

Trabajo Fin de Máster Máster en Sistemas de Energía Térmica

Rutas de almacenamiento de energía basadas en Metanol

Autor: D.A Rodriguez-Pastor

Tutor: R. Chacartegui, J.A Becerra

**Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2022



Trabajo Fin de Máster
Máster en Sistemas de Energía Térmica

Rutas de almacenamiento de energía basadas en Metanol

Autor:

D.A Rodriguez-Pastor

Tutor:

R. Chacartegui, J.A Becerra

Catedrático de Universidad

Catedrático de Universidad

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Trabajo Fin de Máster: Rutas de almacenamiento de energía basadas en Metanol

Autor: D.A Rodriguez-Pastor
Tutor: R. Chacartegui, J.A Becerra

El tribunal nombrado para juzgar el trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes profesores:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

Agradecimientos

Quizá este trabajo sea más tuyo que mío, mamá. Que lo estás viendo donde quiera que estés, siempre con una sonrisa enorme. Gracias por todo lo que me has dado. Eres eterna en mí. A Ricardo Chacartegui, que además de ser profesor, ha sido amigo y segundo padre durante estos años. A todos los colegas del grupo y en especial a José Antonio Becerra, por su apoyo y sus siempre acertados comentarios. Gracias también a Víctor Soltero por sus valiosos consejos. Gran parte de mi carrera se debe a vosotros. Siempre os estaré agradecido. A Israel, Tagua y Alejandro, por sacarme los ensayos en el laboratorio mientras simulaba este trabajo. Es un verdadero placer que os hayáis cruzado en mi vida, o que la energía se haya cruzado en las nuestras. A vosotros, los que ni siquiera sabéis de qué va esto, a mis amigos de siempre. Los que siempre me han atendido cuando lo he necesitado y no ha hecho falta de presencia para seguir queriéndonos. Siempre lo haré, no lo dudéis. A ti Marina, por tu inmenso amor y por acompañarme cada instante, por enseñarme tantísimo de la vida sin ni siquiera darte cuenta. A los míos de verdad. A ti Irene, mi pilar; la persona que mejor me escucha y que más aprecio. A ti papá, el único capaz de ponerle orden al caos. Gracias por acompañarme durante toda mi vida. En este tiempo he ido saltando entre la Universidad y la empresa privada, entre la felicidad y la debilidad, entre los agobios y las noches haciendo millones de cosas. Este trabajo resume todo eso, quizá hasta en la forma en la que ha sido escrito. Espero que se disfrute tanto como lo he hecho yo.

Os quiero.

*Diego Antonio Rodríguez Pastor
Dpto. Ingeniería Energética*

Sevilla, 2022

Resumen

La transición energética ha tomado las energías renovables como pilar, a pesar de las restricciones de variabilidad climática con las que cuenta. El uso de sistemas de almacenamiento termoquímico se plantea como una opción de vital interés para escenarios futuros de gestión de la demanda y el suministro de energía eléctrica a red. En este trabajo se plantea el estudio de un sistema basado en metanol altamente flexible que hace uso de reacciones de metanación y desplazamientos para la producción de gas natural sintético. Se propone también un modelo basado en la conversión de metano a metanol, para completar el ciclo. En ambas rutas se podrá extraer potencia a partir de la combustión del gas natural producido a partir de un ciclo Joule-Brayton, así como aprovechar la potencia procedente de las reacciones exotérmicas en ciclos orgánicos de Rankine regenerativos. Se obtienen así rendimientos globales de conversión del 50 % para la ruta $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_4$ y del 43 % en la ruta $\text{CH}_4-\text{CH}_3\text{OH}$, a partir de ocho horas de almacenamiento en cada caso. Los costes nivelados de energía resultan de 0.10 €/kWh y 0.15 €/kWh, respectivamente. La integración del bloque de potencia con la configuración propuesta indica rendimientos para una turbina de gas de 100 MW del 35 % y del 10.5 % para ORC de 450 kW que usa Tolueno como fluido de trabajo.

Abstract

Energy transition has taken renewable energies as a pillar, despite the constraints of climate variability. The use of thermochemical storage systems is considered as an option of vital interest for future demand and supply management scenarios of electricity to grid. This work studies a highly flexible methanol-based system that makes use of methanation reactions and shifts for the production of synthetic natural gas. A model based on methane to methanol conversion is also proposed to complete the cycle. In both routes, power can be extracted from the combustion of natural gas produced from a Joule-Brayton cycle, as well as recovering residual energy from the exothermic reactions in regenerative organic Rankine cycles. Overall conversion efficiencies of 50 % for $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_4$ route and 43 % for $\text{CH}_4-\text{CH}_3\text{OH}$ route are obtained, from eight hours of storage in each case. The levelised energy costs are 0.10 €/kWh and 0.15 €/kWh, respectively. The integration of the power block with the proposed configuration indicates efficiencies for a 100 MW gas turbine of 35 % and 10.5 % for a 450 kW ORC using toluene as the working fluid.

Índice Abreviado

<i>Resumen</i>	III
<i>Abstract</i>	V
<i>Índice Abreviado</i>	VII
<i>Notación</i>	XI
<i>Acrónimos</i>	XII
1 Introducción	1
1.1 Marco energético	1
1.2 Almacenamiento termoquímico	3
1.3 Objetivo y alcance	3
1.4 Motivación	4
2 Estado del Arte	5
2.1 Metanol	5
2.2 Gas de Síntesis	10
2.3 Metano	12
3 Conversión	17
3.1 Metanol a Metano	17
3.2 Metano a Metanol	19
3.3 Metanol a Gas de Síntesis	19
3.4 Gas de Síntesis a Metanol	23
3.5 Gas de Síntesis a Metano	26
3.6 Metano a Gas de Síntesis	28
4 Integración de Procesos	31
4.1 Solar	31
4.2 Bloque de Potencia	33
5 Simulación	39
5.1 Layouts	39
6 Resultados	45
6.1 Rutas	45
6.2 Integración del Bloque de Potencia	55
6.3 Resultados económicos	56

6.4	Análisis de Sensibilidad	60
7	Conclusiones	71
7.1	Trabajo futuro	72
	<i>Índice de Figuras</i>	73
	<i>Índice de Tablas</i>	75
	<i>Bibliografía</i>	77

Índice

<i>Resumen</i>	III
<i>Abstract</i>	V
<i>Índice Abreviado</i>	VII
<i>Notación</i>	XI
<i>Acrónimos</i>	XII
1 Introducción	1
1.1 Marco energético	1
1.2 Almacenamiento termoquímico	3
1.3 Objetivo y alcance	3
1.4 Motivación	4
2 Estado del Arte	5
2.1 Metanol	5
2.1.1 Aplicaciones	6
2.1.2 Obtención	7
2.2 Gas de Síntesis	10
2.2.1 Aplicaciones	11
2.2.2 Obtención	11
2.3 Metano	12
2.3.1 Aplicaciones	13
2.3.2 Obtención	14
3 Conversión	17
3.1 Metanol a Metano	17
3.2 Metano a Metanol	19
3.3 Metanol a Gas de Síntesis	19
3.4 Gas de Síntesis a Metanol	23
3.5 Gas de Síntesis a Metano	26
3.6 Metano a Gas de Síntesis	28
4 Integración de Procesos	31
4.1 Solar	31
4.2 Bloque de Potencia	33
4.2.1 Turbina de Gas	33
4.2.2 Ciclo de Rankine Orgánico	36

5 Simulación	39
5.1 Layouts	39
6 Resultados	45
6.1 Rutas	45
CH ₃ OH a CH ₄	45
CH ₄ a CH ₃ OH	50
6.2 Integración del Bloque de Potencia	55
6.2.1 Turbina de gas	55
6.2.2 ORC regenerativo	56
6.3 Resultados económicos	56
CH ₃ OH a CH ₄	57
CH ₄ a CH ₃ OH	58
6.4 Análisis de Sensibilidad	60
6.4.1 Rutas	60
CH ₃ OH a CH ₄	60
CH ₄ a CH ₃ OH	64
6.4.2 Integración del Bloque de Potencia	67
Turbina de gas	67
ORC	69
7 Conclusiones	71
7.1 Trabajo futuro	72
<i>Índice de Figuras</i>	73
<i>Índice de Tablas</i>	75
<i>Bibliografía</i>	77

Notación

<i>b</i>	Bomba
<i>c_p</i>	Calor específico
<i>ch</i>	Carga
<i>C</i>	Compresor
<i>k_{eq}</i>	Constante de equilibrio
<i>dis</i>	Descarga
<i>dec</i>	Descomposición
<i>F</i>	Dosado
<i>endo</i>	Endotérmico
<i>h</i>	Entalpía
<i>in</i>	Entrada
<i>s</i>	Entropía
<i>exo</i>	Exotérmico
<i>X</i>	Fracción molar
<i>m</i>	Gasto másico
<i>g</i>	Global
<i>met</i>	Metanación
<i>LHV</i>	Poder calorífico inferior
\dot{W}	Potencia mecánica
\dot{Q}	Potencia térmica
<i>p</i>	Presión
η	Rendimiento
<i>out</i>	Salida
<i>T</i>	Temperatura
<i>T</i>	Turbina

Acrónimos

CAPEX	Costes capitales del proyecto
CSP	Energía solar de concentración
GT	Turbina de gas
LCOE	Coste nivelado de la energía
LCOS	Coste nivelado de almacenamiento
OPEX	Costes de operación y mantenimiento anuales del proyecto
ORC	Ciclo de Rankine orgánico
TCES	Sistema de almacenamiento de energía termoquímico
WGS	Reacción de desplazamiento de agua

1 Introducción

1.1 Marco energético

El aumento de los precios del petróleo, el gas y la energía, y una menor dependencia del suministro de Rusia y la inflación post-COVID-19, que es el objetivo de la Unión Europea (UE), impulsarán el gasto mundial en energía a USD 2,1 billones este año [1]. Una de las preocupaciones en el mercado de la energía es que la guerra en curso en Ucrania alterará el cambio energético, pero los datos más recientes sugieren que el gasto en energía verde aumentará más rápido que el sector de los combustibles fósiles. Pero sin agresión, la inversión en petróleo y gas crecerá menos y la participación de la energía verde en el gasto mundial en energía será ligeramente superior a la actual, con un 31 %. Se espera que el gasto en exploración y producción de petróleo y gas aumente un 16 % interanual, o USD 142000 millones, a medida que los productores de petróleo y gas de todo el mundo aumenten sus presupuestos de capital para aumentar la producción. Para la energía verde de 2022, la capacidad global basada en la tecnología actual aumentará a 250 gigavatios (GWac) para energía eólica y solar, aumentando el gasto en energía verde en un 24 % o USD 125 mil millones. Otro factor importante que impulsa el gasto energético a nuevos máximos es la inflación mundial de los precios de los materiales, los costos laborales y los costos de transporte causados por las pandemias y las sanciones impuestas a Rusia. En comparación con los niveles de 2020, los costos de los proyectos de petróleo y gas aumentaron entre un 10 % y un 20 %, principalmente debido al aumento de los precios del acero y a los mercados de proveedores ajustados. Entre las energías renovables, el litio, el níquel, el cobre y el polisilicio son los principales materiales utilizados en la fabricación de baterías y energía solar, lo que aumentó el costo de los proyectos renovables entre un 10 % y un 35 % durante el mismo período. "Hoy, el mundo está gastando más energía que nunca" [1]. Hay cambios significativos en el gasto en energía verde que ha aumentado mientras que el gasto en petróleo y gas ha disminuido. Sin embargo, el gasto en otros combustibles fósiles, como el carbón, se mantiene constante. La inversión de capital y el desglose operativo del subsector de 2022 muestran que el petróleo upstream todavía domina el panorama energético, con \$ 658 mil millones en gastos, un crecimiento del 16 % y un aumento de \$ 99,6 millones. A pesar de ello, el sector del gas y del gas natural licuado (GNL) también está mostrando un fuerte crecimiento, con un aumento del gasto del 15 % y un aumento de la producción de 390 MMcfd a 396 millones de pies cúbicos (MMcfd) por día. Entre las energías verdes, la energía solar y la captura y almacenamiento de carbono (CCS), el hidrógeno y la geotermia son las de mayor crecimiento, con crecimientos del 40 % al 60 %. Es principalmente la energía solar y eólica a escala comercial la que agrega una capacidad adicional significativa de aproximadamente 140 GWac y 110 GWac, respectivamente. Suministrar a Rusia combustibles fósiles de proveedores alternativos es solo una solución temporal, ya que la UE tiene el claro objetivo de reducir la dependencia del bloque de la energía fósil en general. La energía verde, a través de la energía solar y eólica, así como las iniciativas de hidrógeno

y CAC, serán fundamentales para mejorar la seguridad energética, pero también para alcanzar los objetivos de transformación energética de los países miembros. En marzo de 2022, la Comisión Europea anunció un plan para independizar a Europa del gas ruso y el organismo de la Comisión REPowerEU [3], estableció un marco para lograr una participación del 5% en el mercado de las energías renovables primarias para 2030. El marco proyecta una capacidad instalada total de 1.600 GWac en Europa para 2030. Lo que implica que las energías verdes crecerán un 2%, y supondrán un gasto de 125.000 millones de dólares. Tras la firma del acuerdo de la Cumbre del Clima de Glasgow, este año se acabará la financiación de los combustibles fósiles y se destinarán 20.400 millones de euros al fomento de las energías limpias. España apuesta por desarrollar una posición de liderazgo en el campo de las energías limpias y ha movilizado un capital de inversión total de más de 16.300 millones de euros. Con objetivos cumplidos, en 2021 el 46,6% de la demanda eléctrica de España se cubrió con fuentes de energía limpia. Destinará así el 40% de su presupuesto de 2022 a los sectores de industria, energía, I+D+i y digitalización. El régimen de Economía de Energías Renovables (REER) establece una asignación mínima de 200 MW de energía solar fotovoltaica y térmica, 140 MW de biomasa y 20 MW a otras tecnologías para 2022. En 2021, 227 GW de capacidad de energía verde en todo el mundo, una cifra récord que pronostica un crecimiento del 20% en 2022, que sumará 270 GW. El Escenario Ambiental de Año Nuevo se presenta con grandes retos sobre la mesa. El informe del IPCC (Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático) y la Cumbre del Clima de Glasgow ha puesto de manifiesto que 2021 está plagado de baches para el sector energético, con subidas de precios récord y desigualdad de estabilidad. Esto demuestra que la revolución de la energía verde no ha hecho más que empezar y que su expansión, aunque inevitable, es la única manera de mirar hacia el futuro de la recuperación. Tras muchos cambios políticos y administrativos, parece que España se embarca hacia un marco regulatorio unificado para las energías renovables y un objetivo muy claro: la transición energética.

1. Romper con la financiación de los combustibles fósiles. Tras una serie de compromisos a nivel europeo para combatir el cambio climático, con foco en frenar la financiación de combustibles fósiles, con el acuerdo de la COP26 [99], 30 países firman, entre ellos España, comprometidos a acabar con la financiación pública de carbón, petróleo y gas en el exterior por finales de 2022 y destinando un total de unos 20.00 millones de euros al fomento de las energías limpias.
2. Nueva Propuesta: PERTE. Una de las medidas clave tomadas por el gobierno es el Proyecto de Estrategia de Recuperación y Transformación Económica Renovable (ERHA) (PERTE), que planea desarrollar el liderazgo de los países en el sector de la energía limpia y será capaz de recaudar un capital de inversión total de más de 16.300 millones de euros.
3. Invertir en transición ecológica. El presupuesto de 2022 ha crecido un 3,8% respecto al año anterior e incluye 27.633 millones de euros correspondientes a fondos EU Next Generation. España destinará el 40% de este dinero a los sectores de industria, energía, I+D+i y digitalización, según el proyecto de Presupuestos Generales del Estado (PGE) para 2022 que ha sido excepcionalmente aprobado por el Consejo de Ministros.
4. Subasta. El gobierno ha convocado una nueva subasta de energías renovables para promover las energías verdes, de las cuales se comprarán un total de 500 megavatios (MW) el próximo abril. Esta nueva subasta respeta el calendario 2020 a 2025 establecido por la Orden TED/1161/2020 para destinar al Régimen Económico de Energías Renovables (REER) un mínimo de 200 MW de energía solar fotovoltaica y térmica eléctrica, 140 MW de biomasa y 20 MW para otras tecnologías.
5. Crecimiento de la capacidad instalada. En 2021, se instalaron 227 gigavatios (GW) de capacidad de electricidad verde a nivel mundial, Rystad Energy [1], una cifra récord que pronostica un crecimiento del 20% a lo largo de 2022, alcanzando los 270 GW adicionales.

6. Las renovables están aumentando su producción. Las renovables se abarataron el año pasado y también multiplicaron su aportación. La energía solar se ha convertido en la fuente de electricidad más barata. Según cifras de Red Eléctrica de España (REE), hasta el 6,6 % de la demanda eléctrica de España entre el 1 de enero y el 31 de diciembre de 2021 es producida por fuentes de energía limpias, renovables y autóctonas. Si los datos continúan a este ritmo de crecimiento, España estará más cerca de cumplir el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) en 2030.

1.2 Almacenamiento termoquímico

En la actualidad, los combustibles fósiles representan una gran proporción del sector energético [2], que desempeña un importante papel en el desarrollo social y económico. Sin embargo, el rápido agotamiento de los recursos de combustibles fósiles, los esfuerzos por reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y el aumento de la demanda mundial de energía han provocado un cambio gradual del enfoque del sector energético hacia las energías renovables. La energía solar es una de las fuentes de energía renovable más prometedoras porque es limpia, abundante y gratuita [11]. Sin embargo, la aplicación a gran escala de la energía solar (es decir, las plantas de energía solar concentrada) es limitada debido a su intermitencia. Una solución excelente para lograr el funcionamiento continuo de las plantas CSP es utilizar un sistema de almacenamiento de energía térmica [53] que pueda almacenar el exceso de calor durante el funcionamiento inactivo y liberarlo cuando la radiación solar sea débil o no esté disponible. Los sistemas de almacenamiento de energía se han utilizado durante siglos y han sido objeto de continuas mejoras hasta alcanzar sus actuales niveles de desarrollo, que para muchos tipos de almacenamiento es maduro. Existen muchos tipos de sistemas de almacenamiento de energía, que pueden clasificarse de diversas maneras. Por ejemplo, las características de almacenamiento de los tipos de almacenamiento electroquímico de energía, en términos de energía específica y potencia específica, suelen presentarse en un "diagrama de Ragone" [27], que ayuda a identificar los potenciales de cada tipo de almacenamiento y a contrastarlos para las aplicaciones que requieren distintas capacidades de almacenamiento de energía y tasas de extracción de energía bajo demanda. El gráfico también ayuda a seleccionar el almacenamiento de energía más adecuado para aplicaciones o necesidades específicas. La densidad de energía de almacenamiento es la energía acumulada por unidad de volumen o masa, y la densidad de potencia es la tasa de transferencia de energía por unidad de volumen o masa. Cuando la energía generada no está disponible durante mucho tiempo, se necesita un dispositivo de alta densidad energética que pueda almacenar grandes cantidades de energía. Cuando el periodo de descarga es corto, como en el caso de los dispositivos con fluctuaciones de carga/descarga durante periodos cortos, se necesita un dispositivo de alta densidad de energía. Los sistemas de almacenamiento de energía también pueden clasificarse en función del periodo de almacenamiento. El almacenamiento de energía a corto plazo suele implicar el almacenamiento de energía durante horas o días, mientras que el almacenamiento a largo plazo se refiere al almacenamiento de energía de meses (3-6 meses). Por ejemplo, un almacenamiento de energía térmica a largo plazo retiene la energía térmica en el suelo durante el verano para utilizarla en invierno. Obsérvese que en la figura 1.1 sólo se muestran algunos tipos de almacenamiento, ya que el gráfico de Ragone tradicionalmente se utiliza sólo para baterías, condensadores y pilas de combustible. Sin embargo, otros han presentado este gráfico para/incluyendo otros tipos de almacenamiento, como el almacenamiento de energía térmica [111] y los volantes de inercia [89], así como los motores de combustión [40] a efectos de comparación.

1.3 Objetivo y alcance

La tesis se aborda desde el punto de vista de la introducción de los conceptos asociados a la conversión del metanol y metano a gas de síntesis para el almacenamiento termoquímico de energía.

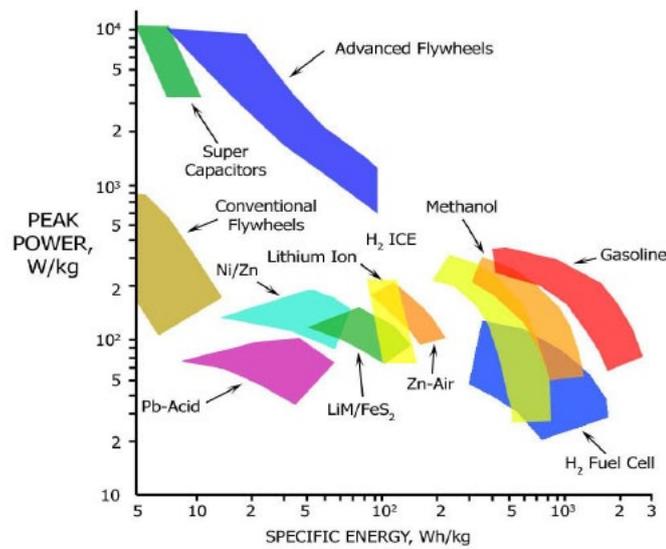


Figura 1.1 Diagrama de Ragone.

De esta forma no se pretende la caracterización en términos de detalle de los equipos, ni siquiera del bloque de producción de potencia. Con ello se pretende realizar un modelo de simulación que aporte las primeras nociones requeridas para el entendimiento del concepto y de la oportunidad existente en este campo. Se enunciarán así las ventajas desde el punto de vista técnico y económico de los ciclos de carga y descarga, para las conversiones que competen a la ruta de metanol a metano y viceversa.

1.4 Motivación

La realización de un modelo de estas características implica un reto desde el punto de vista de la integración de las corrientes y de la búsqueda de procesos químicos compatibles con la energía solar. Se hace hincapié así en el almacenamiento de energía, al estar en una etapa de transición a nivel global en el que dominan energías tales como la fotovoltaica, y a menudo sin almacenamiento consigo. La búsqueda, por tanto, de sistemas que sean capaces de aportar energía en largos periodos resulta no sólo de interés, sino de vital necesidad para el paradigma energético actual.

2 Estado del Arte

A lo largo de este capítulo se realizará un análisis y discusión de las diversas tecnologías de obtención y aplicaciones de los compuestos de estudio de este trabajo. De esta forma se discutirán las ventajas de dichos compuestos o elementos de manera independiente, y finalmente los beneficios asociados a su agrupación y/o conversión.

2.1 Metanol

El metanol, CH_3OH , es un compuesto orgánico con un peso molecular de 32,042 uma, tiene un octanaje de 109 y una densidad que es aproximadamente la mitad de la de la gasolina. Su empleo como biocombustible alternativo para motores de combustión interna y otros motores ha ganado interés [45] en los últimos años, pudiendo utilizarse de forma independiente o como combustible en combinación con la gasolina. Actualmente es uno de los principales competidores [88] del hidrógeno como combustible limpio, aunque el uso del hidrógeno resulta el más prometedor [116] desde el punto de vista energético. De hecho, tiene el mayor contenido energético por unidad de peso de todos los combustibles conocidos, 142 kJ/g. Además de tener un alto contenido energético, en comparación a los demás gases naturales, es seguro para el medio ambiente. En la actualidad, los problemas relacionados con el uso del hidrógeno [28] como nuevo recurso energético, atañen a los costes del proceso de purificación y las dificultades relacionadas con la infraestructura de almacenamiento y transporte. Se está trabajando intensamente a nivel global en el almacenamiento del hidrógeno, aunque aún existen diversas cuestiones sin resolver, donde uno de sus competidores más importantes, y que da solución a algunas de esas cuestiones, es el metanol.

Se presenta como un líquido incoloro, volátil e inflamable a temperatura ambiente y que puede manipularse como cualquier otro combustible líquido convencional. Tiene una temperatura de autoignición superior a la del gasóleo [112] de referencia (metanol: 464 °C, y gasóleo: 240 °C), lo que implica que sea un combustible más seguro para el transporte. Además, los motores de combustión interna que trabajan con metanol [115] pueden diseñarse para que funcionen con una relación de compresión más alta, siendo más eficientes termodinámicamente. Tiene un peso molecular de 32, aproximadamente seis veces más ligero que el gasóleo mineral. El resultado es una menor emisión porque la tasa de difusión del combustible más ligero es menor en comparación con el combustible más pesado, es decir, los combustibles derivados del petróleo. El metanol oxigenado contiene oxígeno inherente en su estructura molecular, que es responsable de la reducción de las emisiones de CO y NO_x al convertirse en dióxido de carbono (CO₂) y NO₂. Tiene mayor calor latente de vaporización que los combustibles convencionales, por lo que proporciona un efecto de refrigeración adicional a la carga de admisión en comparación con los combustibles convencionales, mejorando el rendimiento térmico de los frenos y potencia. El metanol no contiene azufre, por lo que su uso en los motores no da lugar a emisiones de contaminantes responsables de la lluvia ácida.

Tabla 2.1 Propiedades del metanol [103].

Propiedad	
Fórmula química	CH ₃ OH
C (wt %)	38
H (wt %)	12
O (wt %)	50
Peso molecular (kg/kmol)	32
Densidad (kg/m ³ , líquido)	798
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	20.1
Temperatura Evaporación (°C @1 bar)	65
Presión de vapor (bar @20°C)	0.13
Presión crítica (bar)	81
Temperatura crítica (°C)	239.4
Viscosidad cinemática (cSt @20°C)	0.74
Tensión superficial (N/m @20°C)	0.023
Número de cetanos	<5
Número de octanos	109
Temperatura de autoignición en aire (°C)	470
Calor de vaporización (kJ/kg @1 bar)	1089
Dosado relativo	6.5
Temperatura de llama (°C @1 bar)	1890
Límites de inflamabilidad (vol. %)	0.21

[97]. Tiene un poder calorífico inferior al del gasóleo, debido al oxígeno inherente a su estructura molecular, lo que supone inyectar mayor gasto de combustible para conseguir una potencia de frenado equivalente a la de un motor diésel, requiriéndose así un depósito de almacenamiento de metanol de mayor tamaño [44] para lograr la misma autonomía del vehículo. El número de cetano del metanol es menor a 5, muy bajo en comparación con el gasóleo mineral, que crea problemas para obtener una combustión similar a la de los combustibles derivados del petróleo. Por otro lado, tiene pocas propiedades de lubricidad y es menos viscoso en comparación con el gasóleo, por lo que deberán añadirse aditivos o mezclarlo con gasóleo para que resulte adecuado en motores de combustión interna.

2.1.1 Aplicaciones

Entre usos diversos, el metanol puede mezclarse con la gasolina convencional sin necesidad de modificación técnica alguna en el parque automovilístico, lo que resulta uno de los usos más interesantes de la mezcla de metanol. Así pues, la mayoría de los vehículos alimentados con metanol utilizan *M85*, que no es más que una mezcla de 85 % de metanol y 15 % de gasolina sin plomo. El metanol puede utilizarse como un medio portador de energía para el almacenamiento y transporte de hidrógeno, como un combustible fácilmente transportable, y también en la industria química como disolvente y como bloque de construcción C1 para producir productos intermedios e hidrocarburos sintéticos, incluyendo polímeros y proteínas unicelulares, además de ser un disolvente importante para la mayoría de las industrias químicas. Debido a estas razones, el metanol se considera la molécula de transición [16] de los combustibles fósiles a las energías renovables. Sólo es ligeramente soluble en grasas y aceites y representa una de las materias primas químicas más importantes, siendo su uso principal [16] dentro de la industria química, como disolvente de materias primas o como cosolvente. Es menos costoso de producir en comparación con el etanol pero tiene menor densidad energética y es ligeramente más tóxico. El metanol puede obtenerse a partir de hidrocarburos o fuentes renovables, en concreto gas natural y biomasa y también puede sintetizarse a partir de gases

de síntesis. Para su aplicación directa en motores, suele preferirse una mezcla de metanol, etanol y petróleo en lugar de combustibles individuales. Aproximadamente el 65 % del metanol producido en todo el mundo [31] se consume para la producción de ácido acético, acetatos de vinilo y metilo, metacrilato de metilo, metilaminas, MTBE o éter tert-butílico de metilo, aditivos para combustibles y otros productos químicos (figura 2.1).

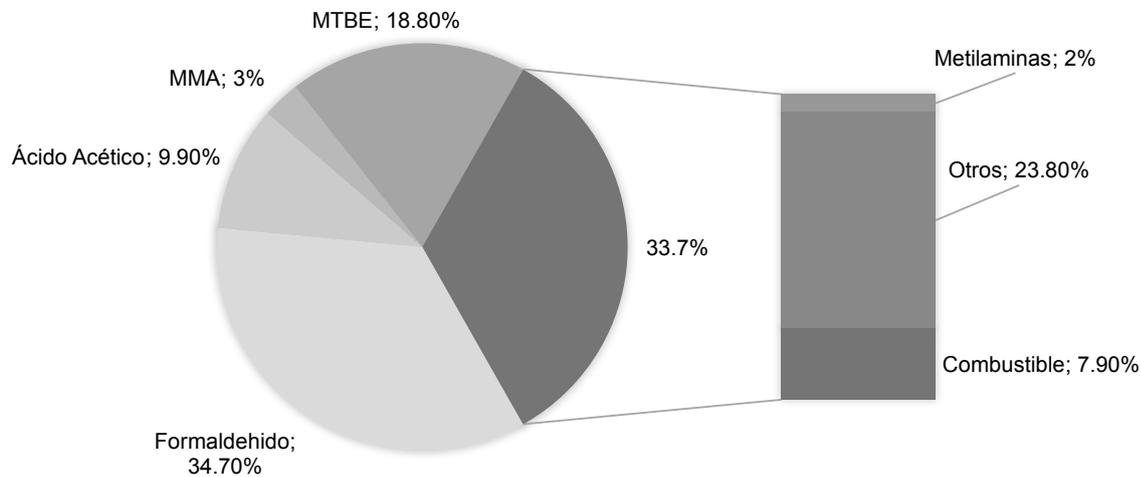


Figura 2.1 Productos resultantes del metanol [31].

2.1.2 Obtención

El metanol se produjo por primera vez por destilación destructiva o pirólisis de madera [38] y fue conocido en primera instancia como alcohol de madera. Durante la crisis del petróleo de 1973 de la OPEP, el metanol se produjo a partir de carbón [95], como un combustible probado con una tecnología de fabricación bien establecida y recursos suficientes para sustituir a la gasolina [10]. En 1986, la empresa sueca Motor Fuel Technology Corporation [6] examinó exhaustivamente el uso de alcoholes y mezclas de los mismos como combustibles para motores. Informaron detalladamente sobre la producción de metanol [101] a partir de gas natural, aceites muy pesados, pizarras bituminosas, carbones, turba y biomasa. Desde entonces, el uso del metanol como combustible empezó a ganar importancia como mezcla. En 2018, el Gobierno de la India anunció [93] que los vehículos para el transporte de pasajeros funcionarán con un 15 % de combustible mezclado con metanol. En la actualidad, el combustible empleado [92] contiene una mezcla de hasta un 10 % de etanol. A lo largo de los años se han desarrollado muchas tecnologías para producir metanol a partir de distintas fuentes. El metanol puede sintetizarse a partir de varias materias primas que contienen carbono, incluidos los gases naturales, pudiendo producirse en el mismo pozo de gas mediante transformación oxidativa, que resulta de interés desde el punto de vista económico. Otras fuentes serían carbón, biomasa o dióxido de carbono, este último recuperado directamente de la atmósfera. Actualmente, cerca del 90 % del metanol [14] se produce a partir de gas natural. La ruta del proceso para la producción del alcohol más simple es relativamente sencilla e incluye los tres pasos básicos. El primero de ellos supone la producción de *syngas* o gas de síntesis, el segundo, la conversión del *syngas* en el metanol y, por último, la destilación del metanol para conseguir una pureza deseada. El proceso de conversión del gas de síntesis en metanol crudo tiene lugar a una presión de 50 a 100 bar y a una temperatura de 200 a 300°C. Este proceso se detallará en la sección 3.4.





La primera, 2.1, se denomina hidrogenación del monóxido de carbono. Luego se divide en dos pasos consecutivos, 2.2 y 2.3. El monóxido de carbono más el hidrógeno como reactivos produce formaldehído, 2.2, y el formaldehído junto con hidrógeno producen metanol, 2.3. De nuevo, ocurre una última hidrogenación, 2.4, del dióxido de carbono. Todas estas reacciones ocurren simultáneamente. La conversión del gas de síntesis está sometida a un equilibrio termodinámico que limita el proceso a una menor conversión por pasada y, por tanto, implica un reciclado importante del gas no convertido. El reciclado resultante y la necesidad de enfriamiento son los principales responsables del coste de inversión del segmento de proceso. Es por ello que se han desarrollado varios catalizadores sólidos para maximizar el rendimiento y la selectividad del metanol y minimizar la formación de subproductos. Vapor y gas natural se introducen en un reformador, donde se obtiene

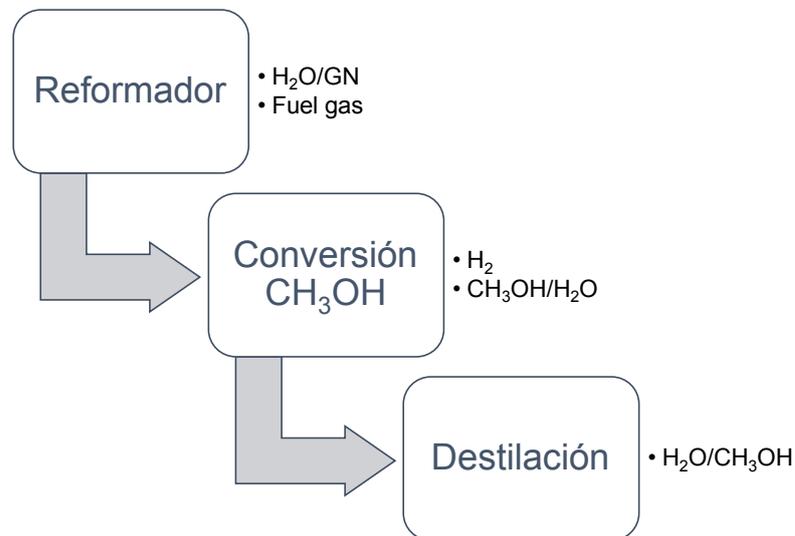


Figura 2.2 Diagrama de bloques para la producción de metanol [80].

un gas combustible a la salida y puede suministrarse parcialmente gas natural o combustible. A la salida se tendrá *syngas* o gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno o dióxido de carbono e hidrógeno). Desde el convertidor de metanol se purga el hidrógeno, el cual se deberá purificar para enviarse a quemadores o a consumidores, en función de las necesidades exigidas en los procesos. Posteriormente, la mezcla de metanol y agua se envía a una unidad de destilación, donde se purifica para obtener metanol con una pureza de casi el 99%, y el agua sobrante se podrá reciclar para distintos procesos.

El BASF es un método de alta presión desarrollado por una empresa alemana, donde gran variedad de óxidos y metales han sido probados como catalizadores de hidrogenación excluyendo sólo el octavo grupo del sistema periódico. Todas las reacciones se llevan a cabo a altas presiones de 250 a 300 bar [54] y temperaturas (320-450°C). De todos ellos, dos catalizadores con selectividad muy alta y los mejores resultados para las condiciones de reacción han sido los catalizadores de ZnO/Cr₂O₃ y ZnO/CuO, bimetálicos. Se trata de catalizadores sólidos heterogéneos, fáciles de recuperar de la corriente en fase líquida y que se pueden regenerar y reutilizar. Ello no sería posible

con catalizadores homogéneos, por lo que se propusieron dos métodos que implican la adsorción de monóxido de carbono e hidrógeno en la superficie del catalizador.

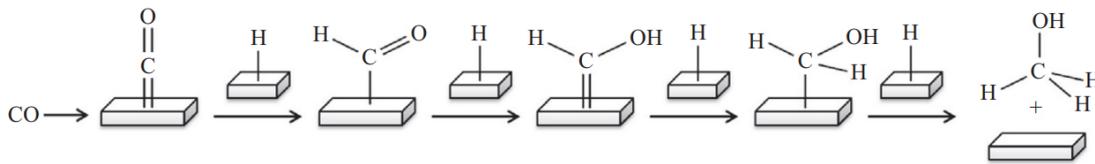


Figura 2.3 BASF: Mecanismo de reacción A [31].

El mecanismo A (2.3) implica cuatro pasos consecutivos de hidrogenación, donde el hidrógeno se adhiere a la superficie o se adsorbe en la superficie del catalizador.

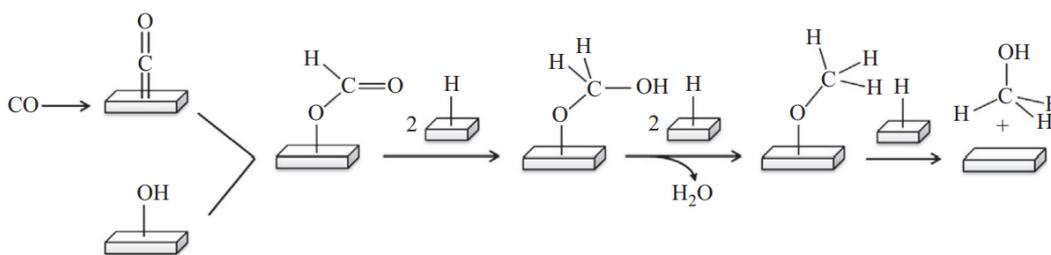


Figura 2.4 BASF: Mecanismo de reacción B [31].

En el mecanismo B (2.4), tanto el monóxido de carbono como un grupo hidroxilo en la superficie del catalizador se encuentran involucrados. Así, en el mecanismo A sólo se involucra el monóxido de carbono y el hidrógeno, y ahora un grupo carboxílico se adsorbe en la superficie del catalizador. El primer paso tiene lugar por la inserción de un monóxido de carbono para formar un intermedio de formiato, COOH. La posterior hidrogenación y deshidratación conduce a la formación de metanol, pasando por un metóxido intermedio. Cabe destacar que estos dos mecanismos propuestos difieren entre sí no sólo por los intermedios formados, sino también por la forma en que se unen a la superficie del catalizador, es decir, con un átomo de carbono en el mecanismo A y con oxígeno en el mecanismo B. Como resultado, se propusieron ciclos catalíticos de los catalizadores de ZnO/Cr₂O₃ y de ZnO/CuO, significativamente selectivos. En los años 60, el método de alta presión de BASF fue superado por un método de baja presión creado por ICI, Imperial Chemical Industries [84], en el que se desarrolló una nueva ruta para la síntesis de metanol en un rango de presión entre 35 a 54 bar, más bajo que el del método BASF, y a temperaturas que oscilan entre 200 y 300°C, nuevamente más bajas. Esto fue posible no solo por nuevos catalizadores basados en cobre más selectivo, sino también por el desarrollo de un nuevo proceso de purificación avanzada para los gases de síntesis, que permitió usar *syngas* sin azufre-cloro. Después de formarse el producto, ya sea en fase gaseosa o en líquida, el proceso de purificación implica el mayor consumo de energía, estando el 40% del coste del producto [31] asociado a este proceso. A pesar de que el poder catalítico del catalizador de zinc-cobre en la síntesis de metanol era bien conocido, no fue explotado comercialmente debido principalmente a su vida útil limitada y baja estabilidad térmica, causada principalmente por su desactivación por envenenamiento. Estos problemas se superaron gracias a la adición de alúmina, que aumenta la estabilidad de los catalizadores de óxido de zinc de cobre e inhibe la formación térmica de cristalitas de cobre.

El uso de biomasa y char representa otra ruta para la producción de metanol. Se pretende así resolver el triple problema de la demanda de energía, la gestión de residuos y las emisiones de gases de efecto invernadero. Existen tecnologías que convierten los residuos sólidos en diversas

formas para suministrar energía, derivadas de procesos termoquímicos. Resulta de mayor interés que la conversión bioquímica, debido a una mayor cantidad de transferencia de materia prima, así como una tasa de conversión más rápida. El proceso de producción para obtener metanol del carbón y biomasa es similar a la de la producción de metanol a partir de gas natural, subdividido en producción de *syngas*, síntesis del metanol y purificación. El carbón o biomasa se convierten en productos gaseosos dentro de un gasificador, obteniendo un biogás (metano y dióxido de carbono), *syngas* (hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono), hidrógeno puro y posibles gases alcalinos. El proceso de gasificación es una técnica de conversión termoquímica que permite la conversión de biomasa sólida en mezclas gaseosas a través de un agente gasificante, que puede ser aire u oxígeno, vapor o gases de combustión. Este proceso que utiliza altas temperaturas en presencia de oxígeno apunta un desarrollo a gran escala para superar los límites actuales, como lo son la baja producción de hidrógeno y el alto contenido de *tar* en el gas de síntesis [48]. Dicho *tar* no deseado puede causar la formación de aerosoles y su polimerización en estructuras más complicadas, desfavorables para la producción de hidrógeno a través de reformado de vapor.

2.2 Gas de Síntesis

La tecnología de producción y purificación de gas de síntesis ha recibido una gran atención en los últimos años, ya que su desarrollo representa uno de los principales esfuerzos para lograr un uso más eficiente, sostenible y respetuoso con el medio ambiente de los recursos de hidrocarburos fósiles. El declive de los combustibles fósiles a nivel mundial y la necesidad de energía limpia y alternativa se han convertido en los principales motivos de investigación en todo el mundo para el desarrollo energético sostenible. El suministro energético del mundo actual sigue dependiendo de la combustión de combustibles fósiles para sistemas de producción de potencia, edificios residenciales y vehículos de transporte. Los combustibles alternativos son necesarios para llenar el vacío de suministro que seguirá creciendo [48]. El gas de síntesis o *syngas* se refiere a la mezcla de gases que describe las mezclas básicas de monóxido de carbono e hidrógeno ($\text{CO} + \text{H}_2$), así como la que se refiere a la mezcla de nitrógeno e hidrógeno en la producción de amoníaco ($\text{N}_2 + \text{H}_2$). Junto con el metano (CH_4), componen una fuente primaria en la industria petroquímica para manufacturar gran número de químicos, ya sean usados de manera directa o como productos intermedios de reacciones. Muchos de los productos en los que se hace uso de gases de síntesis son aquellos derivados de plásticos, fibras sintéticas, cauchos e industrias farmacéuticas. Los derivados petroquímicos basados en *syngas* y monóxido de carbono han experimentado un crecimiento continuado y estable gracias a su utilización a gran escala para la producción de metanol. Tradicionalmente, el gas de síntesis se ha utilizado como fuente de producción de productos químicos intermedios, pero a día de hoy, además de considerarse una atractiva materia prima para la síntesis química, la investigación y el desarrollo del gas de síntesis están impulsados por la creciente necesidad de utilizar combustibles sintéticos limpios, así como el gran crecimiento de la demanda de suministro de hidrógeno. La conversión del gas de síntesis en combustibles líquidos es cada vez más lucrativa dado que el gas de síntesis puede producirse a partir de cualquier materia prima basada en carbono, como gas natural, carbón, coque de petróleo, biomasa y residuos municipales. Un combustible sintético puede definirse como la gasolina, el queroseno y el gasóleo obtenidos a partir de procesos termoquímicos de materias primas carbonosas. Para ello, la materia prima adecuada puede convertirse en *syngas* mediante un proceso de reformado o de gasificación. Los hidrocarburos, incluido el petróleo sintético para combustibles, pueden fabricarse a partir del gas de síntesis utilizando la tecnología GTL (Gas-To-Liquids), CTL (Coal-To-Liquids) o BTL (Biomass-To-Liquids), donde la ruta de síntesis Fischer-Tropsch ha sido el proceso clave para estas tecnologías [48]. Estudios de mercado [35] apuntan a un aumento importante en la demanda del monóxido de carbono y derivados de los gases de síntesis, debido a las exigencias de emisiones de carbono [29] y la tendencia hacia un modelo energético global que

prescinda del carbón; a pesar de ello, el metanol continúa siendo el mayor consumidor de *syngas* para la producción de compuestos químicos.

2.2.1 Aplicaciones

El uso del gas de síntesis (Figura 2.5) implica procesos que van desde la producción de hidrógeno asociado a procesos de producción de amoníaco y diversos químicos, así como pilas de combustible. La generación de potencia a través de gasificación integrada en ciclos combinados mediante la

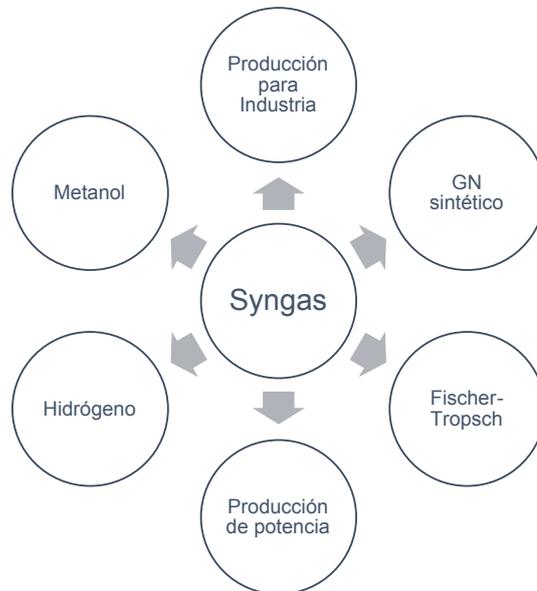


Figura 2.5 Procesos y usos que implican la producción de gas de síntesis de manera directa o intermedia. Adaptado de: [23].

oxidación del monóxido e hidrógeno, y/o en plantas de producción de potencia de vapor. Todo ello a partir de una gasificación y limpieza del gas previa, y posterior obtención de hidrógeno a partir de reacciones de desplazamiento (Eq. 2.5).



Por otro lado, a partir de procesos de metanación (Eq. 2.6) que se discutirán en capítulos posteriores, el gas de síntesis produce gas natural sintético de condiciones similares al extraído naturalmente.



A partir del proceso inventado en la Segunda Guerra Mundial para la producción de combustibles [5], el gas de síntesis puede producir naftas y otros derivados del petróleo mediante el proceso de Fischer-Tropsch (Eq. 2.7).



Por último y de mayor interés en esta tesis, la producción de metanol mediante *syngas* y su reacción inversa ofrecen oportunidades importantes para la producción de un gran número de químicos de gran importancia como lo son el formaldehído, el ácido acético, etc.

2.2.2 Obtención

La base para la producción de gas de síntesis tiene lugar en el siglo XIX, donde la interacción con vapor a alta temperatura producía monóxido de carbono e hidrógeno (Eq. 2.8), una mezcla

significativamente inflamable y fácil de transportar.



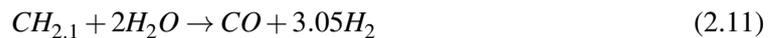
Debido a que el carbón no es un combustible limpio, la tecnología fue avanzando al reformado con vapor o SR (Eq. 2.9), con catalizadores de níquel, altas temperaturas entre 800-850°C y presiones intermedias de entre 25 a 40 atmósferas, lo que implica elevados costes en la instalación.



A partir del gas natural puede obtenerse gas de síntesis mediante oxidación parcial, sustituyendo el vapor de la reacción anterior por oxígeno (Eq. 2.10). Este método resulta de menor conveniencia debido a una menor producción de hidrógeno y un aumento de las temperaturas de reacción hasta los 1500°C y 130-140 atmósferas de presión.



La obtención de *syngas* a partir de naftas (Eq. 2.11) requiere del gasificado previo de la misma, con el sobre coste asociado. Además, el contenido de azufre de la misma dificulta el proceso al requerirse la separación de sulfitos de hidrógeno en gases naturales, encareciendo aún más la tecnología. Por otro lado, se obtienen mayores concentraciones de dióxido de carbono.



Existen, por tanto, diversas tecnologías para la producción de gas de síntesis, las cuales implican procesos de reformado de metano con vapor [78], reformado con naftas [65], reformado autotérmico [91] y oxidación parcial [12] de hidrocarburos pesados, coque de petróleo y carbón. A menudo los productos de la reacción cuentan con residuos derivados de conversiones incompletas, como lo pueden ser óxidos de azufre, inertes o, debido a la propia reacción, agua. Por ende, la purificación de los productos es tarea necesaria y existen técnicas como el *shift*, *PSA* y *VSA*, entre otras, para obtener H_2 , CO , CO_2 o gas de síntesis con la pureza deseada para el proceso. Existen también varios pasos involucrados en la producción de gas de síntesis a partir de reformado con vapor, como lo son la desulfuración del gas, la compresión de los productos y la separación del dióxido de carbono. Además, los procesos de reformado no son solamente exclusivos con vapor, sino que la generación de gas de síntesis aún también procesos de oxidación parcial, reformado combinado, paralelo y de gas calentado.

2.3 Metano

Por definición, el gas natural es una mezcla compleja de hidrocarburos. Estos hidrocarburos van desde el metano (C_1) hasta el C_7 , C_8 , con algunos gases que no son hidrocarburos como el dióxido de carbono, el dióxido de azufre, el vapor de agua, una cantidad mínima de nitrógeno y algunos gases nobles como helio y otros. Por lo tanto, es una mezcla de gases hidrocarbonados y no hidrocarbonados. Estos gases hidrocarburos son combustibles por naturaleza y producen energía cuando se queman. Por lo tanto, el gas natural entra en la subcategoría del petróleo, siguiendo la misma teoría donde el material orgánico bajo la superficie pasó por la escala de tiempo geológico de calentamiento a presión y se convirtió en gas. Se enciende cuando la mezcla de aire y gas se encuentra entre 5 y 15. Por tanto, 5 es el límite inferior de explosividad y 15 es el límite de alta explosividad. La reacción de combustión:

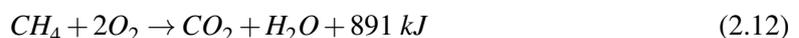


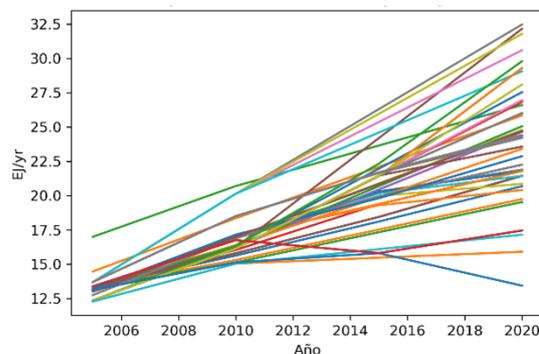
Tabla 2.2 Composición del gas natural.

Metano	Hidrocarburos
Etano	
Propano	
i-Butano	
n-Butano	
i-Pentano	
n-Pentano	
Hexano	
Heptanos	
CO_2+H_2O	
Sulfuros de hidrógeno	
Nitrógeno + Helio	

En dicha reacción sólo se tiene en cuenta el metano dado que es el compuesto dominante del gas natural, pero cuando el número de carbono es superior u otros gases están presentes, producen mayor energía.

2.3.1 Aplicaciones

La generación eléctrica mundial cuenta con el respaldo de las plantas de ciclo combinado modernas, las cuales producen una tercera parte de las emisiones de efecto invernadero (GEI) que las que produciría un MW equivalente en una central de carbón [37]. Por ende, en regiones como Estados Unidos, la transición energética para 2050 apuesta fuertemente por la reducción de energía nuclear y carbón y un impulso del doble de generación equivalente con gas natural en ciclos combinados. En dicha región, la inversión en investigación está siendo principalmente destinada a CCS en plantas de carbón, siendo diez veces superior a la dedicada para turbinas de gas [90], muchas de las cuales finalizan su vida útil en 2030.

**Figura 2.6** Histórico de generación eléctrica con gas natural según escenario (IEA).

Se puede ver la tendencia al alza a la generación eléctrica a partir de gas natural, donde sólo tiende a disminuir o estabilizarse en el caso de su porcentaje de participación en la generación global, pero no en sí en su consumo. Aún así, los escenarios más desfavorables le otorgaban un 10-15% de participación en el sistema eléctrico global, con el resto siendo producido mayoritariamente a partir de carbón. Para la sustitución o reducción de ésta última tecnología, el aumento de la penetración de las renovables en la red ha supuesto la necesidad de una respuesta rápida y eficaz para asegurar el suministro. Por consiguiente, las turbinas de gas y ciclos combinados son una solución, al menos, a tiempo presente. Las predicciones según la IEA sitúan la generación con gas natural estable en términos absolutos de energía eléctrica producida, en gran medida asociada a una mayor demanda

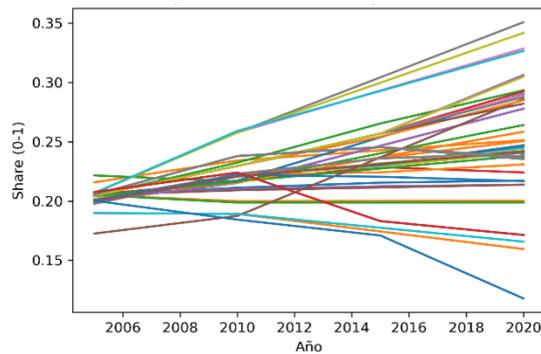


Figura 2.7 Histórico de la contribución de gas natural a la generación eléctrica según escenario (IEA).

de energía eléctrica global. Si se considera al gas dentro del propio sistema eléctrico, se estima que alcanzará su máximo de contribución en 2035-2040, llegando a intercambiar un 35 % en los escenarios más favorables. Es importante la anotación de que la tendencia no empieza a ser bajista hasta dentro de dos décadas (2040), lo que deja entrever cierta disponibilidad en términos de gas a bajo precio, además de presentarse como una alternativa barata a las otras formas de generación de potencia convencionales [70]. Pese a ello, los datos de BP [83] y Shell [85] estiman según sus escenarios que la mayor contribución del gas natural a la red eléctrica será en 2030, y posteriormente disminuirá considerablemente. Por ende, se podría pensar que el futuro del gas para la generación eléctrica no se prevé favorable, al menos para las tecnologías menos desarrollada. Si se analiza el escenario más estricto y restrictivo con las emisiones de GEI [15], la generación con centrales de gas sin CCUS sigue estando presente en 2050, pero con una tercera parte de producción respecto a la que sí lo tendría. De esta forma se induce a la modernización de las plantas en términos de emisiones y un aumento de la eficiencia, en virtud de consumir menos combustible. La producción eléctrica seguirá dependiendo del gas, en menor medida de lo que lo hace actualmente, pero se impulsarán medidas para el desarrollo de centrales con captura y almacenamiento de CO₂. Aunque las predicciones de intercambio (share) para las centrales sin esta tecnología de captura tienden a ser nulas, muchos de los escenarios confían en que habrá hasta un 5 % de producción eléctrica sin CCUS para el año 2100. Se observa que el máximo intercambio sin tecnologías de captura de CO₂ se produce en 2020-2022, y a partir de ese momento cae bruscamente. Para el caso de la generación en España, los datos de ESIOS [33] desde el año 2005, indican que el precio del gas tiene una influencia mucho mayor a la del carbón, pero menor desviación respecto al precio de la tonelada de CO₂. La penetración presente y futura del gas en el sistema eléctrico, viendo cómo seguirá teniendo importancia a través de una inversión necesaria en i+D+i para el desarrollo de CCUS en centrales de gas. Se presenta de esta forma como una tecnología auxiliar a las energías renovables que asegurará el suministro, al menos, hasta 2040.

2.3.2 Obtención

El gas natural se encuentra en el sector de la energía de hidrocarburos y se puede clasificar [69] como fuente de energía convencional y no convencional. Bajo la energía convencional (fósiles), gas natural, petróleo y carbón son producidos bajo tecnologías convencionales, siendo el gas natural un combustible gaseoso, el petróleo un combustible líquido y el carbón un combustible sólido. El gas natural está presente en reservorios de gas natural, en reservorios de carbón y también en las propias corrientes de carbón. Por lo tanto, se encuentra presente en las tres fuentes de energía de combustibles fósiles bajo el escenario geológico del gas natural convencional. A partir de la exploración, donde se comienza el estudio y análisis geológico para la cuantificación del gas natural, se elabora un plan de explotación del yacimiento mediante el cual se produce el gas. Representa

todo el conjunto de actividades asociadas, tanto a separación del petróleo como a la extracción en yacimiento. Éstos, se encuentran a alta profundidad en el subsuelo, pudiendo estar en tierra o ser submarinos. El gas natural puede encontrarse en estado libre o asociado, en función de si está mezclado a otros gases o no. Los métodos han evolucionado hacia técnicas como la sísmica de reflexión, en la que se envían ondas para la definición y orografía de yacimientos, que permiten un modelo en tres dimensiones del terreno. Con ello, la cuantía de las reservas ha aumentado [83], pese a una mayor demanda del gas natural. En el escenario no convencional se definen el gas de esquisto [104], el gas de arenas compactadas o de baja permeabilidad [50], los hidratos de gas [98] y el metano de lecho de carbón [72], entre otras posibles fuentes. El gas de esquisto se obtiene de rocas relativamente permeables, como calizas o piedras arenosas con permeabilidades muy baja, donde el gas queda atrapado. De forma similar, el gas de baja permeabilidad queda atrapado en rocas sedimentarias finas con estructuras de carcasa o concha, donde debe existir fractura para su extracción. El metano de lecho de carbón es también un recurso energético no convencional en el que el gas está atrapado en una corriente de carbón, encontrándose en la matriz sólida del carbón. Los hidratos de gas [59] son otra forma de recurso no convencional de gas natural, donde las moléculas de gas están en forma de estructura cristalina. Existe gran cantidad de estos recursos naturales no convencionales disponibles en todo el mundo. El éxito del gas de esquisto en los Estados Unidos se debe a una combinación de factores como la geología del suelo, la propiedad de los derechos mineros, el apoyo y la presencia de una sólida industria de servicios para respaldar el entorno regulado. En Europa, por ejemplo, los derechos de pesca pertenecen al estado y las regulaciones ambientales son mucho más estrictas. Por lo tanto, no se excluye el desarrollo de gas de esquisto en Europa, pero puede llevar más tiempo y ser más pequeño que Estados Unidos. Polonia es actualmente el país europeo más avanzado en la búsqueda de gas de esquisto y se considera que tiene el mayor potencial de desarrollo. Sin embargo, luego de que se emitieran muchas licencias entre 2007 y 2010, los resultados de perforación no fueron tan buenos como se esperaba, con dificultades técnicas y reformas fiscales como perspectivas para la extracción de gas de esquisto económicamente rentable, y las incertidumbres sobre la posibilidad de regulación se combinan para declinar. Históricamente, la exploración y producción de hidrocarburos en España ha sido muy baja, la información disponible es limitada y existe una fuerte oposición social, por lo que las oportunidades para el desarrollo del gas de esquisto son significativamente menores que en otros países europeos. Las cuencas más prometedoras son las vasco-cantábricas, pirenaicas, del Ebro y del Guadalquivir [107].

3 Conversión

Este capítulo tiene por objetivo el estudio de las diferentes rutas de conversión existentes entre el metano y el metanol. Se comentarán los distintos aspectos que involucran a las reacciones químicas, además de aportar una nueva ruta de conversión de metano a metanol, a partir del paso intermedio a gas de síntesis. De este modo, las rutas que se plantean se muestran en la figura 3.1.

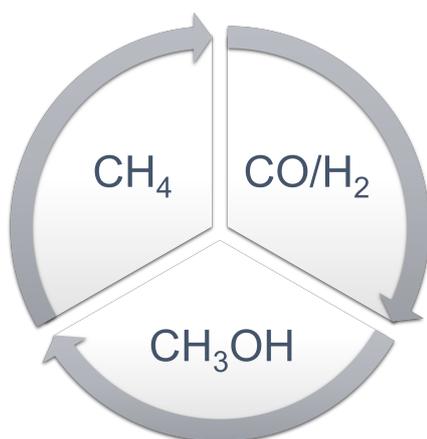


Figura 3.1 Rutas analizadas de metanol a metano.

3.1 Metanol a Metano

En base a trabajos anteriores [87], la conversión de metanol a metano se lleva a cabo a través de la conversión en primer lugar hacia un gas de síntesis con un ratio H_2/CO de 2. Dicho estudio propone un nuevo sistema de almacenamiento termoquímico que se estudiará con detalle a lo largo de este trabajo, además de aportar ciertas modificaciones y análisis adicionales a la patente mencionada. En primer lugar, la descomposición del metanol es un candidato prometedor para el almacenamiento termoquímico debido a que:

- a) La reacción endotérmica se produce con una alta tasa de conversión a $<350^\circ\text{C}$, lo que implica una integración adecuada con receptores Fresnel [57] o de cilindro parabólico [9] de bajo coste.
- b) La reacción exotérmica (liberación de energía) puede producirse a alta temperatura ($>500^\circ\text{C}$).

- c) Una vez que el gas de síntesis derivado del metanol se almacena, hay varias rutas que pueden seguirse dependiendo de las estrategias de operación: syngas a metanol (sección 3.4), syngas a metano (sección 3.5) o syngas a metano y a metanol (sección 3.2).
- d) Los catalizadores son bien conocidos tanto a escala de laboratorio como industrial.
- e) Para las reacciones se pueden utilizar los conocidos reactores de flujo pistón.
- f) A diferencia del sistemas de almacenamiento termoquímico de gas-sólido, el sistema es más sencillo, evitando el uso de sistemas inmaduros como los receptores de partículas solares o las tolvas de cierre de alta temperatura.
- g) Una alta entalpía de reacción, que además de la posibilidad de almacenar los productos en líquido y gas presurizado, garantizan una alta densidad energética del sistema.
- h) El metanol es limpio y barato y puede ser almacenado y suministrado convenientemente [108]; cinética rápida para absorber rápidamente la energía solar y liberar el calor almacenado [39].
- i) Los compuestos (gas y líquidos) pueden ser manejados con tecnología conocida.
- j) No se producen reacciones secundarias si se controla la temperatura de reacción.
- k) Los productos pueden ser fácilmente separados por condensación.

Varios trabajos recientes han analizado el sistema TCES de metanol, ya sea a escala de laboratorio o basándose en simulaciones del proceso. En [43] se realizó una revisión exhaustiva de las reacciones y métodos para la producción de gas de síntesis a partir de metanol. En [17] se realizó un modelo cinético detallado para la síntesis de metanol en un lecho catalítico comercial de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Bai et al. [9] evaluaron la viabilidad técnica de un sistema TCES basado en metanol de 20 kWe, que incluía un canal parabólico remodelado (con $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ como catalizador) utilizado como reactor endotérmico en el que el metanol gaseoso alimentado se descompone con éxito en el receptor a 3-5 bar, y también un motor de combustión interna (MCIA) alimentado directamente con el gas de síntesis producido. En este trabajo también se simuló un sistema a mayor escala (1 MWe) con la combustión del syngas producido, alcanzando una eficiencia energética anual (sin pérdidas laterales solares) del 33,78 %. En otro trabajo [60], se probó el mismo concepto a escala de prototipo de 100 kWe. La tasa de conversión del metanol superó el 80 % y la eficiencia solar-eléctrica alcanzó el 24,73 %. En estas configuraciones, hay un gas de escape de alta temperatura que sale del motor de combustión interna y que podría utilizarse para precalentar el metanol que entra en el reactor o para otras aplicaciones de alta temperatura, es decir, para producir energías de refrigeración y calefacción mediante un refrigerador de absorción de doble efecto $\text{LiBr-H}_2\text{O}$ [8]. También se produciría metanol utilizando H_2 y CO producidos en un ciclo termoquímico solar de óxido de cerio [71]. Hong et al. [46] propusieron la combustión de los productos de descomposición del metanol en un ciclo combinado abierto alimentado con gas de síntesis con una eficiencia neta de solar a eléctrica del 35 %. Otros trabajos analizaron el rendimiento de los sistemas híbridos termoquímicos fotovoltaicos que operan en un espectro solar completo, es decir, tomando los fotones de luz ultravioleta-visible para la producción solar fotovoltaica directa y el espectro visible-infrarrojo para la descomposición termoquímica del metanol. En estos sistemas se han alcanzado eficiencias de energía solar a eléctrica de hasta el 38-45 % [57][39][86][58]. Por otro lado, la energía solar fotovoltaica se utiliza para la compresión del syngas producido. De este modo, el syngas a alta presión se dirige a la reacción de metanación, que libera calor a alta temperatura ($>700^\circ\text{C}$), constituyendo una nueva ruta (sección 3.5). El syngas a alta presión se dirige a la reacción de metanación, que libera calor a alta temperatura ($>700^\circ\text{C}$) [46]. Dada la alta entalpía asociada a esta corriente, es posible aprovechar gran parte (75 %) de la energía utilizada en la compresión por energía solar fotovoltaica mediante un proceso de expansión. Además, la corriente de metano también puede utilizarse en las industrias como

combustible tras eliminar el agua, y el calor liberado en la reacción de metanación también puede aprovecharse de los sistemas tradicionales de producción de energía. Esto confiere una versatilidad a la configuración del sistema que es una de sus características fundamentales.

3.2 Metano a Metanol

La oxidación de metano a metanol en un proceso directo, económico y de bajo consumo energético ha sido un objetivo de interés desde los inicios de la industria [41]. El metano es un componente importante del gas natural, y el metanol es un combustible y materia prima en la industria química. En esta sección se presentan los resultados del trabajo realizado para lograr este proceso, destacando los aspectos más importantes asociados al mismo. Se encontraron valores bajos de conversión y selectividad de metano a metanol, debido principalmente a dos factores a la complejidad del proceso de activación del metano y a la capacidad de controlar el proceso, para evitar que las reacciones de oxidación posteriores produzcan otros productos. Para aumentar la eficiencia del proceso, es necesario optimizar las condiciones de síntesis de las materias primas, lo que repercutirá en las propiedades físico-químicas del catalizador [30]. También es necesario controlar las variables de oxidación catalítica como el tipo de material del reactor, la corriente de alimentación y el tiempo de residencia de los gases del reactor y así evitar reacciones competitivas que reduzcan la selección de alcohol.



En [55], un modelo cinético muy simple describió con éxito el límite de conversión selectivo a partir una gran biblioteca de literatura experimental, y obtuvo que el proceso continuo que convierte directamente el metano en metanol estará limitado, en última instancia, a lograr un alto grado de selectividad para el metanol, con una conversión de metano muy baja. Dicho artículo describe algunas estrategias potenciales para superar estas limitaciones, en las que se incluyen "equipos de recuperación de metanol", condiciones de reacción en agua y sistemas de restricción de difusión. Cabe señalar que estas estrategias solo pretenden aumentar la posible selectividad de metanol para una conversión de metano dada. Encontrar un catalizador capaz de activar el oxígeno y el metano y producir metanol in situ es un desafío. Análisis de sistemas sMMO [96] y de difusión restringida [113] mostraron que el catalizador no selectivo podría ser el mejor catalizador para la conversión continua de metano en metanol. Para lograr un mayor rendimiento de metanol que con un catalizador no selectivo, es necesario investigar [55] procesos semicontinuos. La conversión catalítica del metano en metanol es efectuada por enzimas que incluyen la monooxigenasa del metano [64]. Así pues, estas enzimas son oxigenasas de función mixta en las que el oxígeno se acopla a la producción de agua y NAD⁺.



Se han caracterizado tanto las enzimas dependientes del hierro como las del cobre. De este modo se han realizado intensos esfuerzos, pero en gran medida infructuosos, para emular esta reactividad debido a diversas cuestiones de optimización del proceso, así como de rendimiento de la reacción.

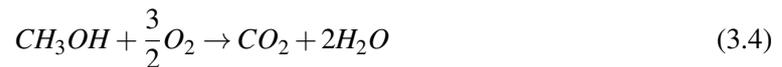
3.3 Metanol a Gas de Síntesis

La descomposición del metanol es una reacción endotérmica para producir hidrógeno y monóxido de carbono a partir del metanol. Es aplicable a la recuperación del calor residual de unos 200°C en industria. Para el desarrollo de un sistema de recuperación de calor, son indispensables nuevos catalizadores que puedan ser activos incluso a temperaturas inferiores a dichos 200°C. Se ha usado el catalizador de paladio/óxido de circonio [102] en húmedo al 15 %, luego el de Pd/Pr₂O₃ y el de

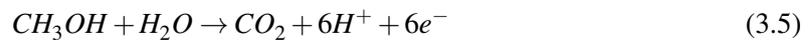
PdCeO_2 . Estos catalizadores, preparados por coprecipitación, pueden producir una alta actividad catalítica en la descomposición selectiva del metanol en monóxido de carbono e hidrógeno a una bajas temperaturas. El proceso de producción más utilizado en la producción de hidrógeno es el reformado con vapor del metanol, conocido como MSR. En comparación con los demás combustibles, el metanol presenta varias ventajas para la producción de hidrógeno, debido a la ausencia de un enlace carbono-carbono que facilita el reformado a bajas temperaturas.



Donde el ΔH es aquí inferior en comparación con otras reacciones. A diferencia de la MD y la MSR, la oxidación parcial del metanol es una reacción exotérmica, por lo que no requiere de calor adicional. Sin embargo, el control de la temperatura puede resultar difícil, debido a que la adición de vapor en la POM conduce al ATR del metanol. Ahora bien, la adición de vapor en el ATR intensifica la producción de hidrógeno, pero disminuye la temperatura de reacción y, por tanto, la velocidad de reacción. En contraste con el MSR y el ATR de metanol, se produce relativamente menos hidrógeno a partir de la POM. La POM cuenta con $\Delta H = 192.3 \text{ kJ/mol}$, mayor si se compara con otras reacciones. En virtud de mayor calor liberado de la POM que se emplea para las reacciones químicas, la oxidación parcial es cinéticamente más rápida que el MSR y el ATR, lo que implica que un reactor más pequeño. Un tipo de pila de combustible de membrana de intercambio de protones [51] es la DMFC o pila de combustible de metanol directa, que utiliza metanol o soluciones de metanol como combustible y funciona a temperatura ambiente.



La estructura de la DMFC consiste en dos electrodos electrolíticos porosos a ambos lados de una membrana electrolítica de polímero sólido.



El potencial termodinámico reversible para la reacción global de la célula es de 1,214 voltios, y el metanol y el agua se oxidan en la capa catalizadora del ánodo (conocida como ACL), liberando electrones y protones de acuerdo a la reacción 3.5.



En la capa catalizadora del cátodo, la capa CCL, el oxígeno de la atmósfera a temperatura ambiente reacciona con electrones y protones y genera agua. El metanol pues se convierte en dióxido de carbono. La DMFC fue desarrollada inicialmente en Estados Unidos por varias organizaciones, entre ellas la NASA durante la década de 1990, y funciona a temperaturas entre 60 y 130°C. Las DMFC actuales están limitadas [52] en cuanto a potencia (producen pequeña cantidad de energía), pero aun así pueden almacenar un alto contenido de energía en espacios reducidos. Ello supone una pequeña cantidad de energía producida durante un largo periodo de tiempo, que implica procesos sostenibles. A pesar de ello, este hecho implica que sean poco adecuadas para alimentar vehículos de gran tamaño, y se utilizan cuando las necesidades de energía son limitadas. Por tanto, la conversión termoquímica del metanol puede producirse por diferentes rutas, como la descomposición directa del metanol [8], el reformado con vapor [56], la oxidación parcial [25] y el reformado autotérmico [42]. La tabla 3.1 resume estas rutas de conversión del metanol.

Tabla 3.1 Rutas de conversión de metanol a syngas.

Conversión	Reacción	Operación	Catalizadores
Descomposición	$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$	100-450°C 1-20 bar	Cu, Cu/Cr, Zn/Cr, Ni, Pd, Pt
MSR	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$	150-350°C 1-6 bar	Cu/Zn/Al, Pd/Zn
PO	$CH_3OH + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2$	30-450°C 1-6 bar	Cu/Zn, Au, Pd, Pt
ATR	$CH_3OH + (1 - 2r)H_2O + rO_2 \rightarrow CO_2 + (3 - 2r)H_2$	200-550°C 1 bar	Cu/Zn/Al, Ni, Pd, Pt

La figura 3.2 ilustra el esquema conceptual propuesto para la conversión de metanol en gas de síntesis. Para reducir el consumo de energía, el metanol entra en el reactor como líquido comprimido. Una vez que se produce la reacción, el gas de síntesis se comprime para su almacenamiento. En caso de que la reacción no se complete en condiciones fuera de diseño, un separador flash devolvería la fracción de metanol no convertida al reactor. Antes de entrar en el reactor endotérmico, el metanol se precalienta utilizando los productos calientes que salen del receptor después de que se produzca la reacción. Aguas abajo, el proceso de metanación también hace uso del mismo concepto e incorpora intercambiadores que precalientan el gas de síntesis a partir de los productos (metano y agua). Ello supondrá una mayor extracción de potencia exotérmica en el reactor, o en términos globales, un rendimiento superior en la fase de descarga.

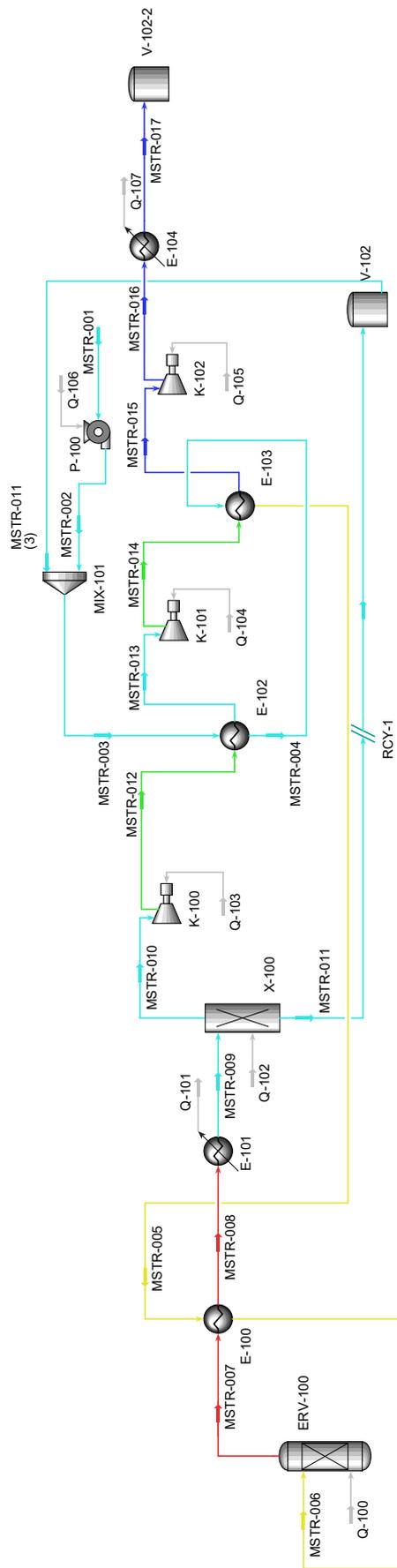


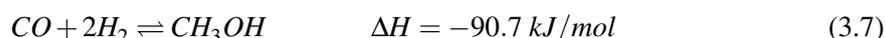
Figura 3.2 Esquema conceptual de la conversión de metanol a gas de síntesis.

3.4 Gas de Síntesis a Metanol

El almacenamiento del gas de síntesis se produce en un tanque presurizado (50 bar) a temperatura ambiente, por lo que el almacenamiento del material puede prolongarse tanto como sea necesario. A partir de ahora, existen varias posibilidades para recuperar la energía del gas de síntesis almacenado:

- a) Conversión de nuevo en metanol.
- b) Combustión directa del gas de síntesis en motores ICE [43], [8] o turbinas de gas [46].
- c) Producción de metano.

Esta sección se centra en el análisis de la primera posibilidad, convirtiendo el gas de síntesis en metanol en lo que sería una vía típica para los sistemas TCES (ecuación 3.7).



Bajo el marco de la biomasa y las condiciones de gasificación típicas, los niveles de oxígeno están restringidos a menos del 30 % de los requisitos necesarios para la combustión completa, siendo el monóxido de carbono y el hidrógeno los principales productos. El metanol puede producirse a partir del gas de síntesis utilizando gasificación convencional de biomasa a altas temperaturas (800 a 1000°C), o a partir de cualquier recurso que contenga carbono. Las reacciones que pueden tener lugar son por un lado la gasificación del *char*, *Water Gas Shift*, reformado del metano, y la reacción de Boudouard [32]. Sin embargo, los procesos de gasificación no convencionales aplicados a la biomasa no siempre producen *syngas* con suficiente calidad. Así, uno de los mayores problemas en la gasificación de la biomasa es la formación de *tar* y *char* a través de la reducción de óxidos de carbono. Por otro lado, el gas de síntesis para la producción de metanol sólo debe contener una pequeña proporción de inertes. El uso de aire como agente de gasificación da lugar a alto contenido de nitrógeno, lo que cual es indeseable para la conversión de metanol. Para la síntesis de metanol, la relación molar óptima de hidrógeno y dióxido de carbono en el gas de síntesis debe ser superior a 2. La gasificación de biomasa da lugar a gases de síntesis con relaciones H_2/CO_2 reducidas, por lo que supone un problema para la producción de metanol. El proceso de *Water Gas Shift* es el más utilizado [100], con el objetivo de garantizar una relación molar adecuada y convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono. Si el monóxido de carbono está presente cuando el gas de síntesis se quema en la gasificación, la eficiencia en la eliminación de dióxido de carbono será limitada, ya que el monóxido de carbono del gas de síntesis se convertirá en dióxido de carbono durante el proceso de combustión. La temperatura de reacción para el WGS es de 375°C a una presión de 40 bar. El dióxido de carbono producido durante el proceso debe separarse del gas de síntesis para asegurar una proporción adecuada del hidrógeno y dióxido de carbono, para los catalizadores disponibles en el mercado. Por otro lado, el azufre deberá ser eliminado del gas de síntesis, al ser crítico para el catalizador. El dióxido de carbono es una molécula lineal muy estable y necesita esfuerzos adicionales para hacerla reactiva. Debido a su gran estabilidad, un importante aporte de energía, unas condiciones de reacción optimizadas y un catalizador con alta estabilidad y actividad son necesarios para convertir el dióxido de carbono en productos químicos de cierto valor añadido. La conversión de 1 mol de dióxido de carbono en metanol requiere un aporte energético de 228 kJ y 6 electrones para reducir el C^{4+} del dióxido de carbono a C^{2-} del metanol. La reacción de conversión catalítica de dióxido de carbono en metanol por hidrogenación:



Observando la entalpía de reacción, el sistema TCES metanol-metano tiene una densidad energética teóricamente menor que otros sistemas TCES como el carbonato [76] o el redox [18], aunque la menor complejidad del sistema cuando las reacciones ocurren enteramente en la fase gaseosa

presenta ventajas para considerar la densidad energética real desde un punto de vista práctico [74]. La conversión de gas de síntesis en metanol es, de hecho, la principal ruta para la producción de metanol en todo el mundo [43]. La reacción es catalizada por un catalizador estándar industrial ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) [106] y ocurre en un rango de 15-150 bar, 180-300°C y una relación $\text{H}_2/\text{CO} < 4,1$ [17]. Se consideran reactores de lecho empacado llenos del catalizador. En la literatura se pueden encontrar configuraciones adiabáticas [71] o cuasi-isotérmicas [63]. Existen trabajos donde el calor liberado en la formación exotérmica de metanol es proporcionado a un aceite térmico (HTF) que circula a través de una camisa de refrigeración alrededor del reactor [24]. De esta forma, sería posible mantener la temperatura dentro del reactor exotérmico, mejorando la conversión del gas de síntesis [109]. La figura 3.3 muestra el esquema conceptual para la producción de metanol. La conversión típica del gas de síntesis es de alrededor del 25 % por pasada [109]. El gas de síntesis no reaccionado se separa mediante flash y se recircula de nuevo en el reactor de metanol [71]. Se puede asumir una conversión del 80 % en el diseño tras varios pases del reactor con composiciones y procesos optimizados [63]. Otra forma de producir hidrógeno de forma rápida es a partir del metanol es mediante la electrólisis de una solución de metanol y agua utilizando una célula electrolítica. Al igual que en la electrólisis del agua, en el sistema metanol-agua, el hidrógeno producido es de casi 95,5 a 97,2 % molar, pero el voltaje teórico del sistema es mucho menor que el del proceso de electrólisis del agua, 1,23 voltios en la electrólisis del agua comparado con 0,03 voltios (muy inferior en la electrólisis de la solución de metanol-agua). Así pues, en la electrólisis de la solución de metanol-agua, el hidrógeno se produce aplicando una tensión continua a la célula electrolítica. En el ánodo, el metanol reacciona con el agua para producir dióxido de carbono, así que agotado fuera del ánodo básicamente y protones y electrones. Los protones producidos por la reacción anódica se desplazan al cátodo de la célula electrolítica a través de la membrana de intercambio de protones. Hay una membrana PEM en medio y los electrones producidos por la reacción anódica se mueven hacia el cátodo a través del circuito externo que contiene la fuente de alimentación de corriente continua. Cuando en el ánodo se producen estas reacciones, los protones pasan a través de la membrana de intercambio de protones PEM hacia el lado del cátodo, donde se combinan con los electrones y dan lugar al hidrógeno. Así, en el cátodo los protones suministrados desde el ánodo reaccionan con los electrones suministrados desde el ánodo. La producción de hidrógeno por electrólisis de solución de metanol-agua es adecuada sólo para aplicaciones de energía portátil porque la electrólisis de solución de metanol-agua puede ponerse en marcha y apagarse en un momento y puede producir hidrógeno a una temperatura más baja, muy rápido, pero para las aplicaciones más pequeñas. El voltaje necesario en el metanol-agua es tres veces menor que el de la electrólisis de la solución acuosa.

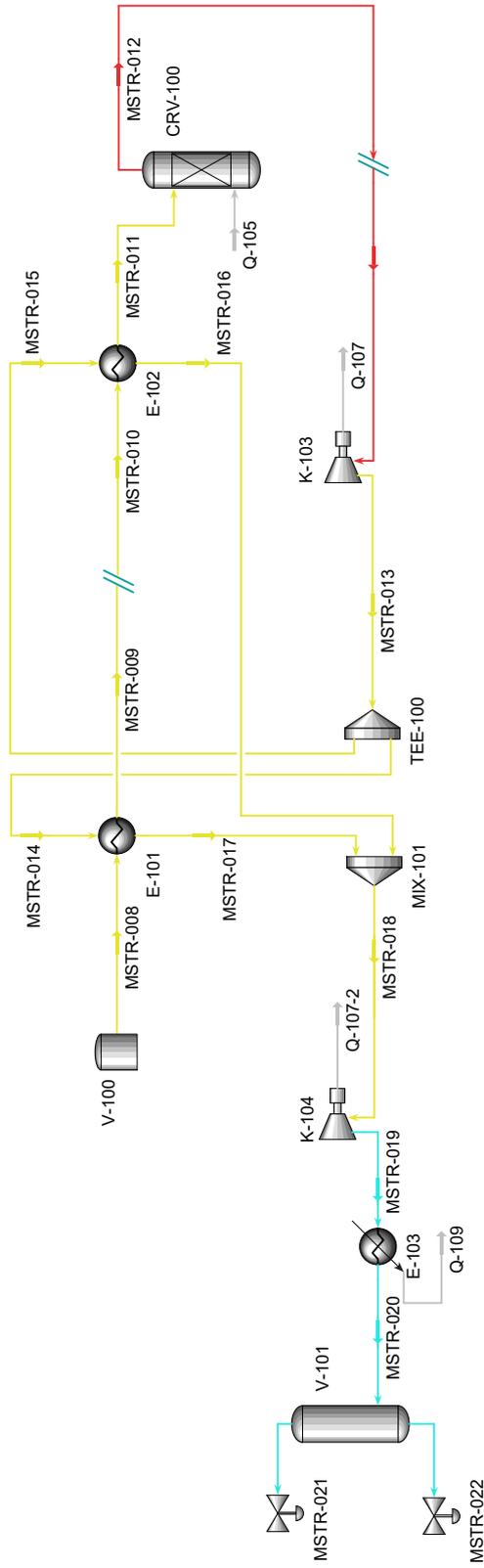
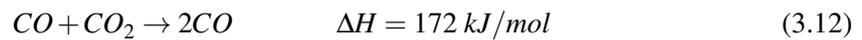
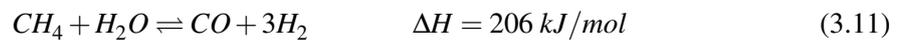
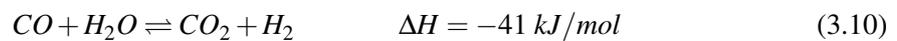
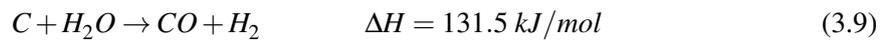


Figura 3.3 Esquema conceptual de la conversión de gas de síntesis a metanol.

3.5 Gas de Síntesis a Metano

La mayoría de los usos industriales del metano en la actualidad están relacionados principalmente con el petróleo crudo o el gas natural, por lo que la metanación sintética se limita a la eliminación de CO_2 y CO en el proceso de conversión de vapor de metano en procesos como la producción de amoníaco. Habitualmente, la metanación se lleva a cabo en un reactor catalítico termoquímico a un rango de temperatura de 250-350°C y una presión de 25 bar, por hidrogenación con CO_2 [36] utilizando el proceso de Sabatier, o hidrogenación de CO [68], o utilizando el proceso de Fisher-Tropsch. El tipo de catalizador tiene una gran influencia en la cinética de la reacción y la selectividad de los productos, mientras que la eficiencia global del reactor depende de su diseño y condiciones de operación, todo lo cual ha sido ampliamente estudiado hasta la fecha y está más allá del alcance de este proyecto.



Tanto la metanación del CO como del CO_2 son reacciones altamente exotérmicas con reducción de volumen, por lo que son beneficiosas a alta presión y baja temperatura. Muchos investigadores han estudiado ampliamente la termodinámica y la cinética de los metanógenos de CO y CO_2 (Gao et al., 2012; Sahebdehfar y Takht Ravanchi, 2015; Rönsch et al., 2016). Según Gao et al. (2012), la máxima recuperación de CH_4 (>90%) se obtuvo con la metanización de CO en el rango de temperatura de 200-300° C. También con la reacción de Sabatier, el rendimiento de metano se mantuvo estable (>90%) a temperaturas de hasta 300 °C, independiente de la presión. Por encima de 450 °C, la reacción de retroceso de gas en agua (RWGS) se vuelve dominante debido a su naturaleza endotérmica y conduce a un aumento en el subproducto de CO con una disminución proporcional en el rendimiento de metano. Por lo tanto, el metabolismo general del CO_2 está determinado por las reacciones competidoras 1 y 3. La combinación perfecta de HT, alta presión, la relación correcta de $\text{H}_2:\text{CO}_2$ y el catalizador correcto es esencial para obtener el máximo rendimiento de metano de la reacción de Sabatier. En comparación con el CO_2 , la hidrogenación del CO es más exotérmica, liberando 3,58 MWh de calor por cada tonelada de metano producido, y la cinética de la reacción también es más rápida porque el CO es más reactivo que el CO_2 . Por lo tanto, la síntesis de metano a partir de gas de síntesis producido a partir de fuentes renovables puede ser una mejor opción en lugar de la hidrogenación con CO_2 utilizando únicamente hidrógeno renovable (proceso Sabatier).

El sistema TCES de metanol cuenta con una versatilidad muy flexible. Así, en lugar de utilizar el gas de síntesis directamente para la conversión de energía o para la producción de metanol para el almacenamiento de energía, el gas de síntesis almacenado puede convertirse en metano para varias aplicaciones. Dependiendo de la aplicación (producción de metano o almacenamiento de energía) es posible encontrar el mejor compromiso entre la eficiencia de almacenamiento de las energías renovables (CSP) y la calidad y cantidad del syngas o metano producido. En esta sección se ha evaluado la conversión de syngas en metano, mientras que el detalle del uso potencial del metano se analiza en el capítulo 4. La figura 3.4 muestra el esquema conceptual de la transformación de gas de síntesis en metano.

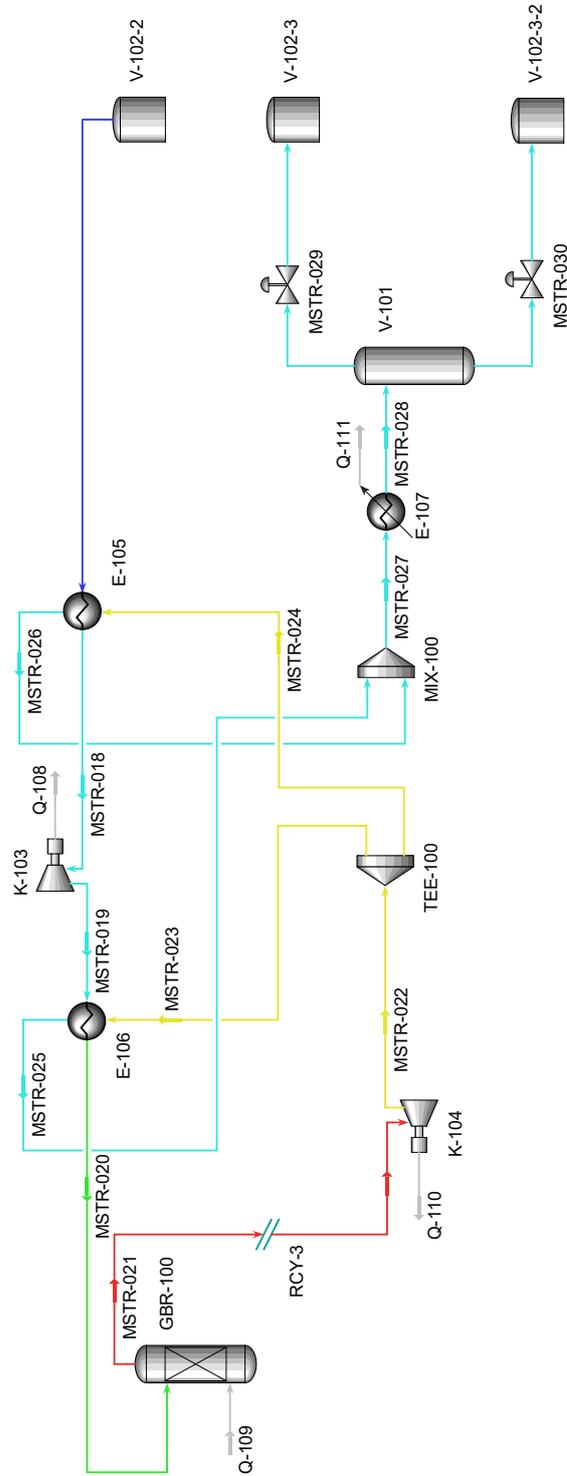
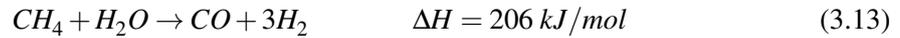


Figura 3.4 Esquema conceptual de la conversión de gas de síntesis en metanol.

3.6 Metano a Gas de Síntesis

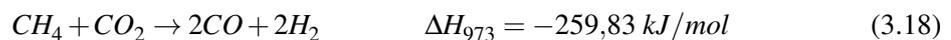
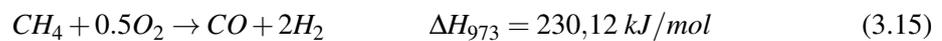
El reformado de metano se presenta como la opción más utilizada para la obtención de hidrógeno [26], pero la producción de syngas es extremadamente útil en la industria, ya que éste puede convertirse en combustibles líquidos como el metanol (Sección 3.4). Las principales reacciones que componen el reformado son las asociadas al reformado con vapor y dióxido de carbono, que más adelante se denominará reformado en seco:



El reformado con vapor ofrece un gas de síntesis con una elevada relación H_2/CO , mientras que este parámetro en el reformado en seco es significativamente menor; por tanto, ambas reacciones se utilizan para el ajuste de la relación H_2/CO . Ambas reacciones son fuertemente endotérmicas y requieren altas temperaturas, lo que hace necesarios catalizadores térmicamente resistentes. Con la ayuda de catalizadores, la conversión de metano y CO_2 en syngas a 700-900 °C es posible por reformado en seco, siendo esta reacción favorecida a bajas presiones y comúnmente estudiada a presiones atmosféricas [110].



Gao et. al obtuvieron relaciones H_2/CO de 0,99-2,21 [42] a partir del reformado autotérmico de metano en un reactor de lecho fluidizado, combinando series de CeO_2-ZrO_2/SiO_2 sobre catalizadores soportados en níquel. El reformado autotérmico permite la producción de syngas con un rango más amplio de H_2/CO a partir de la manipulación relativa de las concentraciones de O_2 y CO_2 de la alimentación, además de requerir menos energía ya que la reacción exotérmica de oxidación del metano se opone a la reacción de reformado del CO_2 . Esto requerirá el correcto dimensionamiento del catalizador, debido al grave problema de las partículas catalíticas en los reactores de lecho fluidizado.



En la figura 3.5 se muestra el esquema de la conversión de metano a gas de síntesis. En primer lugar el metano entra en un precalentador a presión atmosférica, que hace uso de los productos generados en un primer reactor de lecho fluido, siendo CO_2 y CO los componentes primarios de salida. Así, dichos productos son comprimidos en un tren de compresores para reacciones posteriores de desplazamiento. En dichos reactores se producen las reacciones de WGS con el objetivo de convertir el CO_2 en hidrógeno, y tener así un gas de síntesis apropiado para posibles rutas posteriores, o para un almacenamiento con cierta energía y a la presión de 50 bar.

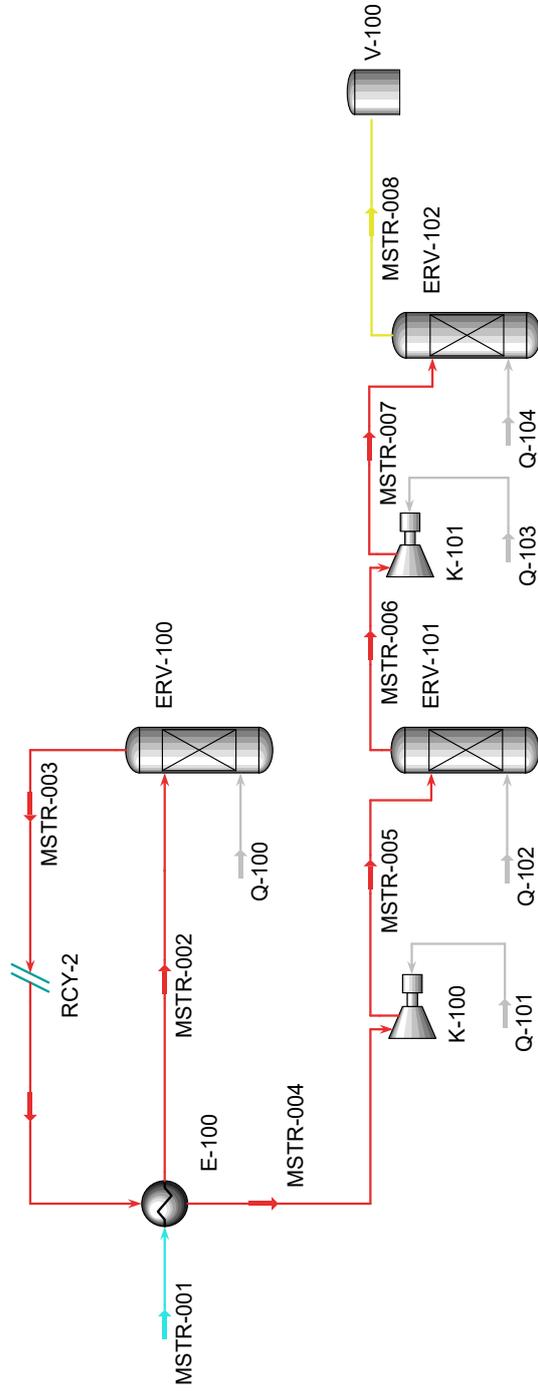


Figura 3.5 Esquema conceptual de la conversión de metano en gas de síntesis.

4 Integración de Procesos

La integración de los distintos productos y de las fuentes de energía necesarias en los diferentes procesos de conversión han de ser tratadas como variables fundamentales para la viabilidad técnico-económica del presente proyecto. Es por ello que en este capítulo se plantea que los procesos endotérmicos vengan dados por energía solar térmica de concentración, ofreciendo así un sistema de almacenamiento termoquímico renovable y limpio. Por otro lado, el metano, producto de las rutas de conversión de esta tesis, puede servir en la cámara de combustión de un ciclo de turbina de gas simple para la generación de potencia; además, el calor generado en los procesos exotérmicos de descarga puede aprovecharse en un ciclo de Rankine orgánico.

4.1 Solar

La generación de energía solar térmica tiene una gran importancia para aliviar la escasez mundial de energía y mejorar el medio ambiente. Debe ser almacenada para proporcionar un suministro continuo, debido a la naturaleza intermitente e inestable de la energía solar. El almacenamiento termoquímico (TCS) es atractivo para el almacenamiento de calor a alta temperatura dentro de la generación de energía solar, debido a su alta densidad de energía y su insignificante pérdida de calor. Para entender y desarrollar los sistemas de TCS, son necesarios análisis y estudios exhaustivos. Sin embargo, debido a la naturaleza intermitente, la baja densidad y la inestabilidad de la energía solar, todavía hay muchos problemas que deben resolverse en la aplicación generalizada de la generación de energía solar térmica pura en la actualidad. Proporcionar un suministro continuo de energía solar durante las 24 horas del día es una de las claves en la generación de energía solar térmica. El almacenamiento térmico de alta temperatura puede utilizarse para regular las cargas, reducir los costes de inversión y mejorar la eficiencia de utilización de los recursos de energía solar, así como mejorar la fiabilidad y la economía del sistema termoeléctrico en la generación de energía solar térmica [66]. Existen varios tipos de tecnologías de almacenamiento de energía térmica (TES), como el TES sensible, el TES latente [61] y el almacenamiento termoquímico (TCS), dependiendo de los diferentes mecanismos de almacenamiento de calor. Sin embargo, el método de almacenamiento de energía seleccionado [7] depende del periodo de almacenamiento requerido, las condiciones de funcionamiento, la economía, etc. Debido a la considerable pérdida de calor en el tiempo del almacenamiento de calor sensible y el almacenamiento térmico de cambio de fase para el almacenamiento de calor a alta temperatura, el TCS ha generado atención en los últimos años, debido a algunas ventajas notables en comparación con el almacenamiento de calor sensible y el calor latente, como la densidad de almacenamiento térmico, las reducidas pérdidas de calor y el largo tiempo de almacenamiento de calor [4]. Así pues, el almacenamiento termoquímico convierte la radiación solar en energía química para el almacenamiento, el transporte y la utilización de la energía solar [75]. Un sistema solar TCS [22] está compuesto principalmente por colectores solares,

un sistema de circulación TCS y un dispositivo de conversión termoeléctrica. Todo el sistema está compuesto por colectores solares, un reactor de descomposición/síntesis, un separador y un ciclo de potencia, así como intercambiadores de calor, compresores y bombas. Debido a la complejidad de la tecnología, el alto coste y el rendimiento insatisfactorio de los materiales, la generación de energía solar térmica mediante el método TCS se encuentra todavía en fase experimental, y aún no se han construido centrales térmicas a gran escala, pero las incomparables ventajas que ofrece el método TCS, lo hacen todavía prometedor en las aplicaciones de almacenamiento térmico a alta temperatura. Es probable que numerosas investigaciones teóricas y prácticas [77] sobre el TCS contribuyan a las aplicaciones prácticas del calor a alta temperatura. En comparación con la generación de energía fotovoltaica, la CSP se caracteriza por una potencia de salida estable, que puede satisfacer la demanda del mercado de energía pico y base. Se considera entonces que el TCS es una de las formas más eficaces de reducir el coste [67] y desarrollar y utilizar continuamente la energía solar a gran escala. Según la hoja de ruta para el desarrollo de la tecnología termosolar publicada por la IEA [79], la capacidad mundial de generación de CSP alcanzará los 982 GW en 2050, suministrando el 11 % de la electricidad mundial. La energía solar tiene ventajas incomparables en términos de escala, disponibilidad y escalabilidad. Sin embargo, afectada por el tiempo, el clima y la ubicación geográfica, la energía solar tiene el defecto de la baja densidad, la intermitencia y la inestabilidad. Además, la CSP no está sincronizada entre la producción y el consumo. La tecnología de almacenamiento de energía utiliza materiales de almacenamiento térmico como medio para almacenar la energía térmica y liberarla cuando sea necesario. Las tecnologías de almacenamiento térmico no sólo pueden absorber la energía solar de baja calidad y densidad, sino que también resuelven las deficiencias de inestabilidad y discontinuidad en su proceso de utilización. Es la clave para realizar el *curtailment* de picos y el llenado de valles, y garantizar así el funcionamiento eficaz de la red eléctrica. En la actualidad, la tecnología CSP más avanzada utiliza sales fundidas como medio de almacenamiento de calor. Sin embargo, el punto de fusión de la sal fundida es generalmente de 200°C, y sus características inherentes limitan la temperatura de funcionamiento por debajo de 600°C. Aunque esta temperatura es adecuada para el ciclo de vapor Rankine, su eficiencia termodinámica [62] es aproximadamente del 35 %. La densidad de almacenamiento de energía del TCES es aproximadamente quince veces mayor que la de la energía térmica sensible, y seis veces mayor que la del almacenamiento de energía por cambio de fase [105]. Al igual que el almacenamiento de calor latente, el TCES puede lograr el almacenamiento y la recuperación de calor a la misma temperatura. Dadas las bajas pérdidas térmicas, la principal ventaja reside en el transporte transregional de energía térmica, por ejemplo, a partir del establecimiento de sistemas de almacenamiento de calor en zonas desérticas de alta intensidad de radiación solar y poco pobladas, y su uso en zonas densamente pobladas.

En esta tesis, dicho concepto de TCES se aplica a la producción de metanol renovable, donde se introduce el concepto de combustibles renovables (del inglés *renewables fuels*), en el que se obtienen combustibles como lo puede ser el metanol a partir de fuentes renovables de energía, contribuyendo así a un ciclo de producción neutro en emisiones de dióxido de carbono, similar al caso de la biomasa. El metanol renovable puede producirse utilizando energía y materias primas renovables a partir de dos vías [49]:

- El bioetanol se produce a partir de la biomasa. Entre las principales materias primas sostenibles de biomasa se encuentran: los residuos y subproductos forestales y agrícolas, el biogás de los vertederos, las aguas residuales, los residuos sólidos urbanos (RSU) y el licor negro de la industria de la pulpa y el papel.
- El etanol verde se obtiene utilizando CO₂ capturado de fuentes renovables (bioenergía con captura y almacenamiento de carbono [BECCS] y captura directa de aire [DAC]) e hidrógeno verde, es decir, hidrógeno producido con electricidad renovable.

Cada año se producen menos de 0,2 millones de toneladas de metanol renovable [49], principalmente en forma de biometanol. El metanol producido por cualquiera de las dos vías es químicamente idéntico al producido a partir de combustibles fósiles. El interés por el metanol renovable viene impulsado por la necesidad de mitigar el cambio climático reduciendo sustancialmente o eliminando las emisiones de CO₂. El metanol de bajas emisiones podría desempeñar un papel importante en la descarbonización de determinados sectores, en los que las opciones son actualmente limitadas, especialmente como materia prima en la industria química o como combustible en el transporte por carretera o marítimo.

La descomposición del metanol en el proceso de carga que se expone en la ruta de metanol a metano, al igual que la metanación inversa producida en su ruta inversa, requiere de potencias térmicas moderadas que pueden ser aportadas a partir de CSP. Sobre todo en el caso de la descomposición del metanol, en el que la temperatura de reacción que asegura la conversión completa a gas de síntesis se demuestra que no es superior a los 300°C a presión atmosférica. Para el caso de la metanación inversa, o paso de metano a gas de síntesis, las temperaturas son significativamente superiores (por encima de los 800°C), lo que dificulta la integración solar como única fuente de aporte térmico a la reacción. Pese a ello, los procesos posteriores de desplazamiento (exotérmicos) incurren en potencias de aporte netas que pueden ser aportadas por la CSP. Se deja como trabajo futuro la implementación de un modelo en SAM [13] horario en la provincia de Sevilla, con el objetivo de cuantificar el sistema desde el punto de vista solar, evaluando la integración de un sistema de receptor central para la conversión requerida por las dos rutas de estudio.

4.2 Bloque de Potencia

En esta sección se discutirán los ciclos de generación de potencia que mejor casan termodinámicamente con los procesos de conversión mencionados. En función del producto que se tenga a la salida, la integración del bloque de potencia a estudiar comprenderá ciclos de Joule-Brayton o una nueva propuesta de ORC recuperativo para aprovechamiento de energía térmica a baja temperatura o de baja potencia.

4.2.1 Turbina de Gas

La energía solar concentrada (CSP) a pequeña escala integrada con microturbinas de gas puede mencionarse como una forma eficaz de suministrar energía a zonas rurales y fuera de la red. Se presentan soluciones basadas en nuevos diseños de receptor solar de alta temperatura [34] combinados con triple almacenamiento (sensible, latente y químico). Los resultados demuestran que el receptor solar híbrido diseñado con almacenamiento termoquímico de energía, cuenta con una eficiencia del 68% y una capacidad de almacenamiento de energía de 137 MJ, y es capaz de proporcionar la temperatura de entrada necesaria para la turbina (1073 K) durante unos 100 minutos en condiciones de ausencia de sol [34]. Los ciclos Brayton requieren altas temperaturas en la entrada de turbina de gas (más de 1000°C), lo que dificulta el funcionamiento de la plantas de generación de potencia solares. Es por ello que la cuota de energía solar en los actuales Ciclos Combinados Solares Integrados (CCSI) suele ser inferior al 20%, mientras que la mayor parte de la energía térmica necesaria la proporciona el gas natural. La integración en los ciclos combinados de un sistema de almacenamiento termoquímico de energía (TCES) basado en el proceso Calcium-Looping es propuesta en [73], pudiendo liberarse la energía almacenada a temperaturas superiores a 1000 °C. La etapa de carga del almacenamiento utiliza el calor proporcionado por una corriente de CO₂, previamente calentada en un receptor solar de alta temperatura. Los resultados de la simulación del modelo conceptual predicen eficiencias globales de la planta superiores al 45% (excluyendo las pérdidas del lado solar).

La reproducción del ciclo de turbina de gas se realizará en base a las ecuaciones que modelan el ciclo real, donde los trabajos de compresor y turbina vendrán dadas por las diferencias de entalpías asociadas a los procesos de admisión y expansión:

$$W_C = h_2 - h_1 \quad (4.1)$$

Con $h_1 = f(T_a, p_a)$ y $h_2 = f(p'_2, \eta_C)$ donde p'_2 es a su vez función de la relación de compresión ($\rho_c = p_2/p_1$) y de la pérdida de carga asumida en el filtro de aire.

$$W_T = h_3 - h_4 \quad (4.2)$$

Siendo h_3 la entalpía a las condiciones de salida de la cámara de combustión, es decir, $h_3 = f(T_3, p_3)$, donde en p_3 se tiene en cuenta una cierta pérdida de carga. La entalpía a la salida de la turbina, h_4 ,

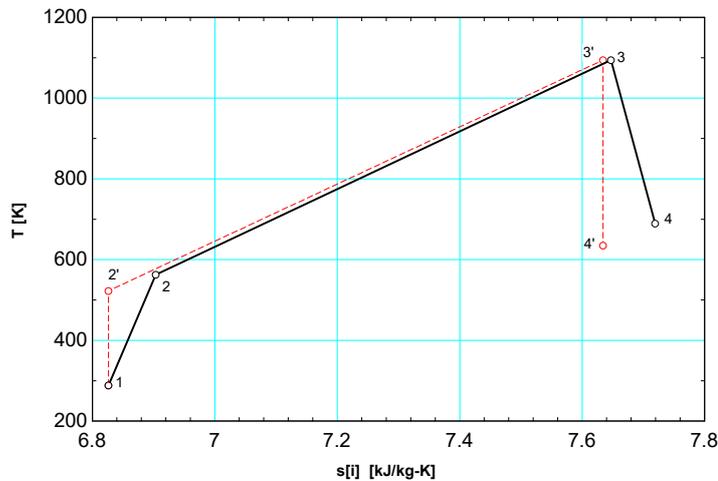


Figura 4.1 Diagrama $T - s$ de un ciclo de turbina de gas simple.

se calcula a partir del rendimiento de la turbina η_T y de la presión a la salida p_4 , que coincide con la adición de la presión ambiente y un % de contrapresión. De esta forma se llega a la figura 4.1, donde la línea de color negro indica el ciclo real y la línea roja discontinua la correspondiente al mismo ciclo, pero termodinámicamente ideal. Para el proceso que ocurre en la cámara de combustión se define el grado de calentamiento, $\theta = T_3/T_1$, que será junto a la pseudo relación de compresión $\delta = \rho_c^{(\gamma-1)/\gamma}$, los parámetros fundamentales del ciclo de turbina de gas. Se tiene en cuenta el dosado F o relación entre el gasto de combustible y el de aire, calculado a partir del balance de energía en la cámara de combustión:

$$\eta_{cc} = \frac{(1+F)h_3 - h_2}{F \cdot LHV} \quad (4.3)$$

Con $F = \dot{m}_f/\dot{m}_a$. El rendimiento del ciclo de Joule-Brayton real tendrá en cuenta la variación en la composición de las especies a lo largo de la cámara de combustión, a partir del parámetro τ :

$$\tau = \frac{c_{p,2'3}(T_3 - T_2')}{c_{p,23'}(T_3' - T_2')} \quad (4.4)$$

Donde los procesos 23' y 3'2 están asociados por el calentamiento desde la isentrópica del compresor hasta la temperatura de entrada a la turbina y el correspondiente desde la temperatura real de salida del compresor por la isóbara hasta la isentrópica de la turbina, respectivamente. Finalmente el

rendimiento real del ciclo viene dado por:

$$\eta_{t,r} = \frac{\tau}{\eta_c} \left(1 - \frac{1 - \eta_c \eta_T}{1 - \delta/\theta} \right) \left(1 - \frac{1}{\delta} \right) \quad (4.5)$$

Dichas ecuaciones son incluidas en el software comercial ASPEN HYSYS™, donde la configuración a simular se muestra en la figura 4.2. En el capítulo 5 se mostrarán en detalle los parámetros asumidos para la simulación del bloque de potencia.

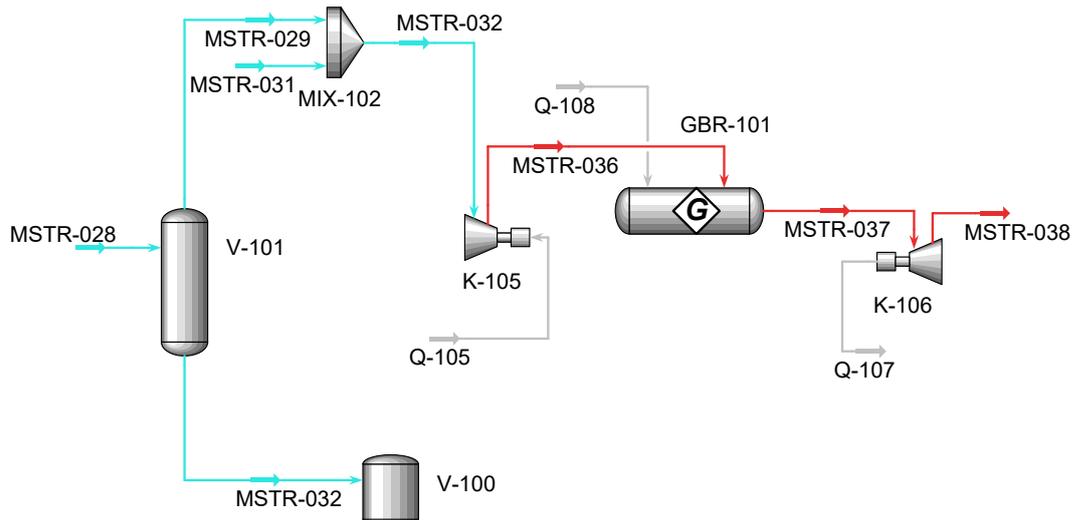


Figura 4.2 Esquema del ciclo de turbina de gas a partir de la ruta (CH₃OH-CH₄).

Dado que es condición indispensable que la cámara de combustión trabaje con una mezcla de metano y monóxido de carbono en la primera ruta (véase la sección 3.5), es oportuno cuestionar el desarrollo de la combustión con dicha mezcla, donde la naturaleza del combustible influirá en parámetros como la temperatura adiabática de llama (tabla 4.1) o la temperatura de autoignición. La temperatura de llama viene determinada por el equilibrio de energía entre los reactivos y los productos. En principio, la mayor temperatura de la llama se produciría $\phi = 1$, porque se consumiría todo el combustible y el oxígeno. Sin embargo, en la práctica, los efectos de la disociación de especies y la capacidad calorífica desplazan la temperatura máxima ligeramente por encima de la estequiométrica ($\phi \approx 1,05$), y el tipo de combustible es importante para determinar la temperatura de la llama. Por otro lado, el autoencendido es la autoignición espontánea de una mezcla combustible.

Tabla 4.1 Temperatura adiabática de llama según especie.

Especies	Temperatura adiabática de llama (°C)
Metano (CH ₄)	1950
Propano (C ₃ H ₈)	1988
Monóxido de carbono (CO)	2108
Hidrógeno (H ₂)	2097

Para una mezcla de combustible dada a una temperatura y presión determinadas, hay un tiempo finito antes de que se produzca la autoignición. Las cámaras de combustión DLN disponen de conductos de premezcla en la cabeza de la cámara de combustión para mezclar uniformemente el

combustible con el aire. Para evitar la autoignición, el tiempo de permanencia del combustible en el conducto de premezcla debe ser menor que el tiempo de retardo de autoignición del combustible. Existen tiempos de retardo de autoignición para los combustibles, pero un estudio de la literatura revelará que hay una variabilidad considerable para un determinado combustible. Las razones de la autoignición podrían clasificarse como sigue 1) tiempo de retardo de autoignición del combustible asumido, 2) variaciones en la composición del combustible, 3) tiempo de permanencia del combustible calculado incorrectamente, 4) autoignición desencadenada tempranamente por la ingestión de partículas combustibles. El hidrógeno (H_2) tiene una velocidad de llama muy alta y un retardo de ignición muy corto. Por lo tanto, es muy difícil evitar el autoencendido y/o el retroceso de llama en una cámara de combustión premezclada. El syngas contiene cantidades significativas de H_2 y CO. Por lo tanto, es poco probable que el enfoque estándar de la premezcla funcione con el combustible syngas. Esta serie de consideraciones habrían de tomarse a la hora de implementar el ciclo de turbina de gas, a las condiciones que se presentan en esta tesis.

4.2.2 Ciclo de Rankine Orgánico

Los ciclos de potencia alternativos, o que hacen uso de fluidos no convencionales, son una opción diferente para conseguir mayores eficiencias sin alcanzar temperaturas tan altas en el receptor. Entre ellos, se consideran interesantes los ciclos Brayton cerrados supercríticos y transcíticos que funcionan con dióxido de carbono. Este ciclo ha sido ampliamente estudiado, desde que fue propuesto por primera vez por Feher y Angelino [94] para la producción de energía nuclear en reactores de gas, aunque también se ha explorado su aplicabilidad a las centrales solares [114]. Desde el punto de vista termodinámico, la principal ventaja del ciclo Brayton de dióxido de carbono radica en su elevada relación entre trabajo útil y trabajo de expansión (un trabajo de compresión mucho menor que el de expansión), que se sitúa en el rango de 0,7-0,85 cuando la entrada del compresor está en condiciones supercríticas. A nivel de ciclo, Carstens et al. [19] estudiaron diferentes disposiciones para aumentar la eficiencia del ciclo. En la misma categoría de ciclos alternativos, los ciclos orgánicos de Rankine (ORC) ofrecen mayores eficiencias que los ciclos de vapor convencionales cuando el suministro de calor se realiza a temperaturas inferiores a 370 °C [47] y cuando una baja potencia no permite explotar la mayor eficiencia de los diseños de turbinas de vapor más complejos (recalentamiento o calentamiento del agua de alimentación, entre otros). Los ciclos combinados con turbinas de gas de recuperación de la parte superior y ORC de cola han sido descritos como una alternativa a los ciclos combinados convencionales por Chacartegui et al. [21] y a la generación eléctrica solar térmica de baja temperatura por Gang et al. [82]. De este modo, el interés por las centrales termosolares modulares y altamente eficientes de pequeña y mediana capacidad (5 kWe-5 MWe) es cada vez mayor, donde los sistemas de ciclo orgánico de Rankine (ORC) destacan por su eficiencia, fiabilidad y rentabilidad en este rango de potencia. En [20] se aborda una investigación exhaustiva sobre los sistemas de almacenamiento térmico adaptados a las centrales eléctricas ORC de alta temperatura (300°C), partiendo de la observación de que el almacenamiento directo del fluido de trabajo ORC es eficaz gracias a sus propiedades termodinámicas. A continuación, se introduce el concepto de ciclo completo intermitente (CFC) como medio para lograr una simplificación del diseño del sistema, preservando al mismo tiempo la eficiencia de la conversión. Se trata de una nueva variante del ciclo Rankine, en la que el vapor se produce estrangulando el fluido de trabajo orgánico desde las condiciones de líquido hasta las de vapor saturado. Se discutió así un sistema CFC de 100 kWe con almacenamiento directo de energía térmica, acoplado a colectores cilindro parabólicos de última generación, con una eficiencia global del 18% en condiciones de diseño.

Las ecuaciones básicas que modelan un ciclo de Rankine orgánico han sido detalladas en anteriores trabajos del autor [81], donde los cálculos intermedios son balances de materia y energía a partir de

las condiciones de entrada, tanto para el refrigerante como para el fluido del aporte térmico:

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_{ref}(h_{out,ev}^{ref} - h_{in,ev}^{ref}) \quad (4.6)$$

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_w(h_{in,ev}^w - h_{out,ev}^w) \quad (4.7)$$

El cálculo de las entalpías intermedias viene dado por los balances para cada zona del evaporador:

$$\dot{m}_w(h_{in,ev}^w - h_{out,ev}^w) = \dot{m}_{ref}(h_{out,ev}^{ref} - h_{in,ev}^{ref}) \quad (4.8)$$

$$\dot{m}_w(h_{in,ev}^w - h_{tp,ev}^w) = \dot{m}_{ref}(h_{out,ev}^{ref} - h_{liq,ev}^{ref}) \quad (4.9)$$

$$\dot{m}_w(h_{in,ev}^w - h_{tp,ev}^w) = \dot{m}_{ref}(h_{out,ev}^{ref} - h_{v,ev}^{ref}) \quad (4.10)$$

Siendo $h_{liq,ev}^{ref} = h(p_{liq,ev}^{ref}, x^{ref} = 0)$ y $h_{v,ev}^{ref} = h(p_{ev,v}^{ref}, x^{ref} = 1)$. Y las presiones en cada zona vendrán dadas por una pérdida de carga impuesta:

$$p_{liq,ev}^{ref} = p_{out,ev}^{ref} + \Delta p_{ev} \frac{h_{out,ev}^{ref} - h_{liq,ev}^{ref}}{h_{out,ev}^{ref} - h_{in,ev}^{ref}} \quad (4.11)$$

$$p_{v,ev}^{ref} = p_{out,ev}^{ref} + \Delta p_{ev} \frac{h_{out,ev}^{ref} - h_{v,ev}^{ref}}{h_{out,ev}^{ref} - h_{in,ev}^{ref}} \quad (4.12)$$

Por último, para el cálculo de la temperatura de salida del agua T_{out}^w , mediante el *pinch* impuesto:

$$pinch_{ev} = \min(T_{out,ev}^w - T_{in,ev}^{ref}, T_{out,tp}^w - T_{liq,ev}^{ref}, T_{in,tp}^w - T_{out,ev}^{ref}) \quad (4.13)$$

Para la caracterización del condensador, las ecuaciones para el balance de energía:

$$\dot{Q}_{cd} = \dot{m}_{ref}(h_{in,cd}^{ref} - h_{out,cd}^{ref}) \quad (4.14)$$

$$\dot{Q}_{cd} = \dot{m}_w(h_{out,cd}^w - h_{in,cd}^w) \quad (4.15)$$

Y el cálculo de las entalpías intermedias:

$$\dot{m}_w(h_{out,cd}^w - h_{in,cd}^w) = \dot{m}_{ref}(h_{in,cd}^{ref} - h_{out,cd}^{ref}) \quad (4.16)$$

$$\dot{m}_w(h_{tp,cd}^w - h_{in,cd}^w) = \dot{m}_{ref}(h_{liq,cd}^{ref} - h_{out,cd}^{ref}) \quad (4.17)$$

$$\dot{m}_w(h_{tp,cd}^w - h_{in,cd}^w) = \dot{m}_{ref}(\min(h_{v,cd}^{ref}, h_{in,cd}^{ref}) - h_{out,cd}^{ref}) \quad (4.18)$$

Y para obtener las temperaturas del agua, se hace uso del *pinch* definido por el usuario:

$$pinch_{cd} = \min(T_{out,cd}^{ref} - T_{in,cd}^w, T_{out,v}^{ref} - T_{tp,cd}^w, T_{in,cd}^{ref} - T_{out,cd}^w) \quad (4.19)$$

La potencia del expansor vendrá dada por:

$$\dot{W}_{exp} = \dot{m}_{ref}(h_{in,exp}^{ref} - h_{out,exp}^{ref}) \quad (4.20)$$

Para obtener la entalpía de salida $h_{out,exp}^{ref}$, a partir del rendimiento isentrópico:

$$\epsilon_{is,exp} = \frac{h_{in,exp}^{ref} - h_{out,exp}^{ref}}{h_{in,exp}^{ref} - h_{out,is,exp}^{ref}} \quad (4.21)$$

Donde las demás entalpías se calculan a partir de las condiciones a la entrada (evaporación) y a la salida (condensación), siendo conocidas las variables de presión y temperatura para la evaporación; y presión y entalpía para la condensación. Las ecuaciones que integran la bomba dentro del ORC dependen de las condiciones del refrigerante a la entrada y de la presión a la que se desee elevar dicho fluido:

$$h_{out,p}^{ref} = h_{in,p}^{ref} + v_{in,p}^{ref} \frac{(p_{ev}^{ref} - p_{cd}^{ref})}{\epsilon_{is,p}} \quad (4.22)$$

Dichas ecuaciones teóricas se incluyen, en su variante regenerativa, en el software comercial ASPEN HYSYS™, donde la configuración del modelo, integrada a la ruta inversa, se muestra en la figura 4.3.

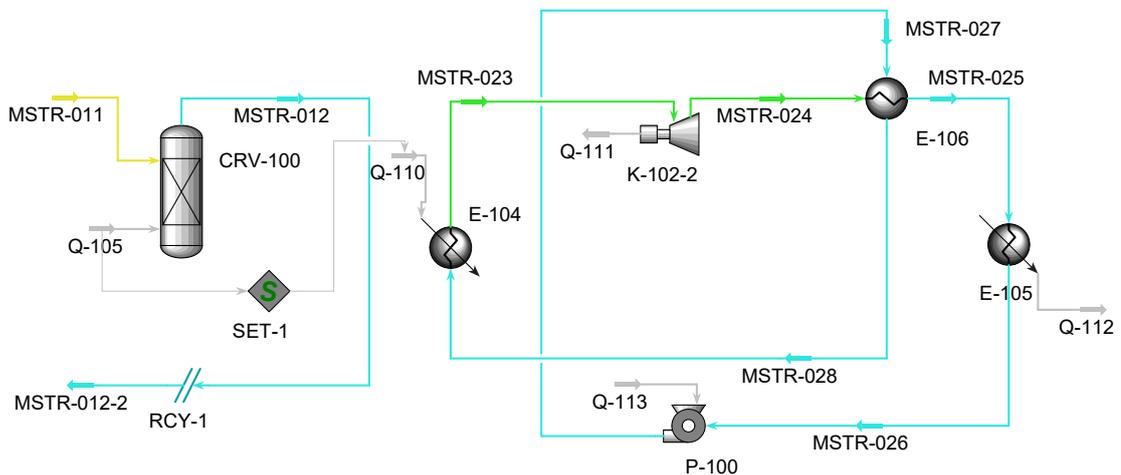


Figura 4.3 Esquema del ciclo de Rankine orgánico a partir de la ruta ($\text{CH}_4\text{-CH}_3\text{OH}$).

Se hace uso de la potencia térmica procedente del reactor de síntesis de metanol, exotérmico, para la evaporación de un fluido orgánico de bajo punto de ebullición. En el capítulo 5, se comentarán en detalle los parámetros asumidos para la simulación del ciclo de Rankine orgánico recuperativo.

5 Simulación

Este capítulo aúna los parámetros asumidos y las expresiones usadas para la simulación de las configuraciones expuestas. Se tendrán así un total de cuatro modelos para dos rutas de conversión distintas, donde en primer lugar se expone la ruta de conversión de CH_3OH a CH_4 y su inversa; luego, la generación de potencia a partir de ambas rutas.

5.1 Layouts

Las configuraciones a modelar parten de los esquemas expuestos, respectivamente, en el capítulo 3 de la presente tesis. En la figura 5.1 se muestra el diagrama en HYSYS del sistema basado en las siguientes etapas:

1. Descomposición de metanol (metanol a syngas):



2. Metanación de gas de síntesis (syngas a metano):



Modeladas ambas como reacciones de equilibrio y constantes de equilibrio calculadas a partir de la energía libre de Gibbs en la reacción correspondiente. En el primer reactor, llegará metanol en fase líquida a presión de 10 bar, con el objetivo de eliminar una primera etapa de compresión. Ello supone una cierta penalización de la reacción de conversión, que no es significativa con el beneficio obtenido en términos de potencia a consumir por el compresor.

$$\ln(k_{eq}) = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (5.3)$$

De cualquier modo, dicho porcentaje sin descomponer se recircula, a partir de un separador flash y un mezclador, de nuevo al reactor. Se tiene así en estado estacionario una conversión líquido-gas del 100%. Posteriormente, el syngas o gas de síntesis pasa a través de un tren de intercambiadores que hacen las veces de precalentadores del metanol inicial. Dicho syngas a la salida tiene una presión de 50 bar y una energía considerable, que pudiera almacenarse y/o enviarse a la fase de descarga o conversión a metano. El layout de la instalación se muestra en la figura 5.1. Los parámetros asumidos son de 20 K de pinch point para cada intercambiador, así como el 90% de eficiencia isentrópica en los compresores y del 92% en turbinas, así como un 80% para la bomba.

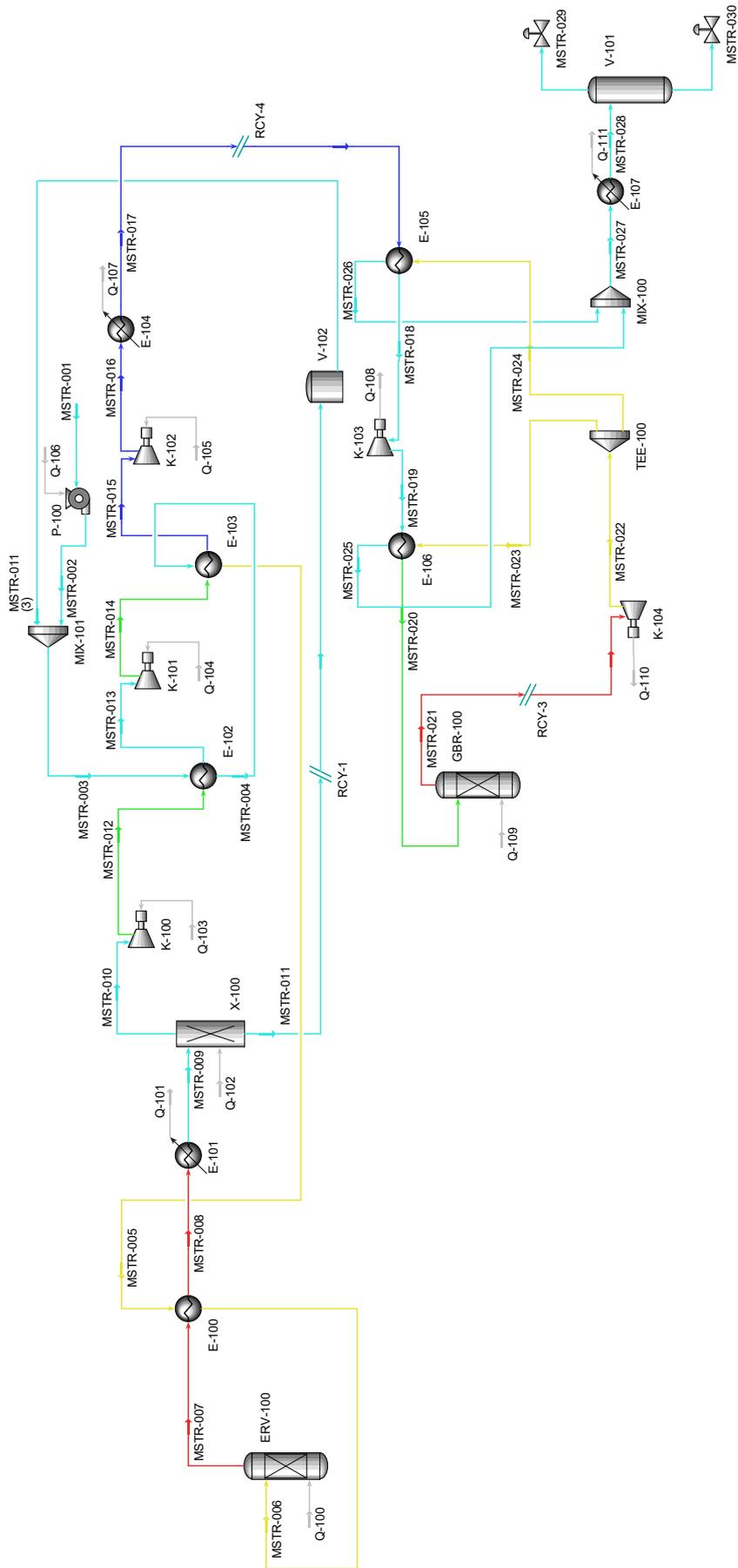


Figura 5.1 Esquema de simulación en Aspen HYSYS™ del proceso de conversión de Metanol a Metano.

Se definen los siguientes rendimientos asociados a la primera ruta de conversión:

- Rendimiento global:

$$\eta_g = \frac{\dot{m}_{out}^{dis} X_{CH_4} (h_{out}^{dis} - h_{in}^{ch}) + \sum_i^n \dot{W}_i + \dot{Q}_{exo}}{\dot{m}_{in}^{ch} \Delta h_{in}^{ch} + \sum_i^m \dot{W}_{c_i} + \dot{W}_b + \dot{Q}_{endo}} \quad (5.4)$$

- Rendimiento del proceso de carga:

$$\eta_{ch} = \frac{\dot{m}_{out}^{ch} (1 - X_{CH_3OH}) \Delta h_{out}^{ch}}{\dot{m}_{in}^{ch} \Delta h_{in}^{ch} + \dot{W}_b} \quad (5.5)$$

- Rendimiento del proceso de descarga:

$$\eta_{dis} = \frac{\dot{m}_{out}^{dis} (1 - X_{CH_4}) \Delta h_{out}^{dis}}{\dot{m}_{in}^{dis} \Delta h_{in}^{dis}} \quad (5.6)$$

- Rendimiento de producción de CO:

$$\eta_{CO} = \frac{\dot{m}_{out}^{dec} X_{CO} \Delta h_{out}^{dec}}{\dot{m}_{in}^{ch} \Delta h_{in}^{ch} + \dot{W}_b + \dot{Q}_{endo}} \quad (5.7)$$

- Rendimiento de producción de H₂:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{out}^{dec} X_{H_2} \Delta h_{out}^{dec}}{\dot{m}_{in}^{ch} \Delta h_{in}^{ch} + \dot{W}_b + \dot{Q}_{endo}} \quad (5.8)$$

- Rendimiento de conversión a CH₄:

$$\eta_{CH_4} = \frac{\dot{m}_{out}^{dis} X_{CH_4} h_{out}^{met}}{\dot{m}_{in}^{met} \Delta h_{in}^{met}} \quad (5.9)$$

La realización del segundo modelo es prácticamente análogo en concepto a la primera ruta, excepto por las reacciones que tienen lugar y por la consecución en la disposición del tren de compresores. Las reacciones que tiene lugar, en orden:

1. Metanación inversa (metano a syngas):



2. Reacción de desplazamiento 1:



3. Reacción de desplazamiento 2:



4. Síntesis de metanol:



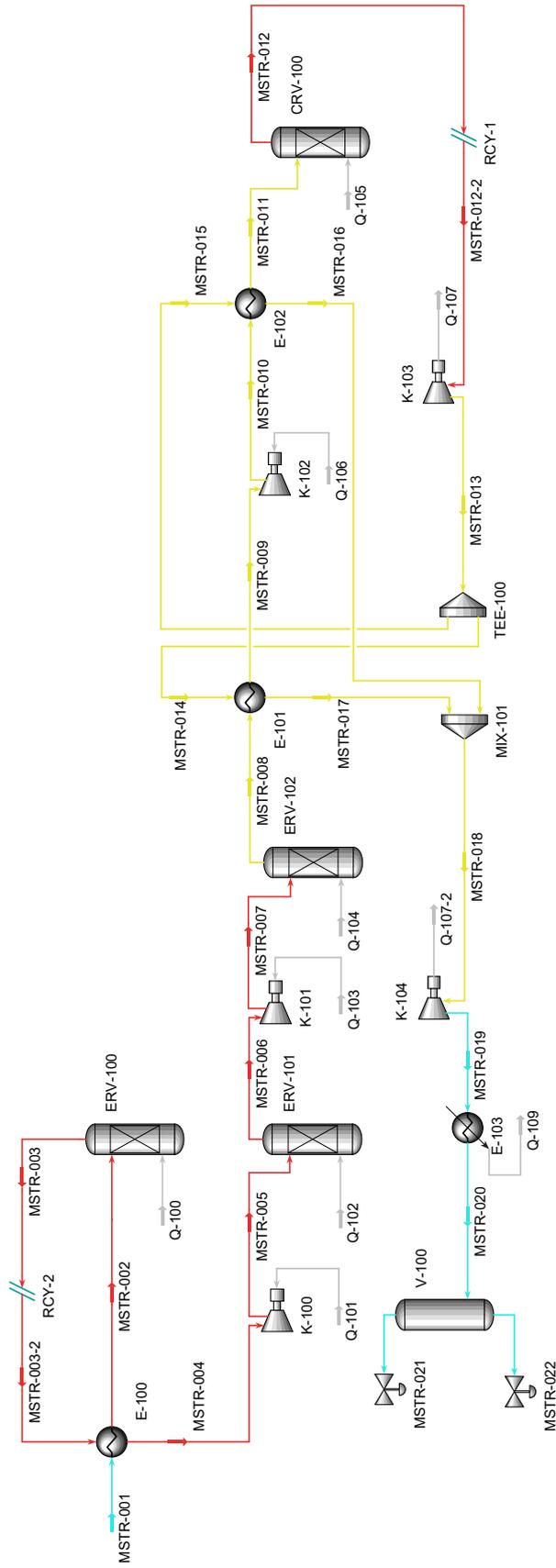


Figura 5.2 Esquema de simulación en Aspen HYSYS™ del proceso de conversión de Metano a Metanol.

Donde se consideran reactores de equilibrio para las tres primeras reacciones y un reactor de conversión para la síntesis de metanol. Se toman parámetros idénticos que en la ruta de conversión directa. El layout de la instalación se muestra en la figura 5.2. La reacción de síntesis se produce a una presión de 50 bar y el proceso de descarga lleva a presión atmosférica el metanol en estado líquido. Se definen los siguientes rendimientos asociados a la segunda ruta de conversión:

- Rendimiento global:

$$\eta_g = \frac{\dot{m}_{out}^{dis} X_{CH_3OH} (h_{out}^{dis} - h_{in}^{ch}) + \sum_i^n \dot{W}_{t_i} + \sum_i^m \dot{Q}_{exo_i}}{\dot{m}_{in}^{ch} \Delta h_{in}^{ch} + \sum_i^l \dot{W}_{c_i} + \dot{Q}_{endo}} \quad (5.14)$$

- Rendimiento del proceso de carga:

$$\eta_{ch} = \frac{\dot{m}_{out}^{ch} (1 - X_{CH_4}) \Delta h_{out}^{ch}}{\dot{m}_{in}^{ch} \Delta h_{in}^{ch}} \quad (5.15)$$

- Rendimiento del proceso de descarga:

$$\eta_{dis} = \frac{\dot{m}_{out}^{dis} (1 - X_{CH_3OH}) \Delta h_{out}^{dis}}{\dot{m}_{in}^{dis} \Delta h_{in}^{dis}} \quad (5.16)$$

- Rendimiento de producción de CO (metanación inversa):

$$\eta_{CO}^{met} = \frac{\dot{m}_{out}^{met} X_{CO} \Delta h_{out}^{met}}{\dot{m}_{in}^{met} \Delta h_{in}^{met} + \dot{Q}_{endo}} \quad (5.17)$$

- Rendimiento de producción de H₂ (metanación inversa):

$$\eta_{H_2}^{met} = \frac{\dot{m}_{out}^{met} X_{H_2} \Delta h_{out}^{met}}{\dot{m}_{in}^{met} \Delta h_{in}^{met}} \quad (5.18)$$

- Rendimiento de conversión de CO (WGS 1):

$$\eta_{CO}^{WGS1} = \frac{\dot{m}_{out}^{WGS1} X_{CO} \Delta h_{out}^{WGS1}}{\dot{m}_{in}^{WGS1} \Delta h_{in}^{WGS1}} \quad (5.19)$$

- Rendimiento de producción de H₂ (WGS 1):

$$\eta_{H_2}^{WGS1} = \frac{\dot{m}_{out}^{WGS1} X_{H_2} \Delta h_{out}^{WGS1}}{\dot{m}_{in}^{WGS1} \Delta h_{in}^{WGS1}} \quad (5.20)$$

- Rendimiento de conversión de CO (WGS 2):

$$\eta_{CO}^{WGS2} = \frac{\dot{m}_{out}^{WGS2} X_{CO} \Delta h_{out}^{WGS2}}{\dot{m}_{in}^{WGS2} \Delta h_{in}^{WGS2}} \quad (5.21)$$

- Rendimiento de producción de H₂ (WGS 2):

$$\eta_{H_2}^{WGS2} = \frac{\dot{m}_{out}^{WGS2} X_{H_2} \Delta h_{out}^{WGS2}}{\dot{m}_{in}^{WGS2} \Delta h_{in}^{WGS2}} \quad (5.22)$$

- Rendimiento de conversión a CH₃OH:

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{\dot{m}_{out}^{syn} X_{CH_3OH} \Delta h_{out}^{syn} - \dot{Q}_{exo}^{syn}}{\dot{m}_{in}^{syn} \Delta h_{in}^{syn}} \quad (5.23)$$

6 Resultados

Los resultados de los modelos de simulación expuestos en el capítulo anterior serán expuestos y discutidos en el presente. Conforme a la metodología seguida, se comentarán en primer lugar los resultados de las rutas de conversión para luego continuar con los resultados asociados a las rutas junto con la integración del bloque de potencia.

6.1 Rutas

A partir de la simulación comentada en el capítulo 5, los resultados para cada una de las rutas se comentarán en esta sección.

CH₃OH a CH₄

En primer lugar, la ruta que convierte metanol en metano a partir de un gas de síntesis ofrece los resultados mostrados en las tablas 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6. En dichas tablas se muestran en primer lugar las propiedades termodinámicas para cada una de las corrientes de la simulación, seguidas de la composición por corriente y el análisis de los flujos de energía requeridos para el desarrollo de las reacciones. Por último, se evalúan los rendimientos expuestos en el capítulo 4. Así, se tiene que para una presión de descomposición de 12 bar, la conversión es del 99%. Pese a no ser del 100% en la primera iteración, se asume dicha presión dado un beneficio asociado al bombeo del metanol en estado líquido en lugar de comprimir el gas de síntesis a la salida, con un beneficio claramente notable en términos económicos. Se obtienen rendimientos globales del 50%, siendo, como se ha comentado el rendimiento de descarga claramente superior al de carga (56% y 35%, respectivamente). De esta forma, a la salida de la etapa de carga, el gas de síntesis cuenta con una energía considerablemente alta y que es almacenable. Por otro lado, los rendimientos de producción de hidrógeno son reducidos, al operar con un ratio CO/H₂ que también lo es, lo que repercute directamente en las fracciones másicas obtenidas a la salida del reactor de descomposición. En la etapa de descarga, el rendimiento de producción de metano no resulta elevado debido a que la reacción de metanación produce agua también a partes iguales. Entre ambos productos, el rendimiento de la descarga supone un 57% en total; sin contar, eso sí, las potencias térmicas asociadas a las pérdidas asociadas a la separación y, habiéndose tomado la energía de las corrientes anteriores a la utilidades frías aguas abajo del tanque flash de separación. Todo ello se obtiene para una entrada de 100 mol/s de metanol, que suponen aproximadamente 11500 kg/h de metanol a bombear. Cabe destacar que para la temperatura de metanación impuesta (700°C), la potencia térmica cedida en la reacción exotérmica supera a la requerida en la descomposición, lo que denota una cierta ganancia respecto a otros TCES, en términos de entalpías de formación. Pese a ello, los consumos de compresores son elevados en comparación con la energía generada en turbinas en la fase de descarga.

Tabla 6.1 Resultados de la etapa de descomposición de metanol.

Name	Heat Flow [kW]	Vapour Fraction	Pressure [bar]	Temperature [C]	Molar Flow [kgmole/h]	Mass Flow [kg/h]
MSTR-001	-24075.67	0.00	0.24	35.00	360.00	11535.08
MSTR-002	-24069.19	0.00	12.00	35.22	360.00	11535.08
MSTR-003	-24069.19	0.00	12.00	35.22	360.00	11535.08
MSTR-004	-23566.16	0.00	12.00	78.38	360.00	11535.08
MSTR-005	-19044.19	1.00	12.00	249.31	360.00	11535.08
MSTR-006	-19039.67	1.00	12.00	250.00	360.00	11535.08
MSTR-007	-8628.78	1.00	12.00	315.00	1072.77	11535.44
MSTR-008	-8633.30	1.00	12.00	314.49	1072.77	11535.44
MSTR-009	-11070.94	1.00	12.00	35.00	1072.77	11535.44
MSTR-010	-10868.68	1.00	12.00	35.00	1069.15	11419.58
MSTR-011	-241.78	0.00	12.00	35.00	3.62	115.86
MSTR-011 (2)	-241.78	0.00	12.00	35.00	3.62	115.86
MSTR-011 (3)	-241.78	0.00	12.00	35.00	3.62	115.86
MSTR-011 (3)-2	0.00	0.00	50.00	-159.58	0.00	0.00
MSTR-012	-9939.15	1.00	31.00	143.27	1069.15	11419.58
MSTR-013	-10442.18	1.00	31.00	85.22	1069.15	11419.58
MSTR-014	-10152.53	1.00	41.00	118.78	1069.15	11419.58
MSTR-015	-12746.50	1.00	41.00	-166.71	1069.15	11419.58
MSTR-016	-12698.19	1.00	50.00	-159.58	1069.15	11419.58
MSTR-017	-12698.19	1.00	50.00	-159.58	1069.15	11419.58

Tabla 6.2 Resultados por composición de la etapa de descomposición de metanol.

Name	Comp Mole Frac (Methanol)	Comp Mole Frac (Hydrogen)	Comp Mole Frac (Methane)	Comp Mole Frac (CO)	Comp Mole Frac (Water)
MSTR-001	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-002	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-003	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-004	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-005	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-006	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-007	0.00	0.66	0.00	0.33	0.00
MSTR-008	0.00	0.66	0.00	0.33	0.00
MSTR-009	0.00	0.66	0.00	0.33	0.00
MSTR-010	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-011	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-011 (2)	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-011 (3)	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-011 (3)-2	0.00	0.19	0.00	0.81	0.00
MSTR-012	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-013	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-014	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-015	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-016	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-017	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00

Tabla 6.3 Resultados de la etapa de metanación de syngas.

Name	Heat Flow [kW]	Vapour Fraction	Pressure [bar]	Temperature [C]	Molar Flow [kgmole/h]	Mass Flow [kg/h]
MSTR-018	-10422.77	1.00	50.00	95.96	1076.43	11497.27
MSTR-019	-10828.80	1.00	30.00	48.97	1076.47	11497.27
MSTR-020	-10214.31	1.00	30.00	119.47	1076.47	11497.27
MSTR-021	-17582.81	1.00	30.00	700.00	673.87	11497.09
MSTR-021 (2)	-17582.81	1.00	30.00	700.00	673.87	11497.09
MSTR-022	-21053.55	1.00	1.00	256.90	673.87	11497.09
MSTR-023	-10526.77	1.00	1.00	256.90	336.94	5748.55
MSTR-024	-10526.77	1.00	1.00	256.90	336.94	5748.55
MSTR-025	-11141.26	1.00	1.00	68.97	336.94	5748.55
MSTR-026	-11141.26	1.00	1.00	68.97	336.94	5748.55
MSTR-027	-22282.52	1.00	1.00	68.97	673.87	11497.09
MSTR-028	-24843.89	0.72	1.00	25.00	673.87	11497.09
MSTR-029	-10054.47	1.00	1.00	25.00	487.85	8145.97
MSTR-030	-14789.42	0.00	1.00	25.00	186.02	3351.12

Tabla 6.4 Resultados de la etapa de metanación de syngas.

Name	Mole Frac (CH ₃ OH)	Mole Frac (H ₂)	Mole Frac (CH ₄)	Mole Frac (CO)	Mole Frac (H ₂ O)
MSTR-001	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-002	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-003	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-004	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-005	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-006	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-007	0.00	0.66	0.00	0.33	0.00
MSTR-008	0.00	0.66	0.00	0.33	0.00
MSTR-009	0.00	0.66	0.00	0.33	0.00
MSTR-010	0.00	0.67	0.00	0.33	0.00
MSTR-011	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-011 (2)	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-011 (3)	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MSTR-011 (3)-2	0.00	0.19	0.00	0.81	0.00

Tabla 6.5 Resultados de corrientes de potencia para la conversión de CH₃OH a CH₄.

Name	Heat Flow (kW)
Q-100	10410.89
Q-101	2437.64
Q-102	-39.52
Q-103	929.53
Q-104	289.65
Q-105	48.31
Q-106	6.48
Q-107	0.00
Q-108	405.58
Q-109	-11188.64
Q-110	3470.73
Q-111	2561.36

Tabla 6.6 Resultados de rendimientos de conversión de CH₃OH a CH₄.

	Valor
η_g	0.50
η_{CO}	0.22
η_{H_2}	0.03
η_{CH_4}	0.19
η_{ch}	0.35
η_{dis}	0.57

CH₄ a CH₃OH

En la etapa inversa de conversión, los resultados obtenidos son inferiores respecto de la fase directa de conversión. Esto es debido fundamentalmente a que la reacción de descomposición de metano en gas de síntesis requiere una cantidad sustancialmente superior de energía, con temperatura de reacción de 800°C, para los 100 mol/s a la entrada que se han simulado en el modelo anterior, pero ahora repartidos entre metano y agua, respectivamente. Dicha reacción se produce a presión atmosférica y viene precalentada por los propios productos del reactor. Ello confiere un rendimiento cercano al 10% en dicha conversión, donde las reacciones posteriores, correspondientes a desplazamientos de agua para producción de hidrógeno resultan ser superiores al producirse a una presión superior y al ser exotérmicas. Pese a ello, el rendimiento de carga es del 16% y el de la descarga de casi el doble (29%), al obtener un rendimiento elevado (68%) de conversión a metanol. Con todo ello, el rendimiento global de esta fase de conversión resulta del 43%, aunque la energía de almacenamiento en la fase de carga sea superior a la ruta anterior debido, fundamentalmente, a un ratio CO/H₂ superior.

Tabla 6.7 Resultados de la etapa de metanación inversa de metano.

Name	Heat Flow [kW]	Vapour Fraction	Pressure [bar]	Temperature [C]	Molar Flow [kgmole/h]	Liquid Volume Flow [m ³ /h]	Mass Flow [kg/h]
MSTR-001	1.00	81.27	1.00	360.00	6130.44	12.89	-15639.26
MSTR-002	1.00	497.39	1.00	360.00	6130.44	12.89	-13843.94
MSTR-003	1.00	800.00	1.00	689.03	6130.59	21.12	-1864.38
MSTR-003-2	1.00	800.00	1.00	689.03	6130.59	21.12	-1864.38
MSTR-004	1.00	506.30	1.00	689.03	6130.59	21.12	-3659.69
MSTR-005	1.00	1196.33	10.00	689.03	6130.59	21.12	681.70
MSTR-006	1.00	355.00	10.00	689.03	6130.58	21.50	-4692.00
MSTR-007	1.00	593.09	30.00	689.03	6130.58	21.50	-3265.65
MSTR-008	1.00	210.00	30.00	689.03	6130.58	21.56	-5550.96

Tabla 6.8 Resultados por composición de la etapa de metanación inversa de metano.

Name	Mole Frac (CH ₄)	Mole Frac (CO)	Mole Frac (CH ₃ OH)	Mole Frac (H ₂)	Mole Frac (H ₂ O)	Mole Frac (CO ₂)
MSTR-001	0.50	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00
MSTR-002	0.50	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00
MSTR-003	0.02	0.24	0.00	0.72	0.02	0.00
MSTR-003-2	0.02	0.24	0.00	0.72	0.02	0.00
MSTR-004	0.02	0.24	0.00	0.72	0.02	0.00
MSTR-005	0.02	0.24	0.00	0.72	0.02	0.00
MSTR-006	0.02	0.22	0.00	0.74	0.00	0.02
MSTR-007	0.02	0.22	0.00	0.74	0.00	0.02
MSTR-008	0.02	0.22	0.00	0.74	0.00	0.02

Tabla 6.9 Resultados de la etapa de síntesis de metanol.

Name	Heat Flow [kW]	Vapour Fraction	Pressure [bar]	Temperature [C]	Molar Flow [kgmole/h]	Liquid Volume Flow [m ³ /h]	Mass Flow [kg/h]
MSTR-009	1.00	213.54	30.00	689.03	6130.58	21.56	-5530.68
MSTR-010	1.00	295.97	50.00	689.03	6130.58	21.56	-5052.65
MSTR-011	1.00	281.40	50.00	689.03	6130.58	21.56	-5137.38
MSTR-012	1.00	315.00	50.00	360.00	6130.42	12.48	-9433.74
MSTR-012-2	1.00	315.00	50.00	360.00	6130.42	12.48	-9433.74
MSTR-013	1.00	226.78	20.00	360.00	6130.42	12.48	-9801.15
MSTR-014	1.00	226.78	20.00	180.00	3065.21	6.24	-4900.57
MSTR-015	1.00	226.78	20.00	180.00	3065.21	6.24	-4900.57
MSTR-016	1.00	263.32	20.00	180.00	3065.21	6.24	-4815.84
MSTR-017	1.00	217.91	20.00	180.00	3065.21	6.24	-4920.85
MSTR-018	1.00	240.78	20.00	360.00	6130.42	12.48	-9736.69
MSTR-019	0.96	55.50	1.00	360.00	6130.42	12.48	-10618.78
MSTR-020	0.64	35.00	1.00	360.00	6130.42	12.48	-11994.73
MSTR-021	0.00	35.00	1.00	129.61	3947.74	4.89	-8863.79
MSTR-022	1.00	35.00	1.00	230.39	2182.68	7.59	-3130.94

Tabla 6.10 Resultados de corrientes de potencia para la conversión de CH₄ a CH₃OH.

Name	Heat Flow (kW)
Q-100	11979.56
Q-101	4341.39
Q-102	-5373.70
Q-103	1426.35
Q-104	-2285.31
Q-105	-4296.36
Q-106	478.03
Q-107	367.41
Q-107-2	882.09
Q-109	1375.95

Tabla 6.11 Resultados de rendimientos de conversión de CH₄ a CH₃OH.

	Valor
η_{CO}^{syn}	0.12
$\eta_{H_2}^{syn}$	0.03
$\eta_{CO}^{WGS_1}$	0.53
$\eta_{H_2}^{WGS_1}$	0.38
$\eta_{CO}^{WGS_2}$	0.34
$\eta_{H_2}^{WGS_1}$	0.18
η_{ch}	0.16
η_{dis}	0.29
η_{CH_3OH}	0.68
η_g	0.43

6.2 Integración del Bloque de Potencia

En esta sección se proponen dos configuraciones para las dos rutas de conversión que se estudian. Se comienza con la integración de una turbina de gas de 100 MW de potencia, y se continúa con un ciclo de Rankine orgánico de 400 kW que usa Tolueno como fluido refrigerante.

6.2.1 Turbina de gas

El dimensionamiento de una turbina de gas que opere a las condiciones propias de la ruta de conversión de metanol a metano debe ser acorde a las producción de metano que se tenga a la salida del proceso. De este modo, para los 100 moles/s de metanol que se introducen dentro de la etapa de carga del proceso, se obtienen aproximadamente 3900 kg/hr de metano. Se asume por tanto un dosado que se mantiene constante e igual a 0.023 para fijar el gasto másico de aire a la entrada del compresor. Cabe destacar que además de esos 3900 kg/hr de CH₄, se tendrá una

Tabla 6.12 Especificaciones de la turbina de gas.

TIT	1100 °C
ρ	23:1
\dot{m}_{air}	951.78 kg/s
η_T	89 %
η_C	85 %
Δp_{cc}	1 %

cantidad equivalente de gas de síntesis en dicha corriente, perteneciente a la conversión incompleta en las reacciones de equilibrio. La cantidad de H₂ y CO en dicha corriente será función de las presiones y temperaturas de reacción tanto para los procesos de carga como para los de descarga. Ello determinará a su vez el rendimiento equivalente del ciclo de turbina de gas simple. A partir del

Tabla 6.13 Resultados de la simulación de turbina de gas.

\dot{W}_C	483007.144 kW
\dot{W}_T	622983.34 kW
\dot{Q}_{cc}	390765.18 kW
η_{GT}	0.353
\dot{W}_{net}	137940.56 kW

modelado de las reacciones que se producen en la cámara de combustión a través de un reactor de Gibbs, dada la presencia de gases de síntesis y posibles composiciones asociadas a la conversión del metanol, se obtiene que para las condiciones en cámara de combustión y compresor y turbina, el rendimiento del ciclo Joule-Brayton es del 35.3 %. No se obtiene un rendimiento sumamente elevado dada una temperatura de entrada a turbina moderada y unos rendimientos de compresor y turbina conservadores. Se opta por proceder de este modo al detectar un aumento de las emisiones de CO₂ y otros contaminantes a la salida de la cámara de combustión a medida que la temperatura aumenta. Dichos contaminantes son puramente NO_x que se forman al ser una corriente la que entra rica en el mismo. De ese modo, y partiendo de una turbina aeroderivada, se limita la temperatura de entrada a turbina. Destaca también el elevado gasto de aire a la entrada para la potencia que en sí está dando la turbina de gas. Ello es debido a un rendimiento de la reacción en la cámara de combustión que no es del todo bueno en términos de conversión, al llevar consigo no solo metano. A pesar de ello, se concluye que los rendimientos obtenidos, así como la potencia que se obtiene,

resultan interesantes y viables para la configuración basada en almacenamiento termoquímico que se aporta.

Tabla 6.14 Composición molar de humos a la salida de turbina de gas.

CO	1.31E-03
H ₂ O	3.35E-03
O ₂	0.20
N ₂	0.78
CO ₂	1.68E-03

6.2.2 ORC regenerativo

Para la etapa de descarga de la ruta de conversión de metano a metanol, se propone un sistema ORC de baja temperatura para aprovechar el calor cedido por la reacción de síntesis de metanol a partir de syngas. Se dimensiona un ORC regenerativo con una relación de compresión de 28 y que usa Tolueno como fluido refrigerante, al tener un calor aportado al ciclo que resulta elevado en comparación con otras configuraciones comunes en el sector de los ciclos de Rankine orgánicos. Por tanto, para la potencia de salida del reactor exotérmico, el ORC tendrá las especificaciones mostradas en la tabla 6.15.

Tabla 6.15 Especificaciones del ciclo de Rankine orgánico regenerativo.

η_{exp}	75 %
ρ	28
Fluido	Tolueno
T_{cd}	25 °C
T_{ev}	310 °C

Donde se toma un rendimiento de expansor moderado para la potencia de ciclo que se dimensiona. Así, se toma una condensación a partir de torre de refrigeración, imponiendo la presión de condensación a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta la temperatura crítica del Tolueno, se fija la temperatura de evaporación en 310°C, inferior a los 323°C de temperatura crítica del mismo.

Tabla 6.16 Resultados del ciclo de Rankine orgánico regenerativo.

\dot{W}_B^{ORC}	25.68 kW
\dot{W}_{net}^{ORC}	441.50 kW
η_g	0.44
η_{ORC}	0.10

Se obtiene así un rendimiento del 10% del ciclo de Rankine, mientras que el rendimiento global del proceso de conversión de metano a metanol aumenta y es igual al 44%. Con dicha potencia, existen diversos fabricantes a nivel mundial que ofrecen ORC comerciales para el aprovechamiento de energía residual a baja temperatura, como Ormat y Turboden.

6.3 Resultados económicos

Con el objetivo de no complicar en exceso el concepto, se evaluarán los análisis económicos únicamente de las rutas de conversión, sin entrar en el estudio del sistema completo junto con

el bloque de potencia. Dichas tecnologías de producción de potencia se encuentran ampliamente estudiadas y no son objeto específico de la tesis.

CH₃OH a CH₄

La evaluación del sistema de conversión de metanol a metano supone un coste de inversión cercano a los 10 millones de euros como se muestra en la tabla 6.17. Se asumen costes de operación elevados, dadas una utilidades de enfriamiento que resultan de valor. El enfriamiento asociado a las corrientes de salida de compresores son decisivas a la hora de fijar el coste de operación, a pesar de las recirculaciones de producto en los modelos expuestos.

Tabla 6.17 Resumen del análisis económico de la conversión de metanol a metano.

Currency Conversion Rate	1	USD/U.S. DOLLAR
Total Project Capital Cost	1.08E+07	USD
Total Operating Cost	2.32E+06	USD/Year
Total Utilities Cost	829437	USD/Year

Se tendrá así una potencia térmica de 10 MWt para la conversión química de 100 mol/s de metanol. Dado que la potencia es lo suficientemente grande, ciertos costes disminuyen por economía de escala y otros aumentan, como los asociados a los tanques de almacenamiento. Es por ello que los costes específicos rondan 1 €/W, similares a los de las baterías de ion-litio actuales. Además, en el presente modelo no se contabiliza la venta o producción de energía a partir del metano procedente de la conversión.

Tabla 6.18 Análisis económico de la conversión de metanol a metano.

TW (Number of Weeks per Period)	Weeks/period	52
T (Number of Periods for Analysis)	Period	20
DTEPC (Duration of EPC Phase)	Period	0.403846
DT (Duration of EPC Phase and Startup)	Period	1.40385
WORKP (Working Capital Percentage)	Percent/period	5
OPCHG (Operating Charges)	Percent/period	25
PLANTOVH (Plant Overhead)	Percent/period	50
CAPT (Total Project Cost)	Cost	1.08E+07
RAWT (Total Raw Material Cost)	Cost/period	0
PRODT (Total Product Sales)	Cost/period	0
OPMT (Total Operating Labor and Maintenance Cost)	Cost/period	766500
UTILT (Total Utilities Cost)	Cost/period	829437
ROR (Desired Rate of Return/Interest Rate)	Percent/period	20
AF (ROR Annuity Factor)		5
TAXR (Tax Rate)	Percent/period	40
IF (ROR Interest Factor)		1.2
ECONLIFE (Economic Life of Project)	Period	20
SALVAL (Salvage Value (Percent of Initial Capital Cost))	Percent	20
DEPMETH (Depreciation Method)		Straight Line
DEPMETHN (Depreciation Method Id)		1
ESCAP (Project Capital Escalation)	Percent/period	5
ESPROD (Products Escalation)	Percent/period	5
ESRAW (Raw Material Escalation)	Percent/period	3.5
ESLAB (Operating and Maintenance Labor Escalation)	Percent/period	3
ESUT (Utilities Escalation)	Percent/period	3
START (Start Period for Plant Startup)	Period	1
PODE (Desired Payout Period (excluding EPC and Startup Phases))	Period	
POD (Desired Payout Period)	Period	
DESRET (Desired Return on Project for Sales Forecasting)	Percent/Period	10.5
END (End Period for Economic Life of Project)	Period	20
GA (G and A Expenses)	Percent/Period	8
DTEP (Duration of EP Phase before Start of Construction)	Period	0.173077
OP (Total Operating Labor Cost)	Cost/period	665000
MT (Total Maintenance Cost)	Cost/period	101500

CH₄ a CH₃OH

Los resultados económicos de la ruta de conversión de metano a metanol resultan inferiores fundamentalmente porque la cantidad a la entrada es inferior que el modelo anterior, pese a que la masa molar sea idéntica. Así, los costes se reducen en un tercio con respecto al modelo anterior. Dichos costes de inversión resultan de 3 millones de euros, con costes operativos cercanos a 800,000 euros anuales (tabla 6.19). Las utilidades no influyen tanto con respecto a la ruta anterior, donde se tienen menores enfriamientos por la propia naturaleza de las reacciones que tienen lugar.

Tabla 6.19 Resumen del análisis económico de la conversión de metano a metanol.

Currency Conversion Rate	1	USD/U.S. DOLLAR
Total Project Capital Cost	3.18E+06	USD
Total Operating Cost	807807	USD/Year
Total Utilities Cost	52038	USD/Year

De este modo, para los parámetros de operación seleccionados, en los que se pretende una cierta periodicidad de ciclos y una conversión total de metanol a metano y dicho metano a metanol de nuevo, las presiones de trabajo puede que no sean las más adecuadas en términos económicos, pero aseguran los almacenamientos más baratos dentro del marco termoquímico que abarca esta tesis (tabla 6.20).

Tabla 6.20 Análisis económico de la conversión de metano a metanol.

TW (Number of Weeks per Period)	Weeks/period	52.00
T (Number of Periods for Analysis)	Period	20.00
DTEPC (Duration of EPC Phase)	Period	0.31
DT (Duration of EPC Phase and Startup)	Period	1.31
WORKP (Working Capital Percentage)	Percent/period	5.00
OPCHG (Operating Charges)	Percent/period	25.00
PLANTOVH (Plant Overhead)	Percent/period	50.00
CAPT (Total Project Cost)	Cost	3180530.00
RAWT (Total Raw Material Cost)	Cost/period	0.00
PRODT (Total Product Sales)	Cost/period	0.00
OPMT (Total Operating Labor and Maintenance Cost)	Cost/period	399788.00
UTILT (Total Utilities Cost)	Cost/period	52038.00
ROR (Desired Rate of Return/Interest Rate)	Percent/period	20.00
AF (ROR Annuity Factor)		5.00
TAXR (Tax Rate)	Percent/period	40.00
IF (ROR Interest Factor)		1.20
ECONLIFE (Economic Life of Project)	Period	20.00
SALVAL (Salvage Value (Percent of Initial Capital Cost))	Percent	20.00
DEPMETH (Depreciation Method)		Straight Line
DEPMETHN (Depreciation Method Id)		1.00
ESCAP (Project Capital Escalation)	Percent/period	5.00
ESPROD (Products Escalation)	Percent/period	5.00
ESRAW (Raw Material Escalation)	Percent/period	3.50
ESLAB (Operating and Maintenance Labor Escalation)	Percent/period	3.00
ESUT (Utilities Escalation)	Percent/period	3.00
START (Start Period for Plant Startup)	Period	1.00
PODE (Desired Payout Period (excluding EPC and Startup Phases))	Period	
POD (Desired Payout Period)	Period	
DESRET (Desired Return on Project for Sales Forecasting)	Percent/Period	10.50
END (End Period for Economic Life of Project)	Period	20.00
GA (G and A Expenses)	Percent/Period	8.00
DTEP (Duration of EP Phase before Start of Construction)	Period	0.15
OP (Total Operating Labor Cost)	Cost/period	385000.00
MT (Total Maintenance Cost)	Cost/period	14787.50

6.4 Análisis de Sensibilidad

Los análisis que se realizan en la presente sección servirán en primera instancia, a modo de representación del comportamiento de los sistemas ante distintos parámetros termodinámicos. En cada caso, se justificarán los puntos elegidos para cada ruta, tanto en términos de energía como en términos económicos, con el fin de tener una caracterización completa.

6.4.1 Rutas

CH₃OH a CH₄

Una de las variables fundamentales que redundan en la instalación es la presión de entrada del metanol líquido al reactor. En primer lugar, el bombeo de un compuesto líquido es bien sabido que implica menores consumos energéticos que los asociados a la compresión de un gas. En el sistema propuesto, este hecho se cumple, pero no influye de manera crítica en el rendimiento global, dado que los intercambiadores que sirven para el precalentamiento de dicho líquido ahora experimentan un salto entálpico inferior, que penalizan su efectividad. Ello puede apreciarse en la figura 6.1, en el que la presión de 12 bar resulta la más adecuada desde el punto de vista del rendimiento global. Los rendimientos de producción de monóxido e hidrógeno permanecen invariables con la presión de la reacción. Este hecho se observa con mayor claridad en términos económicos, en los que la presión

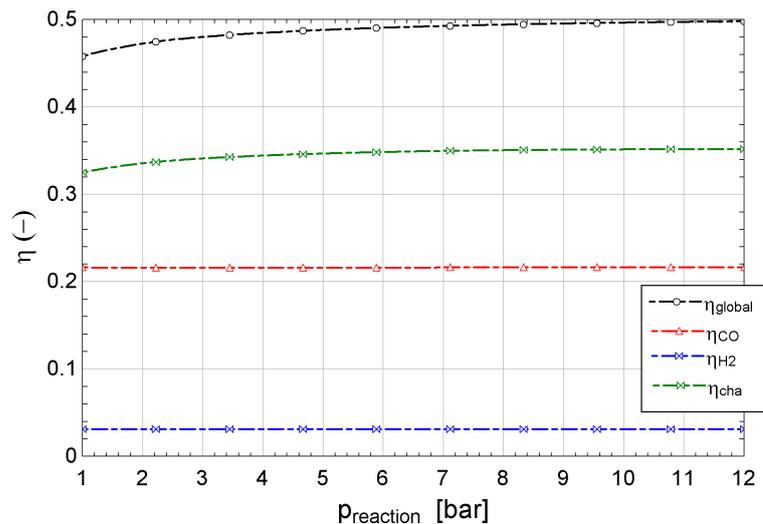


Figura 6.1 Variación de los rendimientos de la conversión de metanol a syngas frente a la presión de descomposición.

de descomposición disminuye favorablemente los costes tanto de producción eléctrica como los de almacenamiento, como se observa en la figura 6.2. A partir de los primeros 5 bares, la disminución se produce de manera drástica dada una caída en los costes de capital, debidos fundamentalmente al coste del primer compresor de la fase de carga. A medida que la presión aumenta, no supone una bajada significativa en cuanto a los costes, donde sólo disminuyen, eso sí, los costes de operación de la planta.

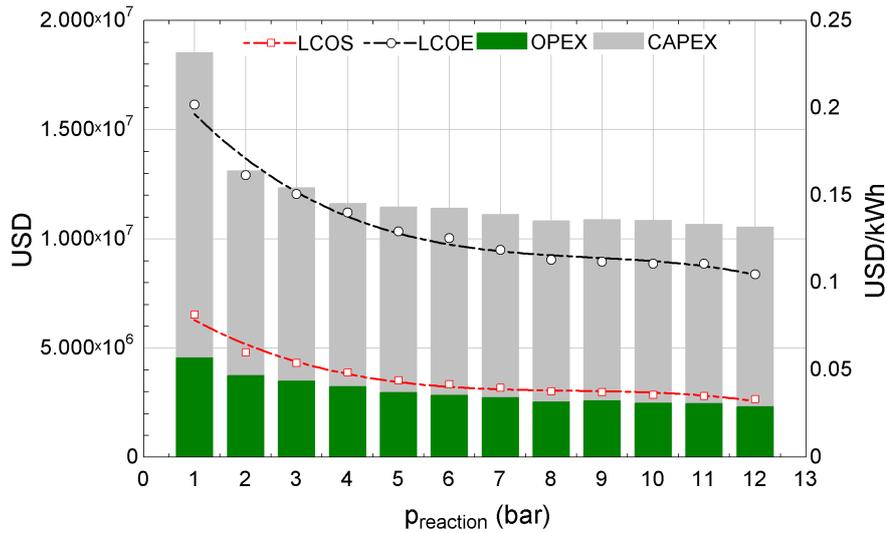


Figura 6.2 Variación de los parámetros económicos en función de la presión de descomposición de metanol.

Por otro lado, la temperatura de descomposición resulta también una variable de vital interés, dado que se plantea un sistema basado en CSP de media temperatura. De este modo, en la figura 6.3 puede observarse cómo la temperatura que asegura casi la totalidad de la conversión se encuentra en torno a los 300°C, donde para 315°C y presión atmosférica, la reacción se asume completa. Cabe destacar que el rendimiento global del sistema se desplaza con la temperatura a medida que aumenta la presión. En este caso, dicho rendimiento, a presión atmosférica, alcanza un máximo para 270°C y una conversión equivalente de CH₃OH del 90%. El aporte térmico requerido aumenta de forma lineal a partir de los 300°C, mientras que el rendimiento de producción de hidrógeno permanece constante, aunque cae ligeramente con la temperatura.

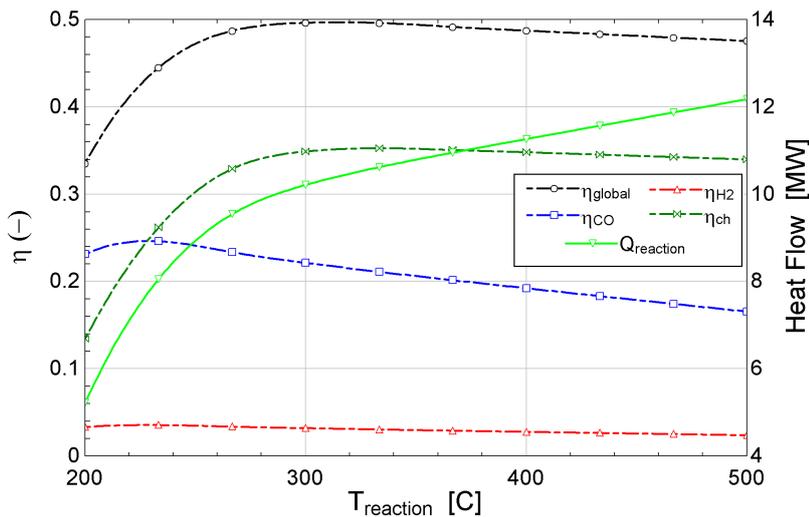


Figura 6.3 Variación de los rendimientos de la conversión de metanol a syngas frente a la temperatura de descomposición.

En la fase de descarga (figura 6.4), donde se produce la reacción de metanación, la temperatura no favorece el rendimiento global de la planta, pero sí asegura la convergencia del método. Es probable que el método termodinámico no tenga en cuenta algunos conceptos asociados a la ley de Lavoisier. En cualquier caso, la conversión será máxima a 400°C, lo que supondrá menor potencia a extraer en turbinas. Es por ello que se decidió aumentar la temperatura a 700°C con el objetivo de establecer un compromiso entre la conversión a metano y el posterior almacenamiento del mismo.

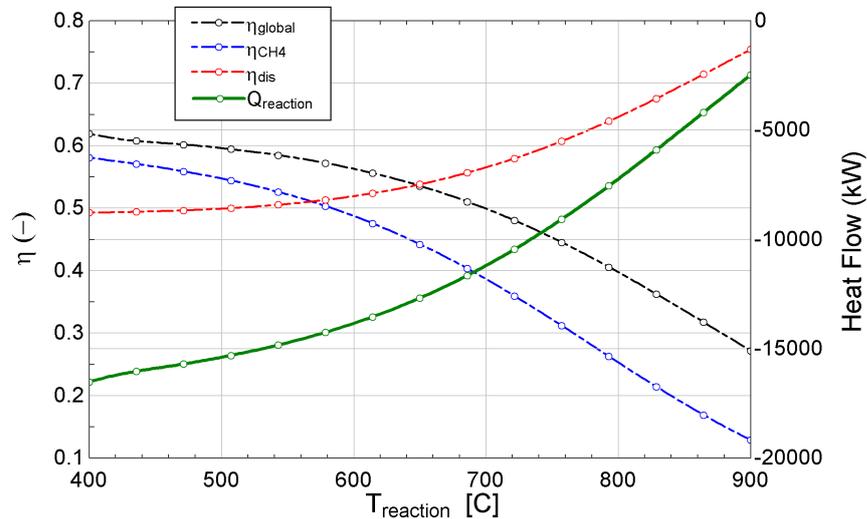


Figura 6.4 Variación de los rendimientos y calor de reacción de la conversión de syngas a metano frente a la temperatura de metanación.

Las fracciones molares (figura 6.5) indican que a menor temperatura, la conversión será la máxima que aporta el ratio CO/H₂ de la propia reacción. En dicho reactor se intentó que surgieran diversas reacciones espontáneas y/o en cadena que resultaron ser erróneas en cálculo aunque no en concepto. Se puede considerar una reacción de desplazamiento, pero ello conlleva la producción de dióxido de carbono y penalizaría del mismo modo la producción de metano en el reactor. En ese caso también se penalizaría el rendimiento de almacenamiento, al considerarse el monóxido de carbono un combustible, caso que para el dióxido de carbono no se cumple.

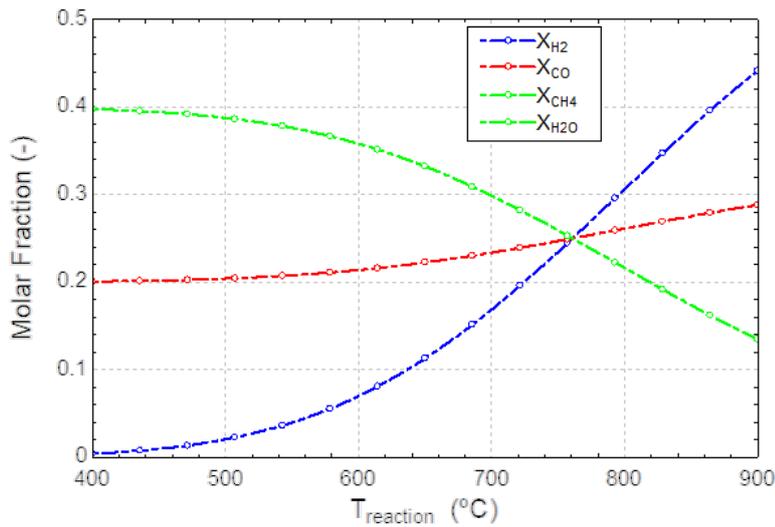


Figura 6.5 Variación de las composiciones molares de la conversión de syngas a metano frente a la temperatura de metanación.

Económicamente, una temperatura de la reacción de metanación superior repercute directamente en el coste de venta de electricidad, ya que, como se ha comentado, la energía a extraer en turbinas es superior si la temperatura de reacción también lo es.

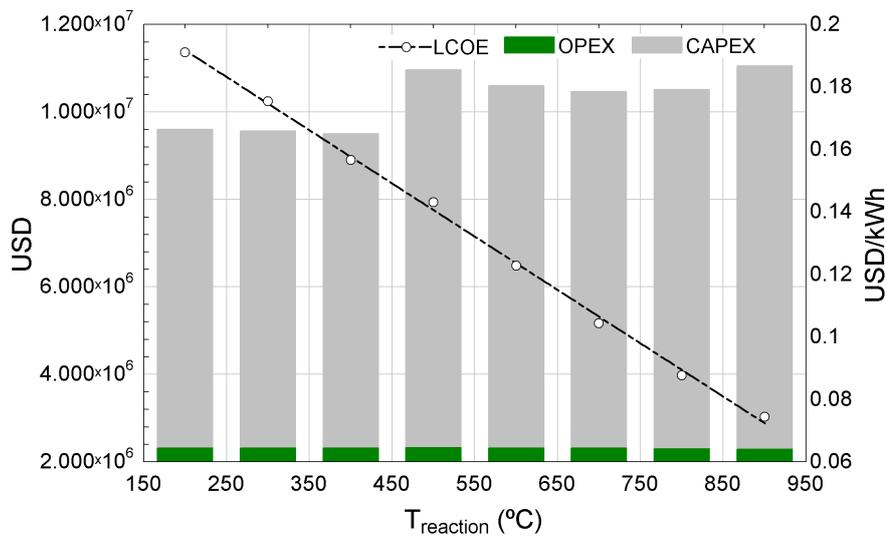


Figura 6.6 Variación de los parámetros económicos en función de la temperatura de metanación.

Por tanto se obtienen resultados de coste nivelados del orden de 10 céntimos por kWh de energía eléctrica producida, para costes de inversión de 10 millones de euros.

CH₄ a CH₃OH

En el caso de la ruta anterior, el metanol es fácilmente obtenible en forma líquida y cabe la posibilidad de bombearlo directamente al reactor. En el caso del metano, este hecho no se considera y la presión de metanación inversa no ofrece ventajas tan claras. Así, el rendimiento máximo del sistema se obtendrá para presiones cercanas a la atmosférica (figura 6.7).

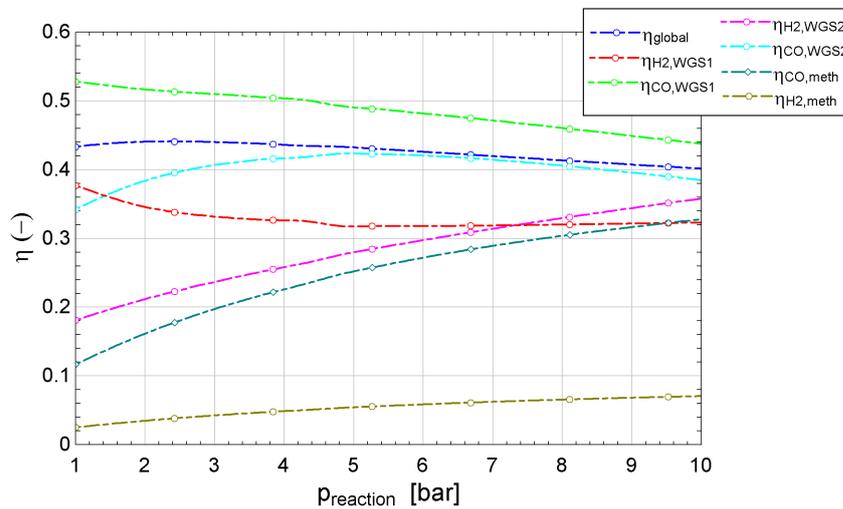


Figura 6.7 Variación de los rendimientos de la conversión de metano a syngas frente a la presión de metanación inversa.

Dada la caída en el consumo de compresores a medida que se avanza en la fase de carga, las últimas reacciones de desplazamiento se ven favorecidas con la presión, al disminuir los consumos asociados a los compresores. Sin embargo, en el caso de la metanación, este hecho también es notable y cuantificable, sobre todo para el caso de la producción de monóxido. La única reacción que se ve perjudicada es la primera etapa de desplazamiento, en la que el rendimiento cae ligeramente a medida que aumenta la presión de entrada de metano.

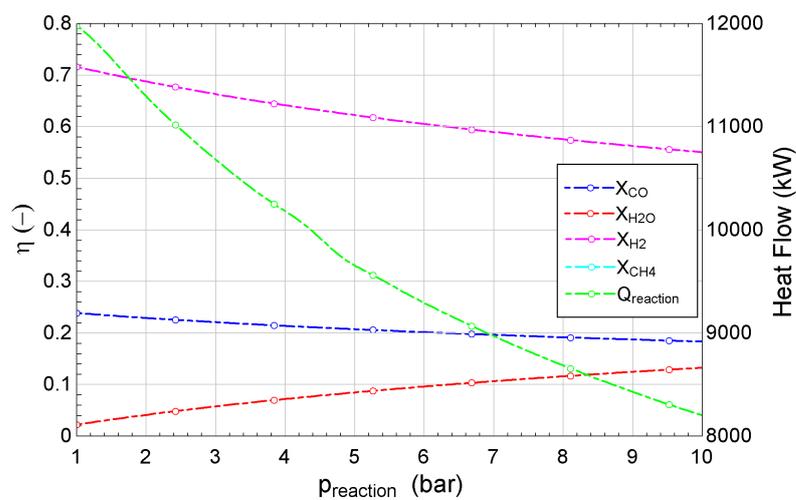


Figura 6.8 Variación de las composiciones molares de la conversión de metano a syngas frente a la presión de metanación inversa.

A presiones atmosféricas, se asegura la conversión completa a monóxido, pero se requiere una mayor cantidad de potencia térmica para que eso ocurra (a una temperatura de 800°C). Así, se observa en la figura 6.8, que la composición de monóxido permanece casi invariante con la presión, donde sólo varía la de hidrógeno. En términos económicos (figura 6.9), la presión de la reacción disminuye considerablemente el coste nivelado de almacenamiento, al aumentar el rendimiento de carga equivalente. Cabe destacar que el modelado de dicha curva no tiene en cuenta el coste de compresión ni el coste del almacenamiento del metano a la entrada del reactor. En el caso de venir de la ruta anterior, el metano y el agua se encontraría a presiones atmosféricas, las cuales resultaban de mayor interés para el marco anterior. En este punto, resulta compleja la decisión en cuanto a la presión de carga y descarga en ambas rutas, al venir condicionada una con la otra. En cualquier caso, la elección se ha tomado en base a la máxima conversión a metanol, al ser dedicada esta tesis a dicho campo. Cabría un estudio adicional acerca del estudio de ambas rutas como una sola, en la que se debieran optimizar los parámetros desde el punto de vista global.

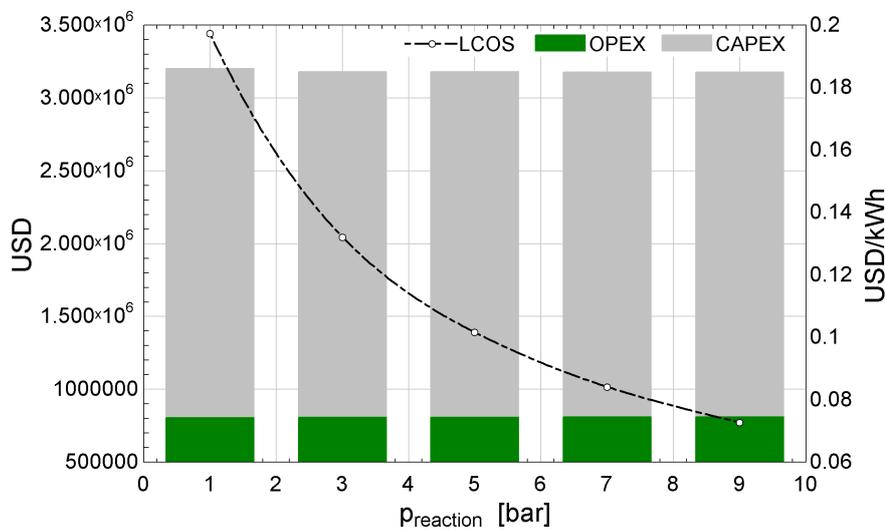


Figura 6.9 Variación de los parámetros económicos de la conversión de metano a syngas frente a la presión de la reacción de metanación inversa.

La temperatura de metanación es crítica desde el punto de vista de la conversión a metano. A presiones atmosféricas, la temperatura que asegura la conversión de metano a syngas es cercana a los 1000°C, debido al contenido en agua y a la propia rotura de los puentes de hidrógeno. De esta forma, para este modelo se ha optado por fijar la temperatura en 800°C, que implica una conversión equivalente del reactivo a la entrada del 90%, como se ve en la figura 6.10.

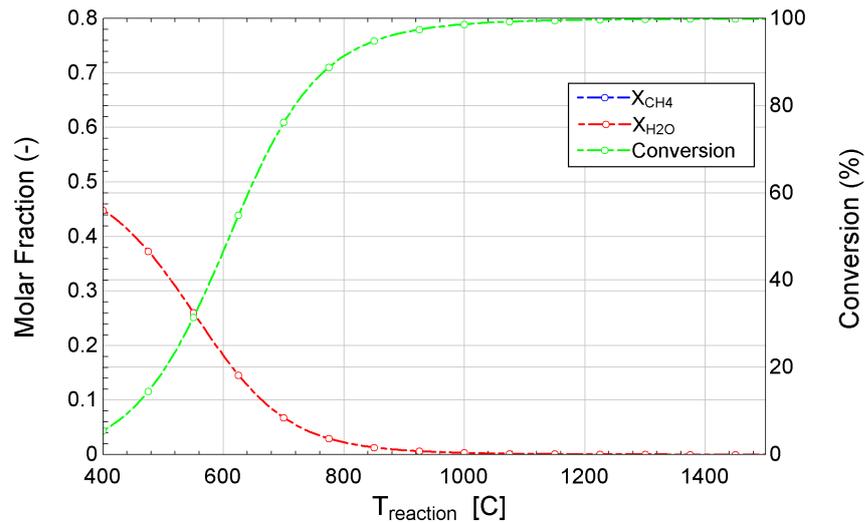


Figura 6.10 Variación de las composiciones molares de la conversión de metano a syngas frente a la temperatura de la reacción de metanación inversa.

La variación de los rendimientos de las reacciones consecutivas es puramente no lineal, y se requiere de la evaluación del rendimiento global para tomar una decisión. De este modo, la temperatura de reacción de metanación inversa que asegura el mayor rendimiento se encuentra cercana a los 800°C ya mencionados, en los que el rendimiento de conversión a metanol es lo suficientemente alto (67%) y el resto de reacciones cuentan con rendimientos aceptables, aunque no son sus máximos. La dependencia de las temperaturas de reacción, teniendo en cuenta reactores isotermos para el caso de las reacciones de desplazamiento, es sumamente importante a la hora de definir los distintos parámetros de la instalación, pues la producción de metanol y, de electricidad en turbinas (etapa de descarga), viene directamente condicionada por la de la reacción anterior.

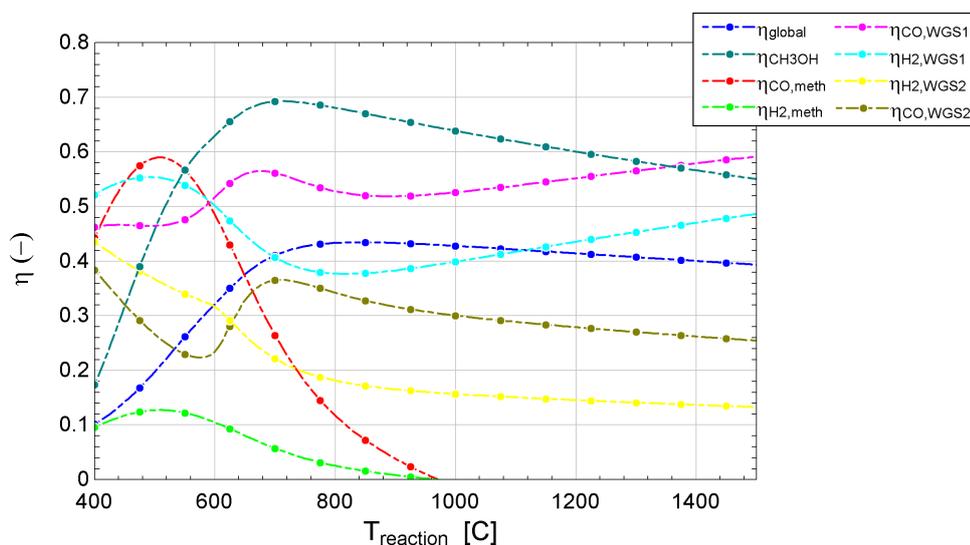


Figura 6.11 Variación de los rendimientos de la conversión de metano a syngas frente a la temperatura de la reacción de metanación inversa.

Así pues, los valores económicos asociados a la temperatura de reacción de metanación inversa

suponen un aumento del coste de almacenamiento que viene dado fundamentalmente por la disminución de la eficiencia de descarga. A pesar de que los costes de operación y mantenimiento, así como los costes de inversión, al trabajar los compresores con gases a mayor energía y con una conversión casi completa a syngas, disminuyan, esta disminución no es condición suficiente para la evaluación completa del parámetro del LCOS, en el que intervienen variables de carácter termodinámico y el número de ciclos de carga y descarga del sistema.

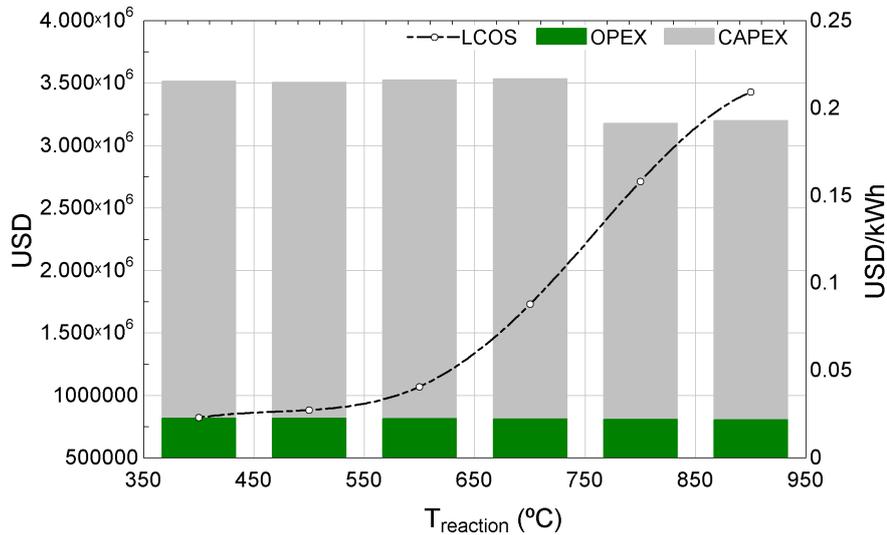


Figura 6.12 Variación de los parámetros económicos de la conversión de metano a syngas frente a la temperatura de la reacción de metanación inversa.

6.4.2 Integración del Bloque de Potencia

Turbina de gas

Los análisis que conciernen al comportamiento de la turbina de gas vienen fundamentalmente dados por la reacción de metanación en la ruta de conversión de metanol a metano. Se obtiene que la presión de descomposición y la temperatura de dicha reacción no afectan al comportamiento del ciclo de Brayton y sólo se realiza el estudio con la temperatura de metanación. En primer lugar, se obtiene que para la temperatura de entrada a la turbina que se fija y a la relación de compresión de la configuración, el sistema ofrece rendimientos cercanos al 35%, donde temperaturas más altas de entrada a turbina es bien sabido que incrementan significativamente el rendimiento de esta tecnología, pero también aumentan su coste, al necesitar materiales con mayor resistencia.

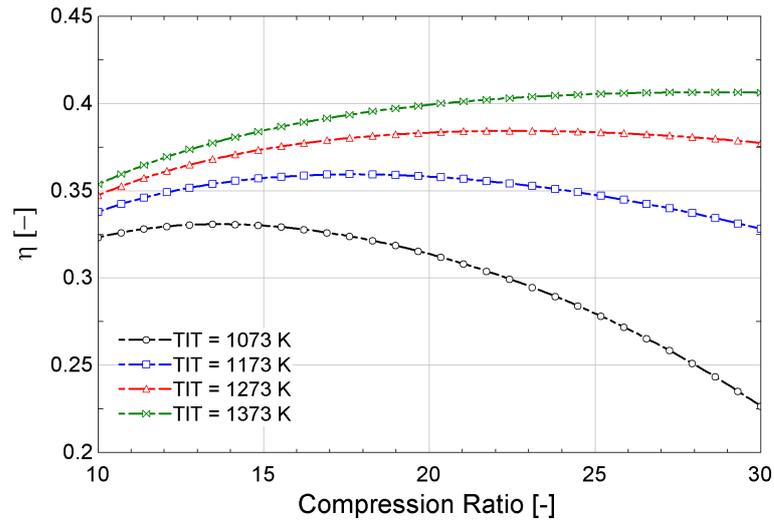


Figura 6.13 Variación del rendimiento de turbina de gas en función de la relación de compresión para varias temperaturas de entrada a la turbina.

Para los parámetros de diseño fijados en turbina de gas, se observa que el mayor rendimiento tanto global como de turbina de gas se obtiene para la menor temperatura de reacción de metanación. Esto es debido fundamentalmente a que la energía exotérmica cedida por el reactor es superior en este caso y computa más que la potencia extraída en turbina de gas. A medida que la temperatura de reacción es superior, se obtiene mayor hidrógeno a la salida que es aprovechable en la cámara de combustión. De esta forma se requerirá una mayor cantidad de calor de aporte en dicha cámara, lo que hará disminuir el rendimiento, pero el gasto a la entrada será superior, lo que incrementará la potencia neta del ciclo.

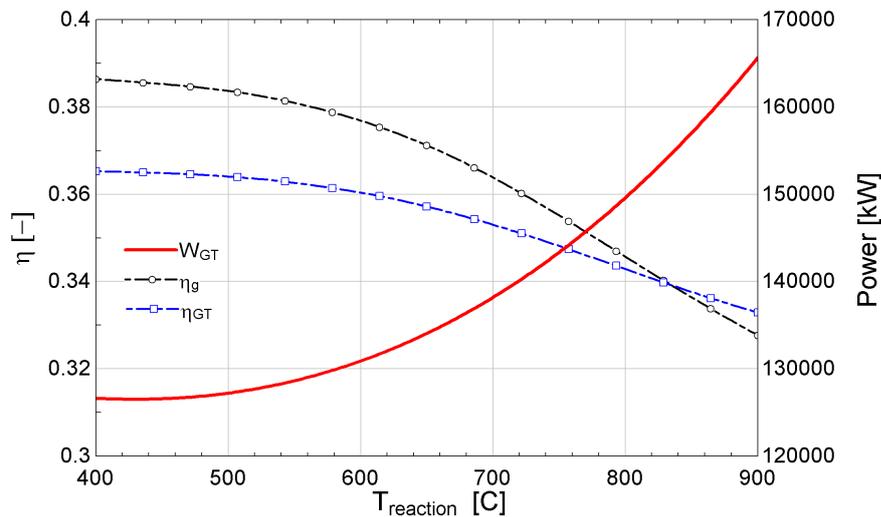


Figura 6.14 Variación de los rendimientos global y de turbina de gas y de la potencia neta extraída por la turbina de gas en función de la temperatura de metanación inversa.

ORC

Para la ruta de conversión de metano a metanol, se realizan los análisis asociados, en primer lugar, a la presión de metanación inversa, que determinará también el porcentaje de conversión que se produce en el reactor. De este modo, a presión atmosférica, el rendimiento del ORC es el más alto al producirse una conversión de metano a syngas que también lo será. El sistema por tanto adquiere un rendimiento elevado de conversión y el proceso de descarga contará con una energía cedida superior a medida que la composición de syngas tiene menor contenido en metano excedente. Respecto a

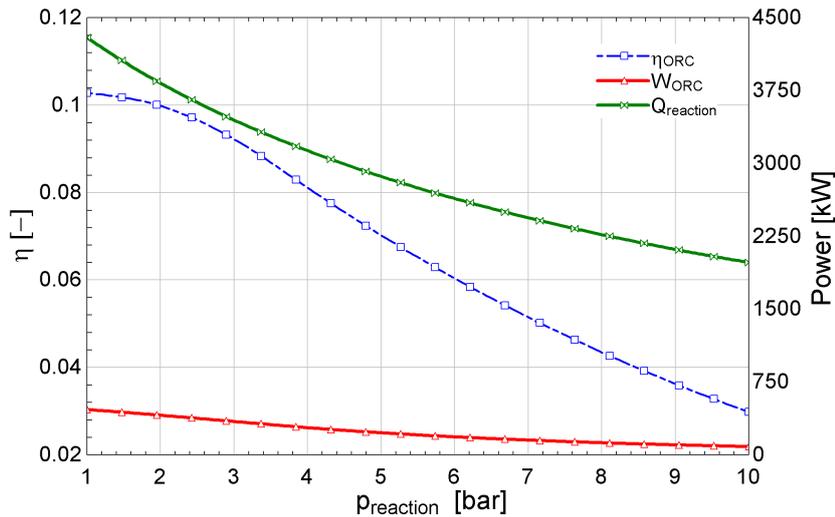


Figura 6.15 Variación del rendimiento de ORC y potencia neta en función de la presión de metanación inversa.

la temperatura de dicha reacción, se obtiene que a partir de los 750°C, el sistema cuenta con una conversión significativa a gas de síntesis que permite la conversión correcta a metanol y por tanto se tiene un calor a aprovechar suficiente para la producción de potencia en ORC.

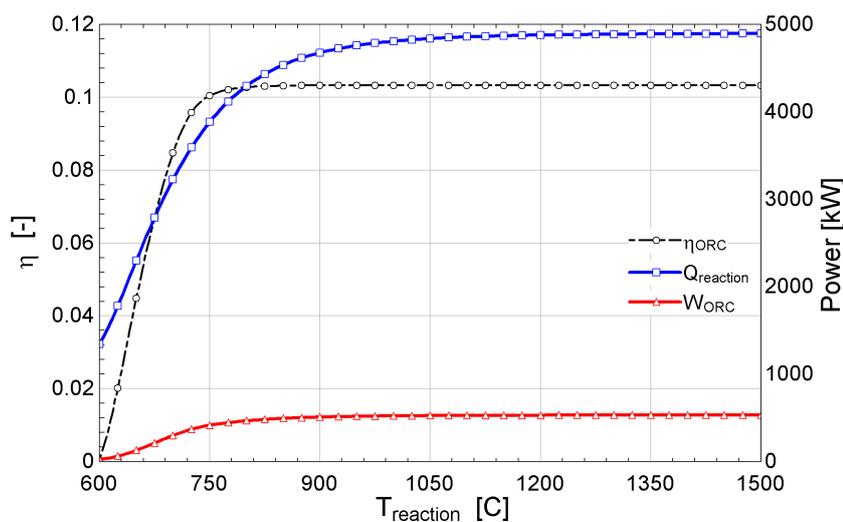


Figura 6.16 Variación del rendimiento de ORC y potencia neta en función de la temperatura de metanación.

A medida que la temperatura de conversión a metanol es superior, el calor cedido es inferior y por tanto el rendimiento del ORC también lo será. De cualquier modo, se observa en la figura 6.17 que la variación en términos de potencia neta es prácticamente nula, lo que indica una cierta robustez ante cambios del sistema especificado.

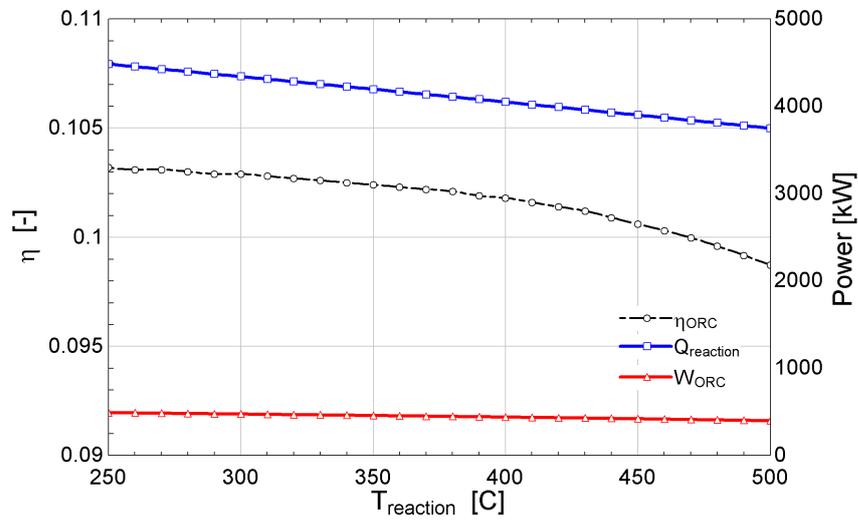


Figura 6.17 Variación del rendimiento de ORC y potencia neta en función de la temperatura de descomposición.

7 Conclusiones

En la presente tesis se ha abordado un sistema de almacenamiento termoquímico basado en metanol y metano. Se han realizado los análisis en el software comercial ASPEN HYSYSTM, concluyendo:

1. El sistema de conversión de metanol a metano permite la integración de una turbina de gas a la salida, a partir de la producción de metano con una cierta cantidad de gas de síntesis que no afecta significativamente en la cámara de combustión de la turbina de gas.
2. Se obtienen rendimientos globales para la ruta de conversión de metanol a metano del 50% y del 43% para la ruta de metano a metanol. Ello indica valores relativamente elevados teniendo en cuenta las características térmicas del proceso y ocho horas de almacenamiento impuesto.
3. Para la ruta de metanol a metano, se concluye que:
 - a) La presión de descomposición de metanol mejora significativamente los costes globales del sistema, y no influye de manera decisiva en la conversión dentro del reactor.
 - b) La temperatura de reacción de descomposición de metanol es moderada y hace el rendimiento global máximo cuando toma el valor de 315°C, lo que permite una integración con energía solar de concentración.
 - c) Una menor temperatura de reacción de metanación hace el rendimiento térmico global del sistema máximo, pero implica mayores costes y una menor producción de potencia en turbinas en la fase de descarga.
 - d) Se obtienen LCOE de 0.10 €/kWh para costes de inversión de 10 M€, con costes específicos cercanos de 1 €/W, sin tener en cuenta el precio de venta o producción de potencia a partir de metano.
4. Para la ruta de metano a metanol, se concluye que:
 - a) La presión de metanación inversa no afecta significativamente en la conversión a syngas y es insignificante en términos globales, a pesa de que mejoran los rendimientos de la propia reacción, al requerir menor energía de carácter endotérmico. Ello es cuantificable también en términos económicos, donde una presión superior en el tanque de almacenamiento de metano hará que el coste nivelado sea mucho menor a medida que la presión de reacción aumenta.
 - b) La temperatura de metanación inversa indica un cierto nivel mínimo para que la conversión se produzca satisfactoriamente. Dicha temperatura es elevada y alcanza valores superiores a los 1000°C, lo que resulta difícil obtenerse a partir de energía solar. De cualquier modo, temperaturas algo menores (850°C) hacen máximo el rendimiento global del ciclo, e implican rendimientos de conversión a metanol cercanos al 70%. El coste nivelado de almacenamiento será superior a medida que dicha temperatura es superior, donde se llegan

a los 0.15 €/kWh para los parámetros de diseño de la tesis. Ello supone también menores costes de inversión.

5. Respecto a la turbina de gas acoplada a la ruta de conversión de metanol a metano:
 - a) Para relaciones de compresión elevadas y temperaturas de entrada a turbina moderadas se obtiene un rendimiento del 35 %, con una composición de contaminantes a la salida que es sensible a dicha temperatura.
 - b) La temperatura de reacción en el reactor de metanación ofrece una variación significativa en los rendimientos a medida que ésta aumenta. El rendimiento de la turbina de gas no se ve tan afectado como el rendimiento global de conversión de la ruta.
6. En el ORC acoplado a la ruta de conversión de metano a metanol:
 - a) Menores presiones de la reacción de metanación inversa implica mayores rendimientos del ciclo ORC al ser el calor cedido mayor. Se llegan a rendimientos cercanos al 11 % usando Tolueno como fluido de trabajo.
 - b) La temperatura de reacción de metanación inversa que asegura producción de potencia en el ORC es de 750°C.
 - c) La temperatura de conversión a metanol no afecta demasiado a la producción en el ORC.

Todo ello obtenido a partir de las hipótesis que se plantean a lo largo del trabajo y con las restricciones comentadas en los anteriores capítulos.

7.1 Trabajo futuro

Dada la extensión y el alcance de esta tesis, se plantean los siguientes puntos a tratar en trabajos futuros:

- Realización de un modelo completo a nivel tecno-económico de la planta, teniendo en cuenta los bloques de potencia para cada ruta de conversión.
- Caracterización completa de las rutas acopladas entre sí, llegándose a una ruta única que vaya de metanol a metano y de metano a metanol, evaluándose los costes totales y los rendimientos globales de conversión.
- Determinación de estrategias de carga y descarga, aportando un modelo cuasidinámico de producción con energía solar de concentración e incluyendo costes de venta de energía a red.
- Optimización tecno-económica de los parámetros de reacción y dimensionamiento de un sistema solar de almacenamiento termoquímico basado en metanol.

Índice de Figuras

1.1	Diagrama de Ragone	4
2.1	Productos resultantes del metanol [31]	7
2.2	Diagrama de bloques para la producción de metanol [80]	8
2.3	BASF: Mecanismo de reacción A [31]	9
2.4	BASF: Mecanismo de reacción B [31]	9
2.5	Procesos y usos que implican la producción de gas de síntesis de manera directa o intermedia. Adaptado de: [23]	11
2.6	Histórico de generación eléctrica con gas natural según escenario (IEA)	13
2.7	Histórico de la contribución de gas natural a la generación eléctrica según escenario (IEA)	14
3.1	Rutas analizadas de metanol a metano	17
3.2	Esquema conceptual de la conversión de metanol a gas de síntesis	22
3.3	Esquema conceptual de la conversión de gas de síntesis a metanol	25
3.4	Esquema conceptual de la conversión de gas de síntesis en metanol	27
3.5	Esquema conceptual de la conversión de metano en gas de síntesis	29
4.1	Diagrama $T - s$ de un ciclo de turbina de gas simple	34
4.2	Esquema del ciclo de turbina de gas a partir de la ruta ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_4$)	35
4.3	Esquema del ciclo de Rankine orgánico a partir de la ruta ($\text{CH}_4-\text{CH}_3\text{OH}$)	38
5.1	Esquema de simulación en Aspen HYSYS TM del proceso de conversión de Metanol a Metano	40
5.2	Esquema de simulación en Aspen HYSYS TM del proceso de conversión de Metano a Metanol	42
6.1	Variación de los rendimientos de la conversión de metanol a syngas frente a la presión de descomposición	60
6.2	Variación de los parámetros económicos en función de la presión de descomposición de metanol	61
6.3	Variación de los rendimientos de la conversión de metanol a syngas frente a la temperatura de descomposición	61
6.4	Variación de los rendimientos y calor de reacción de la conversión de syngas a metano frente a la temperatura de metanación	62
6.5	Variación de las composiciones molares de la conversión de syngas a metano frente a la temperatura de metanación	63
6.6	Variación de los parámetros económicos en función de la temperatura de metanación	63
6.7	Variación de los rendimientos de la conversión de metano a syngas frente a la presión de metanación inversa	64

6.8	Variación de las composiciones molares de la conversión de metano a syngas frente a la presión de metanación inversa	64
6.9	Variación de los parámetros económicos de la conversión de metano a syngas frente a la presión de la reacción de metanación inversa	65
6.10	Variación de las composiciones molares de la conversión de metano a syngas frente a la temperatura de la reacción de metanación inversa	66
6.11	Variación de los rendimientos de la conversión de metano a syngas frente a la temperatura de la reacción de metanación inversa	66
6.12	Variación de los parámetros económicos de la conversión de metano a syngas frente a la temperatura de la reacción de metanación inversa	67
6.13	Variación del rendimiento de turbina de gas en función de la relación de compresión para varias temperaturas de entrada a la turbina	68
6.14	Variación de los rendimientos global y de turbina de gas y de la potencia neta extraída por la turbina de gas en función de la temperatura de metanación inversa	68
6.15	Variación del rendimiento de ORC y potencia neta en función de la presión de metanación inversa	69
6.16	Variación del rendimiento de ORC y potencia neta en función de la temperatura de metanación	69
6.17	Variación del rendimiento de ORC y potencia neta en función de la temperatura de descomposición	70

Índice de Tablas

2.1	Propiedades del metanol [103]	6
2.2	Composición del gas natural	13
3.1	Rutas de conversión de metanol a syngas	21
4.1	Temperatura adiabática de llama según especie	35
6.1	Resultados de la etapa de descomposición de metanol	46
6.2	Resultados por composición de la etapa de descomposición de metanol	47
6.3	Resultados de la etapa de metanación de syngas	48
6.4	Resultados de la etapa de metanación de syngas	49
6.5	Resultados de corrientes de potencia para la conversión de CH_3OH a CH_4	50
6.6	Resultados de rendimientos de conversión de CH_3OH a CH_4	50
6.7	Resultados de la etapa de metanación inversa de metano	51
6.8	Resultados por composición de la etapa de metanación inversa de metano	52
6.9	Resultados de la etapa de síntesis de metanol	53
6.10	Resultados de corrientes de potencia para la conversión de CH_4 a CH_3OH	54
6.11	Resultados de rendimientos de conversión de CH_4 a CH_3OH	54
6.12	Especificaciones de la turbina de gas	55
6.13	Resultados de la simulación de turbina de gas	55
6.14	Composición molar de humos a la salida de turbina de gas	56
6.15	Especificaciones del ciclo de Rankine orgánico regenerativo	56
6.16	Resultados del ciclo de Rankine orgánico regenerativo	56
6.17	Resumen del análisis económico de la conversión de metanol a metano	57
6.18	Análisis económico de la conversión de metanol a metano	58
6.19	Resumen del análisis económico de la conversión de metano a metanol	58
6.20	Análisis económico de la conversión de metano a metanol	59

Bibliografía

- [1] Rystad energy - your energy knowledge house.
- [2] International Energy Agency, *World energy outlook*, OECD/IEA Paris, 2009.
- [3] WIDUTO Agnieszka, *Preparing for 'repowerew': Action for more secure, more affordable and cleaner energy*, (2022).
- [4] A Alovio, Ricardo Chacartegui, C Ortiz, JM Valverde, and V Verda, *Optimizing the csp-calcium looping integration for thermochemical energy storage*, *Energy Conversion and Management* **136** (2017), 85–98.
- [5] Robert Bernard Anderson, *Fischer-tropsch synthesis*, (1984).
- [6] George Apanel and Eric Johnson, *Direct methanol fuel cells—ready to go commercial?*, *Fuel Cells Bulletin* **2004** (2004), no. 11, 12–17.
- [7] Alessia Arteconi, Neil J Hewitt, and Fabio Polonara, *State of the art of thermal storage for demand-side management*, *Applied Energy* **93** (2012), 371–389.
- [8] Zhang Bai, Qibin Liu, Liang Gong, and Jing Lei, *Application of a mid-/low-temperature solar thermochemical technology in the distributed energy system with cooling, heating and power production*, *Applied Energy* **253** (2019), 113491.
- [9] Zhang Bai, Qibin Liu, Jing Lei, and Hongguang Jin, *Investigation on the mid-temperature solar thermochemical power generation system with methanol decomposition*, *Applied Energy* **217** (2018), 56–65.
- [10] Angelo Basile and Francesco Dalena, *Methanol: Science and engineering*, (2017).
- [11] Monica Benitez-Guerrero, Jose Manuel Valverde, Pedro E Sanchez-Jimenez, Antonio Perejon, and Luis A Perez-Maqueda, *Multicycle activity of natural caco3 minerals for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants*, *Solar Energy* **153** (2017), 188–199.
- [12] SS Bharadwaj and Lanny D Schmidt, *Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas*, *Fuel processing technology* **42** (1995), no. 2-3, 109–127.
- [13] Nate Blair, Aron P Dobos, Janine Freeman, Ty Neises, Michael Wagner, Tom Ferguson, Paul Gilman, and Steven Janzou, *System advisor model, sam 2014.1. 14: General description*, Tech. report, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2014.

- [14] Matthias Blug, Jens Leker, Ludolf Plass, and Armin Günther, *Methanol generation economics*, Methanol: The basic chemical and energy feedstock of the future, Springer, 2014, pp. 603–618.
- [15] Stéphanie Bouckaert, Araceli Fernandez Pales, Christophe McGlade, Uwe Remme, Brent Wanner, Laszlo Varro, Davide D'Ámbrosio, and Thomas Spencer, *Net zero by 2050: A roadmap for the global energy sector*, (2021).
- [16] Giulia Bozzano and Flavio Manenti, *Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies*, Progress in Energy and Combustion Science **56** (2016), 71–105.
- [17] KM Vanden Bussche and GF Froment, *A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial cu/zno/al₂o₃catalyst*, Journal of catalysis **161** (1996), no. 1, 1–10.
- [18] Alfonso J Carrillo, David P Serrano, Patricia Pizarro, and Juan M Coronado, *Improving the thermochemical energy storage performance of the mn₂o₃/mn₃o₄ redox couple by the incorporation of iron*, ChemSusChem **8** (2015), no. 11, 1947–1954.
- [19] NA Carstens, P Hejzlar, and MJ Driscoll, *Control system strategies and dynamic response for supercritical co₂ power conversion cycles*, Center for Advanced Nuclear Energy Systems (2006).
- [20] E. Casati, A. Galli, and P. Colonna, *Thermal energy storage for solar-powered organic rankine cycle engines*, Solar Energy **96** (2013), 205–219.
- [21] R Chacartegui, D Sánchez, JM Muñoz, and T Sánchez, *Alternative orc bottoming cycles for combined cycle power plants*, Applied Energy **86** (2009), no. 10, 2162–2170.
- [22] Ricardo Chacartegui, A Alovísio, C Ortiz, JM Valverde, V Verda, and JA Becerra, *Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a co₂ power cycle*, Applied Energy **173** (2016), 589–605.
- [23] ChemEngGuy, *Petrochemicals - complete guide to process industry*.
- [24] Lei Chen, Qingzhe Jiang, Zhaozheng Song, and Dusko Posarac, *Optimization of methanol yield from a lurgi reactor*, Chemical engineering & technology **34** (2011), no. 5, 817–822.
- [25] Wei-Hsin Chen and Chun-Ting Shen, *Partial oxidation of methanol over a pt/al₂o₃ catalyst enhanced by sprays*, Energy **106** (2016), 1–12.
- [26] Ali Cherif, Rachid Nebbali, Fatih Sen, John W Sheffield, Nimeti Doner, and Lyes Nasseri, *Modeling and simulation of steam methane reforming and methane combustion over continuous and segmented catalyst beds in autothermal reactor*, International Journal of Hydrogen Energy (2022).
- [27] Thomas Christen and Martin W Carlen, *Theory of ragnone plots*, Journal of power sources **91** (2000), no. 2, 210–216.
- [28] P Galindo Cifre and Ossama Badr, *Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol*, Energy conversion and management **48** (2007), no. 2, 519–527.
- [29] Ana-Maria Cormos, Ionela Dumbrava, and Calin-Cristian Cormos, *Evaluation of techno-economic performance for decarbonized hydrogen and power generation based on glycerol thermo-chemical looping cycles*, Applied Thermal Engineering **179** (2020), 115728.

- [30] William Giovanni Cortés-Ortiz and Carlos Alberto Guerrero-Fajardo, *Oxidación catalítica selectiva para la conversión de metano a metanol: Una revisión*, Ciencia e Ingeniería Neogranadina **28** (2018), no. 1, 45–71.
- [31] Francesco Dalena, Alessandro Senatore, Alessia Marino, Amalia Gordano, Marco Basile, and Angelo Basile, *Methanol production and applications: An overview*, Methanol (2018), 3–28.
- [32] FP Daly, *Methanol synthesis over a cutho2 catalyst*, Journal of Catalysis **89** (1984), no. 1, 131–137.
- [33] Red Electrica de España, *Esios: Sistema de información del operador del sistema*, Demanda Real. [(accessed on 23 November 2017)] (2018).
- [34] Mehdi Ebadi, Mehdi Mehrpooya, and Alireza H. kani, *A novel design of hybrid high-temperature solar receiver and thermochemical energy storage system*, Energy Conversion and Management **250** (2021), 114911.
- [35] Raghda Ahmed El-Nagar and Alaa Ali Ghanem, *Syngas production, properties, and its importance*, Sustainable Alternative Syngas Fuel (2019), 1–408.
- [36] Ali El Sibai, Liisa Rihko-Struckmann, and Kai Sundmacher, *Synthetic methane from co2: Dynamic optimization of the sabatier process for power-to-gas applications*, Computer aided chemical engineering, vol. 37, Elsevier, 2015, pp. 1157–1162.
- [37] General Electric, *The importance of gas-fired generation in a transformed energy landscape*, (2018).
- [38] Barbara Elvers et al., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Verlag Chemie, 1991.
- [39] Juan Fang, Qibin Liu, Shaopeng Guo, Jing Lei, and Hongguang Jin, *Spanning solar spectrum: A combined photochemical and thermochemical process for solar energy storage*, Applied Energy **247** (2019), 116–126.
- [40] Mohammed Farag, *Lithium-ion batteries: Modelling and state of charge estimation*, Ph.D. thesis, 2013.
- [41] Neil R Foster, *Direct catalytic oxidation of methane to methanol—a review*, Applied catalysis **19** (1985), no. 1, 1–11.
- [42] Jing Gao, Jianzhong Guo, Dan Liang, Zhaoyin Hou, Jinhua Fei, and Xiaoming Zheng, *Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined ceo2-zro2/sio2 supported ni catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy **33** (2008), no. 20, 5493–5500.
- [43] Gabriel Garcia, Emmanuel Arriola, Wei-Hsin Chen, and Mark Daniel De Luna, *A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability*, Energy **217** (2021), 119384.
- [44] Yoshikazu Goto, *Problems concerning the introduction of methanol cars*, Enerugi Rebyu;(Japan) **8** (1988), no. 2.
- [45] Carlo N Hamelinck and André PC Faaij, *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass*, Journal of Power sources **111** (2002), no. 1, 1–22.

- [46] Hui Hong, Hongguang Jin, Jun Ji, Zhifeng Wang, and Ruixian Cai, *Solar thermal power cycle with integration of methanol decomposition and middle-temperature solar thermal energy*, *Solar Energy* **78** (2005), no. 1, 49–58.
- [47] TC Hung, TY Shai, and SK Wang, *A review of organic rankine cycles (orcs) for the recovery of lowgrade waste heat energy 1997*; 22: 661–7. doi: 10.1016, S0360-5442 (96).
- [48] Antonius Indarto and Jelliarko Palguandi, *Syngas: production, applications, and environmental impact*, Nova Science Publishers, Incorporated, 2012.
- [49] IRENA and METHANOL INSTITUTE, *Innovation outlook : Renewable methanol*, 2021.
- [50] DAI Jinxing, NI Yunyan, and WU Xiaoqi, *Tight gas in china and its significance in exploration and exploitation*, *Petroleum Exploration and Development* **39** (2012), no. 3, 277–284.
- [51] Siti Kartom Kamarudin, F Achmad, and Wan Ramli Wan Daud, *Overview on the application of direct methanol fuel cell (dmfc) for portable electronic devices*, *International Journal of hydrogen energy* **34** (2009), no. 16, 6902–6916.
- [52] Siti Kartom Kamarudin, Wan Ramli Wan Daud, Sze Ling Ho, and Umi Azmah Hasran, *Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (dmfc)*, *Journal of Power Sources* **163** (2007), no. 2, 743–754.
- [53] George Karagiannakis, Chrysoula Pagkoura, Eleftherios Halevas, Penelope Baltzopoulou, and Athanasios G Konstandopoulos, *Cobalt/cobaltous oxide based honeycombs for thermochemical heat storage in future concentrated solar power installations: Multi-cyclic assessment and semi-quantitative heat effects estimations*, *Solar Energy* **133** (2016), 394–407.
- [54] Harold H Kung, *Deactivation of methanol synthesis catalysts-a review*, *Catalysis today* **11** (1992), no. 4, 443–453.
- [55] Allegra A Latimer, Arvin Kakekhani, Ambarish R Kulkarni, and Jens K Nørskov, *Direct methane to methanol: the selectivity–conversion limit and design strategies*, *ACS Catalysis* **8** (2018), no. 8, 6894–6907.
- [56] Jin Kyung Lee, Jung Bong Ko, and Dong Hyun Kim, *Methanol steam reforming over $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst: kinetics and effectiveness factor*, *Applied Catalysis A: General* **278** (2004), no. 1, 25–35.
- [57] Wenjia Li, Yong Hao, Hongsheng Wang, Hao Liu, and Jun Sui, *Efficient and low-carbon heat and power cogeneration with photovoltaics and thermochemical storage*, *Applied Energy* **206** (2017), 1523–1531.
- [58] Wenjia Li, Yunyi Ling, Xiangxin Liu, and Yong Hao, *Performance analysis of a photovoltaic-thermochemical hybrid system prototype*, *Applied Energy* **204** (2017), 939–947.
- [59] Xiao-Sen Li, Chun-Gang Xu, Yu Zhang, Xu-Ke Ruan, Gang Li, and Yi Wang, *Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review*, *Applied Energy* **172** (2016), 286–322.
- [60] Taixiu Liu, Zhang Bai, Zhimei Zheng, Qibin Liu, Jing Lei, Jun Sui, and Hongguang Jin, *100 kwe power generation pilot plant with a solar thermochemical process: design, modeling, construction, and testing*, *Applied Energy* **251** (2019), 113217.
- [61] Jesus Lizana, Daniel Friedrich, Renaldi Renaldi, and Ricardo Chacartegui, *Energy flexible building through smart demand-side management and latent heat storage*, *Applied energy* **230** (2018), 471–485.

- [62] Jesús Lizana, Ricardo Chacartegui, Angela Barrios-Padura, and José Manuel Valverde, *Advances in thermal energy storage materials and their applications towards zero energy buildings: A critical review*, Applied Energy **203** (2017), 219–239.
- [63] Leonie Lücking, *Methanol production from syngas: Process modelling and design utilising biomass gasification and integrating hydrogen supply*, (2017).
- [64] Jack H Lunsford, *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century*, Catalysis today **63** (2000), no. 2-4, 165–174.
- [65] F Marschner and HJ Renner, *Naphtha reforming*, Hydrocarbon Process.:(United States) **61** (1982), no. 4.
- [66] Marc Medrano, Antoni Gil, Ingrid Martorell, Xavi Potau, and Luisa F Cabeza, *State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. part 2—case studies*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **14** (2010), no. 1, 56–72.
- [67] Anton Meier and Aldo Steinfeld, *Solar energy in thermochemical processing*, Solar Thermal Energy, Springer, 2022, pp. 315–347.
- [68] César I Méndez and Jorge Ancheyta, *Modeling and control of a fischer-tropsch synthesis fixed-bed reactor with a novel mechanistic kinetic approach*, Chemical Engineering Journal **390** (2020), 124489.
- [69] Saeid Mokhatab, John Mak, Jaleel Valappil, and David A Wood, *Handbook of liquefied natural gas*, Gulf Professional Publishing, 2013.
- [70] et al. Moniz, Enerst J., *The future of natural gas - mit study*, 2011.
- [71] Nathalie Monnerie, Philippe Gunawan Gan, Martin Roeb, and Christian Sattler, *Methanol production using hydrogen from concentrated solar energy*, International Journal of Hydrogen Energy **45** (2020), no. 49, 26117–26125.
- [72] Tim A Moore, *Coalbed methane: a review*, International Journal of Coal Geology **101** (2012), 36–81.
- [73] C. Ortiz, R. Chacartegui, J. M. Valverde, A. Carro, C. Tejada, and J. Valverde, *Increasing the solar share in combined cycles through thermochemical energy storage*, ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT **229** (2021).
- [74] C Ortiz, MC Romano, JM Valverde, M Binotti, and R Chacartegui, *Process integration of calcium-looping thermochemical energy storage system in concentrating solar power plants*, Energy **155** (2018), 535–551.
- [75] C Ortiz, JM Valverde, Ricardo Chacartegui, Luis A Perez-Maqueda, and P Giménez, *The calcium-looping (caco3/cao) process for thermochemical energy storage in concentrating solar power plants*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **113** (2019), 109252.
- [76] Carlos Ortiz, *Thermochemical energy storage based on carbonates: a brief overview*, 2021, p. 4336.
- [77] Carlos Ortiz, José Manuel Valverde, Ricardo Chacartegui, Luis A Pérez-Maqueda, and Pau Gimenez-Gavarrell, *Scaling-up the calcium-looping process for co2 capture and energy storage*, KONA Powder and Particle Journal **38** (2021), 189–208.

- [78] Şeyma Özkara-Aydinoğlu, *Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas*, international journal of hydrogen energy **35** (2010), no. 23, 12821–12828.
- [79] Halime Ö Paksoy, *Energy storage can stop global warming*, Advances in Energy Storage: Latest Developments from R&D to the Market (2022), 761–774.
- [80] Vincenzo Palma, Eugenio Meloni, Concetta Ruocco, Marco Martino, and Antonio Ricca, *State of the art of conventional reactors for methanol production*, Methanol, Elsevier, 2018, pp. 29–51.
- [81] D.A. Rodriguez Pastor, *Adaptación de sistemas residenciales de energía solar para acs a la generación distribuida híbrida mediante orc. (trabajo fin de grado inédito)*, 2021.
- [82] Gang Pei, Jing Li, and Jie Ji, *Analysis of low temperature solar thermal electric generation using regenerative organic rankine cycle*, Applied Thermal Engineering **30** (2010), no. 8-9, 998–1004.
- [83] British Petroleum, *Energy outlook 2020 edition explores the forces shaping the global energy transition out to 2050 and the surrounding that*, BP Energy Outlook 2030, Statistical Review. London: British Petroleum. (2020), 81.
- [84] Andrew Pettigrew, *The awakening giant (routledge revivals): Continuity and change in imperial chemical industries*, Routledge, 2013.
- [85] Shell plc, *Powering progress, annual report and accounts for the year ended december 31, 2021*, (2021).
- [86] Wanjun Qu, Xueli Xing, Yali Cao, Taixiu Liu, Hui Hong, and Hongguang Jin, *A concentrating solar power system integrated photovoltaic and mid-temperature solar thermochemical processes*, Applied energy **262** (2020), 114421.
- [87] Chacartegui Ramírez, Becerra Villanueva, Valverde Millán, Ortiz Domínguez, and G Masci, *Instalacion de almacenamiento de energia termoquimica-mecanica y procedimiento de almacenamiento de energia*, (2019).
- [88] Apoorva M Ranjekar and Ganapati D Yadav, *Steam reforming of methanol for hydrogen production: A critical analysis of catalysis, processes, and scope*, Industrial & Engineering Chemistry Research **60** (2021), no. 1, 89–113.
- [89] Akshay S Raut, Charles B Parker, and Jeffrey T Glass, *A method to obtain a ragone plot for evaluation of carbon nanotube supercapacitor electrodes*, Journal of Materials Research **25** (2010), no. 8, 1500–1506.
- [90] Drew Robb, *The future of power generation*, **60** (2019).
- [91] S Rowshanzamir, MH Eikani, et al., *Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation*, International journal of hydrogen energy **34** (2009), no. 3, 1292–1300.
- [92] P Sakthivel, KA Subramanian, and Reji Mathai, *Indian scenario of ethanol fuel and its utilization in automotive transportation sector*, Resources, Conservation and Recycling **132** (2018), 102–120.
- [93] VK Saraswat and Ripunjaya Bansal, *India's leapfrog to methanol economy*, NITI AAYOG (2017).

- [94] Akiba Segal and Michael Epstein, *Optimized working temperatures of a solar central receiver*, *Solar Energy* **75** (2003), no. 6, 503–510.
- [95] Jacques C Senez, *The economical aspects of single cell protein production from petroleum derivatives*, *Perspectives in Biotechnology and Applied Microbiology*, Springer, 1986, pp. 33–48.
- [96] Inke Siewert and Christian Limberg, *Low-molecular-weight analogues of the soluble methane monooxygenase (smmo): From the structural mimicking of resting states and intermediates to functional models*, *Chemistry—A European Journal* **15** (2009), no. 40, 10316–10328.
- [97] Anita Singh and Madhoolika Agrawal, *Acid rain and its ecological consequences*, *Journal of Environmental Biology* **29** (2007), no. 1, 15.
- [98] E Dendy Sloan, *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*, *Nature* **426** (2003), no. 6964, 353–359.
- [99] Pete Smith, Linda Beaumont, Carl J Bernacchi, Maria Byrne, William Cheung, Richard T Conant, Francesca Cotrufo, Xiaojuan Feng, Ivan Janssens, Hefin Jones, et al., *Essential outcomes for cop26*, *Global change biology* **28** (2022), no. 1, 1–3.
- [100] M Specht, A Bandi, F Baumgart, CN Murray, and J Gretz, *Synthesis of methanol from biomass/co 2 resources*, *Greenhouse gas control technologies*. Proceedings, 1999.
- [101] PJA Tijm, FJ Waller, and DM Brown, *Methanol technology developments for the new millennium*, *Applied Catalysis A: General* **221** (2001), no. 1–2, 275–282.
- [102] Yoshikazu Usami, Kenkichi Kagawa, Masanobu Kawazoe, Yasuyuki Matsumura, Hiroaki Sakurai, and Masatake Haruta, *Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides*, *Applied Catalysis A: General* **171** (1998), no. 1, 123–130.
- [103] Hardikk Valera and Avinash Kumar Agarwal, *Methanol as an alternative fuel for diesel engines*, *Methanol and the alternate fuel economy*, Springer, 2019, pp. 9–33.
- [104] Qiang Wang, Xi Chen, Awadhesh N Jha, and Howard Rogers, *Natural gas from shale formation—the evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in united states*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30** (2014), 1–28.
- [105] LI Wei, CHEN Wei, and WANG Dandan, *Research and development of thermochemical energy storage based on hydrated salt*, *Refrigeration and Air-Conditioning* **17** (2017), 14–21.
- [106] SK Wilkinson, LGA Van De Water, B Miller, MJH Simmons, E Hugh Stitt, and MJ Watson, *Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts—a spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under co/co2/h2 feeds*, *Journal of Catalysis* **337** (2016), 208–220.
- [107] *Energía y Sociedad*, 3.2. *reservas, extracción y producción*.
- [108] T Yan, RZ Wang, TX Li, LW Wang, and Ishugah T Fred, *A review of promising candidate reactions for chemical heat storage*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **43** (2015), 13–31.
- [109] L Yang and X Ge, *Biogas and syngas upgrading*, *Advances in bioenergy*, vol. 1, Elsevier, 2016, pp. 125–188.

- [110] ———, *Chapter three—biogas and syngas upgrading, advances in bioenergy*, 2016.
- [111] Kazuaki Yazawa, Patrick J Shamberger, and Timothy S Fisher, *Ragone relations for thermal energy storage technologies*, *Frontiers in Mechanical Engineering* **5** (2019), 29.
- [112] Liang Yu, Yebing Mao, Yue Qiu, Sixu Wang, Hua Li, Wencao Tao, Yong Qian, and Xingcai Lu, *Experimental and modeling study of the autoignition characteristics of commercial diesel under engine-relevant conditions*, *Proceedings of the Combustion Institute* **37** (2019), no. 4, 4805–4812.
- [113] Z Zakaria and Siti Kartom Kamarudin, *Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **65** (2016), 250–261.
- [114] XR Zhang and H Yamaguchi, *An experimental study on evacuated tube solar collector using supercritical co₂*, *Applied Thermal Engineering* **28** (2008), no. 10, 1225–1233.
- [115] Xudong Zhen and Yang Wang, *An overview of methanol as an internal combustion engine fuel*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **52** (2015), 477–493.
- [116] Andreas Züttel, Arndt Remhof, Andreas Borgschulte, and Oliver Friedrichs, *Hydrogen: the future energy carrier*, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **368** (2010), no. 1923, 3329–3342.