Onrubia-Calvo, et al, "Kinetics, Model Discrimination, and Parameters Estimation of CO₂ Methanation on Highly Active Ni/CeO₂ Catalyst", ACS Publications, Industrial & Engineering Chemistry Research, may 2022, DOI:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c00164?goto=supporting-info> [Acceso: Octubre 30,2024]

En la ecuación descrita previamente se muestra los parámetros que se requieren para determinar el porcentaje o tasa de conversión del CO₂ en el proceso, donde F representa el flujo másico. Para el cálculo se requiere este valor a la entrada y salida del reactor.

Ecuación 8

Selectividad del CH₄

$$CH_4 \text{ (\%)} = \frac{F_{CH_4, out}}{F_{CH_4, out} + F_{CO_2, out}} \times 100$$

Nota: En esta ecuación se describe la manera en la que se calcula el porcentaje de conversión del CO₂ para el proceso de metanación del dióxido de carbono. Tomado de: J.A Onrubia-Calvo, et al, “Kinetics, Model Discrimination, and Parameters Estimation of CO₂ Methanation on Highly Active Ni/CeO₂ Catalyst”, ACS Publications, Industrial & Engineering Chemistry Research, may 2022, DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c00164?goto=supporting-info> [Acceso: Octubre 30,2024]

La ecuación 6, que se muestra con anterioridad, describe la manera de la cual se calcula el porcentaje de selectividad de la reacción, a la producción de metano, donde F representa el flujo másico. Para el cálculo se requiere este valor del CO₂ a la entrada y a la salida, así como el del CH₄ a la salida del reactor.

2.4. Quinta Etapa - Cálculo de huella de carbono

Para alcanzar el último objetivo planteado en este trabajo de grado, se busca medir el impacto del proceso de metanación utilizando los resultados de la simulación en términos de volúmenes de gas metano. Esto se logrará mediante el cálculo de la huella de carbono, permitiendo realizar un análisis detallado de los resultados obtenidos. Se utilizarán gráficas para comprender las tendencias y comparar de

manera más completa las ventajas y desventajas de cada catalizador. De esta forma, se podrá definir cuál de ellos, en términos de la conversión de CO_2 y la selectividad del CH_4 , ofrece un mejor desempeño en la reducción de la huella de carbono en un proceso que integra tanto la captura de carbono como la metanación, siendo este un aspecto clave para la implementación de una economía circular y sostenible. Este procedimiento se realizará para cada catalizador utilizado en la simulación, en las condiciones más adecuadas en términos de temperatura y cantidad de catalizador, tomando los flujos máxicos de CO_2 como herramienta para el cálculo.

Para calcular la huella de carbono de un proceso químico, es fundamental identificar las fuentes de emisión relacionadas con el ciclo del carbono, como la combustión de combustibles fósiles y la descomposición de residuos orgánicos. La recopilación de datos incluye la cuantificación de las emisiones de GEI de diversas actividades económicas e industriales, así como la capacidad de absorción de CO_2 de los ecosistemas. Utilizando métodos estándar como el Protocolo de Kyoto, las Normas Internacionales de Contabilidad Ambiental (GHG Protocol) y la normativa ISO 14065, se calcula la cantidad de emisiones de GEI y se aplican factores de conversión para expresar estas emisiones en términos de CO_2 equivalente (CO_2e).

El análisis de los ciclos biogeoquímicos, especialmente el del carbono, según Khan Academy, permite entender cómo el carbono se mueve entre la atmósfera, los océanos, el suelo y los organismos vivos, y considerar el impacto de las actividades humanas en otros ciclos, como el del nitrógeno. A partir de esto, se evalúa el impacto ambiental y social de las emisiones de GEI, considerando sus efectos en el cambio climático, la acidificación de los océanos y la salud humana. Desarrollar estrategias de mitigación, como la adopción de energías renovables, la mejora de la eficiencia energética y la compensación de emisiones, resulta esencial para reducir la huella de carbono. [38]

El paso a paso a seguir para el cálculo de la huella de carbono directa, será el siguiente:

1. Determinar el CO_2 convertido o capturado:

Ecuación N° 9. CO_2 Capturado

CO₂ Capturado = CO₂ de entrada – CO₂ de salida

Nota. La ecuación relaciona la cantidad de CO₂ que se está capturando durante el proceso y que evita que sea emitido a la atmósfera. Tomado de: IPCC, "Página oficial del IPCC en español," [En línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/languages-2/spanish/>.

2. Cálculo del factor de emisión: El factor de emisión se puede calcular dividiendo las emisiones netas directas capturadas por la actividad total. Tomando la actividad del reactor en función de su volumen de operación.

Ecuación N° 10. Factor de emisión.

$$\text{Factor de emisión} = \frac{\text{CO}_2 \text{ a la salida del reactor}}{\text{Volumen del reactor}}$$

Nota. La ecuación permite hallar el factor de emisión necesario para el cálculo de la huella de CO₂ del proceso. Tomado de: Khan Academy. (s. f.). Khanacademy.org. de <https://es.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/introduction-to-biogeochemical-cycles>

3. Cálculo del total de la huella de carbono:

Ecuación N° 11. Cálculo de la huella de carbono.

$$\text{Emisión por hora} = \text{Factor de emisión} \times \text{Volumen del reactor}$$

Nota. La ecuación permite hallar el cálculo de la huella de CO₂ del proceso. Tomado de: IPCC, "Página oficial del IPCC en español," [En línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/languages-2/spanish/>.

Para calcular la huella de carbono, conforme al IPCC, primero se determina el valor de emisiones por hora. Luego, se realiza la conversión a emisiones diarias multiplicando este valor por 24 horas. Posteriormente, se convierte a emisiones anuales multiplicando el resultado diario por 365 días. En este cálculo, generalmente se debe considerar el Potencial de Calentamiento Global (PCG). Sin embargo, al enfocar el cálculo en la huella de carbono del CO₂, cuyo PCG es 1, este factor no se incluye en los cálculos, ya que el producto del valor de emisión con el factor de emisión será igual al propio valor de emisión. [39]

Para el cálculo de la huella de carbono indirecta, la cual hace referencia a las emisiones causadas por terceros o por consumos energéticos, el IPCC o Panel

Intergubernamental del Cambio Climático, estableció previamente que para dichos consumos energéticos el factor va a ser de 0,199 kg CO_{2e} /kWh, este valor representa las emisiones de dióxido de carbono equivalente por kilovatio-hora de energía consumida, donde este multiplicará por el consumo energético del reactor. [39]

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección de análisis de resultados, se presenta una revisión detallada de las reacciones de metanación del CO_2 y H_2 a partir de la literatura disponible. Luego, se selecciona el reactor más eficiente en términos de rendimiento y conversión de CO_2 a CH_4 . Se describen los tres catalizadores seleccionados, considerando su desempeño junto con sus respectivas cinéticas de reacción, para evaluar sus concentraciones óptimas. El proceso de metanación se modela en Aspen Hysys, proporcionando una simulación en la que se detallen los porcentajes de selectividad y conversión. De los resultados obtenidos, se analizan los diferentes casos para calcular los volúmenes de metano producidos y su impacto en la reducción de la huella de carbono.

3.1. Estudio Cienciométrico

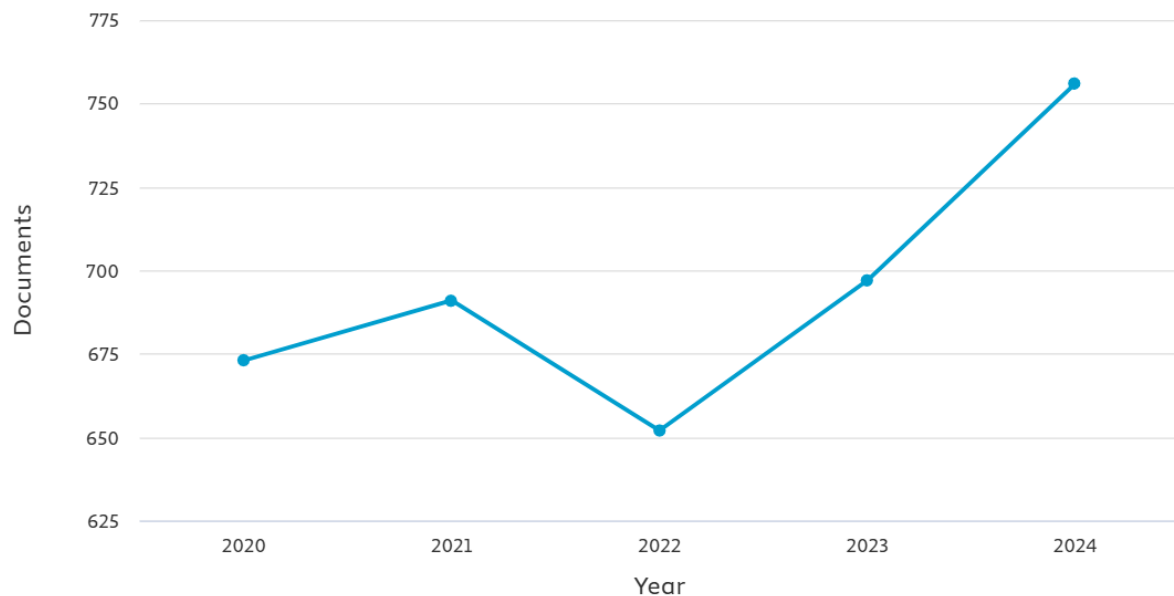
Para cumplir con el primer objetivo específico, se desarrolló un estudio cienciométrico utilizando la base de datos de Scopus. Se filtraron todos los documentos relacionados con el proceso de metanación. La búsqueda reveló que, en 1967, existen dos trabajos que marcan las primeras investigaciones en este campo. El primer documento es una ponencia que explora la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos. El segundo es un artículo que investiga la interacción del hidrógeno y el CO con metales del grupo del platino.

Dando continuidad a esta sección, se va a tomar como punto de inicio la bibliografía que esté publicada desde el año 2020, siendo este año el referente para el estudio cienciométrico y no para el desarrollo general de la investigación, donde a la fecha, se encuentra un aproximado de 3.388 resultados. Con un promedio por año de 680 trabajos de investigación realizados, como se observa en la figura 10.

Figura N° 8.

Documentos relacionados con la metanación durante el año 2020 a 2024.

Documents by year



Nota. La figura muestra el comportamiento que tienen los trabajos relacionados con el proceso de metanación a nivel global, desde el primer trabajo de investigación a la actualidad.

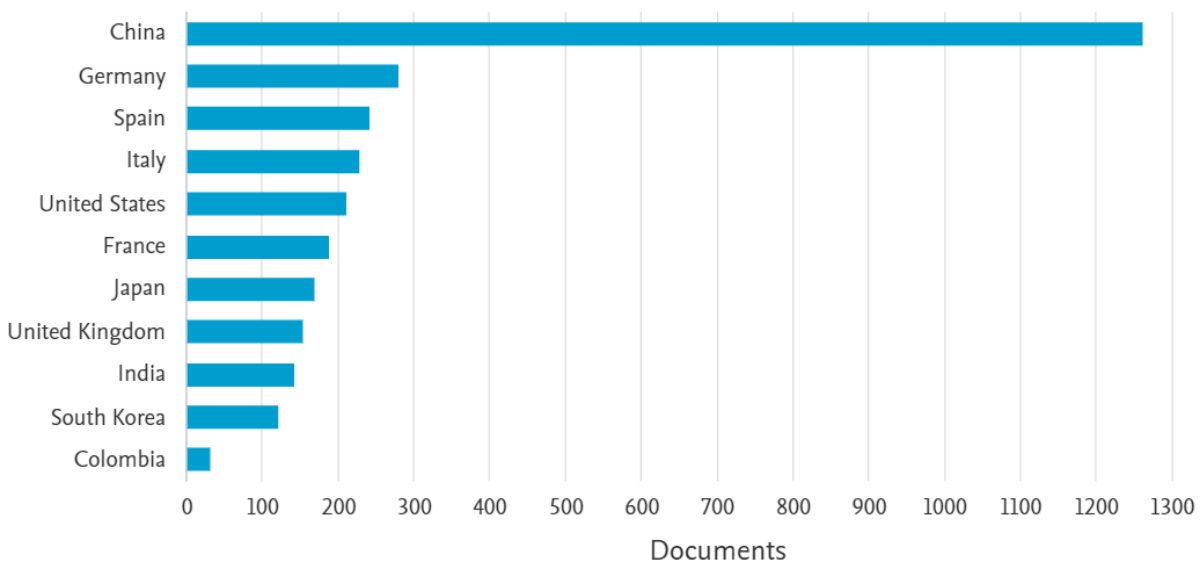
La búsqueda de información filtrada por país muestra que, China es una potencia mundial en términos de investigación con relación a los procesos de metanación, debido a que se posiciona como el país con más publicaciones con algo más de 1.200 documentos, como se observa en la figura 11. Para el caso de Colombia, se identificaron alrededor de 30 documentos, esto refleja un gran potencial para la investigación y desarrollo en el país, que puede ser aprovechado para impulsar avances en el campo de la metanación y contribuir a la comunidad científica global.

Figura N° 9.

Documentos relacionados con la metanación por país de publicación.

Documents by country or territory

Compare the document counts for up to 15 countries/territories.



Nota. En la figura se observa el comportamiento que ha tenido desde el año 2020 a la actualidad, la publicación de documentos relacionados con el proceso de la metanación, clasificado por país.

Dentro del estudio cuantitativo se tiene que, la mayoría de los resultados corresponden a artículos de investigación, de los cuales el 86% hacen referencia a 2.914 artículos que tratan sobre el proceso estudiado, el que le sigue, corresponde a ponencias en conferencias que equivalen al 6% con 203 resultados.

Con el objetivo de discriminar más detalladamente la información obtenida a través de la herramienta Scopus, utilizando una formulación de búsqueda como "Methanation" AND "Reactor", se identificaron las investigaciones relacionadas directamente con cada tipo de reactor empleado en el proceso de metanación. Los resultados son los siguientes:

- Reactor de membrana: Se identificaron un total de 22 trabajos de investigación que utilizan este tipo de reactor para el proceso de metanación.
- Reactor de lecho fijo: Se encontraron 139 trabajos de investigación que emplean este tipo de reactor.

- Reactor de lecho fluidizado: Hay aproximadamente 28 documentos que investigan este reactor.
- Reactor de lecho móvil: Se identificaron 3 documentos que utilizan este tipo de reactor.

Adicionalmente, se encuentra en la base de datos que hay 2012 trabajos de investigación que utilizan algún tipo de catalizador para el proceso de metanación.

Respecto a la revisión bibliográfica para dar cumplimiento al primer objetivo, sobre el proceso de metanación en general se consultaron varios artículos entre los cuales destacan, *“A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes”* [21], *“Methanation of CO/CO₂ for power to methane process: Fundamentals, status, and perspectives”* [40], *“Review on methanation – From fundamentals to current projects”* [8], *“Techno-economic analysis of adiabatic four-stage CO₂ methanation process for optimization and evaluation of power to-gas technology”* [41], *“Chemical Methanation of CO₂: A Review”* [42], *“CO₂ Methanation: The effect of Catalysts and Reaction Conditions”*[43], *“Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review”*[20] y *“Methanation of carbon dioxide: an overview”* [44]. En los cuales se consultó aspectos como los componentes que intervienen en el proceso, el tipo de reacción, todas las reacciones que se pueden presentar durante el, temperaturas y presiones de operación en general, equilibrios de reacción, diagramas de proceso en general, estudios recientes y proyectos implementados, también las oportunidades de mejora enfocándose en el rendimiento y eficiencia del proceso en general, en la entre otros.

Todo esto con la finalidad de tener los conocimientos técnicos y conceptos básicos para contar con las herramientas y criterios necesarios para el pertinente desarrollo de este trabajo.

Así mismos se realizó una búsqueda de trabajos que abordasen el uso de reactores en el proceso de metanación, destacan varios artículos. Algunos ejemplos son: *“Modelado de reactores de lecho fijo de baja relación de aspecto asistido por Fluidodinámica Computacional (CFD)”*, *“Bioreactores de membrana”*, *“Chemical Reactor Design and Operation”* y *“Diseño de un sistema de control para reactores químicos utilizando técnicas de aprendizaje automático”*. Estos artículos son

relevantes porque describen las características principales de diferentes tipos de reactores considerados en la matriz de evaluación y selección del reactor, junto con su implementación en procesos industriales. [28,33,34, 35]

En estos trabajos, se destacan los criterios básicos para la selección de reactores, tales como presión y temperatura de operación, eficiencia de conversión, entre otros. Cada uno de estos estudios proporciona detalles sobre cómo los reactores pueden ser aplicados en diversos sectores industriales, con un enfoque particular en su uso para la metanación.

Con relación a los catalizadores en el proceso de metanación la documentación de publicaciones como *“A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes”*, permitió conocer los distintos catalizadores junto con las diversas bases activas tanto de metales nobles como no nobles, adicionalmente describe si estas sustancias son comerciales y/o estudiadas únicamente a nivel de laboratorio, temperaturas y presiones de operación de los reactores, porcentajes de conversión del CO₂ y la selectividad del proceso del CH₄. [21]

Por otra parte, el paper *“Review of methanation – From fundamentals to current projects”*, describe el proceso y sus casos de éxito donde se implementaron procesos con catalizadores de níquel (Ni) soportados en alumina (AL₂O₃) con las respectivas concentraciones y cantidad de catalizador empleadas, temperaturas de operación utilizadas y su flujo de entrada. [8]

También destacan publicaciones como *“Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications”*, en el cual se estudia el catalizador de Ru AL₂O₃ y se mencionan concentraciones de composición de los catalizadores, su respectiva cantidad, presiones y temperaturas de operación del reactor y rendimientos obtenidos en términos de conversión del dióxido de carbono y la selectividad a la formación del gas metano. [45] De igual manera el paper, *“Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst”*, posee un enfoque similar al mencionado previamente, pero estudiando la sustancia a base de níquel soportado en alúmina. [46]

3.2 Selección del Reactor

Basado en la investigación previamente realizada y utilizando la matriz de selección teórica presentada en la tabla 4, se recopila la información obtenida para cada parámetro según el tipo de reactor. La tabla 3 evalúa estos parámetros asignando una valoración de 1 a 3, donde 1 representa la opción menos viable y 3 indica el valor que proporciona el mayor rendimiento y ajuste para la modelación en el proceso de metanación.

Para la valoración de la eficiencia de conversión, se asigna un valor de 3 a toda eficiencia mayor al 95%, un valor de 2 a aquellas eficiencias entre el 90% y 95%, y un valor de 1 a eficiencias menores al 90%. Esto se debe a que el objetivo es alcanzar una eficiencia del 100%.

Según los catálogos y fabricantes, los reactores pueden operar a diferentes temperaturas. Para el proceso de metanación, lo ideal es trabajar en rangos de temperatura entre 400°C y 500°C [26]. Por lo tanto, se asigna un valor de 3 a los reactores que puedan alcanzar los 500°C, un valor de 2 a los que puedan llegar hasta 450°C y un valor de 1 a los que operen por debajo de los 400°C.

Según López, en cuanto a la presión, se considera un valor de 3 para los reactores que operen en el rango de 1 a 30 atmósferas, mientras que los que operen por debajo de este rango se valoran con 1. [26]

Para la capacidad de producción, se clasifica con un valor de 3 a los reactores con alta capacidad de producción, con 2 a los de producción moderada y con 1 a los de baja producción.

Finalmente, para Aura Camarena, en lo referente al control del proceso, se asigna un valor de 3 al reactor con control moderado, 2 a aquellos con control complejo y 1 a los que presentan un control altamente complejo [35].

Tabla N° 4.*Matriz de selección de reactor teórica.*

	Lecho Fijo	Lecho Fluidizado	Lecho Movil	Membrana
Eficiencia de Conversión	90%	<= 90%	90-95%	>90%
Temperatura de Operación	200°C a 450°C	300°C a 400°C	200°C y 450°C	200°C y 450°C
Presión de Operación	1 a 30 atmósferas	1 a 30 atmósferas	1 a 30 atmósferas	1 a 30 atmósferas
Durabilidad	Alta	Alta	Alta	Baja, debido a la fragilidad de la membrana
Capacidad de Producción	Moderada a alta	Alta	Alta	Moderada a alta
Control de Proceso	Complejo, debido a la acumulación de calor en ciertas áreas del lecho.	Altamente complejo debido a la naturaleza dinámica del lecho.	Complejo debido al movimiento continuo del catalizador y la gestión de su regeneración.	Moderado a complejo debido a la integración de la reacción y la separación de productos.
Referencias	[26], [28], [30]	[27], [29], [32]	[26], [31]	[28], [30], [33]

Nota. La tabla presenta los resultados teóricos obtenidos por cada parámetro definido, por medio de las revisiones bibliográficas para la selección del reactor adecuado en el proceso de metanación.

Es importante destacar que los cuatro reactores preseleccionados presentan parámetros con resultados semejantes, dado que operan de manera similar. Sin embargo, tras analizar la información y antecedentes de cada uno, se opta por utilizar el reactor que mayor puntaje obtenga, siendo el que mejor se adapta al ambiente de simulación definido, cumpliendo con los objetivos de esta investigación.

Tabla N° 5.*Matriz con la valoración para la selección de reactor.*

	Lecho Fijo	Lecho Fluidizado	Lecho Movil	Membrana
Eficiencia de Conversión	2	2	2	3
Temperatura de Operación	2	1	2	2
Presión de Operación	3	3	3	3
Durabilidad	2	2	2	1
Capacidad de Producción	3	2	2	3
Control de Proceso	1	1	2	3
Total	13	11	13	15

Nota. La tabla presenta los resultados obtenidos de cada parámetro para la selección del reactor, en valores numéricos, según su resultado teórico.

El reactor de membrana es el que más se ajusta con el fin de la investigación, arrojando un resultado en términos de valoración de 15 puntos, como se observa en la tabla 5. El cual tiene una capacidad en la mayoría de los casos de alcanzar conversiones cercanas al 100%, dependiendo del tipo de membrana y de las condiciones de operación. La durabilidad de los reactores de membrana puede ser variable, dependiendo del tipo de membrana y las condiciones operativas.

Actualmente, el reactor de membrana se destaca como el más eficiente en términos de reacciones con catalizadores para el proceso de metanación. Este tipo de reactor permite la intensificación de los procesos mediante la separación de los componentes de salida, lo que mejora tanto el rendimiento del CH_4 como la conversión del CO_2 , resultando en una producción óptima de gas metano. Además, combina la reacción con la separación de productos en tiempo real, aumentando aún más la eficiencia del proceso. Aunque su capacidad de producción puede ser inferior a la de los reactores de lecho fluidizado o móvil, la ventaja de la separación en tiempo real lo convierte en una opción muy eficaz. Dado que es una tecnología en desarrollo, su uso contribuiría significativamente al avance y crecimiento en este campo, ofreciendo oportunidades para optimizar y mejorar los procesos químicos existentes.

3.2. Selección del Catalizador

En esta sección se mencionan los catalizadores objeto de estudio, seleccionados para llevar a cabo el modelamiento en Aspen y los argumentos de porque fueron escogidos para el desarrollo de este trabajo de grado.

Estas sustancias fueron escogidas haciendo uso de una matriz de selección que fue construida y diligenciada teniendo en cuenta los aspectos técnicos y operaciones de cada uno de lo compuestos consultados durante la revisión bibliográfica realizada para cumplir con el primer objetivo.

La matriz de selección de los catalizadores objetos de estudio. con sus resultados se encuentran en la tabla 6.

Tabla N°6.

Matriz de selección de los catalizadores

Catalizador	Aplicación	Temperatura (°C)	Presión, (bar)	Conversión, CO ₂ (%)	Selectividad, CH ₄ (%)	Calificación cuantitativa	Características	Ref.
Ru/TiO ₂	Laboratorio (1)	300 - 325 Baja (3)	1 Baja (3)	>65 pudiendo llegar al 80 Moderada (2)	100 Alta (3)	2.3	Buena disociación del hidrogeno, pero mala activación del CO ₂	[21]
Ru/CeO ₂	Laboratorio (1)	300-325 Baja (3)	1 Baja (3)	>75 y pudiendo llegar al 83 Moderada (2)	99 Alta (3)	2.3	Buena disociación del hidrogeno, pero mala activación del CO ₂	[21]
Ru/Al ₂ O ₃	Industrial (3)	350 Moderada (2)	1 Baja (3)	85 Alta (3)	85 Alta (3)	2.825	Aceptable disociación del hidrógeno y activación del CO ₂	[21][45]
Ru - Ce/Al ₂ O ₃	Laboratorio (1)	325-400 Moderada (2)	1 Baja (3)	>85 Alta (3)	>85 Alta (3)	2.5	Aceptable disociación del hidrógeno y activación del CO ₂ , con la capacidad de mejora al aumentar la concentración de Ru	[45][47]
Rh Mesoporoso	Laboratorio (1)	550 Alta (1)	1 Baja (3)	98,9 Alta (3)	81,2 Moderada (2)	1.925	Excelente activación CO ₂ del y buena disociación del hidrógeno	[21]
Ni/CeO ₂	Laboratorio (1)	350 Moderada (2)	1 Baja (3)	83 Moderada (2)	100 Alta (3)	2.125	Aceptable activación CO ₂ del y excelente disociación de hidrógeno	[21]
Ni/ZrO ₂	Laboratorio (1)	350 Moderada (2)	1 Baja (3)	79,1 Moderada (2)	76,5 Moderada (2)	1.925	Baja activación CO ₂ del y disociación de hidrógeno	[21]
Ni/Al ₂ O ₃	Industrial (3)	450 Alta (1)	1 Baja (3)	>85 Alta (3)	>80 Moderada (2)	2.45	Aceptable disociación del hidrógeno y activación del CO ₂ , con la capacidad de mejora al aumentar la concentración de Ni	[8][21][46]
Ni/CeO ₂ /MCM	Laboratorio (1)	380 Moderada (2)	1 Baja (3)	83,6 Moderada (2)	99,8 Alta (3)	2.125	Aceptable activación CO ₂ del y excelente disociación de hidrógeno	[21]
Ni/MgO /SiO ₂	Laboratorio (1)	350 Moderada (2)	1 Baja (3)	>67 Baja (1)	>98 Alta (3)	1.925	Tiene una mala conversión y una excelente selectividad	[21]
Co/ZrO ₂	Laboratorio (1)	230 Baja (3)	30 Alta (1)	>85 pudiendo llegar al 92,5 Alta (3)	99,5-99,9 Alta (3)	2.15	Excelente activación CO ₂ del y disociación de hidrógeno	[21]

Nota. La tabla presenta la matriz de selección de los 3 catalizadores junto con las valoraciones obtenidos de cada parámetro de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada.

Respecto a su aplicación, se manejaron dos categorías, “industrial” y “a nivel de laboratorio” para catalogar la forma en la que han sido empleadas estas sustancias y así poder tener un criterio de selección enfocado en la posible implementación de ellas en un escenario real para el proceso en la producción de hidrocarburos. Para aquellos catalizadores industriales que ya son sustancias comerciales se puede contar con su disponibilidad a gran escala, debido a que esta es una simulación de un proceso real perteneciente a la industria petrolera, específicamente a la producción de hidrocarburos, tiene una posible y potencial implementación en un futuro, razón por la cual se les asignó una puntuación de 3. En contraposición, teniendo el mismo enfoque, para aquellos compuestos implementados únicamente a nivel de laboratorio se les día una valoración de 1, debido a que una posible implementación podría generar un problema con la disponibilidad del catalizador a emplear.

Se establecieron tres rangos para clasificar la temperatura de operación en función de los valores promedio que manejan los catalizadores. Estos rangos son los siguientes: "baja", con una calificación de 3, para intervalos de temperatura de magnitudes pequeñas; "moderada", con una puntuación de 2 para aquellos cuyos valores son promedio; y "alta", con un valor de 1, para aquellas temperaturas altas. Estos intervalos serán construidos tomando los valores que manejan los catalizadores empleados para construir la matriz de selección.

Los intervalos determinados para la temperatura de operación con su respectiva calificación y puntuación, se pueden apreciar en la tabla 7.

Tabla N° 7.

Intervalos de temperatura de operación para la construcción de la matriz de selección

Intervalo	Calificación	Puntuación
230°C-336°C	Baja	3
337°C-443°C	Moderada	2
444°C-551°C	Alta	1

Nota: La tabla presenta los intervalos de temperatura construidos empleando los valores de operación de los catalizadores incluidos en la matriz de selección, junto con su respectiva calificación y puntuación.

De manera similar, para la presión de operación del catalizador se establecieron tres rangos: baja, moderada y alta, con las mismas puntuaciones asignadas que en el caso de la temperatura. Esto se debe a que, al igual que con la temperatura, en la mayoría de los procesos se busca una presión de operación baja para evitar posibles riesgos, debido a que un sistema con una presión elevada significa un potencial riesgo para los trabajadores y operarios en campo.

Los rangos de presión de operación de los catalizadores, se realizó con una estructura similar a la temperatura de operación, como se observa en la tabla 8.

Tabla N°8.

Intervalos de presión de operación para la construcción de la matriz de selección

Intervalo	Calificación	Puntuación
1 Bar- 10 Bar	Baja	3
11 Bar-21 Bar	Moderada	2
22 Bar-32 Bar	Alta	1

Nota: La tabla presenta los intervalos de presión contruidos empleando los valores de operación de los catalizadores incluidos en la matriz de selección, junto con su respectiva calificación y puntuación.

Para el porcentaje de conversión del CO₂, se instauraron 3 intervalos teniendo en cuenta que entre mayor sea la tasa de conversión es mejor para el proceso ya que, tenemos categoría de “alta” con una calificación de 3, la “moderada” con una de 2 y por último la “baja” con 1, esto debido a que se está abordando el proceso de metanación del dióxido de carbono cuya intención es disminuir la cantidad de CO₂. En este parámetro, los rangos se construyen teniendo en cuenta los valores obtenidos en la revisión bibliográfica de las distintas sustancias a comparar. Respecto a la selectividad hacia la formación del CH₄ el cual es un parámetro importante para el proceso ya que entre más alta esta sea más me va a favorecer la formación del metano, por eso los intervalos establecidos son “alta”, “moderada” y “baja” con sus respectivos valores 3,2 y 1. Esto implica que una alta selectividad es la que se busca obtener en los casos de estudio de este trabajo.

Para la tasa o porcentaje de conversión del CO₂ y para la selectividad hacia el CH₄ se emplearon los siguientes rangos y con la respectiva valoración, descritos en la tabla 9.

Tabla N° 9.

Intervalos de porcentaje de conversión del CO₂ y selectividad del CH₄ para la construcción de la matriz de selección

Intervalo	Calificación	Puntuación
65%-74%	Baja	3
75%-84%	Moderada	2
>85%	Alta	1

Nota: La tabla presenta los intervalos de los porcentajes de conversión CO₂ y de la selectividad del CH₄, junto con su respectiva calificación y puntuación.

Finalmente considerando la calificación cuantitativa obtenida en la matriz de selección para los catalizadores se decidió tomar como catalizadores el Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ y RuCe/Al₂O₃.

Los resultados obtenidos de la matriz de selección arrojaron que los 3 catalizadores más apropiados para el desarrollo de este trabajo son los siguientes:

El primer catalizador, este compuesto por níquel (Ni), la cual es su base activa, y se encuentra soportado en alúmina Al₂O₃. Esta sustancia según la publicación con nombre "Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/ Al₂O₃", es un catalizador que ya es comercialmente usado para procesos de metanación, ya bien sea del dióxido de carbono o del monóxido de carbono, cuyo método de preparación es el de impregnación húmeda. [46]

La segunda sustancia por emplear para la simulación es un catalizador cuya base activa es el rutenio (Ru), el cual también se encuentra soportado por Al₂O₃. Este también es considerado una sustancia comercial que es empleada para acelerar el proceso de la metanación del dióxido de carbono según el artículo "Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-gas applications", este catalizador también es preparado por el método de impregnación húmeda. [45]

En última instancia, el tercer catalizador es una cuya base activa también es Rutenio, pero con la adición del óxido de cerio (CeO_2) en su fase activa y también soportado en Al_2O_3 . Según el estudio “*Synthetic natural gas production in a 1 kW reactor using Ni-Ce/ Al_2O_3 and Ru-Ce/ Al_2O_3 : Kinetics, catalyst degradation and process design*” ésta sustancia ha sido estudiada en los últimos años a nivel de laboratorio para poder estudiar la mejora en la selectividad del gas metano y la conversión del dióxido de carbono con relación a los catalizadores comercialmente establecidos para el proceso de metanación. [47]

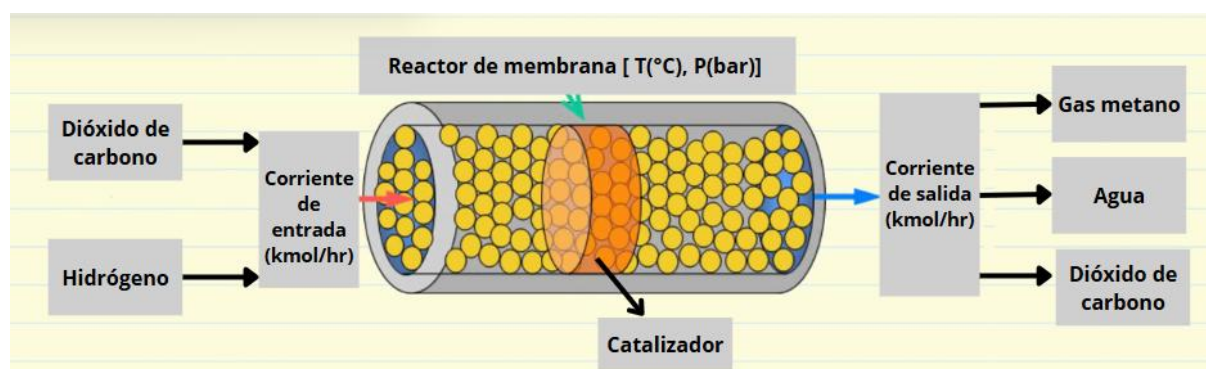
3.3. Modelamiento en Aspen Hysys

En esta sección del documento se describe como se realizó el modelamiento en el software Aspen Hysys V12.1, teniendo en cuenta los parámetros necesarios para poder hacer las respectivas corridas para el proceso de metanación.

Por tal motivo, a continuación, se expone en la figura 10 el diagrama que representa el proceso de la metanación, el cual cuenta con: Una entrada o alimentación para los productos del proceso, el respectivo reactor seleccionado en el segundo objetivo, es decir el de membrana y por último una salida por donde se obtuvo los productos de la reacción.

Figura 10

Diagrama del proceso de metanación

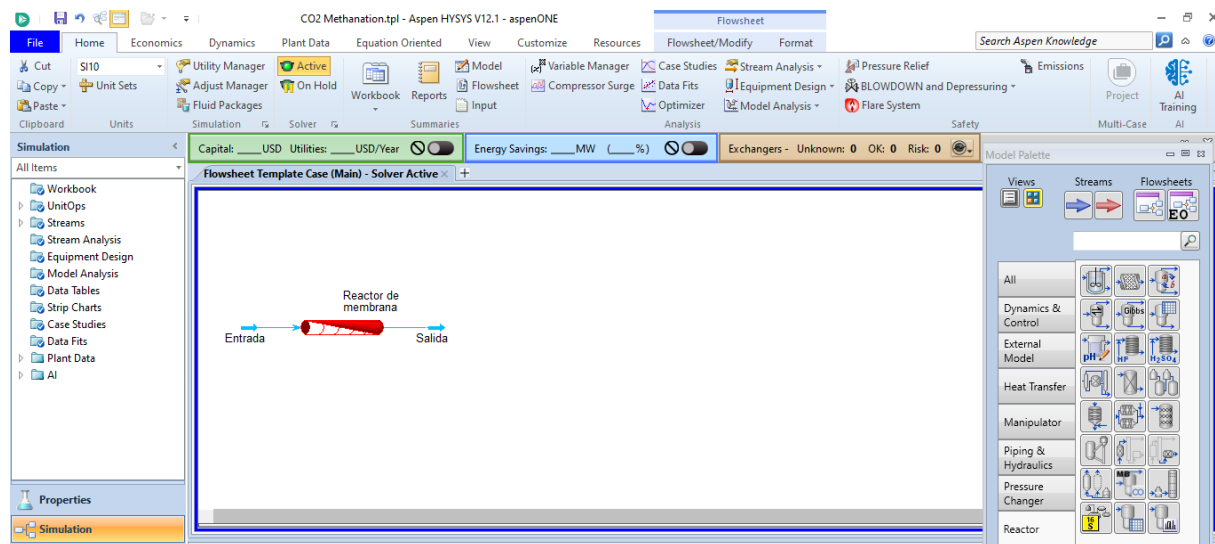


Nota: Diagrama del proceso de metanación donde se muestra el reactor de membrana, el catalizador y los componentes, tanto a la entrada como a la salida del reactor.

Una vez mostrado el flujograma del proceso, en la figura 11, se presenta la interfaz del simulador y como se realiza el esquema del proceso de metanación previamente explicado en la figura 10.

Figura 11

Diagrama del proceso de metanación



Nota: Diagrama del proceso de metanación simulado, donde se muestra la interfaz del software Aspen Hysys.

De manera específica en el primer catalizador 17% wt Ni/Al₂O₃, se tomó como referencia las cinéticas de reacción del paper “Carbon dioxide methanation kinetic model on commercial Ni/Al₂O₃ catalyst” realizado por Isabell Champon, et al. [46]

Estos parámetros se encuentran condensados en la figura 12 y 13.

Figura N° 12

Expresión de la cinética para el catalizador Ni/Al₂O₃

$$r_{CO_2 \text{ meth}} = \frac{k_{CO_2 \text{ meth}} K_{H_2} K_{CO_2} P_{H_2} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4 P_{CO_2} K_{eq, CO_2 \text{ meth}}} \right)}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO})^2}$$

Nota: Ecuación de la cinética de reacción de la metanación de CO₂ para el catalizador Ni/Al₂O₃. Tomado de: I. Champon , A. Bengaouer, A. Chaise, S. Thomas, A.C. Roger, “Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst”, *ELSEVIER*, Journal of CO₂ Utilization. pp 256-265, Marzo 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030> [Acceso: octubre 30, 2024]

Los parámetros que gobiernan esta cinética de reacción se encuentran descritos en la siguiente figura.

Figura N° 13

Parámetros finales del modelo cinético Ni/Al₂O₃

Adsorption constants	K _{CO}	K _{H₂O}	K _{CO₂}	K _{H₂}
Q (kJ mol ⁻¹)	40.6	14.5	9.72	52.0
K ₀ (bar ⁻¹)	2.39 10 ⁻³	6.09 10 ⁻¹	1.07	5.20 10 ⁻⁵
Kinetic constants	k _{CO₂ meth}	k _{RWGS}	k _{CO meth}	
Ea (kJ mol ⁻¹)	110	97.1	97.3	
k ₀ (mol min ⁻¹ g ⁻¹)	1.14 10 ⁸	1.78 10 ⁶	2.23 10 ⁸	

Nota: Parámetros que componen la cinética de la reacción, se basan en los modelos de la Ley Arrhenius para las constantes cinéticas y las de tipo de Van't Hoff para los coeficientes de absorción. Tomado de: I. Champon , A. Bengaouer, A. Chaise, S. Thomas, A.C. Roger, “Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst”, *ELSEVIER*, Journal of CO₂ Utilization. pp 256-265, Marzo 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030> [Acceso: octubre 30, 2024]

Este modelo muestra que, la cinética de reacción es función de la energía de activación de la metanación del dióxido de carbono, de los coeficientes k₀, de las presiones parciales de los compuestos presentes (CO₂, H₂, CH₄ y H₂O), de los coeficientes de absorción y de la transferencia de calor de los demás componentes que se encuentran presentes durante el proceso. Adicionalmente, es pertinente aclarar que el modelo considera una reacción directa de metanación del dióxido de carbono, es decir que no hay una producción, como un subproducto no desaseado, del monóxido de carbono.

A continuación, se encuentran los resultados del proceso con 100 kg de catalizador, con un flujo molar en la entrada de 1.604,06 kmol/hr y presión de 1 bar. Tabla 10.

Tabla N° 10.*Tabla de resultados a distintas temperaturas Ni/Al₂O₃*

Primer catalizador, P=1bar, Catalizador=100 kg. Flujo en la entrada=1604,6 kmol/hr					
	Entrada	Salida		Cálculos	
Temp (°C)	CO ₂ (kmol/hr)	CO ₂ (kmol/hr)	CH ₄ (kmol/hr)	(%) Conversión	(%) Selectividad
350	12.306,00	12.306,00	0,000001	0,00000	0,0000
400	12.306,00	12.306,00	0,000064	0,00000	0,0000
450	12.306,00	12.306,00	0,000183	0,00000	0,0000
500	12.306,00	12.306,00	0,003395	0,00000	0,0000
550	12.306,00	12.305,90	0,044049	0,00081	0,0004
600	12.306,00	12.305,00	0,425846	0,00813	0,0035
650	12.306,00	12.298,00	3,217100	0,06501	0,0262

Nota: Tabla de resultados de las diferentes simulaciones de las condiciones iniciales, aumentando la temperatura en 50°C.

En la tabla previamente mencionada se aprecia que la temperatura es un parámetro determinante para la activación del catalizador y por ende para el proceso de la metanación y así mismo para la conversión del CO₂ y de la selectividad del CH₄. Esto debido a que una vez que se alcanza la temperatura de activación se empiezan a producir moles del gas metano así sea en una pequeña cantidad.

Resultados del proceso con 100 kg de catalizador, con un flujo molar en la entrada de 1.604,06 kmol/hr y temperatura de 350°C. Tabla 11

Tabla N° 11.*Tabla de resultados a distintas presiones Ni/Al₂O₃*

Primer catalizador, T=350°C, Catalizador=100 kg. Flujo en la entrada=1604,6 kmol/hr					
	Entrada	Salida		Cálculos	
Pres. (bar)	CO ₂ (kmol/hr)	CO ₂ (kmol/hr)	CH ₄ (kmol/hr)	(%) Conversión	(%) Selectividad
1	12.306,00	12.306,00	0,000001	0,0000	0,0000
10	12.306,00	12.306,00	0,000008	0,0000	0,0000
20	12.306,00	12.306,00	0,000023	0,0000	0,0000
30	12.306,00	12.306,00	0,000037	0,0000	0,0000
40	12.306,00	12.306,00	0,000050	0,0000	0,0000
50	12.306,00	12.306,00	0,000604	0,0000	0,0000
60	12.306,00	12.306,00	0,000698	0,0000	0,0000

Nota: Tabla de resultados de las diferentes simulaciones de las condiciones iniciales aumentando la presión en 10 bar.

En esta tabla se aprecia que, si bien la presión es un factor que aporta para que se mejore un poco la producción del gas metano, no ejerce la misma influencia que la temperatura.

Por otra parte, con los datos registrados estas dos tablas se evidencian que la simulación es funcional y que si se produce gas metano con el modelo cinético utilizado.

Para el modelamiento del segundo catalizador objeto de estudio, 0.5%wt Ru/Al₂O₃, en la figura 14, se muestran las cinéticas de reacción y los parámetros de operación descritos en la publicación “Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications” donde se siguió el modelo de LundeWI, descritas en la figura 13. [45]

Figura N° 14.

Parámetros finales del modelo cinético Ru/Al₂O₃

Tag	Dataset	Equation	k_0 [mol/(s·g _{cat} ·ata ⁵ⁿ)]	E_A [kJ/mol]	n [-]	α [1/ata]	MPE [%]
Lunde [Dataset 1]	1	$r_{CO_2} = k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_{eq}(T))^n} \right\}$	18.26±0.06	68.1±0.3	0.140±0.001	-	5.11
Lunde [Dataset 2]	2		9.37±0.01	65.2±0.2	0.076±0.001	-	4.91
LundeWI [Dataset 2]	2	$r_{CO_2} = \frac{k}{1 + \alpha P_{H_2O}} \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_{eq}(T))^n} \right\}$	95.43±0.4	75.3±0.3	0.152±0.001	0.91±0.01	2.76

Nota: Parámetros que componen la cinética de la reacción, para el modelamiento del catalizador Ru/Al₂O₃. Tomado de: L. Falbo, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Basano, P. Deiana, “Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications”, *ELSEVIER*, Applied Catalyst B: Environmental. Pp 354-363, Junio 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.066> [Acceso: octubre18, 2024]

Este modelo maneja una expresión más sencilla, la cual es función de la energía de activación, del coeficiente k_0 y de las presiones parciales de los componentes involucrados en la reacción de la metanación.

Seguidamente se encuentran los resultados del proceso con 100 kg de catalizador, con un flujo molar en la entrada de 1.514,94 kmol/hr y presión de 1 bar. Tabla 12.

Tabla N° 12.

Tabla de resultados a distintas temperaturas Ru/Al₂O₃

Segundo catalizador, P=1bar, Catalizador=100 kg. Flujo en la entrada=1514,94 kmol/hr					
	Entrada	Salida		Cálculos	
Temp (°C)	CO ₂ (kmol/hr)	CO ₂ (kmol/hr)	CH ₄ (kmol/hr)	(%) Conversión	(%) Selectividad
250	12.306,00	12.277,20	10,49	0,23	0,09
300	12.306,00	12.177,20	46,96	1,05	0,38
350	12.306,00	11.862,20	161,78	3,61	1,35
400	12.306,00	11.094,50	441,62	9,84	3,83
450	12.306,00	9.682,48	956,34	21,32	8,99
500	12.306,00	7.896,56	1.607,36	35,83	16,91
550	12.306,00	6.732,18	2.031,81	45,29	23,18

Nota: Tabla de resultados de las diferentes simulaciones de las condiciones iniciales, aumentando la temperatura en 50°C.

En la tabla anterior se evidencia que la temperatura, al igual que en el primer catalizador objeto de estudio, es un parámetro fundamental para la activación de esta sustancia y por consiguiente para el proceso de la metanación, favoreciendo la conversión del CO₂ y la selectividad de la reacción a la formación del CH₄.

Resultados del proceso con 100 kg de catalizador, con un flujo molar en la entrada de 1.514,94 kmol/hr y temperatura de 250°C. Tabla 13.

Tabla N° 13.*Tabla de resultados a distintas presiones Ru/Al₂O₃*

Segundo catalizador, T=250°C, Catalizador=100 kg. Flujo en la entrada=1514,94 kmol/hr					
	Entrada	Salida		Cálculos	
Pres. (bar)	CO ₂ (kmol/hr)	CO ₂ (kmol/hr)	CH ₄ (kmol/hr)	(%) Conversión	(%) Selectividad
1	12.306,00	12.277,20	10,49	0,23	0,09
10	12.306,00	12.144,30	58,93	1,31	0,48
20	12.306,00	12.045,10	95,10	2,12	0,78
30	12.306,00	11.971,90	121,78	2,71	1,01
40	12.306,00	11.917,20	141,72	3,16	1,18
50	12.306,00	11.875,50	156,94	3,50	1,30
60	12.306,00	11.842,90	168,81	3,76	1,41

Nota: Tabla de resultados de las diferentes simulaciones de las condiciones iniciales aumentando la presión en 10 bar.

En esta tabla, al igual que el primer catalizador, se puede entender que la presión es un factor que aporta para que se mejore un poco la producción del gas metano, pero no ejerce la misma influencia que la temperatura en el aumento del porcentaje de conversión del CO₂.

Así mismo, estas dos tablas sirven de soporte para demostrar que la simulación es funcional y que si se produce gas metano con el modelo cinético utilizado.

Por último, para el modelamiento del último catalizador, Ru-CeO₂/Al₂O₃ se tomó como base inicial la cinética de reacción descrita en el paper "Synthetic natural gas production in a 1 kW reactor using Ni-Ce/Al₂O₃ and Ru-Ce/Al₂O₃ ; Kinetics, catalyst degradation and process design". Es válido recalcar que las concentraciones de los catalizadores son 2.26%wt de Ru y 40.24%wt de CeO₂ [47]

En la figura 15, se aprecia los parámetros cinéticos para este caso también se siguen en el modelo LundeWI, como se observa en la figura 14.

Figura N° 15.

Parámetros finales del modelo cinético Ru-Ce/Al₂O₃

	Ru-based
k_0 (mol/(s·g·atm ⁵ⁿ))	300.4
E_A (kJ/mol)	77.37
n (-)	0.2397
α (1/atm)	0.6856
MSE (%)	7.4 (3.0)

Nota: Parámetros que componen la cinética de la reacción, para el modelamiento del catalizador Ru-Ce/Al₂O₃. Tomado de: M. Bailera, et al, "Synthetic natural gas production in a 1 kW reactor using Ni-Ce/Al₂O₃ and Ru-Ce/Al₂O₃: Kinetics, catalyst degradation and process design", *ELSEVIER*, Energy vol 256, October 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124720>

[Acceso: Octubre 30,2024]

Acá pueden apreciarse los resultados del proceso con 100 kg de catalizador, con un flujo molar en la entrada de 1.363,45 kmol/hr y presión de 1 bar. Tabla 14.

Tabla N° 14.*Tabla de resultados a distintas temperaturas Ru-Ce/Al₂O₃*

Tercer catalizador, P=1bar, Catalizador=100 kg. Flujo en la entrada=1363,45kmol/hr					
	Entrada	Salida		Cálculos	
Temp (°C)	CO ₂ (kmol/hr)	CO ₂ (kmol/hr)	CH ₄ (kmol/hr)	(%) Conversión	(%) Selectividad
250	12.306,00	12.257,40	17,73	0,39	0,14
300	12.306,00	12.090,60	78,54	1,75	0,65
350	12.306,00	11.720,00	213,62	4,76	1,79
400	12.306,00	11.656,20	236,89	5,28	1,99
450	12.306,00	11.966,50	213,66	2,76	1,75
500	12.306,00	12.126,60	65,40	1,46	0,54
550	12.306,00	12.204,90	36,89	0,82	0,30

Nota: Tabla de resultados de las diferentes simulaciones de las condiciones iniciales, aumentando la temperatura en 50°C.

En la tabla anterior se evidencia que, la temperatura, es un parámetro fundamental para la activación del catalizador y por consiguiente para el proceso de la metanación, favoreciendo la conversión del CO₂ y la selectividad de la reacción a la formación del CH₄.

Resultados del proceso con 100 kg de catalizador, con un flujo molar en la entrada de 1.363,45 kmol/hr y temperatura de 250°C. Tabla 15.

Tabla N° 15.*Tabla de resultados a distintas presiones Ru-Ce/Al₂O₃*

Tercer catalizador, T=250°C, Catalizador=100 kg. Flujo en la entrada=1363,45kmol/hr					
	Entrada	Salida		Cálculos	
Pres. (bar)	CO ₂ (kmol/hr)	CO ₂ (kmol/hr)	CH ₄ (kmol/hr)	(%) Conversión	(%) Selectividad
1	12.306,00	12.257,40	17,73	0,39	0,14
10	12.306,00	11.617,00	251,18	5,60	2,12
20	12.306,00	11.028,20	465,81	10,38	4,05
30	12.306,00	10.641,80	606,66	13,52	5,39
40	12.306,00	10.381,90	701,49	15,64	6,33
50	12.306,00	10.195,00	769,17	17,15	7,02
60	12.306,00	10.056,20	820,12	18,28	7,54

Nota: Tabla de resultados de las diferentes simulaciones de las condiciones iniciales aumentando la presión en 10 bar.

La tabla muestra que el modelo y por ende el catalizador, difieren de los dos casos de estudio anteriores, Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃, puesto que, en este escenario, la presión ejerce un efecto más notorio con relación a la mejora de la conversión del dióxido de carbono y la selectiva hacia la formación de gas metano.

Finalmente, las tablas referenciadas anteriormente permiten demostrar que los modelos empleados sirven de manera correcta y que el proceso de metanación se está llevando a cabo, debido a la formación del gas metano y a la reducción de moles del dióxido de carbono. No obstante, son herramientas que permiten un análisis más profundo, donde se puede apreciar que cada uno de los catalizadores usados, a las mismas condiciones de operación, específicamente la temperatura y presión del reactor, presentan diferentes cantidades de CH₄ producidos y así mismo de H₂O y CO₂ remanente del proceso.

Para poder estudiar de manera profunda los efectos generados en los cambios de los parámetros de operación del proceso se requiere de un estudio de sensibilidad que permita sacar gráficas de tendencia que permitan un mejor entendimiento de cómo es el comportamiento de los diferentes compuestos del proceso.

Por otra parte, debe destacarse que la presión para el proceso, así como para cada caso del análisis de sensibilidad, se asumió como 50 bar, esto debido a que a la salida del separador flash el CO₂ se encuentra a esa presión, la información fue tomada del artículo *“REVIEW AND TECHNICAL FEASIBILITY ASSESSMENT OF CARBON DIOXIDE CAPTURE METHODS FOR ENHANCED OIL RECOVERY IN COLOMBIA.* [36] También es importante resaltar que dicho valor no excede la presión supercrítica de este compuesto, debido a que esta, se encuentra entre 100 y 500 Bar. [48] Esto permite tener la certeza de que, durante el proceso, el CO₂ se va a encontrar en estado gaseoso.

3.4. Análisis de Sensibilidad

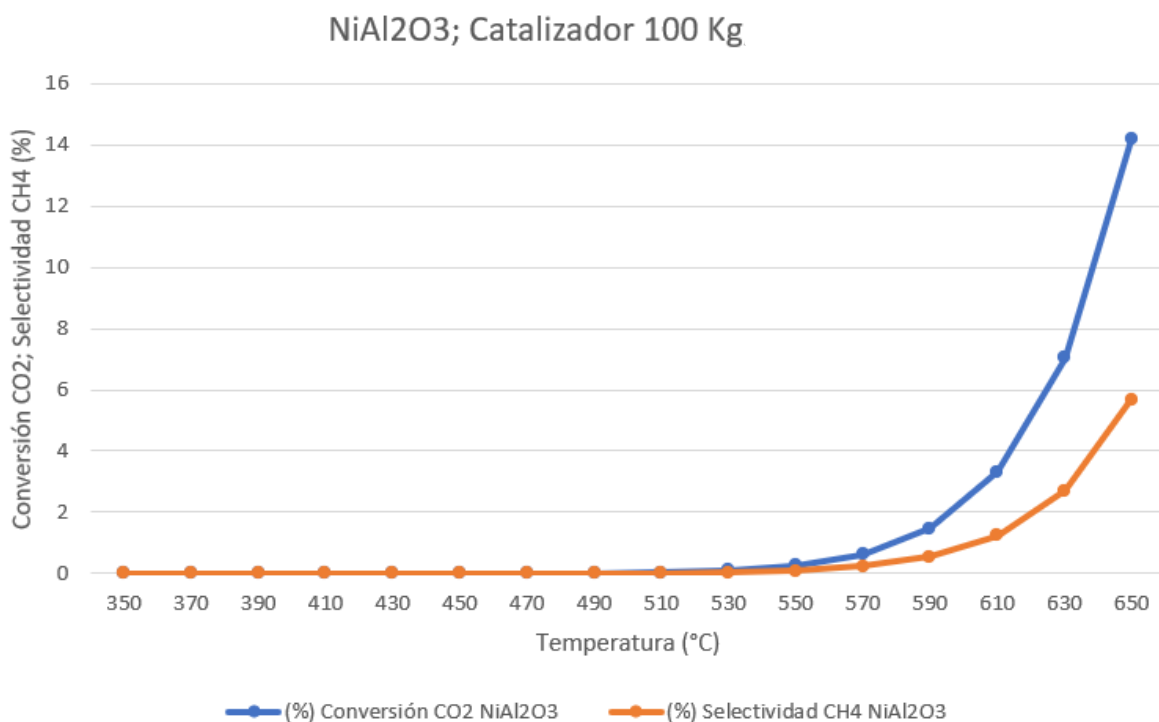
Para el desarrollo del análisis de sensibilidad, se tiene presente los tres catalizadores seleccionados (NiAl₂O₃, RuAl₂O₃ y RuCeAl₂O₃), donde se plantean los siguientes escenarios: Para el primero, se toman los tres catalizadores en cantidades de 100 kg,

posteriormente, se corre la simulación en función de la temperatura, seguido, se hace el mismo proceso, con una cantidad de catalizador de 300 kg, luego a 500 kg y por último a 800 kg. Por cada escenario se registran valores como el flujo másico en la línea de entrada y en la línea de salida de CO₂, el flujo másico en la salida del CH₄, el flujo másico del agua producida por la reacción, para así, con estos datos, poder obtener el porcentaje de conversión del CO₂ y la selectividad del CH₄, que son las variables que rigen la función y eficiencia de la reacción en términos de la conversión y reacción del CO₂ y H₂ en CH₄.

En la figura 16, se encuentra el comportamiento que tiene el NiAl₂O₃ en función de la temperatura, esta se evalúa desde los 350 °C, hasta los 650 °C, demostrando un comportamiento en reacción un poco demorada, al tiempo que se aumenta la temperatura, alcanzando como valores máximos en la conversión de CO₂ y selectividad del CH₄ del 14% y 6% respectivamente, mostrando un bajo nivel a estas condiciones.

Figura N° 16.

Conversión y selectividad con 100 kg de NiAl₂O₃ en función de la temperatura.

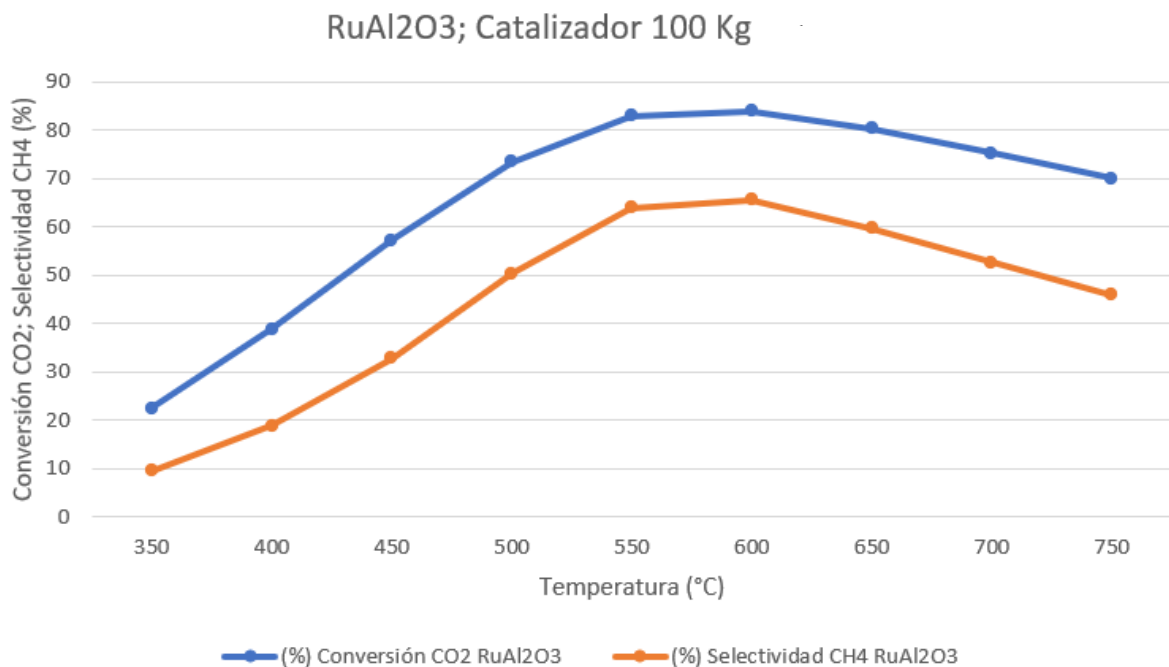


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el NiAl₂O₃ en función de la temperatura.

En la figura 17, se encuentra el comportamiento que tiene el RuAl_2O_3 en función de la temperatura, esta se evalúa desde los 350 °C, hasta los 750 °C, demostrando un buen comportamiento durante la reacción mientras se incrementa la temperatura, alcanzando como valores máximos en la conversión de CO_2 y selectividad del CH_4 del 83,9% y 65,7% respectivamente, siendo este un valor aceptable para las condiciones de simulación, estos máximos alcanzados corresponden a una temperatura de 600 °C, por lo general cuando este catalizador se somete a más temperatura de la que puede operar, tiende a un generar un efecto inverso al esperado, es decir, alcanza el tope de producción de CH_4 y empieza a dejar de reaccionar disminuyendo su conversión y por ende su selectividad.

Figura N° 17.

Conversión y selectividad con 100 kg de RuAl_2O_3 en función de la temperatura.



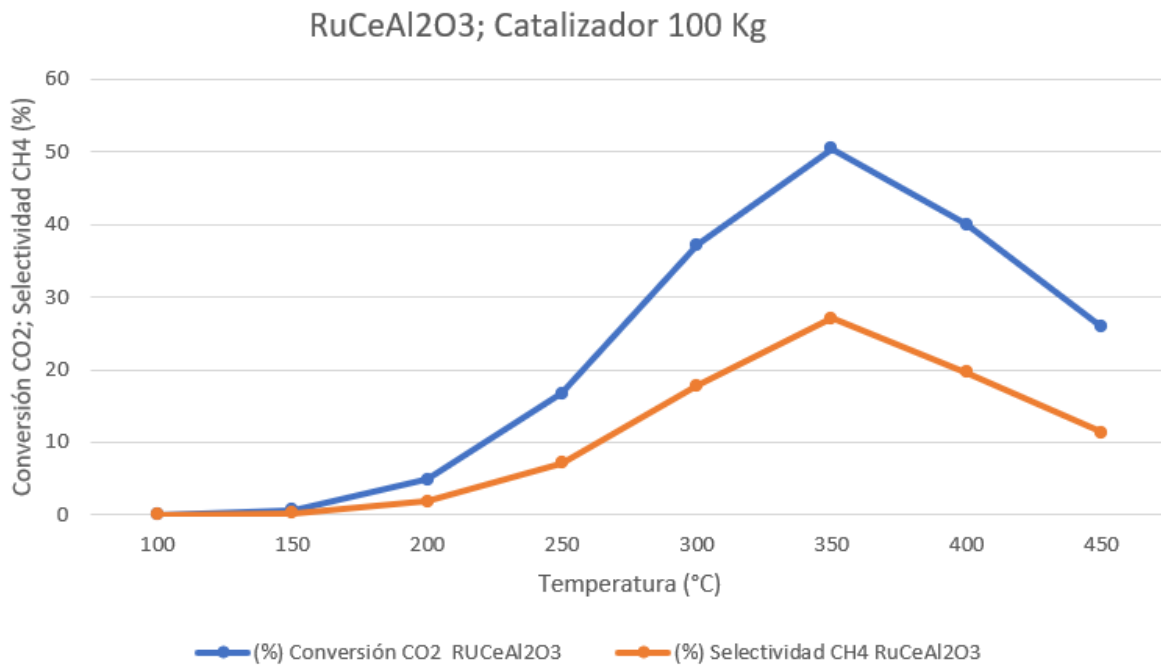
Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el RuAl_2O_3 en función de la temperatura. .

La figura 18, muestra el mismo caso de estudio, es decir a 100 kg de catalizador, pero esta vez empleando el $\text{RuCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, donde sigue el mismo comportamiento alcanzando una conversión máxima de CO_2 del 50,4% y una selectividad máxima del

27,1%, con una particularidad, este catalizador tiene la facilidad de llegar a su máximo valor a temperaturas más bajas, que para este caso corresponde a 350 °C.

Figura N° 18.

Conversión y selectividad con 100 kg de RuCeAl₂O₃ en función de la temperatura.

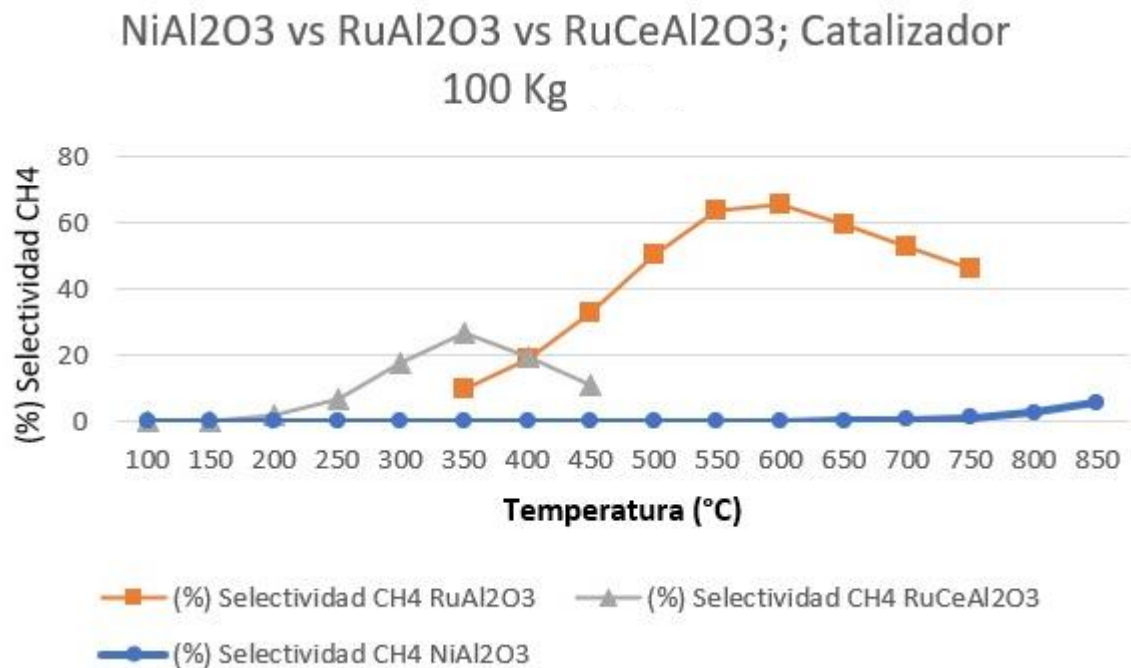


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el RuCeAl₂O₃ en función de la temperatura. .

La figura 19, es una comparación del comportamiento de cada catalizador respecto su selectividad al CH₄ en función de la temperatura, donde se puede analizar que el porcentaje más alto obtenido para 100 kg de cada catalizador es el del RuAl₂O₃, que alcanza valores del 65% de selectividad.

Figura N° 19.

Selectividad de los tres catalizadores en función de la temperatura, empleados a 100 kg.

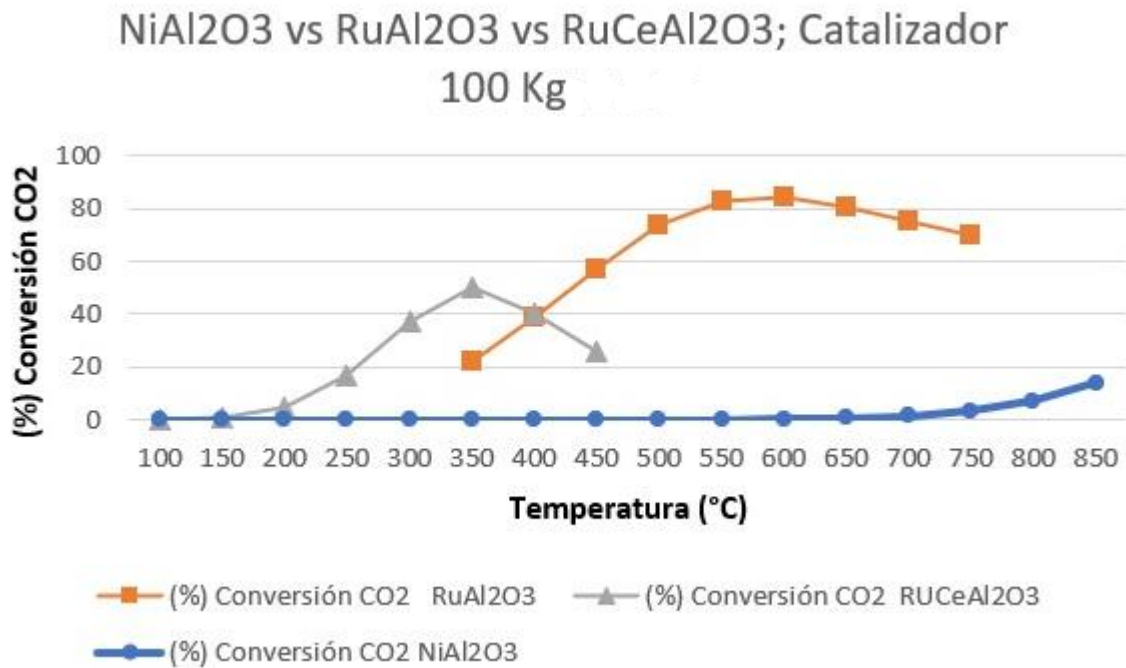


Nota. La figura muestra el comportamiento de la selectividad al CH₄ de los tres catalizadores, en función de la temperatura.

La figura 20 es una comparación del comportamiento de cada catalizador respecto su capacidad de conversión del CO₂ en función de la temperatura, donde se puede analizar que el porcentaje más alto obtenido para 100 kg de cada catalizador es el del RuAl₂O₃, que alcanza valores del 83,9% de selectividad.

Figura N° 20.

Conversión del CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura, empleados a 100 kg.

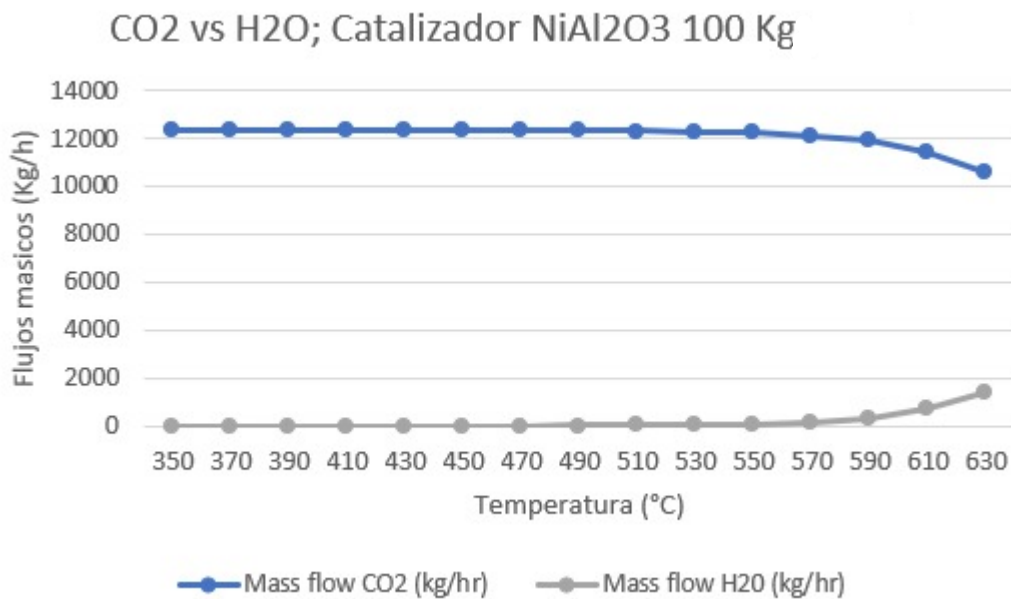


Nota. La figura muestra el comportamiento de la conversión de CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura.

La figura 21 es una representación gráfica del comportamiento que tiene el catalizador de NiAl₂O₃, en el flujo masico que tiene el CO₂ en la línea de salida del reactor junto con el agua, el cual sigue un comportamiento descendente, mientras que el de la producción de agua es un comportamiento ascendente.

Figura N° 21.

Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor, con el catalizador de NiAl₂O₃ a 100 kg.

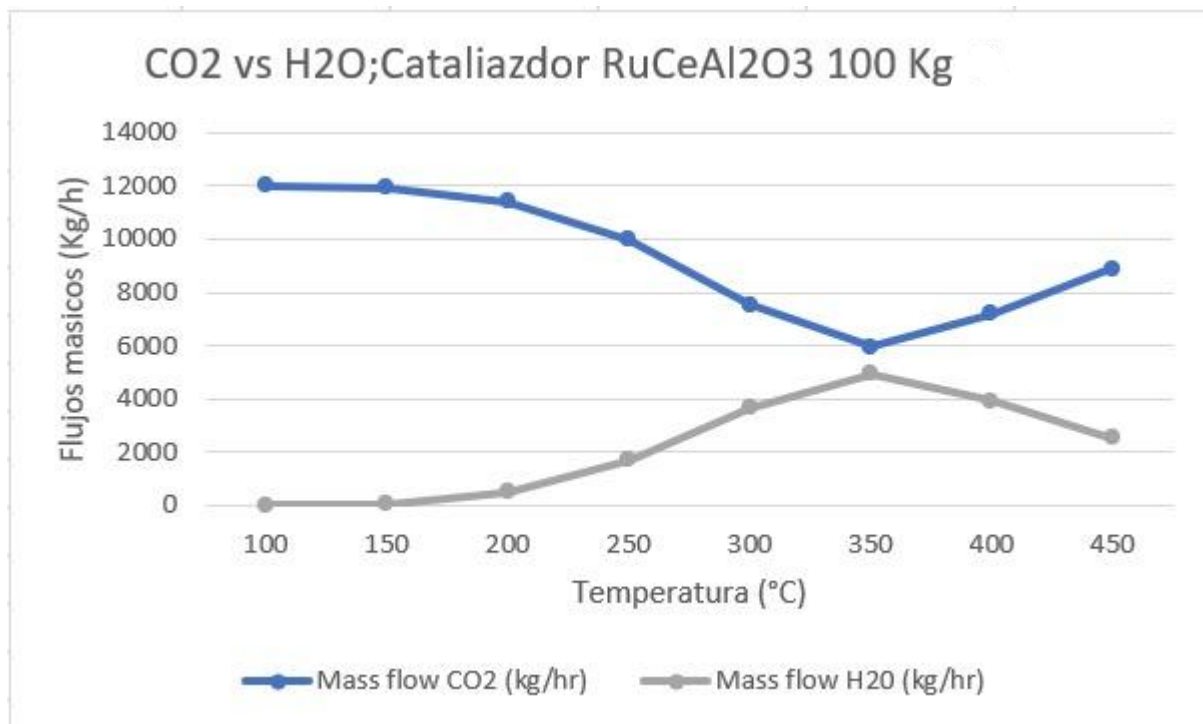


Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

La figura 22 muestra el comportamiento que tiene en la salida del reactor el flujo másico del CO₂ y el agua, donde se observa que tiene una relación inversamente proporcional, donde el dióxido de carbono va disminuyendo su salida con el aumento de la temperatura y el agua aumenta su producción con el aumento de la temperatura.

Figura N° 22.

Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor, usando el catalizador de RuCeAl₂O₃ a 100 kg.

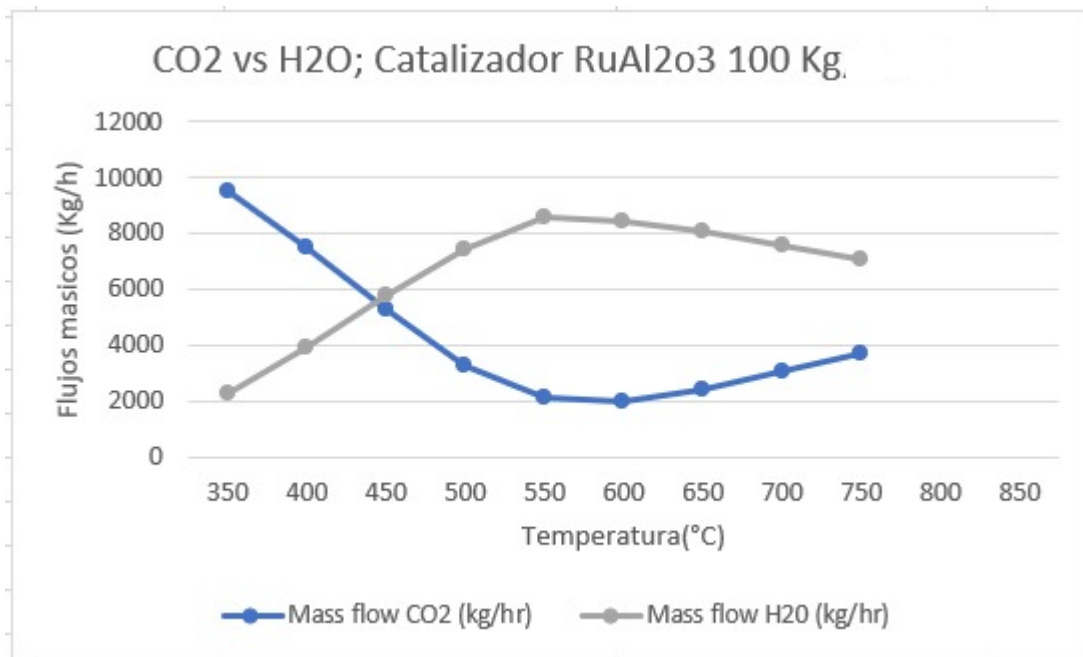


Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

En la figura 23, se puede observar la misma relación de producción de agua y CO₂, con la excepción de que se usa el catalizador de RuAl₂O₃, donde el flujo masico de agua máximo se alcanza a la temperatura de 550 °C.

Figura N° 23.

Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor, usando el catalizador de RuAl₂O₃ a 100 kg.

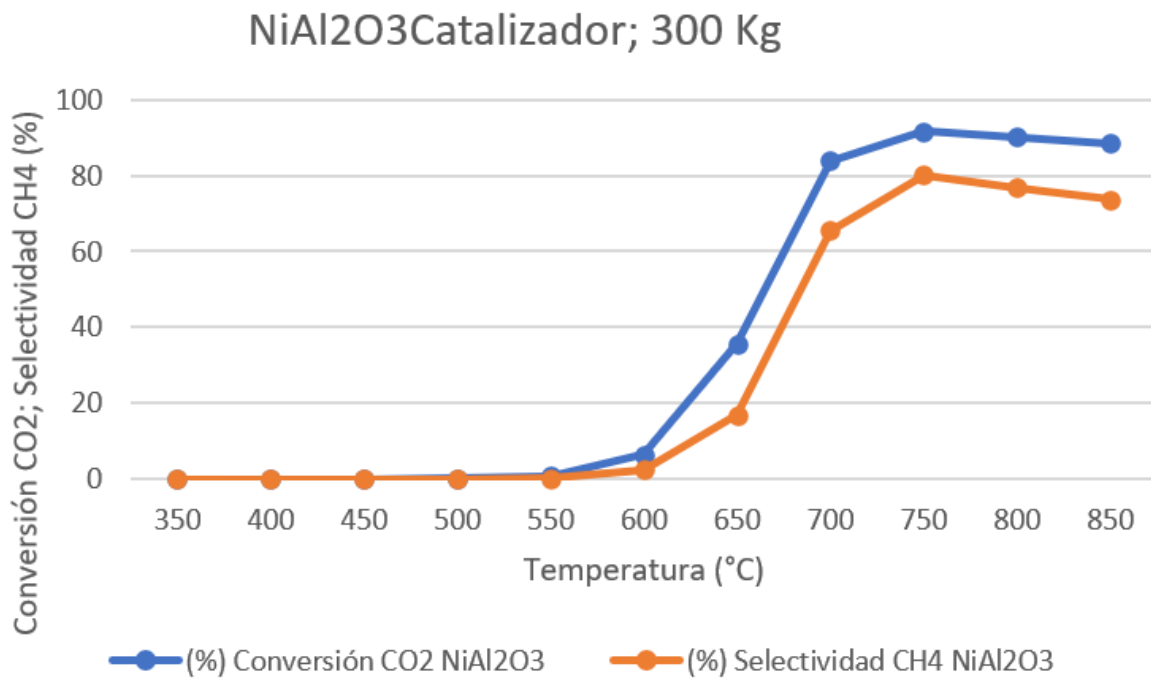


Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

La figura 24, se repite el mismo caso de estudio, solo que para este caso se varía la cantidad de catalizador que es de 300 kg, empleando el NiAl₂O₃, donde sigue el mismo comportamiento, alcanzando una conversión máxima de CO₂ del 91,7% y una selectividad máxima del 80,3%, con una particularidad, este catalizador para alcanzar su máximo valor, requiere de temperaturas más altas, que para este caso corresponde a 750 °C.

Figura N° 24.

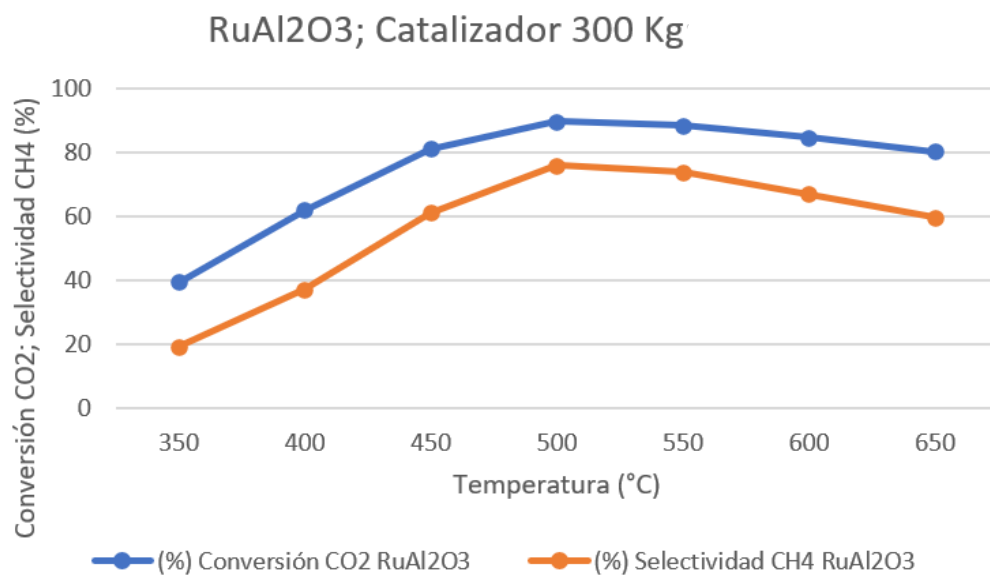
Conversión y selectividad con 300 kg de NiAl₂O₃ en función de la temperatura.



Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el NiAl₂O₃ en función de la temperatura.

Figura N° 25.

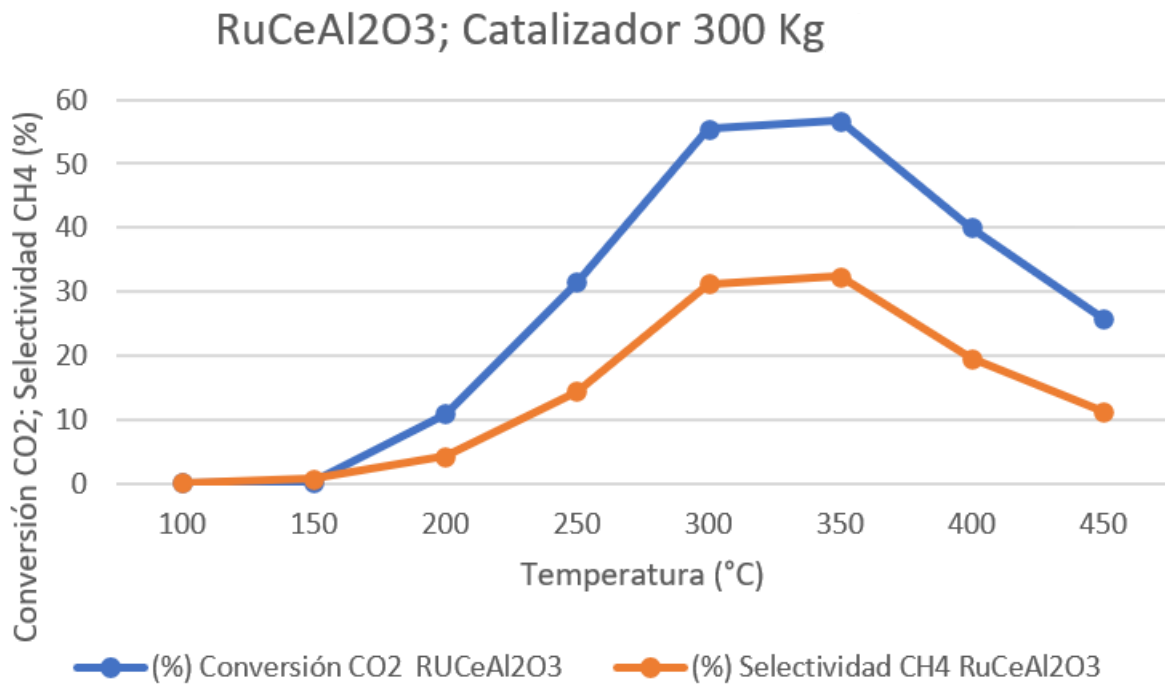
Conversión y selectividad con 300 kg de RuAl₂O₃ en función de la temperatura.



Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el RuAl₂O₃ en función de la temperatura.

Figura N° 26.

Conversión y selectividad con 300 kg de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.



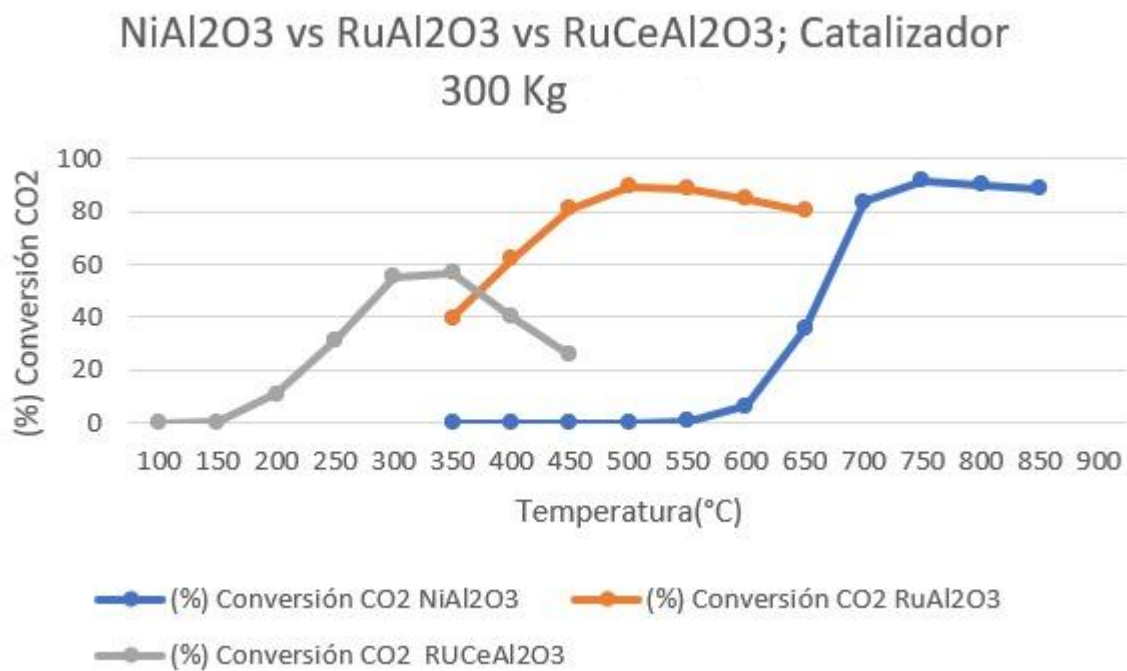
Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.

La figura 25 y 26, representa el comportamiento del RuAl_2O_3 y el $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura, donde alcanzan su máximo de conversión y selectividad a 500 °C y 350 °C respectivamente, que equivalen al 89,6% y 75,8% para el RuAl_2O_3 y 56,6% y 32,3% para el $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$.

La figura 27 muestra el comportamiento que tienen los tres catalizadores en términos de la conversión de CO_2 cuando se varía la temperatura, donde el NiAl_2O_3 es el que mayor porcentaje alcanza, con un valor del 91.7% a una temperatura de 750 °C.

Figura N° 27.

Conversión de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 300 kg de catalizador.

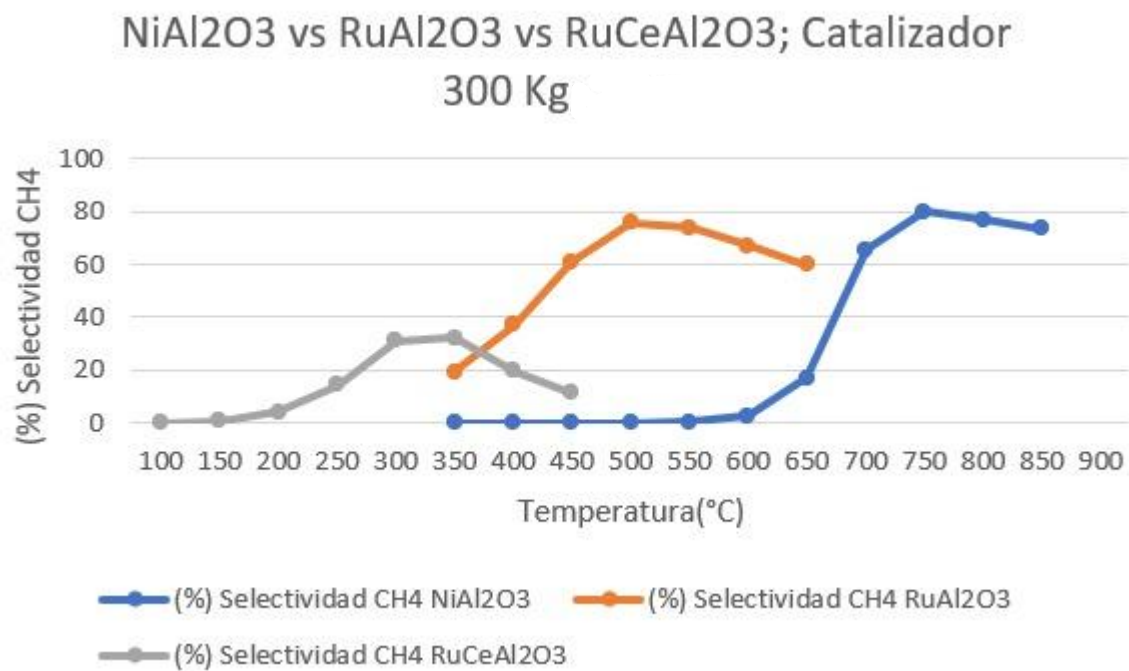


Nota. La figura muestra el comportamiento de la conversión de CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura.

La figura 28, es una comparación del comportamiento de cada catalizador respecto su selectividad al CH₄ en función de la temperatura, donde se puede analizar que el porcentaje más alto obtenido para 300 kg de cada catalizador es el del NiAl₂O₃, que alcanza valores del 80% de selectividad.

Figura N° 28.

Selectividad del CH₄ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 300 kg de catalizador.

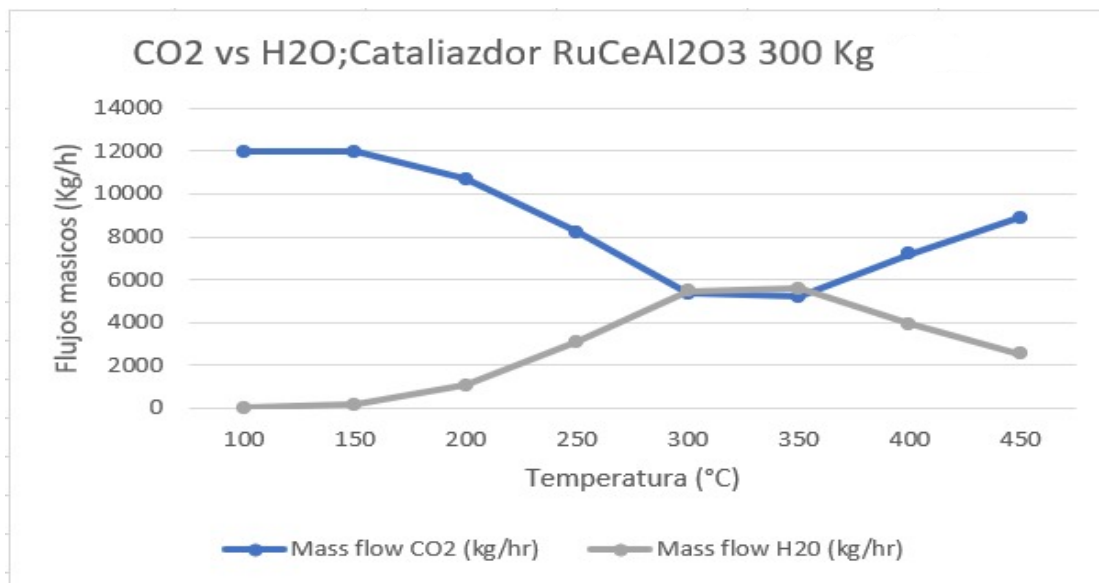


Nota. La figura muestra el comportamiento de la selectividad de CH₄ de los tres catalizadores en función de la temperatura.

La figura 29, 30 y 31 muestran el comportamiento de los flujos masicos del agua y el CO₂ donde cada uno tiene un comportamiento diferente, para el caso del RuCeAl₂O₃ a temperaturas de 300 °C a 350 °C reporta un flujo de 5.000 kg/h para el agua y el dióxido de carbono. Para el RuAl₂O₃ presenta un comportamiento diferente donde no alcanza un equilibrio como en el caso anterior, donde el máximo flujo de agua es a 500 °C, donde a su vez alcanza su máximo valor en términos de conversión y selectividad. Para el NiAl₂O₃ alcanza un equilibrio entre ambos flujos a una temperatura 675 °C.

Figura N° 29.

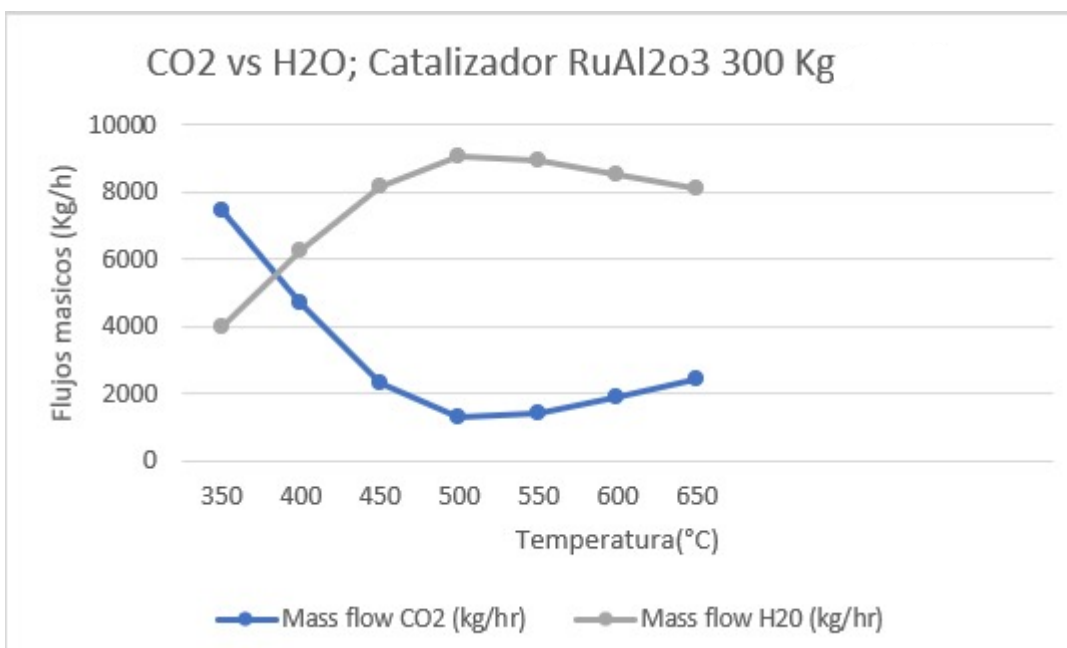
Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 300 kg, usando el catalizador de RuCeAl₂O₃.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Figura N° 30.

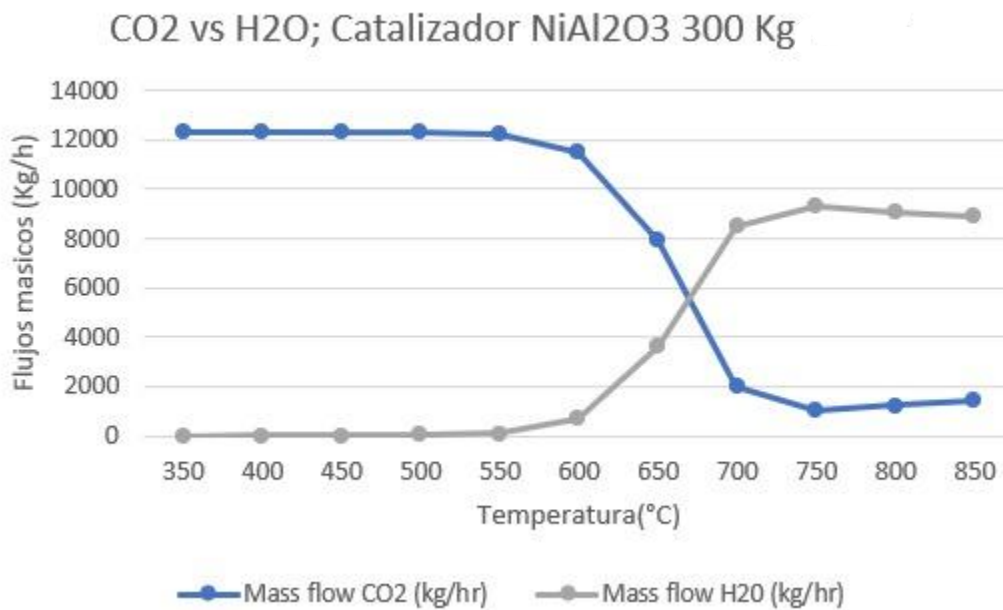
Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 300 kg, usando el catalizador de RuAl₂O₃.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Figura N° 31.

Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 300 kg, usando el catalizador de NiAl₂O₃.

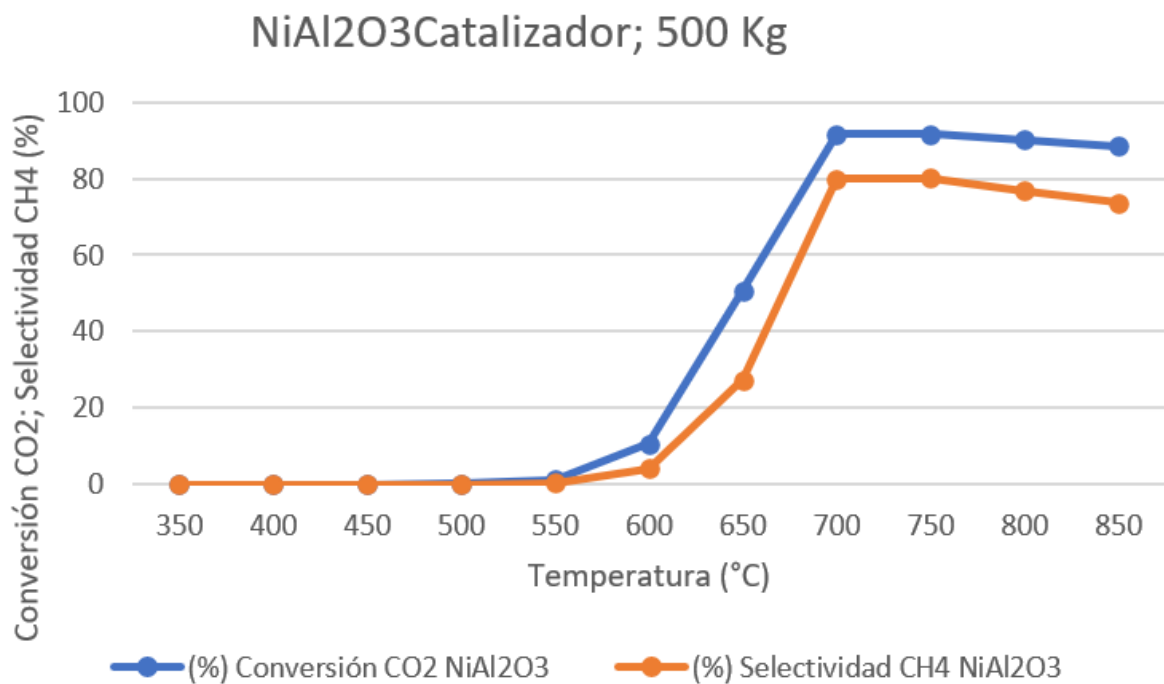


Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

La figura 32, variando la cantidad de catalizador a 500 kg, empleando el NiAl₂O₃, donde sigue el mismo comportamiento alcanzando una conversión máxima de CO₂ del 91,7% y una selectividad máxima del 80,3%, a una temperatura de 750 °C, siendo el mismo valor que con 300 kg, lo que indica que, para este caso, no presenta un incremento en sus valores, cambiando la cantidad de catalizador.

Figura N° 32

Conversión y selectividad con 500 kg de NiAl₂O₃ en función de la temperatura.

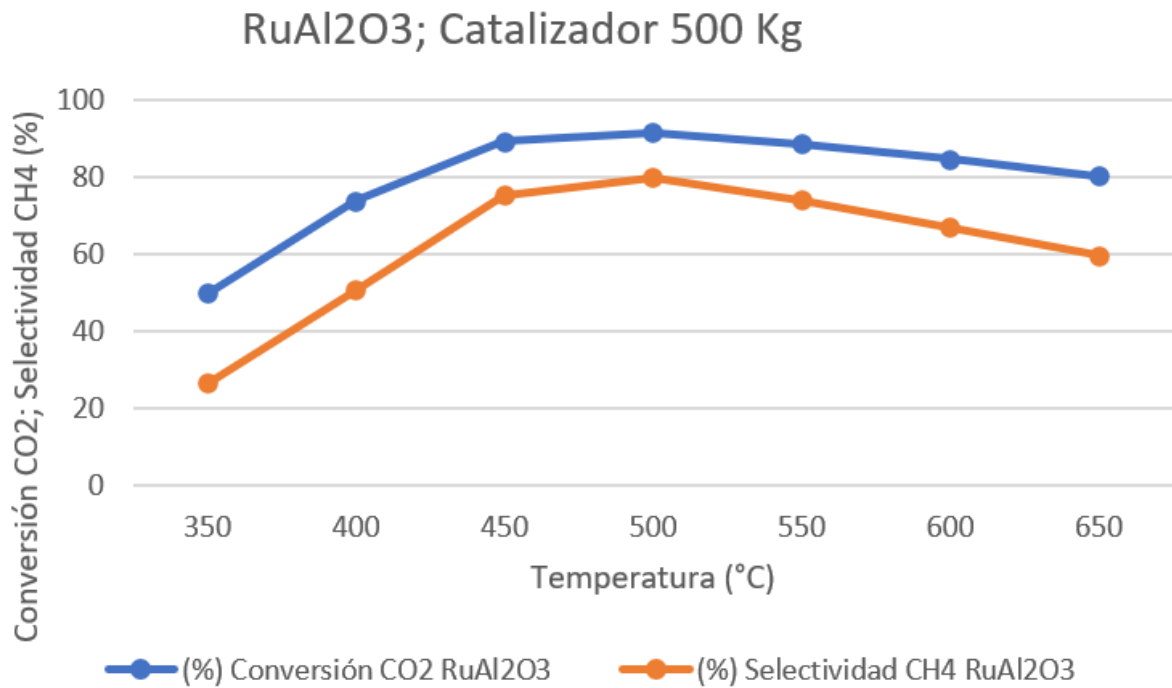


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el NiAl₂O₃ en función de la temperatura.

Para el RuAl₂O₃ que se observa en la figura 33, alcanza valores máximos a una temperatura de 500 °C, solo que en este caso si se observa una mejoría en sus valores de conversión y selectividad, que corresponden al 91,5% y 79,8%, demostrando que, si hay una mejora al aumentar la cantidad de catalizador, respecto al caso de 300 kg.

Figura N° 33

Conversión y selectividad con 500 kg de RuAl₂O₃ en función de la temperatura.

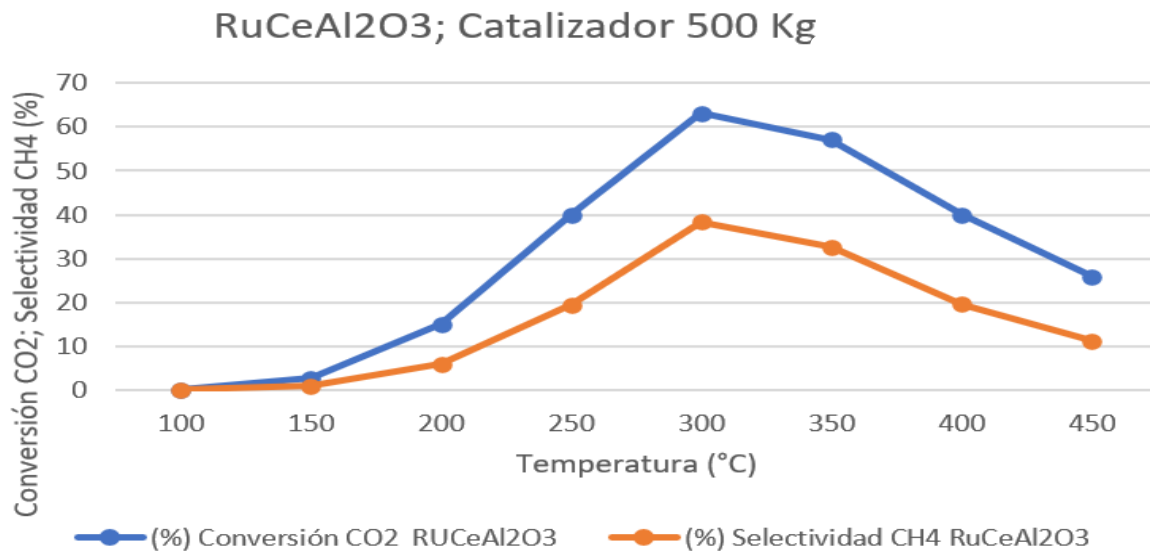


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el RuAl₂O₃ en función de la temperatura.

En la figura 34, se evidencia el comportamiento del RuCeAl₂O₃ en función de la temperatura, la cual alcanza valores máximos de conversión y selectividad del 63,1% y 38,4%, donde también hay una mejoría que en el caso de 300 kg.

Figura N° 34

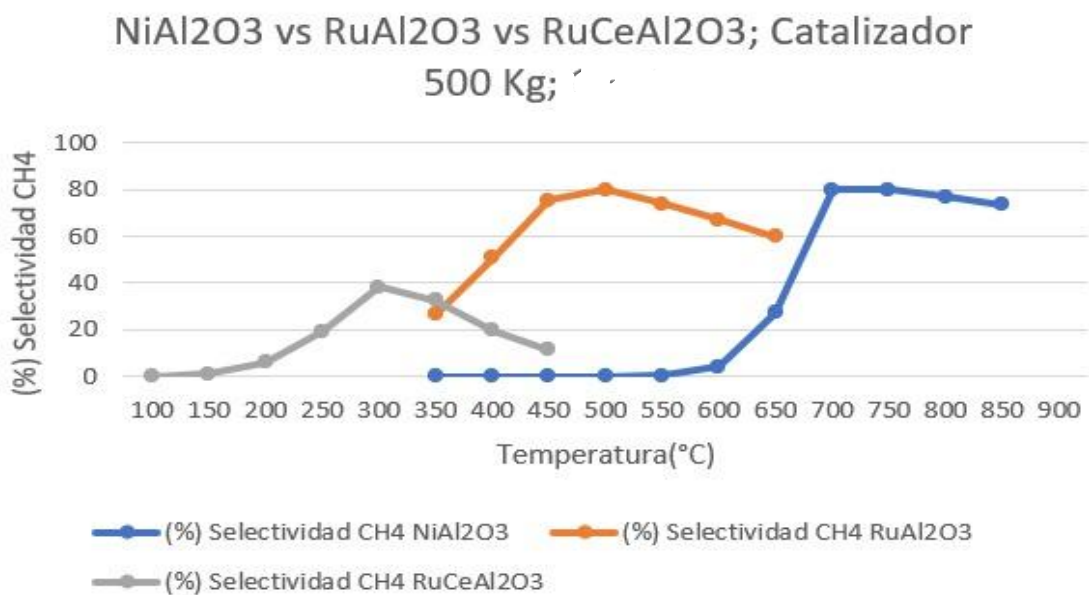
Conversión y selectividad de con 500 kg de $RuCeAl_2O_3$ en función de la temperatura.



Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el $RuCeAl_2O_3$ en función de la temperatura.

Figura N° 35.

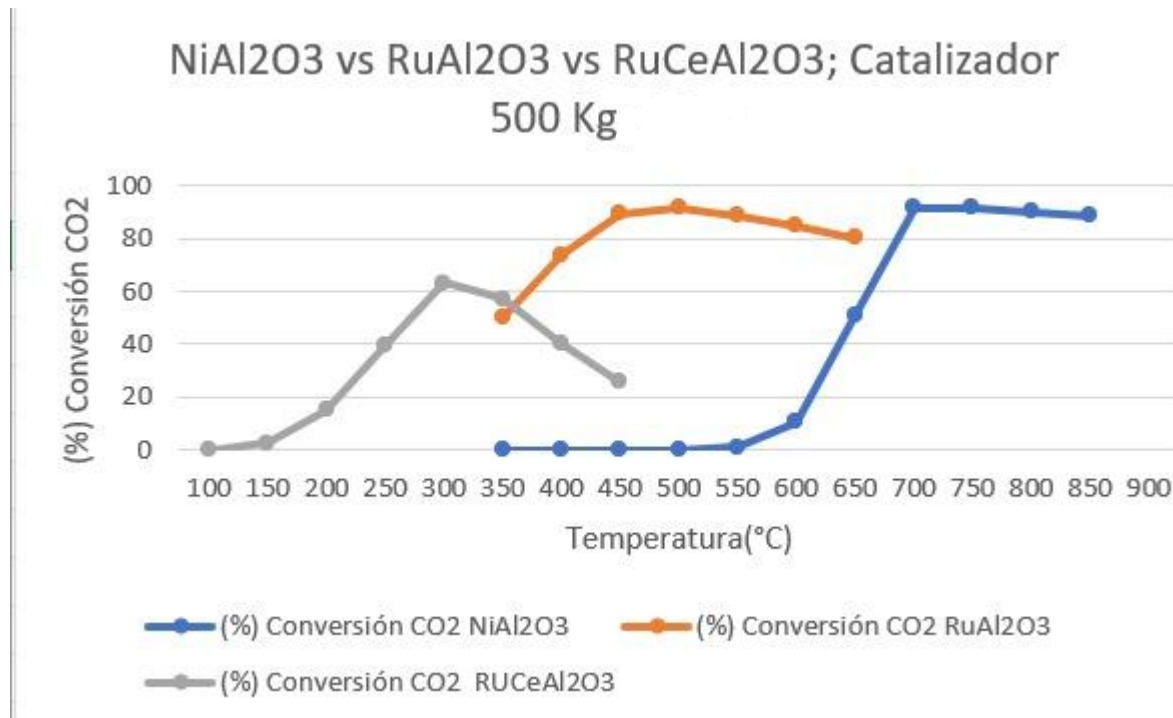
Selectividad del CH_4 de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 500 kg de catalizador.



Nota. La figura muestra el comportamiento de la selectividad de CH_4 de los tres catalizadores en función de la temperatura. .

Figura N° 36.

Conversión del CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 500 kg de catalizador.

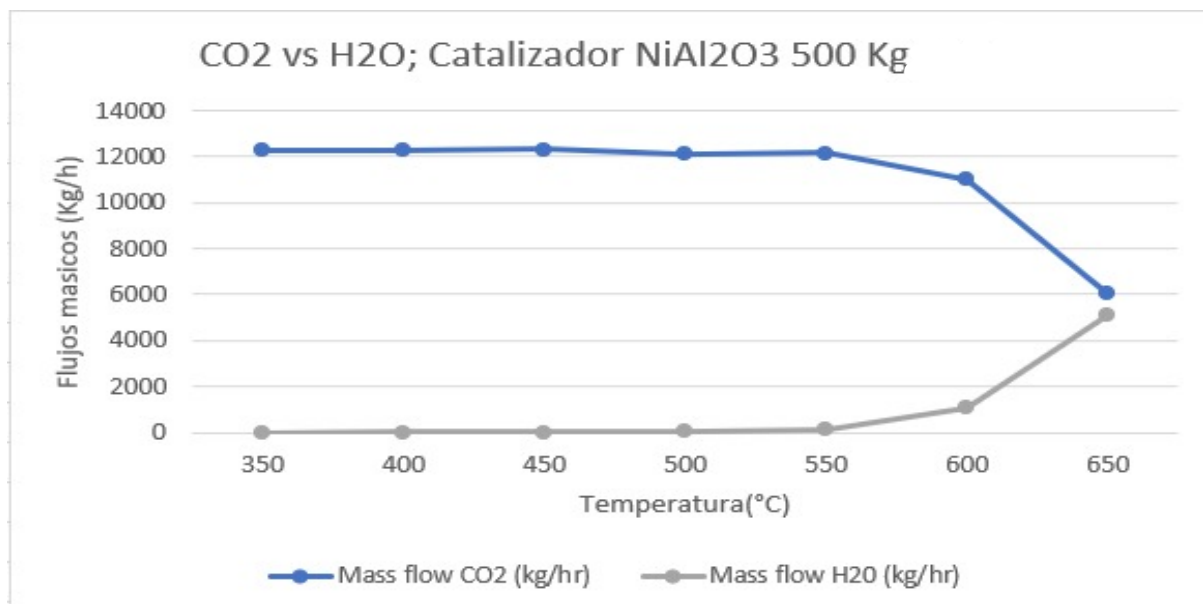


Nota. La figura muestra el comportamiento de la conversión del CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura.

Las figuras 35 y 36, reflejan la comparación de los parámetros de conversión y selectividad, mostrando que, para el caso de 500 kg, el catalizador que mejor responde es el de NiAl₂O₃ con valores del 91,7 % y 80,1%.

Figura N° 37.

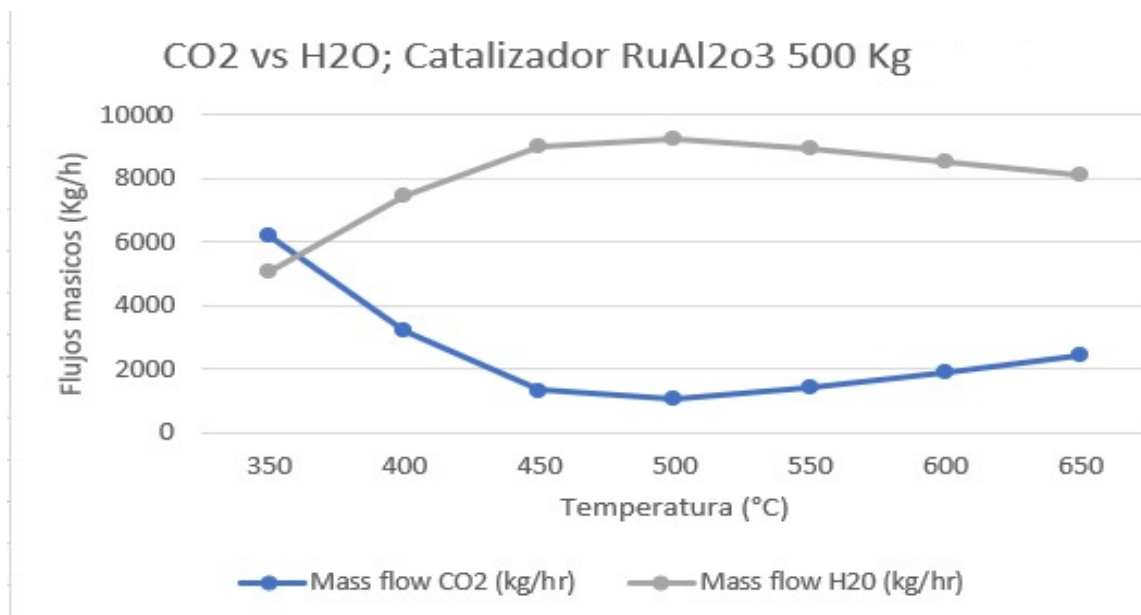
Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 500 Kg, usando el catalizador de NiAl₂O₃.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Figura N° 38.

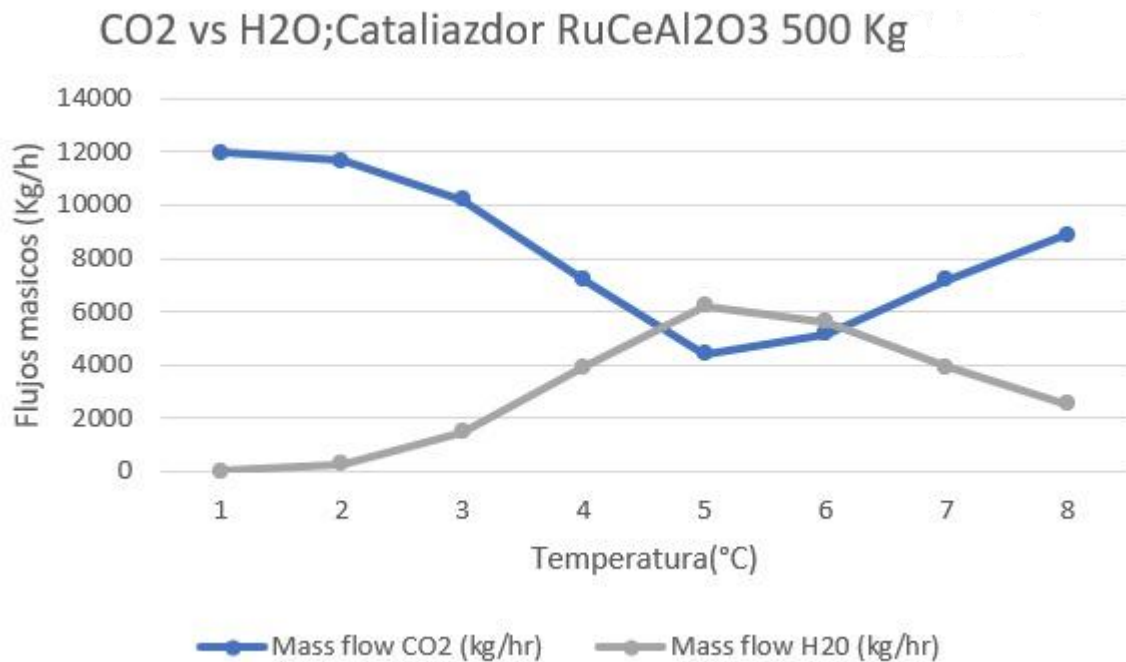
Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 500 Kg, usando el catalizador de RuAl₂O₃.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Figura N° 39.

Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 500 Kg, usando el catalizador de RuCeAl₂O₃.

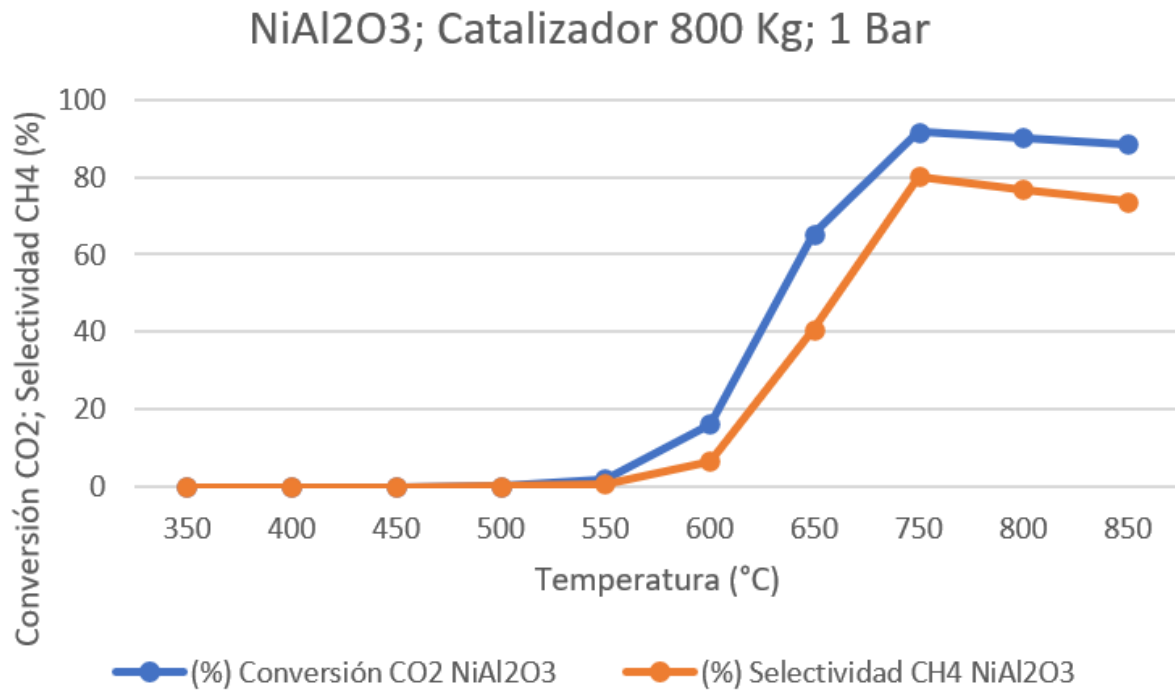


Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Las figuras 37, 38 y 39, representan el flujo masico a la salida del CO₂ y del agua, siguiendo el mismo comportamiento entre ambas variables representando una secuencia inversa entre ambos valores, en función de la temperatura, siendo el Ru Al₂O₃ el que mayor agua aporta con un valor alrededor 9.000 kg/h.

Figura N° 40

Conversión y selectividad con 800 kg de NiAl_2O_3 en función de la temperatura.

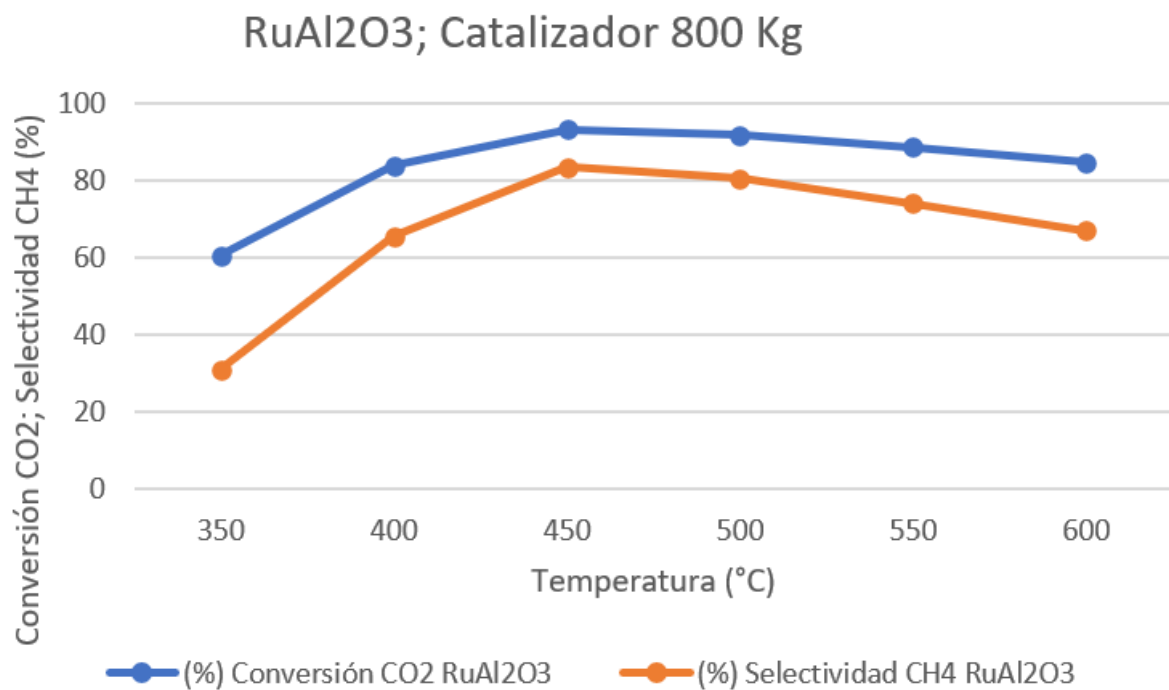


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el NiAl_2O_3 en función de la temperatura.

La figura 40 muestra el comportamiento que tiene el NiAl_2O_3 en función de la temperatura, siendo este el último caso en condiciones de una cantidad de catalizador de 800 kg, donde se evidencia que, para este catalizador, su porcentaje de conversión y selectividad no varía respecto al caso de 500 kg, con porcentajes de 91,7% y 80,3%.

Figura N° 41.

Conversión y selectividad con 800 kg de $RuAl_2O_3$ en función de la temperatura.

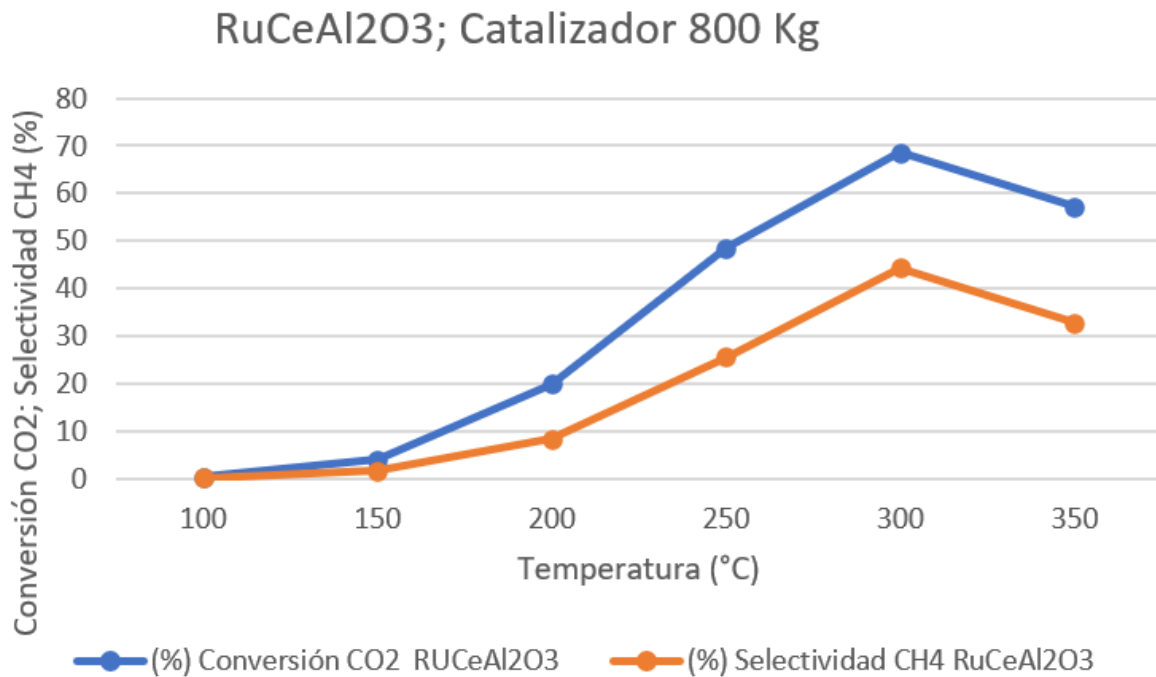


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el $RuAl_2O_3$ en función de la temperatura.

La figura 41 presenta el caso del $RuAl_2O_3$ el cual presenta una mejora en su conversión y selectividad, logrando un valor del 93,2% y 83,3%, incrementando en un 2% respecto al caso de 500 kg de catalizador.

Figura N° 42.

Conversión y selectividad con 800 kg de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.

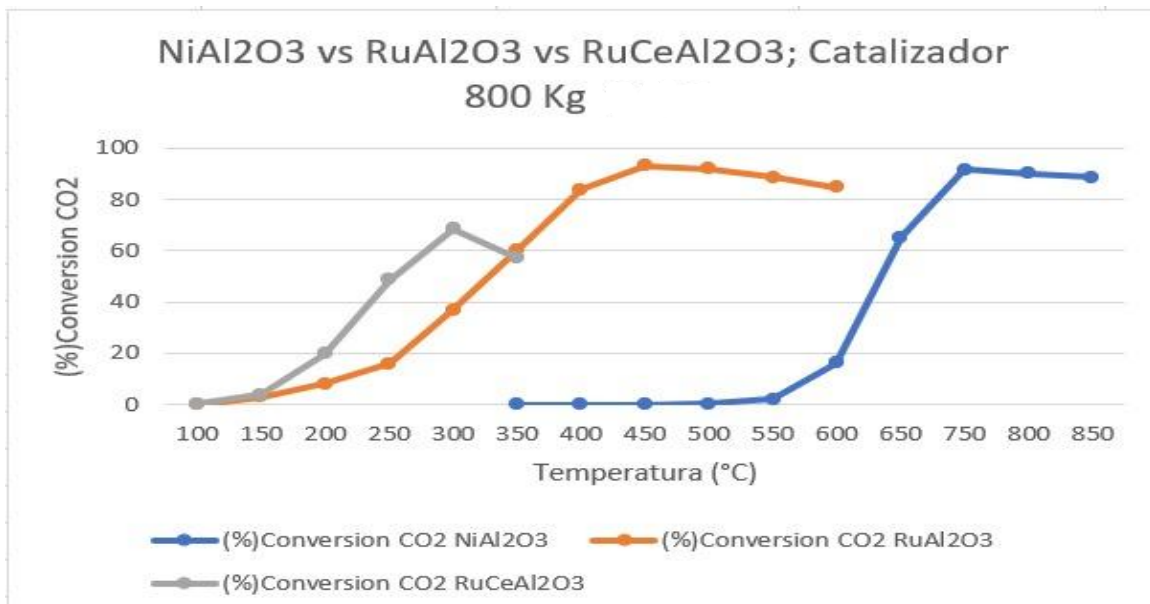


Nota. La figura muestra el comportamiento que tiene la reacción cuando se utiliza como catalizador el $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.

La figura 42 presenta el caso del $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$ el cual presenta una mejora en su conversión y selectividad, logrando un valor del 68,6 % y 44,3% a una temperatura de 300 °C, incrementando en un 5% respecto al caso de 500 kg de catalizador.

Figura N° 43.

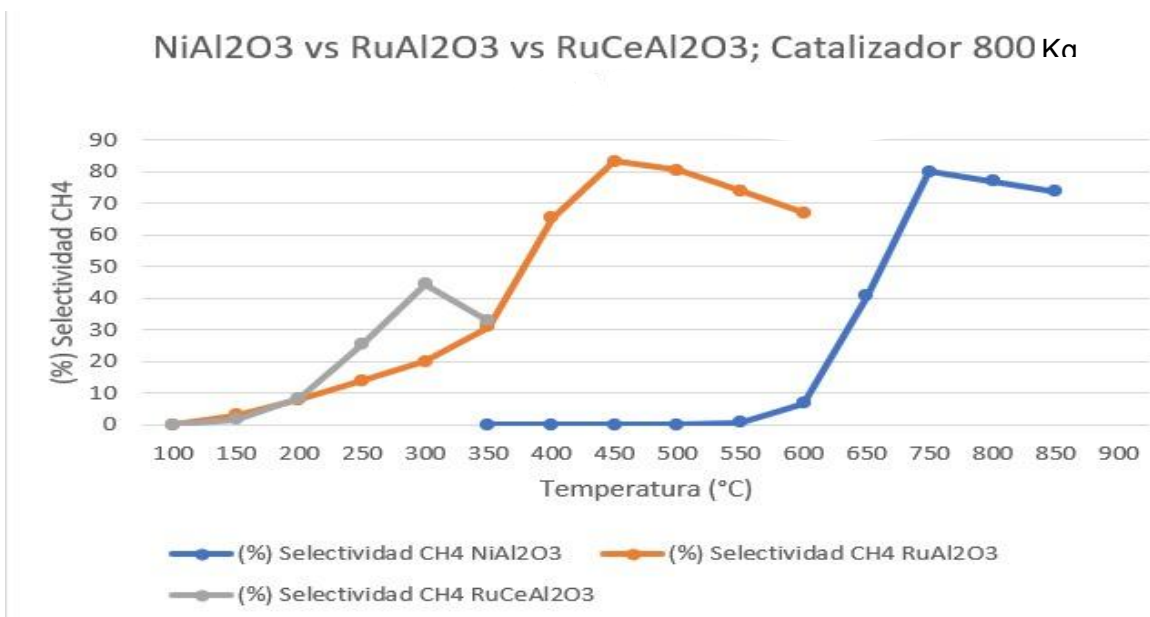
Conversión del CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 800 kg de catalizador.



Nota. La figura muestra el comportamiento de la conversión del CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura.

Figura N° 44.

Selectividad del CH₄ de los tres catalizadores en función de la temperatura, usando 800 kg de catalizador.

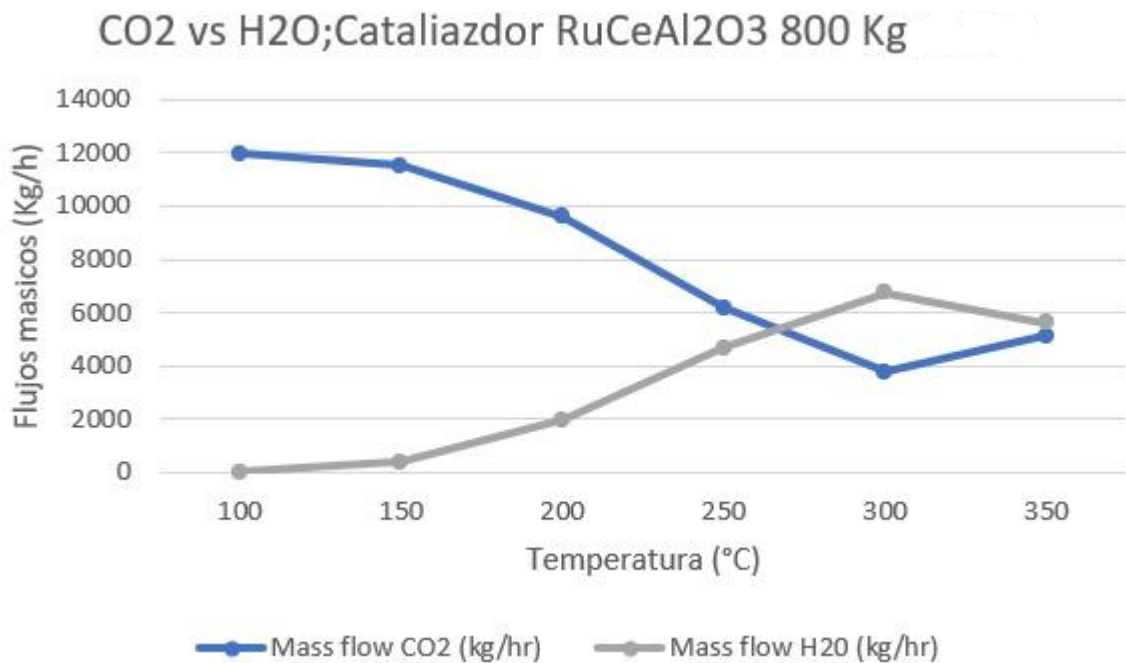


Nota. La figura muestra el comportamiento de la conversión del CO₂ de los tres catalizadores en función de la temperatura. .

La figura 43 y 44 es una comparación en términos de conversión y selectividad, donde se refleja que el mejor caso para los 800 kg de catalizador es el RuAl_2O_3 mostrando porcentajes de 93% y 83%.

Figura N° 45.

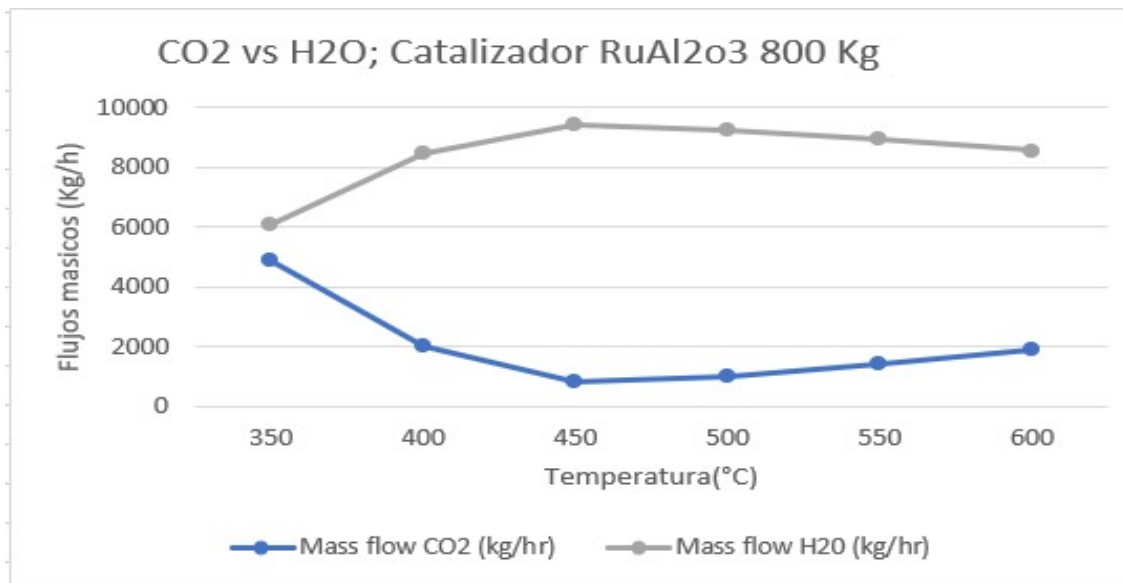
Flujos masicos del CO_2 y el agua en la línea de salida del reactor a 800 Kg, usando el catalizador de $\text{RuCeAl}_2\text{O}_3$.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO_2 y agua.

Figura N° 46.

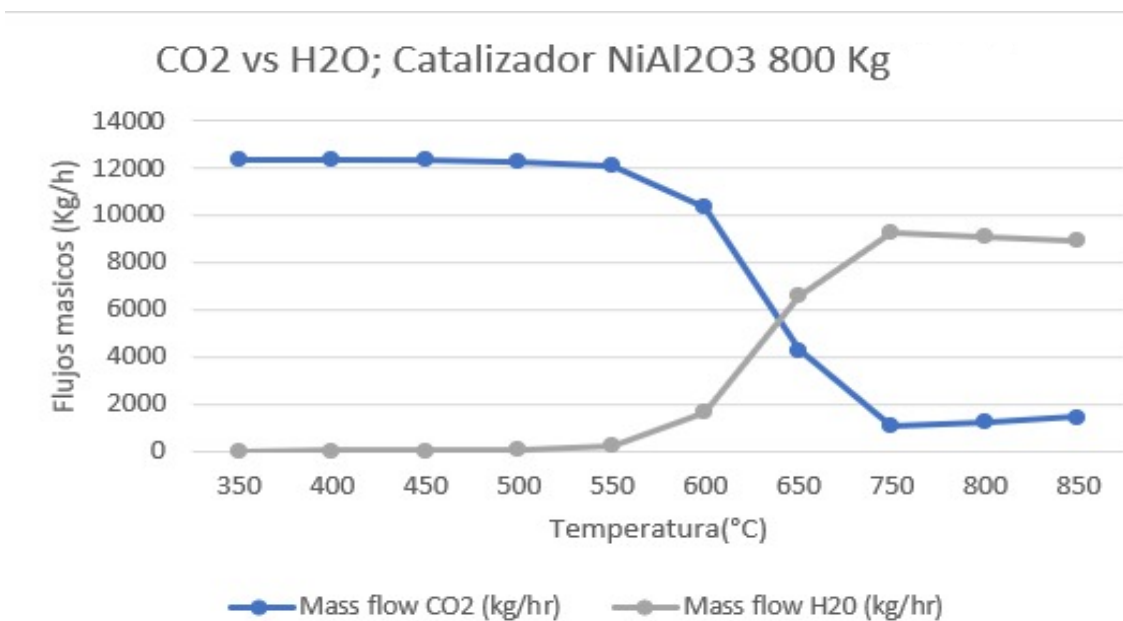
Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 800 Kg, usando el catalizador de RuAl₂O₃.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Figura N° 47.

Flujos masicos del CO₂ y el agua en la línea de salida del reactor a 800 Kg, usando el catalizador de NiAl₂O₃.



Nota. La figura muestra el comportamiento en la salida del reactor del flujo del CO₂ y agua.

Las figuras 45, 46 y 47, representan el flujo masico a la salida del CO₂ y del agua, siguiendo el mismo comportamiento entre ambas variables representando una secuencia inversa entra ambos valores, en función de la temperatura.

Tabla N° 16.

Tabla resumen de los mejores casos para cada escenario de estudio.

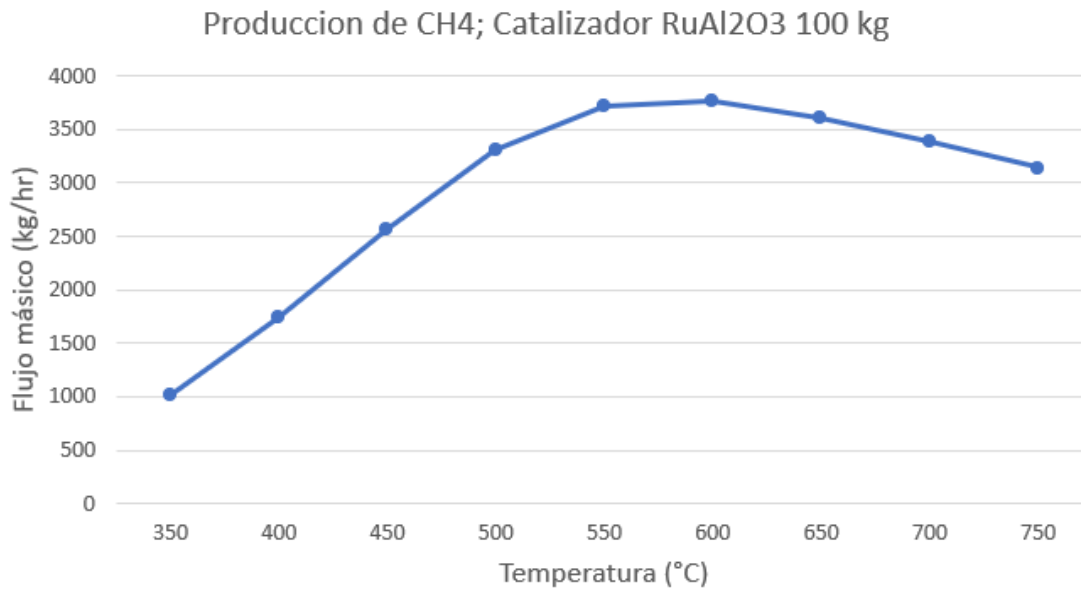
Cantidad de Catalizador (kg)	Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	Producción de CH ₄ (kg/hr)
100	RuAl ₂ O ₃	83	65	3.765,34
300	NiAl ₂ O ₃	91	80	4.114,02
500	NiAl ₂ O ₃	91	80	4.114,02
800	RuAl ₂ O ₃	93	83	4.181,55

Nota. La tabla muestra los resultados de conversión, selectividad y cantidad de metano producido para cada escenario planteado.

Según los datos reportados para cada simulación en función de la temperatura, se destaca que para el caso de 100 kg, el catalizador que mejor se comporta a estas condiciones es el RuAl₂O₃ alcanzando valores del 83% y 65% en términos de conversión y selectividad, donde la figura 48 muestra el flujo masico del CH₄, llegando a un máximo de 3.765,34 kg/hr. Para el caso de 300 kg el que mejor presenta resultados es el NiAl₂O₃ con porcentajes del 91% y 80%, llegando a una producción de CH₄, de 4.114,02 kg/hr como se observa en la figura 49, donde en el caso de 500 kg este también refleja los mejores resultados con los mismos porcentajes reportados anteriormente. Para el caso de los 800 kg de catalizador el RuAl₂O₃ es la mejor opción con porcentajes del 93% y 83%, llegando a un valor máximo de producción de CH₄ de 4.181,55 kg/hr como se observa en la figura 50. En la tabla 16 se encuentra el resumen de los datos de los mejores casos de estudio.

Figura N° 48.

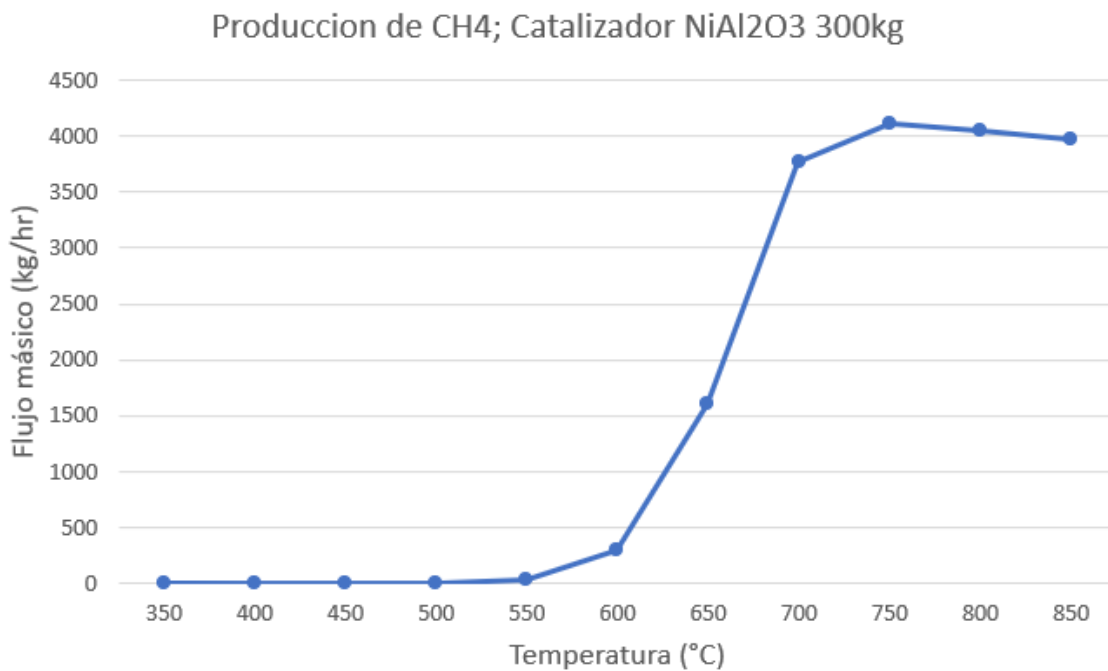
Flujos masicos del CH₄ a 100 Kg, usando el catalizador de RuAl₂O₃.



Nota. La figura muestra la producción de CH₄, para el mejor caso en la simulación, usando 100 kg de catalizador.

Figura N° 49.

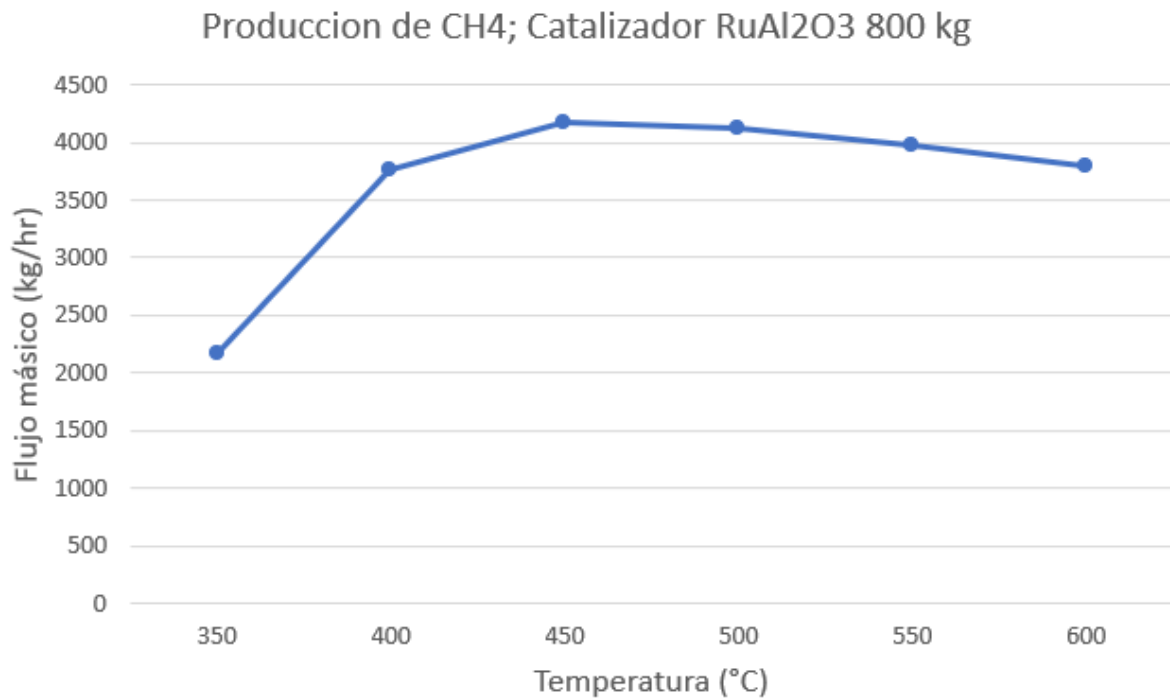
Flujos masicos del CH₄ a 300 Kg, usando el catalizador de NiAl₂O₃.



Nota. La figura muestra la producción de CH₄, para el mejor caso en la simulación, usando 300 kg de catalizador.

Figura N° 50.

Flujos masicos del CH₄ a 800 Kg, usando el catalizador de RuAl₂O₃.



Nota. La figura muestra la producción de CH₄, para el mejor caso en la simulación, usando 800 kg de catalizador.

En términos de la presión, cuando se quiere validar como este parámetro afecta la reacción para cada catalizador, se encuentra que en el caso del NiAl₂O₃ incrementando la presión en 10 Bar y 30 Bar como se observan en las tablas 10 y 11 con una cantidad de 100 kg de catalizador, analizando los resultados, se encuentra que éste, no cambia respecto a un aumento de la presión, manteniendo el mismo comportamiento que si se ve mayormente afectado por la temperatura.

Tabla N° 17.

Tabla de resultados con un incremento de presión de 10 Bar para el NiAl₂O₃

Sensibilización 4	Fracción de S1 1644,82 Kmol/h			Catalizador 100 kg Presion 10 Bar				
Variando la temperatura	S1			S2				
Temperatura (°C)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow H2 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow CH4 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	(%) Conversión CO2	(%) Selectividad CH4
350	12306	2453.67	0	12306	5.97E-05	1.34E-04	0	4.85129E-07
400	12306	2453.67	0	12306	0.0025	0.00561	0	2.03153E-05
450	12306	2453.67	0	12305.8	0.0619	0.139	0.001625223	0.000503012
500	12306	2453.67	0	12303.3	1.007	2.2637	0.021940517	0.008184126
550	12306	2453.67	0	12274.1	11.626	26.103	0.259223143	0.094630142
600	12306	2453.67	0	12032	99.896	224.358	2.226556151	0.823416224
650	12306	2453.67	0	10562.5	635.548	1427.38	14.16788558	5.675524877
700	12306	2453.67	0	5653.89	2424.88	5446.05	54.05582643	30.01546027
750	12306	2453.67	0	1189.94	5052.11	9100.66	90.33040793	80.9367115
800	12306	2453.67	0	1214.82	4043.04	9080.29	90.12823013	76.89516267
850	12306	2453.67	0	1416.93	3969.37	8914.83	88.48586056	73.69381579

Nota: Tabla de resultados de la simulación, con un aumento de la temperatura , tomando como base 50°C.

Tabla N° 18.

Tabla de resultados con un incremento de presión de 30 Bar para el NiAl₂O₃

Sensibilización 4	Fracción de S1 1644,82 Kmol/h			Catalizador 100 kg Presion 30 Bar				
Variando la temperatura	S1			S2				
Temperatura (°C)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow H2 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow CH4 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	(%) Conversión CO2	(%) Selectividad CH4
350	12306	2453.67	0	12306	5.97E-05	1.34E-04	0	4.85129E-07
400	12306	2453.67	0	12306	0.0025	0.00561	0	2.03153E-05
450	12306	2453.67	0	12305.8	0.0619	0.139	0.001625223	0.000503012
500	12306	2453.67	0	12303.3	1.007	2.2637	0.021940517	0.008184126
550	12306	2453.67	0	12274.1	11.626	26.103	0.259223143	0.094630142
600	12306	2453.67	0	12032	99.896	224.358	2.226556151	0.823416224
650	12306	2453.67	0	10562.5	635.548	1427.38	14.16788558	5.675524877
700	12306	2453.67	0	5653.89	2424.88	5446.05	54.05582643	30.01546027
750	12306	2453.67	0	1189.94	5052.11	9100.66	90.33040793	80.9367115
800	12306	2453.67	0	1214.82	4043.04	9080.29	90.12823013	76.89516267
850	12306	2453.67	0	1416.93	3969.37	8914.83	88.48586056	73.69381579

Nota: Tabla de resultados de la simulación, con un aumento de la temperatura , tomando como base 50°C.

Para el caso del RuAl₂O₃, se observa un comportamiento muy similar a la simulación con el NiAl₂O₃, donde se realizan dos pruebas incrementando la presión en 10 Bar para la primera y en 30 Bar para la segunda con una cantidad de catalizador de 300 kg, esto con el fin de comparar su comportamiento y resultados cuando se cambia la presión, arrojando el mismo resultado, lo cual quiere decir que este catalizador tampoco se ve afectado, cuando dentro del ambiente de la simulación se cambia este presión, como se observa en las tablas 12 y 13.

Tabla N° 19.*Tabla de resultados con un incremento de presión de 10 Bar para el $RuAl_2O_3$*

Sensibilización 4	Fracción de S1 1553.44 Kmol/h		Catalizador 300kg Presion 10 Bar					
Variando la temperatura	S1			S2				
Temperatura (°C)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow H2 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow CH4 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	(%) Conversión CO2	(%) Selectividad CH4
350	12306	2254.69	0	7432.02	1776.69	3990.28	39.6065334	19.29358184
400	12306	2254.69	0	4673.22	2782.35	6248.9	62.02486592	37.31907822
450	12306	2254.69	0	2315.32	3641.87	8179.3	81.185438	61.1340246
500	12306	2254.69	0	1278.57	4019.79	9028.08	89.61019015	75.86857065
550	12306	2254.69	0	1409.67	3972	8920.75	88.54485617	73.80608621
600	12306	2254.69	0	1874.46	3802.57	8540.23	84.76791809	66.9816788
650	12306	2254.69	0	2423.43	3602.46	8090.79	80.30692345	59.7830362

Nota: Tabla de resultados de la simulación, con un aumento de la temperatura , tomando como base 50°C.

Tabla N° 20.*Tabla de resultados con un incremento de presión de 30 Bar para el $RuAl_2O_3$*

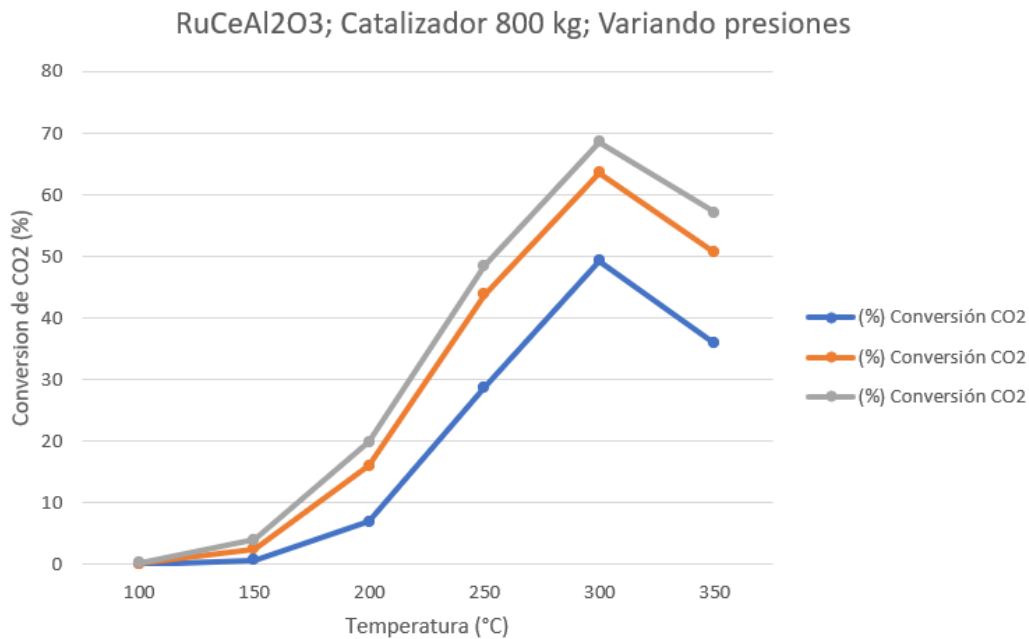
Sensibilización 4	Fracción de S1 1553.44 Kmol/h		Catalizador 300kg Presion 30 Bar					
Variando la temperatura	S1			S2				
Temperatura (°C)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow H2 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	Mass flow CO2 (kg/hr)	Mass flow CH4 (kg/hr)	Mass flow H2O (kg/hr)	(%) Conversión CO2	(%) Selectividad CH4
350	12306	2254.69	0	7432.02	1776.69	3990.28	39.6065334	19.29358184
400	12306	2254.69	0	4673.22	2782.35	6248.9	62.02486592	37.31907822
450	12306	2254.69	0	2315.32	3641.87	8179.3	81.185438	61.1340246
500	12306	2254.69	0	1278.57	4019.79	9028.08	89.61019015	75.86857065
550	12306	2254.69	0	1409.67	3972	8920.75	88.54485617	73.80608621
600	12306	2254.69	0	1874.46	3802.57	8540.23	84.76791809	66.9816788
650	12306	2254.69	0	2423.43	3602.46	8090.79	80.30692345	59.7830362

Nota: Tabla de resultados de la simulación, con un aumento de la temperatura , tomando como base 50°C.

Para el caso del $RuCeAl_2O_3$, teniendo en cuenta que la presión del proceso es de 50 bar, se realiza la comparación considerando un incremento de 1 Bar, 10 Bar y 30 Bar. Se considero una entrada de catalizador de 800 kg, siendo este el que mejores resultados presentó. Donde se observa un caso particular en comparación con los anteriores catalizadores, en los cuales no presentaban una variación significativa. En este último, se observa un cambio importante en sus valores de conversión y selectividad, mostrando un incremento de estos cuando la presión aumenta, respectivamente con las variaciones definidas. Reflejando, que tanto la temperatura como la presión tienen una influencia en la reacción, pero siendo la temperatura la que destaca como un factor con mayor repercusión en el proceso de la metanación, tal como se observa en las figuras 51 y 52.

Figura N° 51.

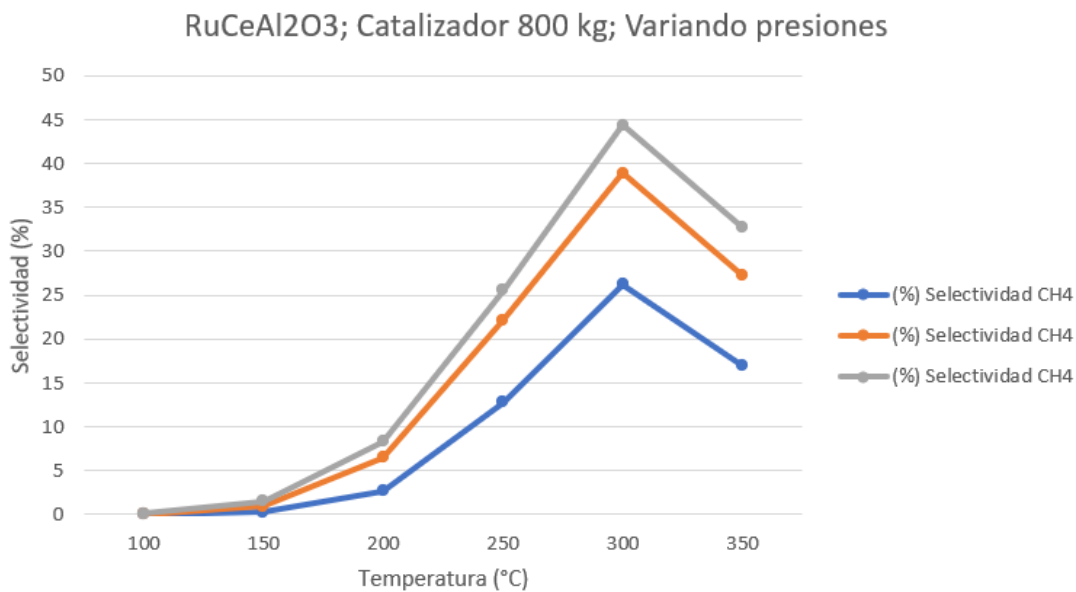
Selectividad del CH₄ del RuCeAl₂O₃, en función de la temperatura, a diferentes presiones, usando 800 kg de catalizador.



Nota. La figura muestra el comportamiento de la conversión del CO₂ cuando este es sometido a diferentes presiones.

Figura N° 52.

Selectividad del CH₄ del RuCeAl₂O₃, en función de la temperatura, a diferentes presiones, usando 800 kg de catalizador.



Nota. La figura muestra el comportamiento de la selectividad del CH₄ cuando este es sometido a diferentes presiones. .

3.5. Cálculo de la huella de carbono

Con el fin de poder calcular la medida de la huella de carbono, esta se seccionó por cada catalizador usado, es decir, una huella de carbono en el caso de RuCeAl₂O₃, una para el RuAl₂O₃ y un cálculo para NiAl₂O₃.

Se realizó el cálculo de la huella de carbono directa del reactor, considerando los datos proporcionados por la simulación para el RuCeAl₂O₃ en el mejor caso de operación, es decir con 800 kg de catalizador y a una temperatura de 300°C, arrojando los siguientes valores: un flujo másico de entrada de CO₂ de 12,001 kg/h, un flujo másico de salida de CO₂ de 3,768.1 kg/h, un volumen del reactor de 8.29 m³ y una potencia de consumo de 5,930.16 kW.

1. Determinar el CO₂ convertido o capturado:

Ecuación N° 12. CO₂ Capturado para el RuCeAl₂O.

$$CO_2 \text{ Capturado} = 12,001 \text{ kg/h} - 3,768.1 \text{ kg/h} = 8,232.9 \text{ kg/h}$$

Nota. La ecuación muestra el CO₂ capturado para el caso del catalizador de RuCeAl₂O₃ convertido en CH₄. .

2. Cálculo del factor de emisión:

Ecuación N° 13. factor de conversión de emisión de CO₂ para el RuCeAl₂O₃.

$$\text{Factor de emisión} = \frac{3,768.1 \text{ kg/h}}{8.29 \text{ m}^3} = 454.53 \text{ kgCO}_2/\text{m}^3 \text{ h}$$

Nota. La ecuación muestra el cálculo del factor de conversiones de CO₂ para el catalizador de RuCeAl₂O₃. .

3. Cálculo del total de la huella de carbono:

Ecuación N° 14. Cálculo de la huella de carbono para el RuCeAl₂O₃.

$$\text{Emisión por hora} = 454.53 \text{ kgCO}_2/\text{m}^3 \text{ h} \times 8.29 \text{ m}^3 = 3,768.1 \text{ kgCO}_2 \text{ e/h}$$

$$\text{Emisión diaria} = 3,768.1 \text{ kgCO}_2 \text{ e/h} \times 24 \text{ h} = 90,434.4 \text{ kgCO}_2 \text{ e en un día}$$

$$\text{Emisión anual} = 90,434.4 \text{ kgCO}_2 \text{ e} \times 365 \text{ días} = 33,008,556 \text{ kgCO}_2 \text{ e al año}$$

Nota. La ecuación muestra el cálculo de la huella de carbono por hora, día y año para el catalizador de RuCeAl₂O₃. .

Por lo tanto, la huella de carbono total del reactor, basada en el factor de emisión y asumiendo un funcionamiento continuo, es de aproximadamente 33.008,56 toneladas de CO₂ equivalente por año. Dado que este es un valor elevado, se busca que el CO₂ que pasa por la línea de salida sea redirigido a la línea de entrada para su aprovechamiento dentro del mismo reactor, con el objetivo de alcanzar un proceso de huella de carbono cero.

Por lo tanto, si no se realizara el proceso de captura, la huella de carbono de la línea de entrada sería de aproximadamente 105.128,76 toneladas de CO₂ por año. Esta cifra representa las emisiones que se emitirían a la atmósfera, sino se implementa el proceso usando el reactor.

Para el cálculo de huella de carbono indirecta, causada por el consumo energético del reactor que es de 14.323,84 kWh durante un día de operación, es de 28,322.44 KgCO_{2e}.

El cálculo de la huella de carbono del reactor que usa como catalizador RuAl₂O₃, basado en un flujo másico para la salida del CO₂ de 834.25 kg/h y un volumen del reactor de 22.09 m³, resulta en una emisión de aproximadamente 37.77 kg CO₂/m³ por hora. Considerando una operación continua de 24 horas al día y 365 días al año, la emisión diaria es de 20,022 kg CO₂, lo que lleva a una emisión anual de aproximadamente 7,308.03 toneladas de CO₂ equivalente. Donde la emisión de este gas neto, si no se realizara esta operación, sería de aproximadamente 107,812.56 toneladas de CO₂ por año, tomando como flujo de entrada al reactor un flujo masico de 12,306 kg CO₂/h. Y su cálculo de huella de carbono indirecta, causada por el consumo energético del reactor que es de 178,392.48 kWh durante un día de operación, es de 35,500.1 KgCO_{2e}.

Por último, para calcular la huella de carbono del reactor que usa como catalizador el NiAl₂O₃, se toma en cuenta el flujo másico de CO₂ a la salida de 1,020.14 kg/h y un volumen del reactor de 7.91 m³. Utilizando estos datos, se determinó el factor de emisión dividiendo el flujo másico por el volumen del reactor, obteniendo aproximadamente 129.03 kg CO₂/m³/h. Luego, multiplicamos este valor por el volumen del reactor y las horas de operación para obtener la emisión diaria y anual.

La emisión diaria es de 24,483.36 kg CO₂, y al multiplicar esto por 365 días, se obtiene una emisión anual de aproximadamente 8,935,443.4 kg CO₂ o 8,935.44 toneladas de CO₂ equivalente. El cual comparte la misma proporción de emisiones de CO₂ del catalizador de RuAl₂O₃ sino se realizará esta operación. Y su cálculo de huella de carbono indirecta, causada por el consumo energético del reactor que es de 65,151.84 kWh durante un día de operación, es de 12,965.2 KgCO_{2e}.

Al comparar la huella de carbono de los tres catalizadores utilizados en un reactor, se encuentra que el catalizador NiAl₂O₃ es la mejor opción en términos de emisiones totales de CO₂ equivalente. El reactor que utiliza NiAl₂O₃ emite aproximadamente 13,670.39 toneladas de CO_{2e} anualmente, sumando las emisiones directas e indirectas, lo que es significativamente menor en comparación con los otros dos catalizadores. RuAl₂O₃ genera una huella de carbono de 20,265.53 toneladas de CO_{2e} anualmente, mientras que RuCeAl₂O₃, con 43,344.84 toneladas de CO_{2e} anuales, es el menos eficiente. Para el análisis es necesario considerar tanto las emisiones directas como el consumo energético. Siendo el catalizador de NiAl₂O₃ el que da menores emisiones directas, sino que también tiene un menor impacto indirecto debido a su eficiencia energética, posicionándolo como la opción más sostenible.

Cabe aclarar, que el CO₂ es un gas que cuenta con un ciclo de vida, que inicia desde la fotosíntesis, hasta su liberación a la atmósfera por distintos mecanismos, por ello la aplicabilidad de este proceso permite el aprovechamiento de este ciclo dentro de un proceso industrial, partiendo del hecho que, aunque exista una reducción dentro de las emisiones, no permite que se pueda considerar como una operación de cero emisiones.

4. CONCLUSIONES

Respecto a Colombia, en términos de investigación, se tiene que este proceso aún necesita abordarse a mayor profundidad, debido sus grandes beneficios y a la presencia de la industria de los hidrocarburos y las emisiones de CO₂ que esta genera anualmente en el territorio nacional, pudiendo ser este una gran oportunidad de desarrollo, no solo para el área investigativa sino también para una posible implementación a nivel industrial. Esto debido a que desde el año 2020 únicamente se cuentan con 30 publicaciones relacionadas al proceso de metanación cuando el número total es de 3,388, lo cual no alcanza a ser ni el 1%.

El estudio e investigación bibliográfica, reveló que el reactor de membrana es el más adecuado para el proceso, combinando reacción y separación de productos, el cual tiene la capacidad de alcanzar eficiencias cercanas al 100% en la conversión de CO₂, junto con altas tasas de selectividad hacia la formación del CH₄, donde para este caso de estudio, se obtuvo como valores máximos el 93% y 83% respectivamente.

La selección del catalizador idónea para cada proceso, depende directamente de las condiciones de operación que se deseen manejar, como se aprecia a lo largo del trabajo, sus rendimientos varían fuertemente en torno a los cambios de temperatura y la cantidad de catalizador que se disponga. Para el caso del Ni/Al₂O₃, se evidencia la necesidad de una temperatura de operación alta, para poder alcanzar buenos resultados, en comparación a los otros catalizadores. Por su parte, el Ru-Ce/Al₂O₃ presenta limitaciones al variar este parámetro ya que es sensible a altas temperaturas.

En cuanto a los parámetros que pueden afectar la eficiencia y el rendimiento del proceso, es necesario encontrar un punto de ajuste para la cantidad de catalizador y su temperatura, que permita aprovechar al máximo las sustancias. En relación con el catalizador Ru-Ce/Al₂O₃, se observa una alta sensibilidad a las altas temperaturas debido a la degradación del catalizador. Por otro lado, los catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃ proporcionaron datos determinantes que mostraron que la presión no es un parámetro clave en este contexto, ya que no ejerce una gran influencia en la mejora del rendimiento de la conversión de CO₂ y en la selectividad de CH₄. Sin embargo,

en el caso del catalizador Ru-Ce/Al₂O₃, la presión desempeña un papel crucial, ya que es este parámetro el que permite mejorar el rendimiento de la reacción, tanto en términos de conversión como de selectividad, sin necesidad de aumentar drásticamente la temperatura. De este modo, se evita el uso de temperaturas excesivamente elevadas y los posibles problemas de degradación del catalizador, lo que afectaría significativamente el proceso y su eficiencia. Adicionalmente, En términos de conversión y selectividad, el Ru/Al₂O₃ logra los mejores resultados, alcanzando hasta un 93.2% y un 83.3%, respectivamente, con 800 kg de catalizador. Por su parte, Ru-Ce/Al₂O₃ muestra una conversión del 68.6% y una selectividad del 44.3% bajo las mismas condiciones.

Se concluye que el catalizador Ni/Al₂O₃ se destaca como el más eficiente en términos de sostenibilidad ambiental, con una huella de carbono anual de 13,670.39 toneladas de CO₂ equivalente, una cifra significativamente menor comparada con las 20,265.53 toneladas de Ru/Al₂O₃ y las 43,344.84 toneladas de Ru-Ce/Al₂O₃. Además, el consumo energético del reactor tomado directamente desde Aspen Hysys que utiliza el Ni/Al₂O₃ es de 65,151.84 kWh/día, generando emisiones indirectas de 12,965.2 kg de CO₂ equivalente por día.

RECOMENDACIONES

Se recomienda evaluar el rendimiento del catalizador Ni/Al₂O₃ en combinación con CeO₂, ya que el primero requiere altas temperaturas para lograr elevados rendimientos en la metanación del dióxido de carbono, mientras que el segundo presenta una excelente estabilidad térmica, lo que podría beneficiar el proceso al reducir la temperatura de operación gracias a la disminución de la temperatura de activación necesaria para los catalizadores.

Como el proceso de metanación tiene producción de agua significativa, se recomienda el uso de esa misma para la obtención del hidrógeno que requiere el proceso, para así hacer un proceso sostenible y de economía circular que emplee los residuos como materias primas que alimentan el proceso.

Si se desea realizar un proceso donde se aproveche aún más la cantidad de CO₂ que no reacciona y se convierte en gas metano o agua, lo ideal sería reingresarlo a la fuente de alimentación del proceso o poner otro reactor de similares características para mejorar la eficiencia del proceso.

La utilización de la tecnología de metanación puede ser beneficiosa para el sector industrial. Por lo tanto, se recomienda investigar cómo implementar este proceso dentro de los sistemas de combustión de vehículos que funcionan con combustibles fósiles.

REFERENCIAS

- [1] BBC News Mundo, “Los gráficos muestran que más del 50% de las emisiones de CO₂ ocurrieron en los últimos 30 años”, 6, noviembre, 2021, [En línea]. Disponible: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-59013521>
- [2] LA VANGUARDIA. “Economía circular del CO₂”, 28, noviembre, 2020, [En línea]. Disponible: <https://www.lavanguardia.com/opinion/20200828/483127143404/economia-circular-del-co2.html>
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), "Climate Change 2021: The Physical Science Basis," IPCC, 2021, [En Línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>.
- [4] Argendata. “Emisiones de gases de efecto invernadero”, 9, mayo, 2024. [En Línea]. Disponible en: <https://argendata.fund.ar/topico/emisiones-de-gases-de-efecto-invernadero/?form=MG0AV3>
- [5] El País. (2023, Enero 9). Capturar el CO₂ y convertirlo en un aliado. El País <https://elpais.com/sociedad/repensemos/2023-01-09/capturar-el-co-y-convertirlo-en-un-aliado.html>
- [6] BBC News Mundo, “Para qué se usa el CO₂ y cómo la escasez de este gas llevó a racionar la cerveza en Reino Unido”, 27, junio, 2018, [En línea]. Disponible: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-44624230>
- [7] C. Tregambi, et al, “Modelling of an integrated process for atmospheric carbon dioxide capture and methanation”, *Journal of Cleaner Production* 356, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131827>
- [8] S. Rönsch, et al, “Review on methanation – From fundamental to current projects”, *Fuel* 166, pp 27-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

- [9] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2014.
<https://archive.org/details/physicalchemistr0002atki>
- [10] A. Sharma, A. K. Dutta, M. K. Bora, and P. P. Dutta, "Study of energy management in a tea processing industry in Assam, India," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2091, no. 1, p. 020012, 2019, doi: 10.1063/1.5096503
- [11] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), "2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories," IPCC, 2019.
https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/pdf/3_Volume3/19R_V3_Cover.pdf.
- [12] M. Arroyo and A. Ramírez-Monroy, "Dióxido de carbono, sus dos caras," *Revista de la Facultad de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, vol. 22, no. 1, pp. 1-10, 2020.
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/8109260.pdf>.
- [13] *Hydrogen production: Electrolysis*. (n.d.). Energy.gov. Retrieved January 8, 2025, from <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis?form=MG0AV3>
- [14] Eroglu, S., & Horowitz, J. A. (1994). Book review: Poland's jump to the market economy. *Journal of International Marketing*, 2(4), 103–105.
<https://doi.org/10.1177/1069031x9400200407>
- [15] Hurtado, J. I. L., & Soria, B. Y. M. (2007). El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.
https://www.academia.edu/download/56956124/el_hidrogeno_y_la_energia.pdf
- [16] World Energy Council, "Dinámica de la demanda y los costos del hidrógeno," Working Paper, Sep. 2021. [En línea]. Disponible en: https://www.worldenergy.org/assets/downloads/Working_Paper_-_Hydrogen_Demand_And_Cost_Dynamics_-_September_2021_SPANISH.pdf?v=1658324860.

- [17] De Aragón, E. (2023, November 21). *Informe 2023 de la AIE sobre hidrógeno a nivel global*. Hidrogeno verde. <https://hidrogeno-verde.es/informe-2023-aie-hidrogeno/>
- [18] R. Chang. (2002) Química. [En línea]. Disponible: <https://sacaba.gob.bo/images/wsacaba/pdf/libros/quimica/Chang-QuimicaGeneral7thedicion.pdf>
- [19] Perry's Chemical Engineers's Handbook, 9na edición, McGraw-Hill Education, 2019. [En línea]. Disponible: https://www.booksfree.org/wp-content/uploads/2022/03/perrys-chemical-engineers-handbook-ninth-edition_compressed.pdf
- [20] M. Götz et al, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review", *ELSEVIER*, Renewable Energy vol 85 pp 1371-1390 , Enero 2016, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066> [Acceso: agosto 10, 2024].
- [21] J. Ashok, et al., "A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes", *ELSEVIER*, Catalysis Today pp 1-19, Julio 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023> [Acceso: agosto 19, 2024]
- [22] G. D. Weatherbee y C.H. Bartholomew, " Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru", *ELSEVIER*, Journal of Catalysis pp 352-362, Junio 1984; DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9)
- [23] I. Sreedhar, Y Varun, S. A. Singh, A. Venugopal, B. M. Reddy, "Developmental trends in CO₂ methanation using various catalysts", Publishing, Catalysis Science & Technology pp 4455-4772, Septiembre 2019;
- [24] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂

methanation, Appl. Catal. B: Environ. 220 (2018) 397–408; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.048>

[25] W. Li, Y. Liu, M. Mu, F. Ding, Z. Liu, X. Guo, C. Song, Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation, Appl. Catal. B: Environ. 254 (2019) 531–540; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.028>

[26] López, I., & Borzacconi, L. (2019). Introducción al diseño de reactores. Facultad de Ingeniería. https://eva.fing.edu.uy/pluginfile.php/122473/mod_resource/content/3/notas%201_2019.pdf

[27] *Límites de Temperatura y Presión - Parr Instrument (Español)*. (2011, septiembre 29). Parr Instrument (Español). <https://www.parrinst.com/es/products/non-stirred-pressure-vessels/design-features/pressure-and-temperature-limits/>

[28] Asensio, D. (s. f.). *Modelado de reactores de lecho fijo de baja relación de aspecto asistido por Fluidodinámica Computacional (CFD)*. Edu.ar. Recuperado 23 de septiembre de 2024, de https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/65182/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[29] Universidad Politécnica de Madrid (2019). CONTROL DE REACTORES QUÍMICOS. Disponible: https://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/control_procesos/docs/Tema_6_reactores

[30] Multifásicos, R. (s. f.). *UNIVERSITAT DE BARCELONA*. Diposit.ub.edu. Recuperado 23 de septiembre de 2024, de <https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/APUNTES%20RM.pdf>

- [31] Ocaña, J. C. J. (n.d.). SIMULACIÓN DE PROCESOS. Tecnm.Mx. Retrieved May 23, 2024, from https://rinacional.tecnm.mx/jspui/bitstream/TecNM/4226/1/SimulacionProcesos_Libro.pdf
- [32] Santoyo, Felipe. (2010). CARACTERIZACIÓN DE UNA VÁLVULA DE RECIENTE CREACIÓN (VÁLVULA –S) MEDIANTE TRES TÉCNICAS DE MODELADO MATEMÁTICO. 10.13140/2.1.1959.7763.
- [33] Benítez, M. G., Garriga, C. S., & Guardino, R. (s. f.). *BIOREACTORES DE MEMBRANA (MBR)*. Aeipro.com. Recuperado 23 de septiembre de 2024, de https://www.aeipro.com/files/congresos/2002barcelona/ciip02_1037_1045.1990.pdf
- [34] Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P.M. and Beenackers, A.A.C.M. "Chemical Reactor Design and Operation", Ed. Wiley, 1963
- [35] F. Aura Camarena, «Diseño de un sistema de control para reactores químicos utilizando técnicas de aprendizaje automático», p. 142644, 2020. <http://hdl.handle.net/10251/142644>
- [36] N. Bedoya, L. Ballesteros, A. Romero, N. Fernández, "Review and technical feasibility assessment of carbon dioxide capture methods for enhanced oil recovery in Colombia"
- [37] J.A Onrubia-Calvo, et al, "Kinetics, Model Discrimination, and Parameters Estimation of CO₂ Methanation on Highly Active Ni/CeO₂ Catalyst", ACS Publications, Industrial & Engineering Chemistry Research, may 2022, DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c00164?goto=supporting-info>
[Acceso: Octubre 30,2024]
- [38] Khan Academy. (s. f.). Khanacademy.org. de <https://es.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/introduction-to-biogeochemical-cycles>

- [39] IPCC, "Página oficial del IPCC en español," [En línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/languages-2/spanish/>.
- [40] Jie Ren et al, "Methanation of CO/CO₂ for power to methane process: Fundamentals, status, and perspectives", *ELSEVIER, Journal of Energy Chemistry* vol. 80 pp 182-206, Mayo 2023, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.01.034>
- [41] Sungho Park et al, "Techno-economic analysis of adiabatic four-stage CO₂ methanation process for optimization and evaluation of power-to-gas technology", *ELSEVIER, International Journal of Hydrogen Energy* vol. 46 pp 21303-21317, Junio 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.015>
- [42] K. Ghaib, K. Nitz, F.Z. Ben-Fares, "Chemical Methanation of CO₂: A REVIEW", *WILEY, ChemBioEng*, Octubre 2016, DOI: <https://doi.org/10.1002/cben.201600022>
- [42] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, "CO₂ Methanation: The effect of Catalysts and Reaction Conditions", *ELSEVIER, Energy Procedia* vol. 105 pp 2022-2027, Mayo 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>
- [44] W. Wei, G. Jinling, "Methanation of carbon dioxide: an overview", *Springer, Frontier of Chemical Science and Engineering* vol 5 pp 2-10, Diciembre 20210
- [45] L. Falbo, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Basano, P. Deiana, "Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications", *ELSEVIER, Applied Catalyst B: Environmental*. Pp 354-363, Junio 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.066> [Acceso: octubre18, 2024]
- [46] I. Champon, A. Bengaouer, A. Chaise, S. Thomas, A.C. Roger, "Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst", *ELSEVIER*,

Journal of CO₂ Utilization. pp 256-265, Marzo 2019, DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030> [Acceso: octubre 30, 2024]

[47] M. Bailera, et al, "Synthetic natural gas production in a 1 kW reactor using Ni-Ce/Al₂O₃ and Ru-Ce/Al₂O₃: Kinetics, catalyst degradation and process design", *ELSEVIER, Energy* vol 256, October 2022, DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124720> [Acceso: Octubre 30,2024]

[48] L. Calvo Garrido, "Extracción mediante CO₂ supercrítico", Universidad Complutense de Madrid, 2017. [En línea]. Disponible en:
https://www.ucm.es/data/cont/docs/1334-2017-03-06-icalvo2_EXTRACCION_CO2_IM.pdf.