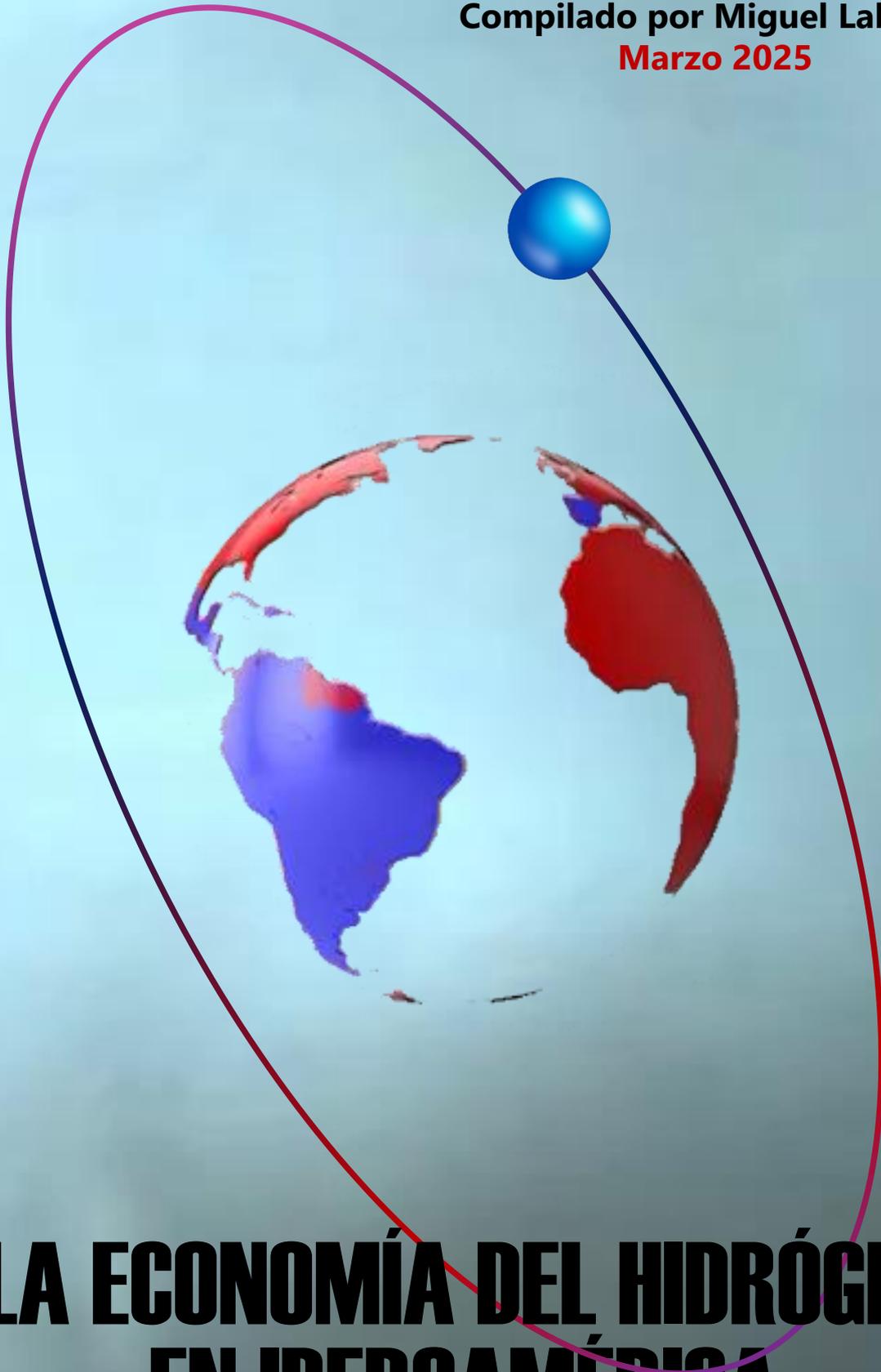


ISBN: 978-84-15413-72-1

LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO EN IBEROAMÉRICA

Compilado por Miguel Laborde
Marzo 2025



**LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO
EN IBEROAMÉRICA**

RED H2TRANSEL (2021-2024)

PROGRAMA CYTED - Área Energía



LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO EN IBEROAMÉRICA
RED H2TRANSEL (2021-2024)
PROGRAMA CYTED. Área Energía

Compilado por: Laborde Miguel A.

Publicado por:

Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo

ISBN: 978-84-15413-72-1

CAPÍTULO 6

CONVERSIÓN DE ENERGÍA RENOVABLE A HIDRÓGENO Y POSTERIOR TRANSFORMACIÓN A COMBUSTIBLES LIMPIOS REUTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO

Fabiana C. Gennari^{1,}, Laura Cornaglia²*

¹Departamento Físicoquímica de Materiales. Gerencia de Investigación Aplicada.
Gerencia de Área Investigación, Desarrollo e Innovación. Centro Atómico
Bariloche (CNEA). Av. Bustillo 9500, Bariloche, Río Negro, Argentina

²Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE, Universidad
Nacional Del Litoral, CONICET, Facultad de Ingeniería Química, Santiago Del
Estero, 2829-3000, Santa Fe, Argentina

*fabiana.gennari@ib.edu.ar; gennari.fabiana36@gmail.com

Resumen

La incorporación de las energías renovables en la matriz energética necesita contar con sistemas de almacenamiento de energía capaces de almacenar grandes cantidades por períodos prolongados. En este contexto, surge el concepto conocido como "Power to X" (PtX). Esta idea hace referencia a las tecnologías que emplean el excedente de energía eléctrica renovable para la producción de combustibles sintéticos y compuestos químicos de interés como portadores de la energía limpia. En este capítulo se presenta la

transformación de energía renovable a hidrógeno, y como posteriormente este hidrógeno puede transformarse a productos gaseosos o líquidos (Power to Gas y Power to Liquid), tales como gas natural sintético, metanol, alcanos, alquenos y combustible para aviones, reutilizando CO₂. Se muestran además las principales características de los procesos de producción existentes, analizando el empleo de CO₂ como materia prima en comparación con CO, y destacando el grado de madurez tecnológica en cada caso.

Palabras clave: gas natural sintético, metanol, SAF, catálisis, reactores.

Abstract

The incorporation of renewable energies into the energy matrix requires energy storage systems capable of storing large quantities for long periods. In this context, the concept known as "Power to X" (PtX) arises. This idea refers to technologies that use surplus renewable electrical energy for the production of synthetic fuels and chemical compounds of interest as carriers of clean energy. This chapter presents the transformation of renewable energy into hydrogen, and how this hydrogen can subsequently be transformed into gaseous or liquid products (Power to Gas and Power to Liquid), such as synthetic natural gas, methanol, alkanes, alkenes and jet fuel, reusing CO₂. The main characteristics of existing production processes are also shown, analyzing the use of CO₂ as a raw material compared to CO, and highlighting the degree of technological maturity in each case.

Keywords: synthetic natural gas, methanol, SAF, catalysis, reactors.

1. Introducción: conversión de energía renovable a combustibles

El creciente aumento de la demanda mundial de energía y el impacto ambiental asociado al empleo de combustibles fósiles que emiten gases de efecto invernadero (GEI), son factores que promueven la incorporación de las energías renovables en la matriz energética. Si bien la capacidad instalada de las energías renovables ha aumentado en todo el mundo, su integración junto con una mayor eficiencia energética y otras

tecnologías bajas en carbono, constituye una excelente oportunidad para lograr la sostenibilidad energética. Debido a que las energías renovables presentan un régimen de funcionamiento que obedece a las condiciones meteorológicas propias de cada ubicación (velocidad del viento, irradiación disponible, etc.), se necesita disponer de sistemas de almacenamiento robustos con elevada capacidad de almacenamiento combinada con largos períodos de carga/descarga. El hidrógeno es el portador químico de energía secundaria identificado como el más conveniente, por su versatilidad y porque su transformación para obtener energía no libera GEI [1].

En este contexto surge el concepto “Power to X” (PtX), que hace referencia al conjunto de tecnologías de conversión, almacenamiento y reconversión de energía, las que permiten utilizar el excedente de energía eléctrica renovable para la producción de combustibles sintéticos y compuestos químicos (Fig. 1). Este concepto promueve la inserción de las energías renovables mediante diversos portadores químicos, que son los que transportan la energía renovable a sectores de uso final de difícil acceso (como transporte, calefacción y la industria) [2].

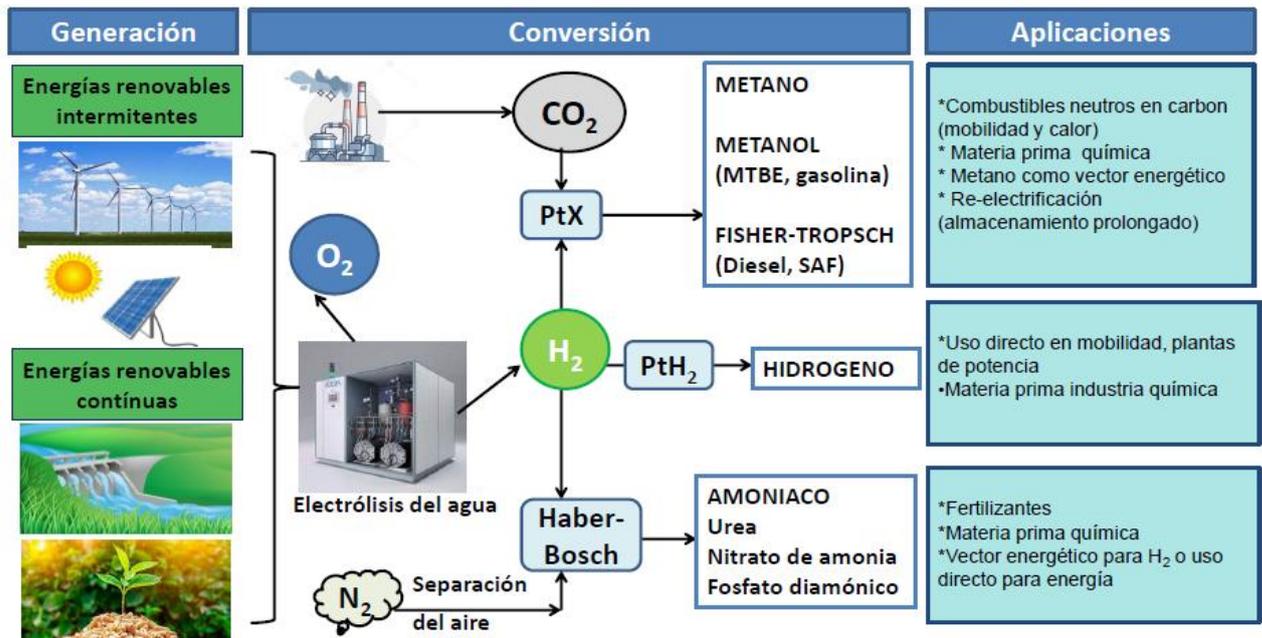


Figura 1. El hidrógeno como portador químico de la energía renovable y facilitador de la integración en diferentes sectores.

Para vincular la red eléctrica con portadores gaseosos o líquidos, se requiere primero producir H₂ bajo en carbono. El principal proceso identificado es la producción de H₂ mediante la electrólisis del agua empleando el exceso de energía eléctrica renovable [3]. Diferentes tecnologías de electrólisis del agua están disponibles, siendo ya comerciales la electrólisis alcalina (ALK) y la de membrana de electrolito polimérico (PEM). En el caso ALK, las principales ventajas son la disponibilidad a gran escala, larga vida útil (30 años) con buenas eficiencias pero con bajas densidades de corriente y con la necesidad de inversión en costos de mantenimiento debido a la corrosión. Para los electrolizadores tipo PEM las principales ventajas incluyen un arranque en frío más rápido, mayor flexibilidad y un mejor acoplamiento con sistemas dinámicos e intermitentes, siendo particularmente adecuados para su uso con energías renovables. En cambio, la electrólisis de óxido sólido (SOEC) y la de membrana de intercambio de aniones (AEM) son tecnologías en desarrollo, disponibles a nivel demostrativo y con gran potencial. Hay pocas empresas involucradas en la manufactura y comercialización hasta la fecha, y se considera un sector en expansión.

El H₂ producido mediante electrólisis u otras alternativas bajas en carbono, podría ser destinado a su uso directo por ejemplo en vehículos con celdas de combustible o inyectado en la red de gas (Figura 1). En el primer caso, se requiere su almacenamiento y transporte mediante las tecnologías descritas en los capítulos precedentes. En el caso de la inyección en las redes de gas existentes, la cantidad de H₂ que se puede incorporar está limitada por regulaciones específicas de cada país entre 0-12 % en volumen [4]. Debido a que el hidrógeno es más difícil de almacenar y transportar que los combustibles fósiles, resulta en ocasiones conveniente transformar este hidrógeno renovable en metano (Power to gas, PtG) o combustibles líquidos sintéticos (Power to liquid, PtL) como metanol, diesel, gasolina y combustible para aviones, para los que se puede utilizar la infraestructura existente de transporte, almacenamiento y distribución [5].

La producción de estos portadores químicos hace necesario disponer de fuentes de carbono. Tanto las centrales eléctricas como las refinerías, la industria siderúrgica y las fábricas de cemento son enormes fuentes de carbono, que podrían suministrar el CO₂, contribuyendo simultáneamente a la descarbonización de los sistemas energético e industrial [6]. Estos sectores emiten además de CO₂, otros gases o sustancias que podrían perjudicar el proceso de PtX posterior, como el azufre. Fuentes alternativas de

CO₂ pueden provenir de la combustión de biomasa, la producción de gas de síntesis y el biogás (mezcla de CO₂ y CH₄) de diversas fuentes orgánicas (plantas de gasificación de biomasa, tratamiento de residuos o digestión anaeróbica). Todas estas constituyen fuentes de CO₂ disponibles, aunque en menor cantidad en comparación con las fuentes industriales puntuales (ver Tabla 1, [6]). El gas de síntesis producido por la gasificación de biomasa lignocelulósica contiene principalmente CO e H₂, generalmente sin sustancias nocivas particulares. La presencia de CO en lugar de CO₂ puede ser muy ventajosa para el posterior proceso de metanación u otros procesos PtX. Además, es posible gasificar biomasa utilizando directamente hidrógeno (hidrogasificación). El biogás, una mezcla principalmente de CH₄ (50%-70%) y CO₂ (30%-50%), se puede usar con o sin purificación para la reacción de metanación, o se puede usar aguas abajo del proceso de mejora de biogás a biometano.

Tabla 1. Caudales volumétricos representativos y potencia requerida para la electrólisis empleando diferentes fuentes de carbono (adaptado de [6])

Fuente de CO₂	Planta de biogas	Gasificación de biomasa	Procesos industriales	Plata de potencia
<i>Gas de alimentación típico</i>				
<i>(m³/h STP) seco</i>	500	2100	30000	300000
<i>H₂ adicional por electrólisis (m³/h)</i>	2000	11900	120000	1200000
<i>Demanda de energía para</i>				
<i>electrólisis (MW)</i>	10	59,5	600	6000
<i>(5 kWh/m³ H₂)</i>				
<i>Total de CH₄ producido (m³/h)</i>	1000	5700	30000	300000
<i>Total de CH₄ producido (MW)</i>	11	63	332	3320

Hasta la fecha, la transformación PtX solo se ha llevado adelante en plantas piloto, ajustando y regulando la producción de electricidad renovable en función del consumo, y

empleando el excedente para la producción de hidrógeno y/o e-fuels [7]. Algunos de estos productos tienen densidades de energía más altas que el hidrógeno, y su incorporación a la matriz energética permitirían reducir las emisiones de CO₂. La decisión de aplicar una u otra ruta de las tecnologías PtX depende de varios factores. Entre ellos se incluyen los costos del sistema, la eficiencia energética total, el impacto de la descarbonización y la viabilidad práctica (por ejemplo la aceptación pública) de cambiar el sistema energético existente por una nueva tecnología.

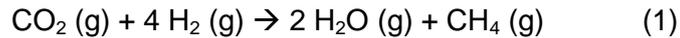
2. Procesos de transformación "*Power to metano*"

El proceso PtG ("power to gas") permite vincular el excedente de energía eléctrica generado a partir de las energías renovables con la red de gas a través de un proceso de dos pasos: producción de H₂ libre de emisiones de carbono y la transformación de CO₂ empleando H₂ para producir un gas como metano. El metano resultante, conocido como gas natural sintético (SNG, por sus siglas en inglés), se puede inyectar en la red de distribución de gas existente, almacenar, y utilizar como combustible para motores GNC o en todas las instalaciones de gas natural bien establecidas [5,8].

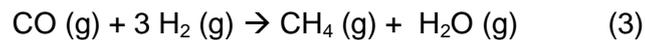
2.1 Metanación de CO₂. Fundamentos

La metanación se puede realizar tanto en reactores de metanación catalítica como biológica. Las propiedades del SNG producido en una cadena PtG deben ser similares a las propiedades del gas natural distribuido en la red de gas. Por lo general, el gas natural contiene más del 85 % de CH₄. Otros componentes importantes son los hidrocarburos superiores (etano, propano y butano) que aumentan el poder calorífico en comparación con el metano puro. La falta de dichos hidrocarburos superiores en el SNG puede dar como resultado un valor calorífico del SNG inferior al poder calorífico del gas natural, siendo un factor a tener en cuenta para la adecuación (de acuerdo a las legislaciones de cada país) en su posterior uso final [6].

La reacción de metanación o hidrogenación de CO₂, conocida como reacción de Sabatier, es altamente exotérmica, y se representa como:



Esta reacción puede analizarse como una serie de reacciones que involucran primero la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua seguida por la metanación de CO en presencia de vapor:



Si bien la reacción global es favorable termodinámicamente presenta importantes limitaciones cinéticas. Esto hace necesario que dicha reacción deba ser promovida por catalizadores heterogéneos (metanación termoquímica) o biocatalizadores (metanación biológica).

Considerando la termodinámica, en el rango de temperatura de 200-500 °C y presión atmosférica, varias reacciones pueden ocurrir simultáneamente durante el proceso de metanación y tener un efecto significativo en la composición del producto final. Algunas de estas reacciones son: metanación de CO₂ (R1), metanación de CO (R2), reversa del reformado en seco de metano (R3), reversa de desplazamiento del gas de agua (R4) y la reducción de CO₂. Mientras el CO puede ser consumido a través de R2, R3 y R4, el CO₂ es difícil de convertir por completo porque las reacciones R3, R4 y la reacción de Boudouard lo produce. Además, puede ocurrir deposición de carbono también vía la reacción de Boudouard (R5) [6].

Dado que la metanación del CO₂ es fuertemente exotérmica, el aumento de la temperatura resulta desfavorable. Cuando la temperatura supera los 550 °C, la fracción molar de CO₂ alcanza su máximo y luego disminuye debido a que domina la reacción reversa de desplazamiento del gas de agua. Relaciones H₂:CO₂ <4 favorecen la deposición de carbono, y dado que este efecto indeseado afecta negativamente la actividad del catalizador, se utilizan relaciones H₂:CO₂ iguales o mayores a 4. Para obtener un rendimiento de CH₄ y conversión CO₂ mayor 90% a 1 atm, la temperatura de reacción no debe exceder los 300 °C. Sin embargo, la reducción de CO₂ a CH₄ por

hidrógeno es difícil de lograr debido a las importantes barreras cinéticas. Por lo tanto, se necesita un catalizador muy activo para hidrogenar CO_2 a CH_4 , especialmente a baja temperatura. En cuanto al efecto de la presión, la conversión de CO_2 aumenta con la presión a temperaturas por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se debe a que la metanación del CO_2 es una reacción reductora de volumen. El rango de temperatura factible de operación aumenta cuando aumenta la presión (p. ej., temperatura $<500\text{ }^\circ\text{C}$ a 30 bar). De acuerdo con la termodinámica, las condiciones óptimas para la reacción de metanación son bajas temperaturas ($<350\text{ }^\circ\text{C}$), presión 1 atm o mayor, y relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 4:1.

2.1.1 Metanación catalítica

Un catalizador adecuado para promover la reacción de metanación a escala industrial debe ser activo, selectivo al producto deseado, en caso de desactivación mostrar capacidad de recuperación, tener larga vida útil y requerimientos de operación moderados. Entre los metales activos para favorecer esta reacción están los metales de transición de los grupos 8, 9, 10 y 11. Metales como Pd, Pt, Mo, Ag y Au catalizan la hidrogenación de CO_2 hacia CH_4 , pero simultáneamente también tienden a crear subproductos no deseados como CH_3OH y CO . Los metales más comúnmente empleados para la metanación catalítica son el Ru, Ni, Co, Fe y Mo. Los catalizadores Ni son los más utilizados debido a su alta actividad y selectividad de CH_4 y a su precio comparativamente bajo. Sin embargo, se ha observado que estos catalizadores presentan desactivación a bajas temperaturas, causada por la interacción de partículas de Ni con monóxido de carbono. Además, son muy susceptibles al envenenamiento con sulfuro, que puede venir de impurezas de ácido sulfhídrico (H_2S) en el gas a tratar. Varios estudios han demostrado una mejora de la actividad del Ni mediante el empleo de diferentes estrategias (defectos en la superficie, aleación con otro metal, uso de promotores, etc.), siendo esta un área de investigación creciente. Comparando con Ni, el Ru presenta mayor actividad para la metanación de CO_2 a bajas temperaturas y resistencia a la deposición de carbono. Sin embargo, debido a su alto costo, 120 veces más caro que el Ni, hace que su empleo esté limitado en usos industriales [6,9].

La naturaleza del soporte también juega un papel fundamental en la catálisis heterogénea, mejorando la actividad catalítica a través de la dispersión del metal activo,

promoviendo la interacción entre soporte y el metal, o por introducción adicional de sitios activos. Los soportes más utilizados en la metanación catalítica son aquellos que disponen de una gran área superficial, permitiendo una mejor dispersión del metal en él y favoreciendo una buena actividad y selectividad. Los más usuales son los óxidos tales como la sílice (SiO_2), zeolitas, alúmina (Al_2O_3), óxido de titanio (TiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2), y los soportes compuestos ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). En [10] se presenta una revisión del desempeño de diferentes catalizadores, el efecto de las fases activas y del soporte, como también de los problemas de desactivación. Diferentes estrategias se emplean para mejorar la actividad de los catalizadores como también la estabilidad, entre ellas el agregado de fases promotoras, el empleo de catalizadores bimetálicos, la generación de vacancias de oxígeno/defectos estructurales, la mejora de la nanoestructura del catalizador, etc. [6,8-14].

Tipos de reactores

La reacción de metanación es altamente exotérmica, siendo el calor liberado por metro cúbico de mezcla reactiva de ~ 1473 kJ (STP). Es decir, el flujo de calor a eliminar depende del flujo de gas alimentado al reactor. Por esto, un problema importante en la metanación es controlar la temperatura en el reactor para evitar la limitación termodinámica y la sinterización del catalizador. Para lograr este objetivo se han desarrollado varios tipos de reactores: de lecho fijo, de lecho fluidizado, trifásicos y estructurados. Los reactores de lecho fluidizado y los reactores de lecho fijo son tecnologías consolidadas, mientras que los otros conceptos de reactores se encuentran en fase de desarrollo [8].

El reactor de lecho fijo es el más utilizado para la metanación termoquímica. El catalizador en forma de gránulos se coloca dentro del reactor formando un lecho catalítico estático y homogéneo; mientras que los reactivos se suministran en el fondo del reactor y pasan a través del lecho. El factor limitante es la transferencia de masa entre los gases y el sólido catalítico, y el desafío es el control de la temperatura del reactor. Debido a la transferencia de calor axial y radial que existe en un reactor de lecho fijo, es muy difícil operar con un solo reactor isotérmicamente y en general se utilizan varios reactores adiabáticos conectados en serie. Alternativamente, se pueden aplicar

reactores de lecho fijo refrigerados. Por lo general, un reactor de este tipo contiene haces de tubos de refrigeración; otra posibilidad es el uso de placas enfriadas. Debido al enfriamiento, la configuración del proceso es más simple que para los reactores adiabáticos; sin embargo, el reactor en sí es más costoso.

Una alternativa a la metanación de lecho fijo son los reactores de lecho fluidizado que operan a mayor escala. En este caso la reacción se lleva a cabo en un reactor donde las partículas del catalizador son fluidizadas por los reactivos gaseosos. Se genera así una mezcla uniforme entre gas y catalizador aumentando la transferencia de masa y calor, alcanzando condiciones aproximadamente isotérmicas. Los reactores de lecho fluidizado eliminan de manera efectiva el calor, pudiendo usar un solo reactor, ahorrando en costes y problemáticas de diseño. Sin embargo, debido a la fluidización de las partículas catalíticas, ocurre abrasión del catalizador y del interior del reactor, pudiendo provocar la desactivación del catalizador y acortar la vida del reactor.

En los reactores de tres fases, las partículas del catalizador están suspendidas en un líquido inerte (como dibenciltolueno) que permite un control preciso de la temperatura. Dada la presencia del líquido, el calor de la reacción puede eliminarse, lo que permite operar el reactor casi isotérmicamente y conlleva a una simplicidad de diseño. La buena disipación del calor de la reacción es ventajosa para el proceso de PtG, ya que facilita el manejo del proceso de metanación con fluctuaciones y tiempos de parada. La mayor desventaja de la metanación en reactores de tres fases es la resistencia adicional de transferencia de masa debido a la fase líquida, lo que puede reducir la velocidad de la reacción.

Los reactores estructurados, del tipo monolítico, se han desarrollado para evitar puntos calientes y caídas de presión elevadas. Debido a la elevada superficie específica del catalizador, la caída de presión es pequeña y el tiempo de respuesta es corto. Como desventajas están una posible distribución de gas no uniforme y, por lo tanto, menor efectividad, y dificultad en la instalación a gran escala industrial. Los monolitos están hechos de materiales cerámicos o metálicos. El reactor monolítico tipo cerámico es quebradizo y no puede soportar las tensiones mecánicas. En el caso de la estructura metálica, la deposición del catalizador sobre este soporte es complicada y es más difícil reemplazar el catalizador desactivado.

2.1.2 Metanación biológica

La metanación biológica o biometanación se promueve empleando un tipo de microorganismo conocidos como arqueas del género *Methanothermobacter*, capaces de consumir H_2 y CO_2 (reacción 1). La fuente de CO_2 puede ser la digestión anaeróbica (DA) de biomasa que produce biogás o CO_2 proveniente de otras fuentes (Tabla 1). Este CO_2 se inyecta en el bioreactor junto con el H_2 procedente de la electrólisis para producir metano. Se abren así nuevos caminos para la utilización de esta tecnología dentro del marco del PtG [6,15].

La digestión anaeróbica (DA) de desechos orgánicos para la producción de biogás se ha convertido en una tecnología sostenible clave, ya que junto con la producción de H_2 renovable, permite producir biometano. Entre los desechos orgánicos que pueden ser transformados mediante DA se incluyen material celulósico no alimentario y residuos (municipales y animales, como estiércol de ganado). La DA puede reducir las emisiones de GEI al reemplazar el almacenamiento abierto del material orgánico, evitando así emisiones fugitivas de metano, y además al generar energía baja en carbono en forma de biogás junto con un lodo valioso como biofertilizante.

Un esquema del proceso de DA para producir biogás se muestra en la Figura 2. El primer paso es la hidrólisis de un sustrato orgánico (biomasa) a monómeros simples (monosacáridos, aminoácidos y ácidos grasos). Posteriormente, estos monómeros se convierten en ácido acético, CO_2 e H_2 . Por último, el metano se produce por metanogénesis acetoclástica (agotamiento de acetato) y metanogénesis hidrogenotrófica (reducción de CO_2 con H_2). La producción de metano la realizan las arqueas, que obtienen la energía para su crecimiento metabolizando anaeróticamente H_2 y CO_2 . En ausencia de oxígeno se obtiene así el biogás, que contiene 50-70 % de CH_4 , 30-40 % de CO_2 y <1 % de H_2 . Este método biológico de conversión de CO_2 podría eliminar los procesos tradicionales de separación de CO_2 que consumen mucha energía y al mismo tiempo duplicar el rendimiento de CH_4 . En general, el biogás es tratado para eliminar las impurezas, y luego puede pasar a una etapa de mejora o *upgrading* del biogas donde con la adición de H_2 , el CO_2 es convertido a metano por la acción de las arqueas hidrogenotróficas [15].

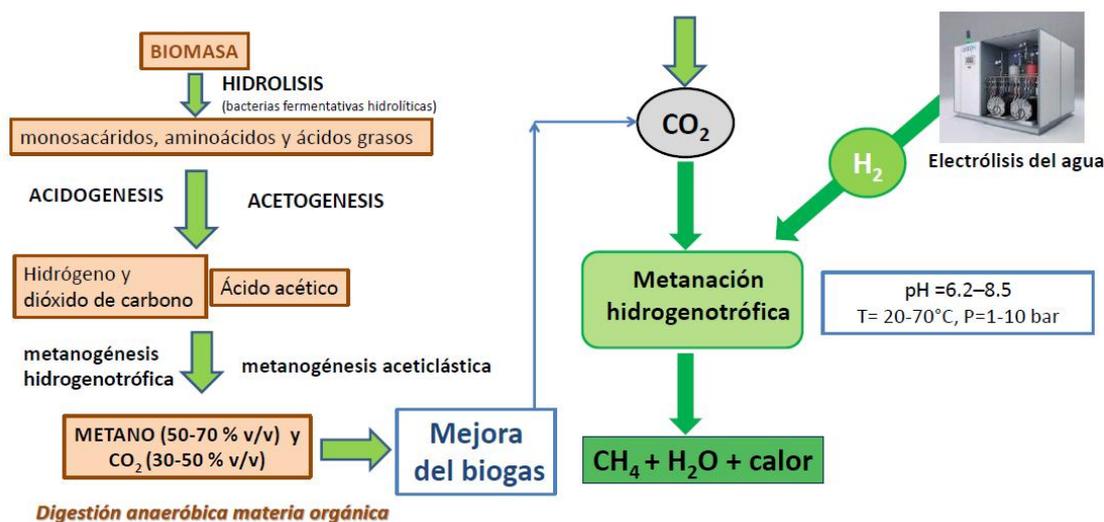


Figura 2. Esquema del proceso de digestión anaeróbica (izquierda) y proceso de biometanación (derecha) contemplando diferentes fuentes de CO_2 .

Existen dos modalidades posibles de biometanación, *in situ* o *ex situ* [15]. La biometanación *in situ* es aquella en la que el H_2 se inyecta directamente en el digestor anaeróbico de producción de biogás (se busca maximizar el contacto). Gran parte del CO_2 producido en el digestor es transformado a CH_4 al inyectar el H_2 , obteniendo un biogás rico en CH_4 y con un mayor poder calorífico. La biometanación *ex situ* se lleva a cabo en un reactor exterior separado, donde la población de las arqueas hidrogenotróficas es favorecida. La mezcla de biogás es introducida junto con el H_2 en el reactor, donde se lleva a cabo la metanación del CO_2 y el enriquecimiento del biogás. La ventaja principal de la biometanación *in situ* respecto a la *ex situ*, es el ahorro en inversión al aprovechar el mismo digestor anaeróbico para realizar la mejora del biogás. Sin embargo, pueden ocurrir procesos competitivos debido a la dificultad para controlar las condiciones óptimas para la DA y la biometanación. La metanación *ex situ* ofrece la ventaja de poder controlar el pH, temperatura, presión parcial y la acumulación de gases más fácilmente. Por tanto, separar ambos procesos permite el mantenimiento de las condiciones óptimas, maximizando el rendimiento de cada proceso y minimizando el riesgo de fallo del reactor. Además configuración *ex situ* permite desacoplar el proceso

de producción de biogás a partir de la DA y la biometanación, es decir, el CO₂ no necesariamente tiene que proceder del biogás.

Tipos de reactores

La biometanación procede en condiciones anaeróbicas a temperaturas entre 20 y 70 °C, en general a presión atmosférica. La eficiencia del proceso depende del tipo de microorganismo, de la concentración celular, tipo de reactor, el pH, la temperatura y la presión. Los microorganismos están en un caldo de fermentación por lo que la reacción tiene lugar en solución acuosa. Por lo tanto, existe una resistencia adicional a la transferencia de masa gas-líquido en comparación con los reactores de metanación catalítica de dos fases. La velocidad de reacción efectiva se puede aumentar mejorando el contacto entre fases gas-líquido (por ejemplo agitación, bajar la temperatura) o aumentando la solubilidad (mediante un aumento de la presión) [8,15].

Existen distintos tipos de reactor cuyo diseño se basan en lograr la máxima producción de metano y por tanto buscar la máxima transferencia de masa entre el gas y la fase líquida. El reactor de tanque agitado continuo es el más empleado en las plantas de biogás dada su sencillez. Consiste en un reactor cilíndrico que está agitado continuamente por un conjunto de agitadores, que mantienen el contenido homogéneo y en movimiento. La retención del gas y el área de contacto se maximizan con la reducción del diámetro de las burbujas. El reactor de lecho por goteo permite que las poblaciones microbianas se adhieren al relleno dentro del reactor para lograr la superficie específica máxima y provocar el máximo contacto entre el líquido y el gas. El gas se inyecta desde el fondo del reactor y pasa a través del lecho microbiano. Los líquidos se hacen recircular desde el fondo del reactor hacia la parte superior atravesando el relleno. Una de las ventajas más claras de esta técnica es que se evita el consumo de energía de la agitación. Además, se puede ajustar la altura de la columna, así como el flujo del gas y del líquido con el fin de incrementar el tiempo de contacto. También se pueden emplear reactores de lecho fijo, donde las archaeas son inmovilizadas sobre un soporte a modo de biopelícula.

2.3 Comparación de las tecnologías de metanación

La metanación catalítica en lecho fijo es una tecnología madura y disponible a escala comercial. En cambio la metanación biológica se encuentra a escala piloto. Como se puede ver en la Tabla 2, debido a las diferentes temperaturas de operación, la velocidad de reacción para la metanación catalítica es mucho más alta que la encontrada para la metanación biológica. Esto tiene una gran influencia en el volumen del reactor y en el costo de capital de la planta. Por lo tanto, la tecnología a adoptar depende del tamaño de la planta necesario y de la fuente de carbono. Si se tiene una fuente de CO₂ puro, se prefiere la metanación catalítica, empleando reactores isotérmicos de lecho fluidizado o trifásicos para tamaños más pequeños, mientras que para los de gran tamaño son más adecuados los reactores de lecho fijo. Este tipo de reactor también es preferible en el caso de la biomasa lignocelulósica como fuente de carbono. Finalmente, si la biomasa es tratada por DA, se puede inyectar H₂ directamente en el digestor para realizar la metanación biológica. A medida que aumenta el tamaño, conviene separar la fase de digestión de la de metanación, y puede convenir que se realice en un reactor catalítico [6,8].

Tabla 2. Parámetros relevantes de las diferentes configuraciones de reactores de metanación biológica y catalítica (adaptado de [6])

Condiciones	Metanación Biológica			Metanación Catalítica		
	RAC	RLF	RLG	LFA	RF	R3F
<i>Temperatura (°C)</i>	20-70	20-65	37-55	250-700	300-400	300-350
<i>Presión (bar)</i>	1-3	1	1	5-100	1-12	20
<i>Velocidad espacial del gas (h⁻¹)</i>	10-300	1-30	<1	<5000	<60000	<1000
<i>Contenido de CH₄ (%)</i>	5-85	15-90	94-98	>90	>90	>90
<i>Uso de calor</i>	Bajo	Bajo	Bajo	Alto	Regular	Regular
<i>Tolerancia a impurezas</i>	Alto	Alto	Alto	Baja	Baja	Regular

RAC: reactor de agitación continua; RLF: reactor de lecho fijo; RLG: reactor de lecho por goteo; LFA, lecho fijo adiabático; RF: reactor fluidizado; R3F: reactor de tres fases.

La elección de la operación en estado estacionario o dinámica depende del análisis de costos, ya que implica considerar el almacenamiento de H₂. Desde el punto de vista del balance energético, ningún reactor catalítico necesita un sistema de agitación. Debido a la temperatura de funcionamiento, la solubilidad del hidrógeno en el líquido es suficiente incluso en ausencia de agitación para el reactor de tres fases. Por el contrario, cualquier tipo de reactor biológico necesita un dispositivo de agitación. Otro aspecto de la comparación energética se refiere a la posibilidad de recuperar el calor producido por la metanación. En el proceso catalítico es factible en muchos casos (temperatura >300 °C) recuperar el calor para producir electricidad o vapor. Por el contrario, el calor producido en un reactor biometanación suele estar disponible a temperatura baja (~60 °C), por lo que solo es posible la recuperación directa de calor.

En cuanto al dimensionamiento de costos, el correspondiente a la unidad de metanación es bajo en comparación con los otros costos de una planta de PtG. El costo dominante es el del electrolizador, por lo que resulta fundamental su correcto dimensionamiento en función del excedente energético a acumular. El costo del almacenamiento de H₂ también es significativo. En cuanto a la operación de la planta, se deben considerar los costos de electricidad y el suministro de CO₂; además, se deben considerar los ingresos por la venta de O₂ y recuperación de calor. Por lo tanto, el costo del SNG producido es extremadamente variable y depende de la fuente de carbono, las horas de carga completa y el costo de la electricidad. En cualquier caso, el costo del SNG es superior al costo actual del gas natural y, a menudo, superior al costo del biometano. A pesar de ello, el costo del gas natural podría aumentar significativamente si las reservas comienzan a disminuir o si se aplican impuestos al carbono a los combustibles fósiles. Además, la producción de SNG podría reducir la huella ambiental en comparación con su alternativa fósil.

3. "Power to metanol"

El metanol (CH₃OH) puede emplearse para almacenar el exceso de energía eléctrica de las plantas de energía eólica y solar en los momentos de máxima producción. Mediante la electrólisis del agua, y la síntesis consecutiva de metanol a través de la hidrogenación

de CO₂, el exceso de energía se convierte en "energía fijada por hidrógeno" y mejora la densidad energética de los portadores de energía basados en H₂ en un orden de magnitud [16]. El metanol libera fácilmente H₂ mediante reformado con vapor, por lo que se emplea en la alimentación de celdas de combustible.

Además, el metanol se utiliza como disolvente para pinturas, plásticos y adhesivos, como materia prima para la producción de numerosos productos químicos, como formaldehído, etileno, propileno, metilterbutil-éter y ácido acético, y como aditivo para combustibles. Debido a su mayor rendimiento, menores emisiones y menor inflamabilidad en comparación con la gasolina, el metanol puede considerarse como una alternativa a los combustibles fósiles convencionales [17].

La producción de metanol sintético comenzó en 1923 en una planta de BASF en Alemania, utilizando un catalizador de óxido de zinc y cromo. La actividad de este catalizador requería que funcionara a 25–35 MPa y 320–450 °C. Este proceso fue reemplazado con el desarrollo de un catalizador más activo de cobre-zinc-alúmina que podía operar a 5-10 MPa y 210-270 °C con mayor selectividad y estabilidad. El proceso de baja presión resultante revolucionó la industria, permitiendo construir plantas más eficientes energéticamente y rentables con capacidades de más de 2200 t/d.

3.1. Metanol a partir de hidrogenación de gas de síntesis. Fundamentos

La tecnología actual para la síntesis de metanol se basa en la hidrogenación de gas de síntesis, una mezcla de CO, CO₂ e H₂ donde se producen las siguientes reacciones:



La composición más común del gas de síntesis obtenido a partir de reformado de hidrocarburos está dada por la siguiente relación

$$R = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad (7)$$

Debido a que las reacciones que producen metanol son exotérmicas y con una disminución neta del volumen molar, las conversiones de equilibrio de los óxidos de carbono y por lo tanto la producción de metanol se ven favorecidas a altas presiones y bajas temperaturas, como se muestra en la Figura 3.

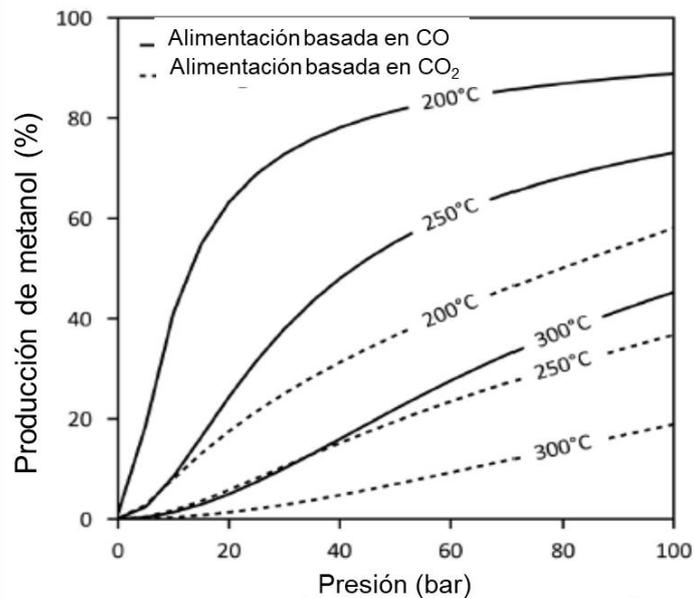


Figura 3. Conversión de equilibrio para la reacción de formación de metanol. Líneas llenas: alimentación basada en CO. Líneas punteadas: alimentación basada en CO₂ [18].

Sin embargo, debido a la estabilidad termodinámica del CO₂, se necesitan temperaturas de reacción elevadas para activar el CO₂ y facilitar la síntesis de metanol. Con condiciones de reacción industriales estándar a temperaturas entre 523– 573 K y una

presión de 5–10 MPa empleando catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, se puede lograr una conversión de carbono del 50–80% [19].

La cinética de la reacción mejora a altas temperaturas a expensas de una conversión final más baja. Por lo tanto, es necesario reciclar los óxidos de carbono no convertidos y el hidrógeno después del enfriamiento y la condensación del metanol y del agua para obtener un nivel alto de conversión.

Para promover la conversión del carbono se puede utilizar un ligero exceso de hidrógeno. Este exceso se recicla como gas no reaccionado y, por lo tanto, se pierde solamente una cantidad mínima con el gas de purga.

Tabla 3. Composiciones de metanol con alimentaciones gaseosas basadas en CO y CO₂. Adaptada a partir de [6]

	CO/gas de síntesis	CO₂/ relación H₂/CO₂= 3
Temperatura(°C)	250	230-270
Concentración (p/p %)		
Metanol	84,5	63,0-63,7
Agua	15,4	35,6-36,9
Impurezas (ppm)		
n-parafinas	78	0
Alcoholes	626	28-148
Ésteres	582	129-150
Cetonas	24	0
Dimetileter	61	14-24
Impurezas totales	1371	248-478
Selectividad a metanol, sin agua (%)	99,84	99,92-99,96

El mecanismo de reacción de la síntesis de metanol en el catalizador de cobre-zinc-alúmina se ha propuesto en la década del 90. Para una mezcla pura de H₂-CO, el monóxido de carbono se adsorbe en la superficie del cobre, donde se hidrogena a

metanol. Cuando se agrega CO_2 a la mezcla reactiva, la superficie del cobre se cubre parcialmente con oxígeno adsorbido mediante la reacción $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O} (\text{ads})$. Esto da como resultado un cambio en el mecanismo donde el C reacciona con el oxígeno adsorbido para formar CO_2 , que se convierte en la fuente principal de carbono para el metanol.

El componente de óxido de zinc del catalizador se ha propuesto que mantiene la actividad y la superficie de los sitios de cobre y, además, ayuda a reducir la formación de subproductos. La selectividad es mayor al 99 %, y las impurezas típicas son éteres, ésteres, aldehídos, cetonas, alcoholes superiores y ceras (Tabla 3). La porción de alúmina del catalizador actúa principalmente como soporte. El catalizador se desactiva principalmente debido a la pérdida en el área activa del metal de cobre por bloqueo físico de los sitios activos.

Estudios más recientes del mecanismo de reacción del catalizador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, bajo condiciones cercanas a las de operación real, indicaron que la reacción del gas de agua sigue la ruta que incluye la formación de carboxilos (COOH) y que, tanto las rutas de hidrogenación de CO como de CO_2 son activas para la síntesis de metanol. En condiciones típicas de síntesis industrial, la hidrogenación de CO_2 fue responsable de $\sim 2/3$ del metanol producido [20]. La hidrogenación de dióxido de carbono ha mostrado resultados inferiores a los de la hidrogenación de gas de síntesis debido a que al producir agua desplaza el equilibrio de la reacción hacia los reactivos y provoca la inactivación de los catalizadores. Por otra parte, esta reacción genera una menor cantidad de metanol en el equilibrio y la presencia de monóxido de carbono reduce el agua formada debido a la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Tipos de reactores

Los reactores empleados para la síntesis de metanol son similares a los utilizados para la síntesis de Fischer Tropsch y pueden clasificarse en tres categorías diferentes: reactores de lecho fijo (RLF), reactores de lecho fluidizado y reactores de fase líquida.

En cuanto a los reactores RLF existen cuatro tipos diferentes:

-adiabático, que requiere una serie de reactores con un sistema de enfriamiento intermedio para mantener la temperatura a un nivel adecuado;

-politrópico, que requiere dos secciones de lecho separadas e inyección de gas reactivo de alimentación frío entre ellas

-politrópico, un convertidor enfriado por gas, en el que el gas frío refrigera el catalizador;

-convertidor de vapor (SRC), en el que el agua se evapora en el lado opuesto del catalizador.

Hay una variedad de diseños de reactores patentados disponibles comercialmente, que incluyen uno de estos cuatro tipos o una combinación de dos de ellos. Por otro lado, los reactores de lecho fluidizado y los reactores de fase líquida operan en forma isotérmica. Los reactores de lecho fluidizado aún no han alcanzado un nivel comercial, mientras que entre los reactores de fase líquida, solo uno ha sido industrializado.

3.2. Metanol a partir de hidrogenación de CO₂

Para cambiar la fuente de carbono para la síntesis de metanol a partir de CO₂ en procesos industriales, es crucial proporcionar catalizadores estables y de menor costo para la hidrogenación directa de CO₂ a metanol, ya que los catalizadores industriales para la conversión de gas de síntesis a metanol no son tan efectivos [21]. En la literatura, aún hoy no hay acuerdo con respecto al mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO₂ a metanol. Algunos investigadores postulan una hidrogenación directa de CO₂ en un solo paso y otros proponen un mecanismo de hidrogenación de dos pasos, en el que el CO₂ se reduce primero a CO según la reacción de desplazamiento del gas de agua y luego el CO se convierte en metanol. Se ha reportado que el metanol se produce principalmente a partir de CO₂, mientras que el CO se oxida a CO₂ de acuerdo con la reacción de desplazamiento del gas de agua. Aumentar el contenido de CO₂ en el gas de síntesis hasta un 30% molar mejora el balance energético y el rendimiento de metanol. Sin embargo, concentraciones más altas de CO₂ pueden inhibir la síntesis de metanol, ya que el CO₂ se convierte en CO mediante la reacción inversa del gas de agua. El agua

como subproducto desplaza el equilibrio de la reacción hacia los reactivos y desactiva el catalizador inhibiendo los sitios activos.

En las últimas décadas se han desarrollado e investigado varios catalizadores para la síntesis de metanol a partir de CO_2 . Los principales factores que influyen en la actividad catalítica, la estabilidad y la selectividad de los catalizadores son las condiciones del proceso, el método de preparación y la elección del material catalíticamente activo, el soporte del catalizador y el uso de promotores. Las condiciones óptimas del proceso, como la temperatura, la presión, la composición y el caudal del gas de alimentación, la cantidad de catalizador y el modo de operación continuo o por lotes, se controla mediante la termodinámica de la reacción. La elección del soporte, los promotores y el método de preparación afectan las propiedades del catalizador, como el tamaño de partícula, el área superficial, la dispersión de los metales, la acidez y la basicidad, la temperatura y la estabilidad. En general, los catalizadores para la síntesis de metanol por hidrogenación de CO_2 se pueden clasificar en: catalizadores basados en Cu, catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt), catalizadores deficientes en oxígeno (In_2O_3) y catalizadores bimetálicos (Ni-Ga, Au-Ag, etc.) [22].

Los catalizadores basados en Cu ya se aplican industrialmente, principalmente empleando alúmina como soporte y ZnO como promotor. En la síntesis de metanol catalizada por Cu, la naturaleza del soporte tiene un efecto marcado. La actividad catalítica se correlaciona con el Cu metálico superficial, sugiriendo que la reacción tiene lugar en la superficie del Cu^0 .

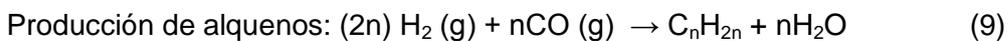
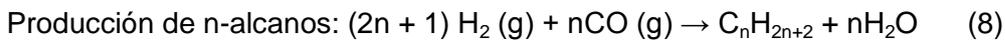
4. Power to $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Fundamentos

El proceso Fischer-Tropsch es un proceso catalítico heterogéneo para convertir el gas de síntesis en hidrocarburos líquidos. Se desarrolló a principios del siglo XX como una ruta para producir un combustible alternativo a partir de la gasificación del carbón. La primera planta comercial basada en un catalizador de níquel se construyó en 1933 en Alemania. En la segunda mitad del siglo XX, se aplicaron procesos a gran escala: Lurgi y Ruhrchemie desarrollaron un reactor de lecho fijo multitubular con reciclado de gas, que opera a temperaturas y presiones más altas, con un perfil de velocidad de reacción

estable a lo largo de la longitud del lecho y una mejor eliminación de calor debido a las altas velocidades de gas empleadas.

En general, el gas de síntesis con una relación H_2/CO de 2-2,2 se procesa en un catalizador de Fe o Co a temperaturas entre 160-200 °C y a presión atmosférica, sin embargo, es ventajoso trabajar a altas presiones.

La síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) se emplea para convertir el gas de síntesis en una gama de hidrocarburos que pueden utilizarse como combustibles de alta calidad, libres de azufre (combustibles diésel y para aviones), lubricantes, ceras y productos químicos [23]. Las principales reacciones que ocurren son:



El agua, que siempre es un subproducto, se puede convertir a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua en CO_2 e H_2 .

La gama de productos obtenidos es muy amplia, van desde el metano hasta C_{70+} . Los productos varían según las condiciones de reacción, temperatura, presión, velocidad espacial y relación H_2/CO , el tipo de reactor y la formulación del catalizador. Generalmente se considera que la FTS sigue una reacción de polimerización, por la cual los reactivos se quimisorben en los sitios activos, y luego se inicia y se propaga el crecimiento de la cadena, se termina la cadena y por último el producto final se desorbe de la superficie del catalizador.

Metales activos

Hasta ahora, sólo cuatro metales de transición se consideran activos para FTS: cobalto, hierro, rutenio y níquel. Dado que el níquel es considerado como un catalizador de

metanación, y debido al precio del rutenio, hasta la fecha se han considerado el cobalto y el hierro para uso industrial [18].

El hierro es el metal más abundante y, por lo tanto, es menos costoso que el cobalto. En el caso del hierro la especie activa es el carburo de hierro, que presenta muy baja probabilidad de crecimiento de la cadena por lo que se agrega un promotor alcalino, como el potasio, para aumentar la tasa de disociación del CO. El cobre se añade normalmente también como promotor, para mejorar la reducibilidad de los óxidos de hierro durante la activación [24].

Los catalizadores basados en Fe catalizan la reacción de desplazamiento del gas de agua, por lo que son más apropiados para alimentaciones provenientes de carbón, biomasa y aquellas que contienen CO₂. El cobalto, a diferencia del hierro, se emplea para el gas de síntesis con una mayor relación H₂/CO, como por ejemplo el derivado del gas natural. Debido a al alto costo del cobalto normalmente se lo soporta sobre Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂, para obtener nanopartículas metálicas y aumentar la fracción de átomos de cobalto expuestos en la superficie [23]. Bajas interacciones metal-soporte conducen a la aglomeración de partículas de cobalto, con una menor conversión de CO. Sin embargo, si la interacción entre el soporte y el cobalto es demasiado fuerte, las partículas de Co tienen una baja reducibilidad, por lo que es necesario emplear promotores como Pt, Re o Ru para facilitar la reducción de Co²⁺ a cobalto metálico [25].

Selectividad y productividad

Los productos obtenidos en la FTS pueden clasificarse en cuatro grupos primarios: 1-olefinas, parafinas, trans-2-olefinas, y cis-2-olefinas, produciendo un amplio arreglo de compuestos. El efecto de la longitud de la cadena sobre la selectividad depende de las condiciones del proceso, como la temperatura, presión, relación H₂/CO y el tipo de reactor.

La síntesis FTS se lleva a cabo a temperaturas entre 150 y 300 °C. Las temperaturas más altas dan lugar a cadenas cortas no deseadas y metano y además puede producirse deposición de carbón. Las temperaturas más bajas están limitadas por las velocidades de reacción. Las altas presiones favorecen productos de cadena larga y aumentan la

conversión. Sin embargo, si la presión es demasiado alta, la formación de coque puede provocar la desactivación del catalizador. Por otro lado, empleando relaciones H_2/CO más bajas, se adsorbe menos hidrógeno en la superficie del catalizador, lo que aumenta la probabilidad de crecimiento de la cadena [23].

Se ha demostrado que el hierro no es tan eficiente en la hidrogenación como el cobalto o el rutenio y, como resultado, el hierro produce mayores selectividades de olefina y productos oxigenados, con una más diversa distribución de productos. Estos cambios en la selectividad dependen de la cantidad y el tipo de promotor. Por otra parte, los catalizadores basados en Co tienen una más alta productividad a altas conversiones. Los catalizadores de Fe son más favorables a altas presiones y velocidades espaciales como se observa en la Figura 4.

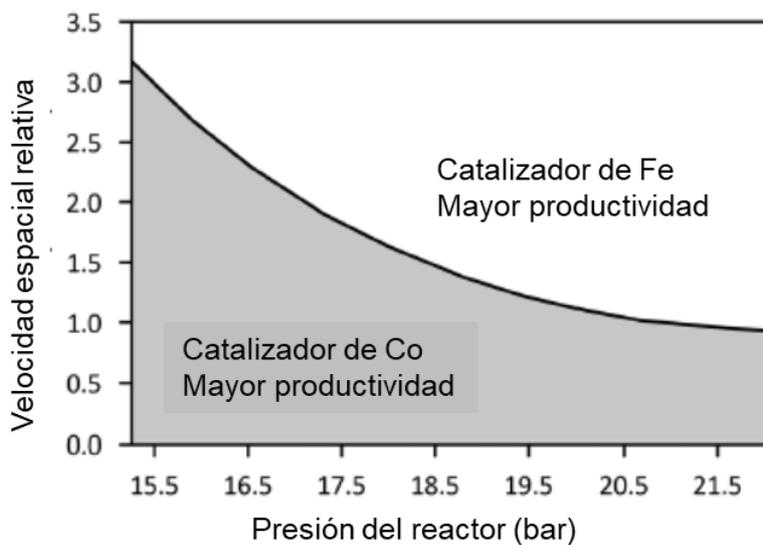


Figura 4. Comparación de la productividad entre catalizadores basados en Fe (240 °C) y Co (220 °C). Adaptado a partir Steynberg and Dry [26].

Tipos de reactores

Los reactores empleados para la síntesis de Fischer Tropsch son similares a los descritos anteriormente. Distintos procesos comerciales (Sasol, Shell, etc.) han

implementado diferentes tecnologías, en el proceso de Sasol, el gas de síntesis burbujea a través de un “slurry” de partículas de catalizador y productos líquidos a bajas presiones y temperaturas. Mientras que el proceso de Shell consta de dos pasos, primero se sintetizan ceras parafínicas y luego se hidrocraquean para obtener un producto de destilación-media [18].

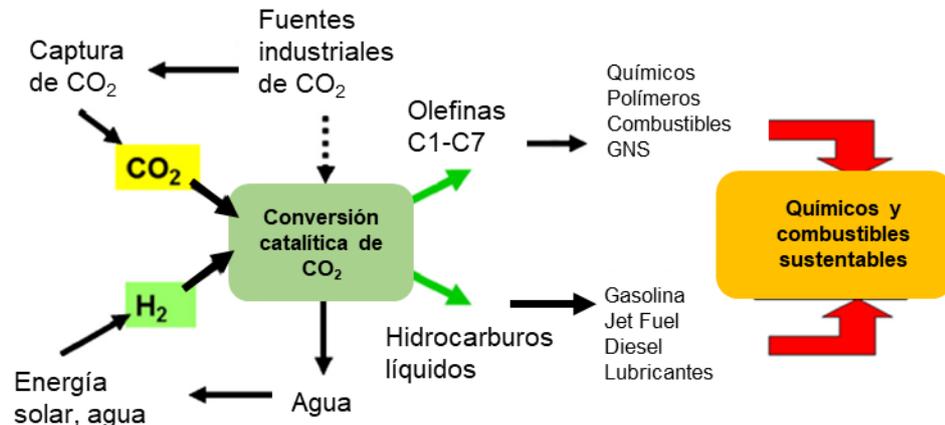


Figura 5. Esquema conceptual para la producción de combustibles y productos químicos sustentables basados en CO₂ [27].

4.1. Síntesis de Fischer Tropsch a partir de CO₂

La hidrogenación de CO₂ ha atraído gran atención como una forma de fijación química de CO₂ en combinación con otras técnicas como la captura y almacenamiento de CO₂. La hidrogenación puede convertir el CO₂ en productos químicos, polímeros, materiales, combustibles líquidos y gas natural sintético útiles, como se muestra en la Figura 5. En este esquema, el H₂ utilizado para la conversión de CO₂ debe producirse utilizando energía renovable, que puede incluir la electrólisis del agua utilizando electricidad generada con energía solar o eólica u otra energía renovable, y el “splitting” del agua utilizando procesos fotocatalíticos, fotoelectroquímicos u otros procesos fotoquímicos.

Si bien la FTS está bien establecida para el gas de síntesis a base de gas natural y carbón y existen varias instalaciones con biomasa como materia prima, la utilización

directa de CO₂ no se ha estudiado intensivamente. Sin embargo, se han investigado conceptos que reciclan el CO₂ alimentándolo a la unidad de reformado de gas natural o directamente al reactor. Para relaciones de reciclado altas por encima de 0,8, la eficiencia térmica es mayor que la alimentación directa de CO₂ al reactor.

Como el CO₂ es una molécula termodinámicamente estable, se requieren temperaturas de síntesis más altas para mejorar la conversión, lo que conduce a una menor probabilidad de crecimiento de la cadena y da como resultado más productos con un número de carbonos más bajo. Un aumento de la presión y una disminución de la velocidad del gas conducen a productos más saturados, así como un mayor contenido de gas inerte y CO₂, aumentan la longitud de la cadena. Los catalizadores de Fe son los más prometedores para gases de alimentación basados en CO₂ que los basados en cobalto, porque también catalizan la reacción de desplazamiento del gas de agua [27].

Combustible de aviones

Debido a la problemática ambiental, la industria de la aviación (representada por el "Air Transport Action Group") ha establecido como objetivo para el 2050 reducir las emisiones anuales netas a la mitad de lo que eran en 2005. La producción de combustibles para aviones bajo en emisiones (SAF, de sus siglas en inglés "*sustainable aviation fuels*") mediante procesos PtL se considera una alternativa escalable, que combina CO₂, agua y energía renovable. Las emisiones de GEI se reducen entre 70 y 90% respecto del combustible de origen fósil, pero el proceso de producción es más caro. Las tres principales etapas del proceso PtL (Figura 6) incluyen la producción de hidrógeno a partir de electricidad renovable mediante la electrólisis del agua, la captura de CO₂, y la síntesis del hidrocarburo líquido con su posterior acondicionamiento.

La producción de combustibles líquidos puede realizarse por dos vías posibles: Fischer-Tropsch (FTS) y metanol (MeOH) [28]. La eficiencia energética de estas rutas puede ser similar y depende en gran medida de cuanto calor de la síntesis puede ser recuperado y utilizado en alguna de las etapas del proceso global. Una ventaja de la FTS es que el uso de mezclas con 50 % de SAF derivado de FTS y 50 % de combustible para aviones

convencional ya está certificado por normas ASTM. En el caso de la ruta MeOH, se requiere la aprobación previa para su uso en la aviación comercial.

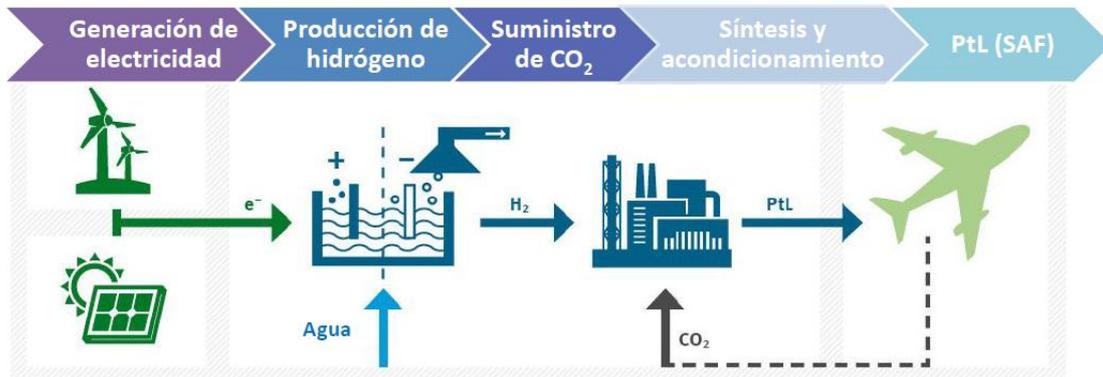


Figura 6. Producción de combustible líquido de acuerdo al proceso PtL (adaptado de [28]).

El proceso FTS para la producción de SAF requiere CO. El CO_2 capturado de fuentes concentradas o del aire se convierte en CO a través de la reacción reversa de gas de agua. Si se emplea electrólisis de alta temperatura, como en el caso de celdas de óxido sólido (SOEC), el calor residual de la FTS se usa para la generación de vapor, reduciendo así la demanda de electricidad. El producto crudo derivado de FTS requiere varias etapas para ser acondicionado, como el hidrocraqueo, isomerización y destilación. Estos procesos se usan actualmente a gran escala en refinerías de petróleo, por lo que son tecnologías maduras. La oligomerización se puede aplicar para el procesamiento de la fracción C3 y C4 de la síntesis por FTS para aumentar la proporción de los hidrocarburos líquidos y cumplir con las especificaciones de Jet A-1.

La producción de SAF a través del metanol se basa en procesos probados industrialmente durante décadas en varias aplicaciones a gran escala, como el reformado de gas natural y la síntesis de metanol. Si se utiliza la electrólisis de vapor de alta temperatura, el calor liberado en la formación de metanol se utilizará para la generación de vapor. De esta forma se reduce la demanda de electricidad para la producción de hidrógeno y se mejora la eficiencia general del PtL. Para la reacción de

síntesis al metanol, se puede usar CO o CO₂. Se puede aplicar la reacción reversa del vapor de agua o la electrólisis conjunta de vapor y CO₂, como en el caso de la vía FTS. La posterior conversión de metanol y acondicionamiento para tener el combustible para aviones comprende varios pasos, especialmente síntesis de DME, síntesis de olefinas, oligomerización e hidrotratamiento. La gasolina producida a través de la vía de metanol es compatible con la gasolina convencional utilizada en los automóviles, pero aún no se ha producido SAF a través de la vía MeOH y la aprobación técnica de acuerdo con ASTM D7566 está pendiente. Sin embargo, los pasos del proceso necesarios están disponibles, ya que se están utilizando en la gran escala en refinerías hoy, y el producto que se obtiene por esta vía podría cumplir las especificaciones requeridas, en particular los requisitos de cantidad mínima del 8 % de compuestos aromáticos.

Hasta ahora la aplicación comercial de los procesos PtL está limitada debido a los desafíos tecnológicos que presentan varias etapas del proceso. La síntesis de SAF vía FTS empleando CO₂ en la alimentación está aún en etapas iniciales del desarrollo, requiriendo la mejora de los catalizadores y pruebas a diferentes escalas, antes de convertirse en una opción para futuras plantas PtL. Por otro lado, se han operado con éxito plantas de demostración PtL que incluyen un cambio de CO₂ a CO y se han anunciado más plantas a gran escala. En general, la comercialización de PtL requerirá avances en diferentes etapas del proceso global, incluyendo mejoras en la electrólisis y la captura de carbono [28].

5. Conclusiones

Los procesos PtX pueden desempeñar un rol importante en el sistema energético del futuro. El estado actual de desarrollo muestra que se deben resolver algunas barreras técnicas y económicas para que los procesos PtX puedan tener éxito comercial futuro. Entre ellas, en forma general, se requiere una mejora de la eficiencia de los procesos y una reducción de costos, principalmente en la electrólisis.

En el caso de la metanación catalítica (PtG), se está trabajando en diferentes tipos de reactores para la producción a mayor escala en forma continua (reactores de lecho fijo, estructurados, de lecho fluidizado y de tres fases). Se han obtenido buenos resultados

con reactores de lecho fijo refrigerados y los reactores de tres fases para el funcionamiento dinámico, sin afectar significativamente la estabilidad del catalizador. La metanación biológica se puede llevar a cabo en digestores de biogás mediante el agregado de H_2 , o en reactores separados, estando el rendimiento del proceso limitado por transferencia de masa de H_2 . Si bien se utilizan principalmente reactores continuos de tanque agitado que tienen un alto coeficiente de transferencia de masa volumétrica, la retromezcla en la fase gaseosa y líquida limita lograr altos contenidos de metano.

Los procesos PtL presentan desafíos específicos, como la utilización directa de CO_2 , el funcionamiento flexible y dinámico, y un balance técnico-económico para mejorar las opciones de diseño. El grado de avance en estos desafíos depende del producto PtL. La síntesis directa de metanol a partir de CO_2 se ha probado en plantas piloto e incluso a escala comercial. Para combustibles líquidos, se han implementado varias plantas de demostración basadas en la síntesis FTS, pero todas incluyen un cambio de CO_2 a CO . La utilización directa de CO_2 en la síntesis FTS se encuentra en una etapa temprana y es necesario el desarrollo adicional de catalizadores, así como pruebas a escala de laboratorio. Sin embargo, la viabilidad económica de los procesos PtL dependerá en gran medida de una operación más dinámica y flexible que permita el uso óptimo del exceso de energía, con precios bajos de la electricidad. En consecuencia, se debe prestar más atención a la investigación adicional sobre el comportamiento del catalizador en condiciones flexibles, la influencia de las opciones de diseño del reactor y del proceso en el comportamiento dinámico de la planta. En general, la comercialización de PtL requerirá más avances en la síntesis del producto junto con mejoras en la electrólisis y la captura de carbono.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen a las siguientes instituciones: CONICET, Universidad Nacional del Litoral y Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Por el financiamiento, agradecen al Proyecto Redes Federales de Alto impacto, Red Cap CO_2 (Subsecretaría de Ciencia y Tecnología, Argentina).

REFERENCIAS

- [1] International Energy Agency (2024), *Global Hydrogen Review 2024*, IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
- [2] A. D.N. Kamkeng, M. Wang, J. Hu, W. Du, F. Qian, *Chem. Eng. J* **409**, 128138 (2022).
- [3] Al-Douri, K. M. Groth, *Int. J. Hydrogen Energy* **63**, 775 (2024).
- [4] K. Topolski et al., Hydrogen Blending into Natural Gas Pipeline Infrastructure: Review of the State of Technology, Technical Report NREL/TP-5400-81704, (2022).
- [5] A. Rafieea, K. R. Khalilpourb, D. Milanid, M. Panahi, *J. Env. Chem. Eng* **6**, 5771 (2018).
- [6] G. Spazzafumo (Ed.), *Power to Fuel: How to Speed Up a Hydrogen Economy*, Academic Press, 2021.
- [7] Z. Chehade, C. Mansilla, P. Lucchese, S. Hilliard, J. Proost, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 27637 (2019).
- [8] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, et al. *Renewable Energy* **85**, 1371 (2016).
- [9] M. Younas, L. L. Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, et al., *Energy & Fuels* **30**, 8815 (2016).
- [10] M. Tommasi, S. N. Degerli, G. Ramis, I. Rossetti, *Chem. Eng. Res. Des.* **201**, 457 (2023).
- [11] M. A. Paviotti, B. M. Faroldi, LM Cornaglia, *J. Env. Chem. Eng.* **9** (3), 105173 (2021).
- [12] M. A. Paviotti, L. A. S. Hoyos, V. Busilacchio, B. M. Faroldi, L. M. Cornaglia, *J. CO₂ Util.* **42**, 101328 (2020).
- [13] G. De Piano, J. J. Andrade Gamboa, A. M. Condó, S. Bengio, F. C. Gennari, *Appl. Catal. A: General* **634**, 118540 (2022).
- [14] G. De Piano, J. J. Andrade Gamboa, A. M. Condó, F. C. Gennari, *Int. J. Hydrogen Energy* **56**, 1007 (2024).
- [15] D. Rusmanis, R. O'Shea, D. M. Wall, J.D. Murphy, *Bioengineered* **10**:1, 604-634 (2019).
- [16] B. Gurau; E.S. Smotkin, *J. Power Sources*, **112**, 339 (2002).
- [17] A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T.A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **117**, 9804 (2017).
- [18] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, *Energy Environ. Sci.* **13**, 3207 (2020).
- [19] A. English, E&C Brown, J. Rovner, S. Davies, & by Staff, U. (2015). Methanol. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1–19.
- [20] L.C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catalysis*, **1(4)**, 365 (2011).

- [21] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongrácz, R.L. Keiski, *Catal. Today* **144**, 318 (2009).
- [22] S.Kleiber, M.Pallua, M. Siebenhofer, S. Lux *Energies* **14**, 4319 (2021).
- [23] W D. Shafer, M K Gnanamani, U.M. Graham. J.Yang, C. M. Masuku, G. Jacobs , B. H. Davis *Catalysts* **9**, 259 (2019).
- [24] V.R.R. Pendyala, G. Jacobs, M.K. Gnanamani, Y. Hu, A. MacLennan, B.H. Davis, B.H. *Appl. Catal. A Gen* **495**, 45 (2015).
- [25] G. Jacobs, Y. Ji, B.H. Davis, D. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, *Appl. Catal. A* **333**, 177 (2007).
- [26] Fischer-Tropsch Technology, ed. A. Steynberg and M. Dry, Elsevier, Amsterdam, 2006, vol. 152.
- [27] S. Ratchprapa Sathawong, K. Naoto, S. Chunshan, P. Pattarapan *Journal of CO₂ Utilization* **3–4**, 102 (2013).
- [28] V. Batteiger, P. Schmidt, K. Ebner, A. Habersetzer, L. Moser, et al. German Environment Agency (2022).

“La economía del hidrógeno en Iberoamérica” (ISBN: 978-84-15413-72-1) es una publicación digital de la Red H2TRANSEL (2021-2024). El libro ha sido publicado en marzo de 2025 sólo de manera digital y se recomienda evitar su impresión contribuyendo así con nuestro planeta y la sostenibilidad. Todos los derechos están reservados y su reproducción parcial o total por cualquier medio no está permitida a menos que se cite adecuadamente la fuente y las/os autores del capítulo en cuestión.