

Procesos químicos en la lucha contra el cambio climático: desde la escala del material hasta la escala del proceso

Salvador Ordóñez García

Resumen: El efecto invernadero supone un importante desafío en el desarrollo de procesos químicos, dado que es un problema que depende explícitamente del uso de la energía. Este artículo aborda distintas estrategias para la mitigación de este efecto basadas en procesos químicos. Se abordan cuatro líneas de investigación a este respecto: análisis de nuevos tipos de procesos químicos para la obtención de combustibles y productos químicos a partir de biomasa mediante etapas de hidrólisis-aldolización-hidrogenación; el desarrollo de nuevos adsorbentes para la eliminación de CO₂ de gases de combustión; el aprovechamiento de emisiones gaseosas pobres en metano mediante su combustión en reactores catalíticos de flujo inverso; y la fabricación de hidrógeno con mínimas emisiones de carbono usando la tecnología de reactores de membrana.

Palabras clave: Huella de carbono, biocombustibles de segunda generación, adsorción de CO₂, reactores de flujo inverso, reactores de membrana.

Abstract: Greenhouse effect related issues are a great challenge in the development of chemical processes, since this effect explicitly depends on energy use. This article is focused on different approaches for overcoming this problem based on chemical processes. Four different approaches are considered: new chemical processes for obtaining chemicals and biofuels from biomass (based on hydrolysis-aldolisation-hydrogenation); the development of new adsorbents for CO₂ removal; the combustion of lean methane-air mixtures in catalytic reverse flow reactors, and the use of membrane reactors for manufacture hydrogen with low carbon footprint.

Keywords: Carbon footprint, second generation biofuels, CO₂ adsorption, reverse flow reactor, membrane reactors.

Introducción

Los aspectos ambientales han adquirido un peso cada vez más importante en la actividad industrial. A este respecto, el calentamiento global ha sido un problema especialmente determinante, dado que depende explícitamente del uso de la energía, mientras que otros problemas ambientales de tipo global dependían de aspectos mucho más específicos, tales como determinados productos químicos (por ejemplo los CFCs en el caso de la disminución de la concentración de ozono estratosférico) cuya sustitución era tecnológicamente viable.

Como es sabido, el dióxido de carbono es responsable de más del 60% del incremento antropogénico de este efecto; el metano contribuye en un 20%, y el restante 20% es causado por óxidos de nitrógeno, el ozono y una serie de gases industriales producidos en mucha menor proporción.¹ Es importante destacar, que aunque cuantitativamente el CO₂ es el principal contribuyente al efecto invernadero, otros gases

habituales en el ámbito industrial (CH₄, N₂O), presentan un impacto por unidad de masa de gas sensiblemente mayor.

Las emisiones de CO₂ tienen su principal origen en los procesos de combustión para la obtención de energía, tanto en fuentes fijas (generación de electricidad, procesos industriales, etc.) como en fuentes móviles (quema de combustibles de automoción).²

Esta estrecha relación entre uso de la energía y efecto invernadero es, por un lado, la principal responsable de la dificultad de consensuar leyes para mitigar este efecto, y por otro lado, hace que se precisen nuevas técnicas de producción que requieran un menor consumo energético, que utilicen una fuente de energía con menor potencial de generación de estos gases, o que permitan la captación de estos gases de efecto invernadero.

Aunque hay infinidad de caminos para luchar contra el cambio climático a partir del desarrollo de nuevos procesos químicos, algunas de las posibles vías son las que se citan a continuación:

1. Aumento de la eficacia energética de los procesos.
2. Búsqueda de nuevas fuentes de energía con bajo impacto ambiental.
3. Diseño de nuevos procesos que permitan la captación de los gases de efecto invernadero de una forma económica.

Este artículo revisa varias de las tecnologías en desarrollo para la obtención de combustibles a partir de materias primas renovables, y la generación de energía con baja huella de carbono, en las que el grupo de investigación del autor está trabajando activamente. En todas estas aplicaciones se observará que se deben de unificar dos tipos de escalas al abordar este proceso. Una primera escala desde el punto de vista del desarrollo de materiales apropiados para las nuevas aplicacio-



Salvador Ordóñez García

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnol. Medio Ambiente.
Universidad de Oviedo.
C/ Julián Clavería, s/n - 33006 - Oviedo.
C-e: sordonez@uniovi.es

Recibido: 07/07/2011. Aceptado: 04/09/2011.

nes y otra escala desde el diseño de nuevos procesos químicos (reactores, operaciones de separación, etc.) que permitan minimizar el impacto ambiental asociado a la generación de energía y fabricación de productos químicos.

Nuevos procesos químicos para la fabricación de combustibles y productos químicos a partir de biomasa

Las energías renovables se están imponiendo como una alternativa viable a las fuentes energéticas tradicionales, conllevando una significativa disminución del impacto ambiental de la generación de energía. Así, en lo que respecta a la generación de energía eléctrica, las energías eólica y fotovoltaica cada vez tienen un peso mayor en el mix energético de los países industrializados. Así, en el caso de España, las energías renovables representaron en 2010 un peso en el consumo del 13,5%.³ Para 2020, el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables 2011-2020 fija unos objetivos del 22,7%, siendo la mitad lo aportado por la energía eólica.⁴ Para alcanzar este reto es necesario contar con un modelo en el que las energías renovables representen un papel importante, siendo técnicamente factible una sustitución de los métodos tradicionales de generación de electricidad.

Sin embargo, la situación es más complicada cuando se analiza la problemática asociada al transporte. Aunque se está comenzando utilizar energía eléctrica para mover vehículos, éstos todavía son muy caros, menos accesibles, y con menores prestaciones que los vehículos que usan combustibles líquidos de origen petroquímico (gasolinas y gasóleos). En este caso, la alternativa sostenible sería la sustitución del petróleo por biomasa como materia prima para la producción de estos combustibles.⁵ Así, aunque la combustión de estos biocombustibles libere CO₂, éste habría sido captado con anterioridad por los organismos fotosintéticos, con lo que el balance neto de generación sería nulo.

A este respecto, la fabricación de biodiesel (sustituto del gasóleo)⁶ a partir de aceites vegetales y de bioetanol (aditivo a gasolinas)⁷ por fermentación de azúcares y almidones, corresponde el primer esfuerzo en este sentido (combustibles de primera generación). Sin embargo, estos dos productos químicos presentan un grave problema, las materias primas que usan son materias primas de uso alimentario (soja, colza, girasol; para el biodiesel; y cereales y caña de azúcar para el bioetanol). Por ello, se deben desarrollar procesos que permitan obtener biocombustibles a partir de materiales lignocelulósicos,⁸ que constituyen la mayor parte de la biomasa. Si observamos la estructura química de la celulosa (ejemplo de estructura química habitual en la biomasa) y la comparamos con la de un combustible (habitualmente un hidrocarburo, de entre 5 y 10 átomos de carbono en el caso de gasolinas, o más de 13 en el caso de gasóleos), se observan dos grandes diferencias:

1. Las estructuras de la biomasa contienen una gran cantidad de átomos de oxígeno, lo que redundará en peores propiedades de combustión.
2. El número de átomos de carbono enlazados entre sí es pequeño, a lo más seis átomos de carbono. La naturaleza polimérica de las fracciones de la biomasa se consigue a través de enlaces o-glicosídicos hidrolizables.

Por tanto, en el caso de una hidrólisis (que puede realizarse química o enzimáticamente) de estos materiales, se conseguirían disoluciones acuosas de azúcares sencillos (de cinco o seis carbonos), así como productos de degradación de éstos, tales como derivados del furfural.⁹ Aunque técnicamente es posible hidrogenar estos compuestos, los productos resultantes serían alcanos lineales de bajo peso molecular, tales como el pentano o el hexano, de muy malas propiedades detonantes para ser usados como gasolinas.

Una posible alternativa para superar este problema es condensar estas moléculas entre sí para formar moléculas de mayor tamaño. Aunque los azúcares sencillos no presentan grupos funcionales capaces de condensar las moléculas a partir de la formación de enlaces carbono-carbono, mediante reacciones de deshidratación es relativamente sencillo transformar los azúcares sencillos en moléculas con grupos carbonílicos, tales como el furfural o el hidroximetilfurfural. Estas moléculas pueden condensarse formando enlaces C-C mediante reacciones de condensación aldólica,¹⁰ reacciones que precisan de catalizadores básicos, bien sean homogéneos o heterogéneos. La posterior hidrogenación de estos aductos lleva a la formación de alcanos cuya longitud de cadena puede ser prefijada en función de los reactivos usados en la etapa de aldolización (Figura 1). Esta estrategia es muy prometedora para la preparación de combustibles de tipo diesel o queroseno, mientras que no es tan apropiada para gasolinas dado el carácter altamente lineal de los alcanos obtenidos.

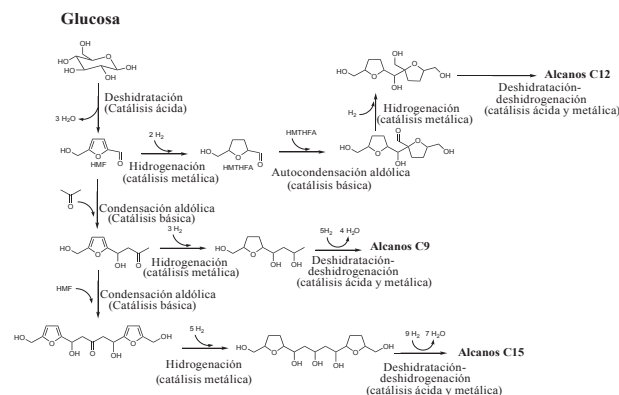


Figura 1. Obtención de alcanos líquidos a partir de glucosa mediante reacciones de deshidratación, aldolización e hidrogenación (adaptado de la referencia 11).

En esta serie de reacciones, el paso determinante es la condensación aldólica con el fin de conseguir aumentar la longitud de cadena hidrocarbonada. Aunque esta reacción es ampliamente conocida en el ámbito de la química orgánica, cuando se aplica a este proceso, surge la limitación de que la reacción se debe realizar en fase acuosa (el hidrolizado de celulosa se encontrará en dicha fase), y a bajas temperaturas (temperaturas elevadas comprometerían la viabilidad económica de la técnica). Por otra parte, la utilización de disoluciones básicas, tales como NaOH no resulta apropiada, por cuanto se generaría una cantidad importante de aguas contaminadas. En cuanto a los catalizadores heterogéneos, los más empleados son óxidos mixtos tales como óxidos de Mg y Zr, Mg y Al, Ca y Al, etc.¹² Otro tipo de sólidos básicos son los materiales

carbonosos (carbónes activos, nanotubos de carbono, nanofibras, grafitos, etc.), a los que por métodos químicos se les han insertado grupos funcionales de tipo básico, tales como grupos amino. Sin embargo, la mayor parte de estos materiales, solamente son activos a temperaturas mayores que las deseadas.

Como alternativa a estos materiales, se ha observado que la dispersión de esos óxidos mixtos sobre materiales carbonosos aumenta la concentración y fuerza de los centros básicos, haciendo que sean catalizadores activos para las reacciones de aldolización a temperatura ambiente y en medio acuoso. Así, en la Figura 2 se observa el perfil de desorción de CO₂ de un óxido mixto Mg-Zr soportado sobre distintos materiales carbonosos (nanofibras de carbono y grafitos de alta superficie) en comparación con el sólido masivo, observándose que dependiendo del soporte carbonoso y del método de preparación, la distribución de centros básicos cambia marcadamente, y con ello la actividad para las reacciones de condensación.

La condensación aldólica también permite otras reacciones de valorización de recursos renovables, así por ejemplo, el bioetanol obtenido por vías fermentativas, puede transformarse en productos de mayor valor añadido, tales como el 1,3-butadieno o el butanol, a través de las denominadas reacciones de Guebert (Figura 3).¹³

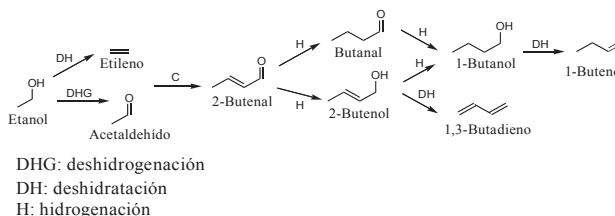


Figura 3. Mecanismo de condensación del etanol sobre catalizadores básicos (adaptado de las referencias 14 y 15).

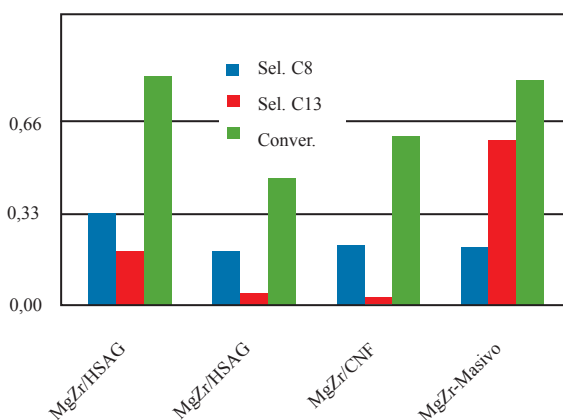
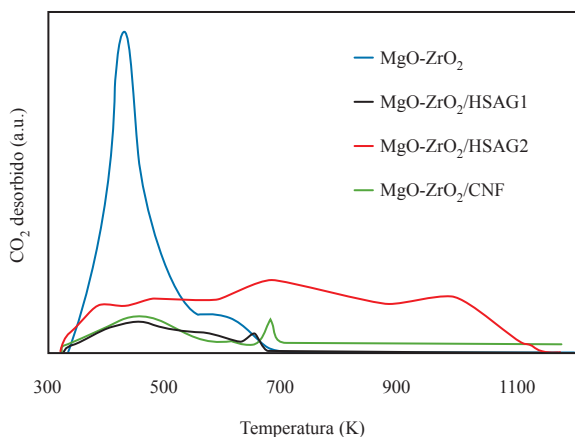


Figura 2. a) Perfil de desorción de CO₂ de un óxido mixto Mg-Zr soportado sobre materiales carbonosos: nanofibras de carbono (CNF) y grafitos de alta superficie (HSAG) –dos métodos de impregnación–. b) Conversión de los catalizadores de Mg-Zr en la condensación aldólica de furfural y acetona, y su selectividad a los productos de reacción C8 y C13.

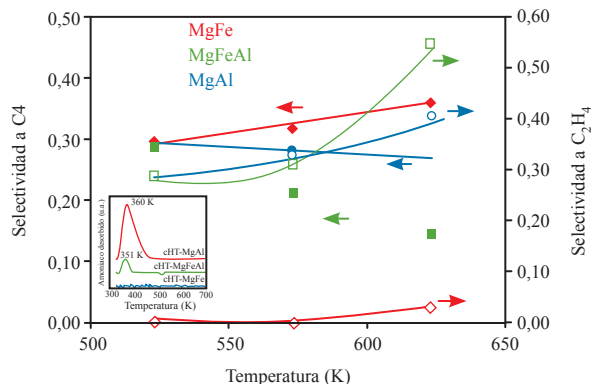


Figura 4. Selectividad a los compuestos C4 y al etileno de los catalizadores Mg, Al y Fe en la condensación del etanol. Influencia de la presencia de centros ácidos (adaptado de la referencia 15).

Esta reacción habitualmente se realiza sobre catalizadores sólidos básicos, pero presenta el problema de la baja selectividad hacia productos C4. Esto es así debido a que el etanol presenta dos formas de activación, una sobre centros ácidos o centros básicos muy fuertes que resulta en la producción de etileno, y la otra sobre centros básicos moderados, y que resulta en la formación de acetaldehído, punto de partida para la formación de los compuestos C4 por condensación aldólica.¹⁴ A este respecto, la mayor parte de los catalizadores básicos, tales como los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, presentan tanto centros ácidos como centros básicos. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado sistemáticas para modificar estos materiales haciendo disminuir la concentración de los centros ácidos en estos catalizadores sin apenas variar la distribución de centros básicos. El método más exitoso para tal fin es la sustitución total o parcial de los iones Al³⁺ por iones Fe³⁺ en la estructura de la hidrotalcita.¹⁵ Así, en la Figura 4 se observa que los óxidos mixtos Mg-Fe presentan una nula acidez superficial (perfil plano de desorción térmica de amoníaco) y son los más selectivos hacia la formación de productos de condensación.

Desarrollo de adsorbentes para la captura de CO₂

Dado que la utilización de combustibles orgánicos va a seguir siendo imprescindible para la generación de energía, la eliminación selectiva del dióxido de carbono en los gases de combustión continúa siendo un problema tecnológico para el cual ninguna de las soluciones actualmente propuestas es satisfactoria.

Así, los métodos basados en reacciones químicas, tales como los basados en la reacción de carbonatación del óxido de calcio, presentan el problema del alto coste energético de la reacción de descarbonatación para regenerar el óxido de calcio.¹⁶ Además esta reacción nunca es totalmente reversible, lo que significa que en los ciclos de carbonatación (captura del CO₂ en la corriente diluida por reacción con CaO) y descarbonatación (generación de una corriente concentrada en CO₂ por descomposición térmica del CaCO₃ formado en la etapa anterior) habrá un consumo neto de CaO a tener en cuenta. Otros métodos como los de oxidación, se basan en quemar el combustible con O₂ puro, con el fin de obtener una corriente rica en CO₂, mucho más apropiada para el confinamiento de dicho gas. En este caso, el mayor problema radica en los costes de separación del oxígeno del aire, además de la recirculación parcial de los gases de combustión, lo que encarece el proceso. Debe considerarse que la forma más habitual de trabajar en este proceso consiste en recircular los gases de combustión de tal forma que el papel de diluyente térmico que ejerce el nitrógeno en un proceso de combustión comercial pasa a ser realizado por el CO₂.

Dentro de las alternativas basadas en operaciones básicas de transferencia de materia, la absorción con disoluciones acuosas de carácter básico, tales como disoluciones acuosas de etanolamina, es la solución más aceptada. Previamente a la eliminación del CO₂, los gases de combustión son enfriados y, las partículas y otras impurezas son eliminadas. Luego el gas se conduce al absorbedor donde se pone en contacto con el disolvente, que retiene selectivamente el CO₂ mediante un proceso de absorción reactiva.¹⁷ El disolvente rico en CO₂ se retira de este equipo y se conduce a otra unidad donde se calienta para desorber el CO₂, y el disolvente se recircula al proceso. Este CO₂ está ya concentrado para la etapa de transporte. Esta tecnología se estableció en los años 60 en las industrias químicas para la eliminación del sulfuro de hidrógeno y CO₂. La pureza del CO₂ obtenido es superior al 99% y permite trabajar con grandes volúmenes. Los principales inconvenientes tanto de la metiltilamina (MEA) como de otras aminas son la corrosión en presencia de O₂ y otras impurezas, la degradación del disolvente por reacción con SO₂ y NO_x (habituales en los gases de combustión) y la gran cantidad de energía requerida en la regeneración de los disolventes.

En cuanto a la adsorción, ésta consiste en la retención selectiva del CO₂ en materiales sólidos, preferentemente de carácter básico. El gas es alimentado al lecho de adsorbente que adsorbe CO₂ y permite a los otros pasar a su través. Esta técnica requiere la existencia de dos lechos en paralelo, de modo que cuando el primer lecho contiene la máxima capacidad de CO₂, la alimentación se conduce a un segundo lecho y se regenera el lecho saturado en CO₂. En *pressure-swing-adsorption* (PSA), el adsorbente se regenera reduciendo la presión. En *temperature-swing-adsorption* (TSA), el adsorbente se regenera elevando la temperatura, y en *electric-swing-adsorption* (ESA) haciendo pasar una corriente eléctrica de bajo voltaje a través del lecho.¹⁸ PSA y TSA son sistemas usados comercialmente para la separación de gases y se emplean también en la producción de hidrógeno y en la separación de CO₂, si bien ESA apenas ha sido empleada. Hasta el momento, la adsorción todavía no

ha sido considerada como un proceso atractivo a gran escala para la separación de CO₂ de corrientes efluentes de gases debido a que la capacidad y selectividad hacia el CO₂ de los adsorbentes disponibles es baja.¹⁸

Por todo ello, es de gran interés el desarrollo de materiales adsorbentes capaces de operar a temperaturas más altas en presencia de vapor de agua, y con mayor capacidad y selectividad hacia el CO₂. Tradicionalmente, los principales materiales empleados como adsorbentes eran los carbones activos,¹⁹ sin embargo, dependiendo de la aplicación específica a la que se quieran destinar, la separación del CO₂ puede ser llevada a cabo en un amplio intervalo de temperaturas (sin excluir temperaturas considerablemente elevadas), temperaturas a las cuales la estabilidad térmica de los carbones activos se puede ver afectada.²⁰ En nuestro grupo de investigación, se han buscado adsorbentes alternativos en tres direcciones: el empleo de zeolitas modificadas, la preparación de óxidos mixtos basados en hidrotalcitas, y la modificación de sólidos básicos (tales como el MgO) para aumentar su superficie específica y su capacidad de adsorción.

Los materiales basados en zeolitas, tales como las zeolitas A o X, son materiales de alta porosidad, y ampliamente usados en la adsorción de otros compuestos orgánicos o inorgánicos, presentando además elevadas estabilidades térmicas para ser usados en los ciclos de adsorción/desorción. Sin embargo, se trata de sólidos ácidos, con lo que tienen una baja afinidad por la adsorción de un gas ácido como es el CO₂. Sin embargo, esa afinidad puede ser modulada mediante procesos de intercambio iónico. Así, la sustitución de protones o iones sodio de estas estructuras por otros iones más electropositivos, tales como el Cs aumenta la afinidad de estos materiales por el CO₂, incrementando tanto la capacidad de adsorción como la facilidad de regeneración. Además, el mayor radio atómico de este elemento aumenta el tamaño de poro medio de la zeolita facilitando la difusión del CO₂ dentro de la estructura zeolítica. Por otro lado, estos materiales son activos como adsorbentes de CO₂ incluso a temperaturas por encima de los 473 K (temperaturas a las cuales las zeolitas de partida o los carbones activos no son válidos).^{21,22}

Otro tipo de materiales cuyo uso se ha estudiado han sido los óxidos mixtos basados en hidrotalcitas. Estos materiales consisten básicamente en laminas apiladas de brucita [Mg(OH)₂], con una parte de los iones Mg²⁺ estando sustituidos por cationes (Al³⁺). Los excesos de carga positiva están compensados con aniones carbonato. La descomposición térmica de estos materiales genera unos óxidos mixtos de carácter muy básico y cierto desarrollo superficial. El efecto de varios parámetros (catión incorporado, modo de adición de magnesio y aluminio, los precursores, la presencia de ultrasonidos, y la temperatura de calcinación) en la preparación de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas Mg:Al (3:1) ha sido estudiado, determinando su influencia tanto sobre la adsorción de CO₂, como sobre la reversibilidad/irreversibilidad de este proceso, aspecto de gran importancia para determinar la regenerabilidad del adsorbente. Se observó que parámetros como la presencia/ausencia de ultrasonidos, el modo de adición de los precursores o la temperatura de calcinación fueron claves en las propiedades

físico-químicas de los materiales, llegando a capacidades de adsorción de 1 mmol/g a 323 K y 100 kPa. En este punto, el estudio mediante espectroscopía infrarroja de las moléculas de CO₂ adsorbidas sobre los materiales sólidos, fue de gran utilidad para establecer la fortaleza de la interacción entre adsorbato y adsorbente. Así, se ha podido correlacionar el carácter altamente reversible de la adsorción con la presencia de moléculas de CO₂ adsorbidas en forma bidentada (es decir con dos uniones), mientras que estructuras de tipo monodentado se corresponden con una interacción más fuerte, y por tanto con un mayor grado de irreversibilidad en el proceso de adsorción.²³

Por otra parte, los óxidos de magnesio son también un material a tener en cuenta como posibles adsorbentes de CO₂, ya que pueden dar lugar a una reacción de carbonatación mucho más reversible que la análoga con el óxido de calcio. Así, aunque la capacidad de retención es menor que la del CaO, presenta una mayor facilidad en la regeneración, lo que lo hace un adsorbente prometedor.²⁴ Sin embargo, una desventaja de este material es su baja superficie específica. Nuestro grupo de investigación está desarrollando un sencillo procedimiento que permite incrementar la superficie específica de este óxido desde los 25 hasta aproximadamente 250 m²/g, lo que también repercute en la capacidad de adsorción de CO₂. Este método consistió en la hidratación-deshidratación de óxidos de magnesio de baja área superficial. Estudios de difracción de rayos X a temperatura programada de la muestra, sugirieron que los defectos creados durante la descomposición térmica de la brucita en periclasa afectaron notablemente al comportamiento de estos materiales como adsorbentes de CO₂, llegando a 1,5 mmol/g a 323 K y 100 kPa.²⁵

Aprovechamiento energético de emisiones ricas en metano

Las emisiones de metano son relativamente frecuentes en diversas actividades entre las que cuantitativamente destaca la minería del carbón. Las minas de carbón, especialmente las de tipo bituminoso, contienen cantidades significativas de metano adsorbido. Durante la explotación de la mina este gas metano se desprende provocando un importante problema de seguridad (las conocidas explosiones de grisú). Con el fin de evitar este problema, las minas subterráneas disponen de sistemas de ventilación para asegurar que la concentración de metano dentro de la mina está por debajo de los límites de seguridad. Dichos sistemas emiten al exterior unas corrientes gaseosas que se caracterizan por su elevado caudal (alrededor de 1 m³/s) y su baja concentración en metano (500-5000 ppm).²⁶ Aunque tradicionalmente estas emisiones no se consideraban contaminantes, debido al alto potencial de calentamiento global que tiene el CH₄ (alrededor de 21 veces mayor que el correspondiente al dióxido de carbono) está incrementando el interés en el tratamiento de estas corrientes. A este respecto, usando indicadores tales como la huella de carbono (es decir, el dióxido de carbono emitido asociado a una actividad, medido en toneladas equivalentes de CO₂)²⁷ se ha concluido que la contribución más importante al impacto medioambiental de una mina de carbón durante su fase de extracción corresponde precisamente

a estos gases de venteo, especialmente al metano. Es más, hay estimaciones que indican que cualquier acción encaminada a la reducción del metano en estas emisiones podría llegar a reducir la huella de carbono incluso un 70%.²⁸

Por otra parte, los caudales globales de metano emitidos en estas corrientes son importantes, con lo que un tratamiento oxidativo de estas corrientes conllevaría, a la vez que una minimización del impacto ambiental de estas corrientes, una generación de energía, dado que la combustión de metano es una reacción altamente exotérmica. La combustión de este tipo de emisiones plantea varios problemas técnicos, derivados del alto caudal y baja concentración de estas emisiones.²⁹ Se considera que la combustión catalítica es la mejor técnica para el tratamiento de estas emisiones dado que requiere menores temperaturas de operación. Sin embargo, una planta típica de combustión catalítica puede operar autotérmicamente, gracias a la recuperación del calor de los gases de salida del reactor por medio de intercambiadores de calor de carcasa y tubos, cuando el ΔT_{ad} (es decir, el incremento de temperatura del gas cuando se produce la combustión completa del hidrocarburo) es superior a 150 K. Para una mezcla metano-aire, este valor se alcanza con concentraciones mayores de 5000 ppm.³⁰ Valores menores de ΔT_{ad} requieren un aumento del tamaño de los intercambiadores para seguir manteniendo la operación autotérmica, llegando a superar el tamaño óptimo a partir del cual la operación de intercambio pierde eficiencia. Además, este tipo de procesos son difícilmente adaptables a los casos en que la alimentación tiene caudales y concentraciones variables. A este respecto, los reactores catalíticos que operan en condiciones no estacionarias, tales como el reactor de flujo inverso (o reactor con intercambio periódico del sentido de flujo), permiten trabajar en condiciones mucho más desfavorables de concentración de metano, a la vez que permiten un control más robusto de la operación. En el caso de los procesos de combustión catalítica, ha resultado ser muy interesante el estado transitorio inducido por la inversión periódica del sentido de flujo de la alimentación a través del lecho, que permite altos niveles de acumulación del calor de reacción y por tanto de eficiencia energética, siendo posible la operación autotérmica (sin aporte de energía) cuando se alimentan mezclas gaseosas a temperatura ambiente muy diluidas, por ejemplo con un incremento adiabático de temperatura de 10 K, correspondiente aproximadamente a una mezcla de 370 ppmV de metano en aire.³¹

La capacidad acumulativa de estos reactores de flujo inverso (RFI) hace que se pueda recuperar gran parte del calor generado por la reacción, haciendo que un RFI actúe como amplificador de la ΔT_{ad} , ya que el aumento sobre la temperatura de entrada puede llegar a ser del orden de $10\Delta T_{ad}$.³² Esto se entiende si se tiene en cuenta el perfil de temperatura típico en un RFI con reacción exotérmica que se puede observar en la Figura 5. Como se puede ver en dicha figura, la temperatura de salida es baja. Esa caída de la temperatura en la zona de salida del reactor no se podría conseguir en un proceso de lecho fijo estacionario. Invertiendo el sentido del flujo antes de que el frente de alta temperatura se acerque a los límites del reactor, se consigue que la temperatura de salida sea siempre baja, siendo por tanto el calor de reacción almacenado en el interior del reactor.

En resumen, las principales ventajas que ofrecen los reactores de flujo inverso son las siguientes:

- Bajo consumo de energía debido a que no se necesitan procesos previos de concentración de hidrocarburos y se puede operar con la entrada a temperatura ambiente para concentraciones superiores a $0,5\text{-}0,8\text{ g/m}^3$.
- Potencial recuperación de calor de reacción en una proporción de hasta el 70% para concentraciones en torno a 2 g/m^3 de hidrocarburo.
- Baja caída de presión para el conjunto de la unidad de tratamiento, debido a su tamaño y temperatura de operación relativamente bajos.
- Baja sensibilidad del proceso para fluctuaciones importantes de la concentración y caudal de entrada.
- Es posible recuperar la operatividad de la unidad sin aporte de energía incluso después de largas paradas (este aspecto mejora con el aumento del tamaño del reactor).
- Simplicidad de diseño y operación.
- Bajas pérdidas de calor debidas al menor tamaño total de las instalaciones correspondientes.
- No se forman óxidos de nitrógeno.

Cuando la concentración de hidrocarburo en la corriente residual supera los $2,5\text{-}3\text{ g/m}^3$, se puede utilizar el proceso de purificación como fuente secundaria de energía (vapor, agua caliente, gas caliente, etc.), pudiendo incluso resultar el pro-

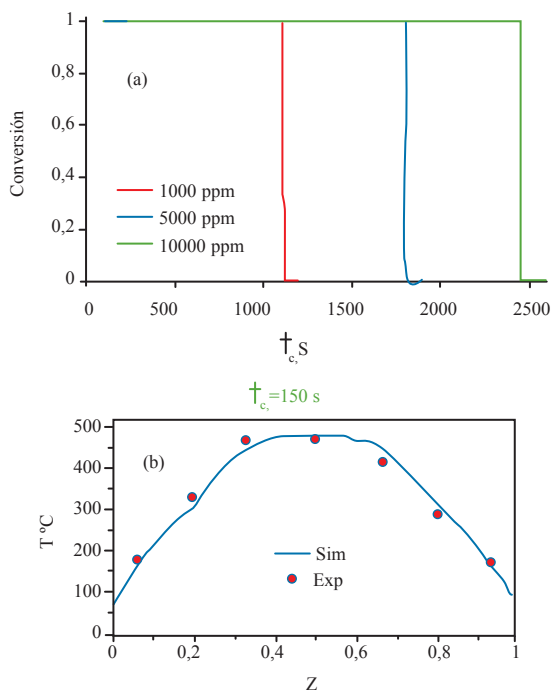


Figura 5. Evolución de la eficacia para la combustión de metano con el tiempo de inversión de la dirección del flujo para distintas conversiones de metano (a) y forma del perfil de temperatura para un instante dado y un tiempo de inversión dado (b, el flujo entra por $z = 0$). RFI con catalizador particulado de Pd, velocidad espacial 12 h^{-1} .

ceso en su conjunto rentable en algunos casos.³³ La recuperación de calor se haría con sistemas del tipo del de la Figura 6.

Sin embargo, surgen varios problemas cuando se trata de diseñar y estudiar el funcionamiento de estos reactores para procesos de combustión. El primero de ellos radica en que, como se ha dicho anteriormente, para la correcta operación del RFI se precisa un comportamiento perfectamente adiabático del mismo. En equipos de dimensiones industriales, este comportamiento es relativamente sencillo debido a la baja relación superficie externa con respecto al volumen de estas instalaciones. Sin embargo, ese comportamiento es mucho más difícil de conseguir en equipos de pequeñas dimensiones, dado que además, la presencia de aislantes aumenta la inercia térmica del reactor. Nuestro grupo, ha desarrollado y patentado un equipo para solucionar este problema, consistente en un lecho fijo situado en un horno eléctrico segmentado axialmente. Dentro del reactor se mide la temperatura a distintas alturas y se hace que la temperatura medida sea la consigna para la temperatura para el segmento de horno que se encuentra a esa altura. De esta forma, al igualar la temperatura dentro y fuera del reactor, se anula la transmisión de calor y por ello el reactor se comporta como adiabático.^{34,35}

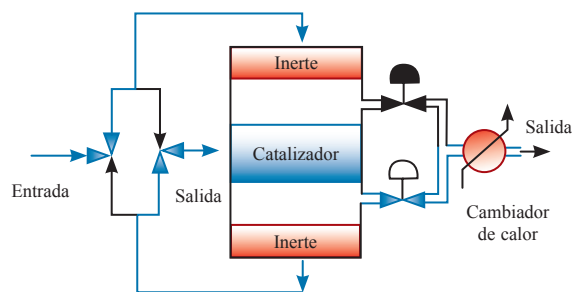


Figura 6. Posible configuración de un reactor de flujo inverso para el aprovechamiento energético de gases de venteo con bajas concentraciones de metano (adaptado de la referencia 33).

Respecto a la modelización de estos reactores, se debe considerar que se trata de un reactor que funciona de un modo intrínsecamente no estacionario, con lo que es necesario plantear los balances de materia y energía en estado no estacionario, y se deben resolver sistemas de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, con el tiempo y la coordenada axial como variables independientes. En este tipo de sistemas matemáticos, tanto los algoritmos de resolución, como las condiciones límite del sistema juegan un papel relevante.³⁵

Otro aspecto a ser considerado es el tipo de catalizador a ser usado. Así, catalizadores de tipo estructurado (pastillas de catalizador) son el tipo de material más estudiado, pero pueden generar caídas de presión importantes cuando se trabaja con caudales elevados de gas a tratar. Sin embargo, la alternativa más utilizada para el tratamiento de emisiones gaseosas de alto caudal –los reactores monolíticos–, presentan problemas para operar en RFI dada su menor inercia térmica que propicia una mayor disipación de calor y que se alcancen menores temperaturas dentro del reactor. En la actualidad se está trabajando en lechos catalíticos con propiedades intermedias, tales como las espumas catalíticas.

Integración de procesos catalíticos y de membrana para la producción de hidrógeno

Otra de las direcciones en las que se trabaja en la generación limpia de energía es la del uso del hidrógeno como vector energético. La combustión de hidrógeno sólo libera agua como producto de reacción, a la vez que puede realizarse en las denominadas celdas de combustible, dispositivos electroquímicos que permiten una mayor eficacia en el aprovechamiento de la energía liberada en la reacción.³⁶ Sin embargo, se debe considerar que el hidrógeno no es una fuente de energía de por sí, ya que en la naturaleza apenas se encuentra esta molécula. La forma más habitual de obtención del hidrógeno es a partir de recursos fósiles, mediante reacciones de gasificación de carbones y fracciones petrolíferas pesadas, o mediante reformado (habitualmente catalítico) de gas natural o fracciones petrolíferas ligeras. Ambas reacciones son de tipo endotérmico, y tienen como objetivo la generación de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Una posterior reacción de este gas con agua, (la reacción de desplazamiento del gas de agua, *WGS*), transformando el monóxido de carbono en CO_2 e hidrógeno a través de una reacción reversible exotérmica, permite enriquecer la corriente en hidrógeno.

Estas dos reacciones catalíticas, el reformado de hidrocarburos y la reacción *WGS*, plantean importantes problemas de operación y de eficacia dado su carácter termodinámicamente reversible. Nuestro grupo de investigación ha trabajado con dos estrategias para alterar la distribución termodinámica de reactivos y productos dentro del reactor, especialmente en las reacciones *WGS*: la utilización de reactores de flujo inverso, y los reactores de membrana selectiva.

En el primer caso, la ventaja del reactor de flujo inverso frente a los reactores de lecho fijo convencionales radica en que el perfil de temperatura dentro del reactor después de cada inversión del sentido del flujo, presenta una forma similar a la trayectoria óptima temperatura-conversión para una reacción reversible exotérmica.³⁷

Otra alternativa para conseguir este desplazamiento es la operación con un tipo distinto de reactor, denominado reactor de membrana.³⁸ En un reactor catalítico de lecho fijo, las paredes externas del reactor son de un material no poroso, produciéndose la reacción según la corriente fluida atraviesa el lecho fijo de catalizador. En un reactor de membrana, la pared externa del reactor es de un material que permite la permeación selectiva de alguno de los reactivos o productos. En el caso de la reacción *WGS*, se trataría de usar materiales selectivos al paso de hidrógeno. De esta forma, al estar retirando uno de los productos del medio de

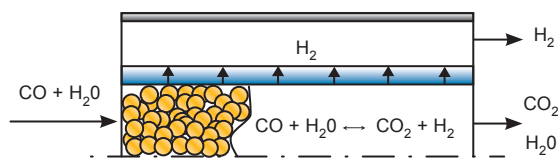


Figura 7. Esquema del funcionamiento de un reactor de membrana con membrana selectiva al transporte de hidrógeno, aplicado a la reacción de desplazamiento del gas de agua.

reacción, el equilibrio se desplazará hacia la formación de más productos. En el caso más ideal y trabajando con una mezcla estequiométrica de CO y H_2O , se podría conseguir obtener dos corrientes de producto, una de hidrógeno puro (obtenida a través de la membrana, en lo que se denomina corriente de permeado) y otra de CO_2 pura, según se muestra en la Figura 7.

La aplicación de este tipo de reactores a escalas industriales plantea dos tipos de problemas. Por un lado, la selección del material de la membrana. Es sabido que el paladio metálico es un material selectivo para el transporte de hidrógeno, ya que el hidrógeno forma hidruros estables de paladio que pueden formarse o descomponerse en función de la presión parcial de hidrógeno, de tal forma que se formarán del lado del reactor y se descompondrán del lado de la membrana si se aplica vacío o se hace circular un gas inerte. Sin embargo, el paladio es un metal muy caro, y el uso de membranas de paladio es inasumible en un proceso industrial. Debido a esto, se ha propuesto el uso de membranas de tipo compuesto formadas por capas delgadas de paladio (o sus aleaciones) sobre soportes porosos. Los materiales que actúan como soportes deben presentar buenas propiedades mecánicas y permitir la deposición de capas delgadas pero homogéneas de paladio. Por ello, las configuraciones en las que se trabaja en la actualidad consisten en estructuras básicas de acero poroso, impregnadas con materiales cerámicos, sobre los que se deposita el paladio bien por métodos físicos (deposición en fase vapor), químicos (impregnando con sales de paladio y reduciendo químicamente), o electroquímicos (empleado corriente continua para la reducción de los precursores). La mayor complejidad de estas estructuras hace que la modelización de la difusión del hidrógeno a través de la membrana sea más compleja, ya que además de los mecanismos de adsorción-disolución-desorción antes citados, se debe de considerar la presencia de fenómenos de transferencia de materia en la estructura porosa.

Otra complicación que es necesario abordar en estos procesos es la modelización del reactor. En reactores de lecho fijo convencional, puede considerarse que no hay ningún perfil de propiedad (presiones, temperaturas, composiciones químicas) en la dirección radial del reactor, siendo solamente necesario el análisis en la dirección axial, lo que da lugar a ecuaciones de variación de propiedad unidimensionales. Sin embargo, en los reactores de membrana, debido a que la permeación ocurre a través de la pared externa del reactor, los perfiles radiales de propiedad son importantes, y los modelos de tipo unidimensional no son apropiados. En este caso, los modelos deben ser de tipo bidimensional, es decir considerando la coordenada axial y la radial.

Conclusiones

La búsqueda de formas de generar energía con una menor huella de carbono es uno de los grandes desafíos tecnológicos en el campo de la química. Esta búsqueda de nuevos procesos debe realizarse a dos escalas distintas y complementarias: el desarrollo de nuevos materiales funcionales y el diseño de reactores químicos avanzados.

En la escala de los materiales, este trabajo ilustra algunos ejemplos, tales como el desarrollo de adsorbentes para la eliminación de CO₂ con alta capacidad de adsorción y facilidad de regeneración; o la preparación de nuevos catalizadores que permitan la síntesis de combustibles y productos químicos usando la biomasa como materia prima en lugar de materias primas de origen fósil. En todos estos casos, el conocimiento de la química de estos materiales, y la caracterización exhaustiva de los mismos permite el desarrollo de materiales con propiedades a la medida para cada aplicación.

En cuanto al desarrollo de nuevos tipos de reactores químicos que permitan una fabricación de productos o generación de energía con una menor huella de carbono, tecnologías como la de los reactores catalíticos no estacionarios (tales como los reactores de flujo inverso usados para el aprovechamiento de emisiones diluidas de metano) o los reactores de membrana (por ejemplo aplicados a la producción de hidrógeno) pueden ser de gran utilidad con este fin. En este caso, las herramientas de simulación matemática de los reactores químicos, permiten la optimización de las configuraciones de operación con un menor esfuerzo operacional.

Agradecimientos

Las investigaciones descritas en este artículo han sido financiadas por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MICINN-08-CTQ2008-06839-C03-02 y MICINN-08-CIT-120000-2008-4) y por la Unión Europea (Programa RFCS: UE-10-RFCR-CT-2010-00004 "LOWCARB"). Los siguientes profesores y doctorandos del grupo de investigación han colaborado con la investigación que se describe en este artículo: Fernando V. Díez, Aurelio Vega, Eva Díaz, Pablo Marín, Miguel A.G. Hevia, Marta León y Laura Faba

Bibliografía

1. M. Williams, *Climate Change: Information Kit. Geneva: the United Nations Environment Programme (UNEP) and the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*, 2002.
2. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis; *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., Wiley, 2006.
3. Balance Energético 2010, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio: <http://www.mityc.es/es-es/gabineteprensa/notas-prensa/documents/npbalanceenergetico280311.pdf>, visitada el 12/10/2011.
4. Plan de Acción Nacional de Energías Renovables 2011–2020, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio: http://www.ebb-eu.org/legis/ActionPlanDirective2009_28, visitada el 12/10/2011.
5. D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.
6. K. G. Georgogianni, A. K. Katsoulidis, P. J. Pomonis, G. Manos, M. G. Kontominas, *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1016–1022.
7. M. Hashem, S. M. I. Darwish, *Biomass and Bioenergy* **2010**, *34*, 953–959.
8. S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1106–1133.
9. R. Xing, A. V. Subrahmayam, H. Olcay, W. Qi, P. van Walsum, G. Pendse, G. W. Huber, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1933–1946.
10. J. N. Cheheda, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2007**, *123*, 59–70.
11. G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barret, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446–1450.
12. G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
13. C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. Raspolli, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 215–220.
14. M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today* **2011**, *164*, 436–442.
15. M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Appl. Catal. B* **2011**, *1201*, 590–599.
16. K. Nakagawa, T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344–1346.
17. H. H. Khoo, R. B. H. Tan, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4016–4024.
18. IEA GHG, *Carbon dioxide capture from power stations*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, **1994**, Cheltenham, UK, www.ieagreen.org.uk, visitada el 12/10/2011.
19. M. Przepiórski, M. Skrodzewicz, A. W. Morawski, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *225*, 235–242.
20. K. B. Lee, A. Verdooren, H. S. Caram, S. Sicar, *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *308*, 30–39.
21. E. Díaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordóñez, *Chemosphere* **2008**, *70*, 1375–1382.
22. E. Díaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordóñez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 412–418.
23. M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 3663–3671.
24. S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796–854.
25. M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, (datos no publicados).
26. I. Karakurt, G. Aydin, K. Aydiner, *Ren. Sust. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1042–1049.
27. C. Monfreda, M. Wackernagel, D. Deumling, *Land Use Policy* **2004**, *21*, 231–246.
28. E. Díaz, J. Fernández, S. Ordóñez, N. Canto, A. González, "LOWCARB, 2011 Annual Report" **2011**.
29. K. Warmuzinski, *Process Saf. Environ. Prot.* **2008**, *86*, 315–320.
30. M. A. G. Hevia, S. Ordóñez, F. V. Díez, *Chem. Eng. J.* **2007**, *131*, 343–349.
31. U. Nieken, G. Kolios, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 5507–5518.
32. P. Marín, M. A. G. Hevia, S. Ordóñez, F. V. Díez, *Catal. Today* **2005**, *105*, 701–708.
33. P. Marín, S. Ordóñez, F. V. Díez, *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 356–365.
34. F. V. Díez, A. Vega, S. Ordóñez, M. A. G. Hevia, G. Baldi, A. Barresi, D. Fissore, M. Citadini, Patente ES 2239542, **2006**.
35. D. Fissore, A. A. Barresi, G. Baldi, M. A. G. Hevia, S. Ordóñez, F. V. Díez, *AIChE Journal* **2005**, *51*, 1–11.
36. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa; *Handbook of Fuel Cells, Vol. 1.*, Wiley, **2009**.
37. P. Marín, S. Ordóñez, F. V. Díez, *Catal. Today* **2009**, *1475*, S 185–S190.
38. K. Sundmacher, A. Kienle, A. Saidel-Morgenstern, *Integrated Chemical Process: Synthesis, Operation, Analysis and Control*, Wiley, **2005**.