

Conversión de CO₂ en gas natural sintético: análisis de eficiencia mediante el uso de catalizadores basados en sepiolita

Andrés Sanz-Martínez¹, Jonas Gorauskis^{2,3}, Vanesa Gil^{2,4}, Javier Herguido¹,
José Angel Peña¹

¹ Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: sanza@unizar.es

² Fundación Agencia Aragonesa para la Investigación y el Desarrollo (ARAID)

³ Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (CSIC-Unizar)

⁴ Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón (FHa)

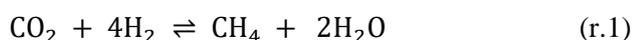
Resumen

La reacción de metanación de CO₂ emplea de forma mayoritaria catalizadores de níquel como fase activa y alúmina como soporte. Este trabajo propone el uso de soportes alternativos, de bajo coste y con cierta capacidad adsorbente que intensifique el proceso: las sepiolitas. Dicha sepiolita ha sido funcionalizada con Fe y Ni, obteniéndose con este último metal rendimientos prometedores.

Introducción

La preocupación por el efecto que las actividades humanas tienen sobre la preservación del clima terrestre, la creciente demanda energética global y el uso intensivo de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) para cubrirla, constituyen un elemento de debate desde hace décadas y, aun hoy, de gran actualidad [1]. El *European Green Deal*, urge a limitar el uso de combustibles de origen fósil y con ello, la emisión de gases de efecto invernadero (fundamentalmente, CO₂) de forma inmediata.

En este sentido, el concepto *Power-to-Gas* (PtG o P2G) [2], se incluye dentro de las Tecnologías CAUC (Captura, Almacenamiento y Usos del CO₂). PtG es un conjunto de tecnologías que plantea la utilización del excedente eléctrico (p.ej., eólica o fotovoltaica en periodos de baja demanda energética) para generar H₂ (producido por electrólisis del H₂O) que, en combinación con CO₂ (capturado o presente en un biogás) y un catalizador sólido, puede ser convertido en metano, principal constituyente del gas natural sintético (SNG, por sus siglas en inglés), mediante la reacción de *Sabatier* (r.1):



Dado que esta reacción (r.1) es reversible, una posible manera de aumentar su eficiencia consistiría

en la eliminación *in situ* del agua formada como subproducto. Este concepto implica el uso de un material bifuncional que, además de catalizar, absorba de forma preferente el H₂O formado, y así desplace el equilibrio hacia la producción de metano. La novedad de esta propuesta reside en la utilización de catalizadores metálicos (Fe y Ni) depositados sobre un soporte con propiedades adsorbentes no convencional, como son las sepiolitas.

Experimental

Los materiales catalíticos fueron desarrollados por INMA partiendo de una sepiolita natural proporcionada por Grupo SAMCA. La sepiolita fue modificada con tratamiento ácido, procesada y funcionalizada con nanopartículas de las especies catalíticas activas a partir de soluciones precursoras metálicas de hierro o níquel. Fueron ensayados un total de 5 materiales: '*Fe2.01inSEP*', '*Fe4.24inSEP*', '*Ni2.01inSEP*', '*Ni4.25inSEP*', '*Ni5.67inSEP*', donde el número que aparece para cada sólido hace referencia a la cantidad de fase metálica depositada (vol.%). La caracterización de los diferentes sólidos se realizó mediante BET-N₂, TGA, XRF, XRD e imagen (SEM-EDX y TEM).

Los experimentos se han llevado a cabo a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo (*i.d.* 13 mm). Para los estudios de reacción, se utilizaron 3 g de catalizador (100-500 μm). Con la finalidad de que la sepiolita no quede saturada en agua, en todos los ensayos se trabajó alternando etapas de reacción (metanación), con etapas de desorción (eliminación del H₂O que en la etapa anterior ha quedado adsorbida en la sepiolita). Las **condiciones de metanación** son a temperatura variable (400 o 250 °C), con una alimentación constituida por H₂ y CO₂ en relación estequiométrica (4:1) y un caudal total de 150 mL(STP)·min⁻¹. Adicionalmente a éstos, se

utilizó Ar (0,025 bar) y N₂ como inerte (0,075 bar) como patrón interno. Respecto a las **condiciones de desorción**, éstas son a la misma temperatura que la etapa de metanación que le precede y un caudal total de inerte (Ar) de 100 mL(STP)·min⁻¹.

Resultados

Atendiendo a las diferentes curvas experimentales del estudio termogravimétrico de adsorción-desorción de vapor de agua (Figura 1), se observa que la mayor capacidad de adsorción tiene lugar para la sepiolita fresca ('S'), siendo ésta de un 0,52 % wt. Por su parte, la menor (0,17 %wt) es para la sepiolita modificada ('MOD'). La adición de un metal aumenta dicha capacidad.

En términos de actividad catalítica (Figura 2), el rendimiento a CH₄ obtenido para los catalizadores basados en Ni, se sitúa en valores próximos al equilibrio (87,6 % en el mejor de los casos para 'Ni4.25inSEP'). Resulta sustancialmente mayor al obtenido para los basados en Fe. Igualmente, en el caso del níquel, las conversiones de H₂ y CO₂ son idénticas entre sí, indicando una escasa o nula formación de CO, junto con una inapreciable formación de residuo carbonoso (coque).

A las dos temperaturas ensayadas (400 y 250 °C) se observó un comportamiento estable para los catalizadores en base níquel e inestable para los de hierro. El descuadre en el balance atómico de carbono, así como el cambio de coloración (ennegrecimiento) observado en estos últimos tras su uso en reacción, se muestran compatibles con la deposición de coque (fenómeno de desactivación).

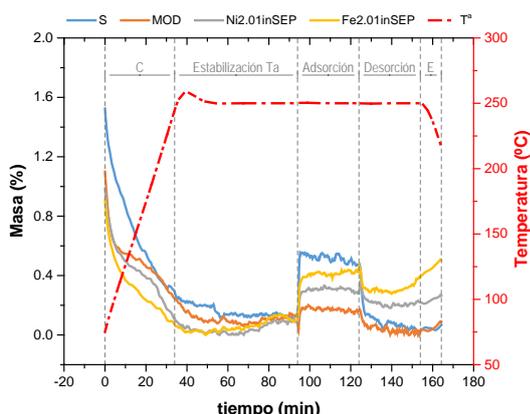


Figura 1. Análisis termogravimétrico (TGA) basado en un ciclo de adsorción-desorción de H₂O (C: Calentamiento y E: Enfriamiento)

Conclusiones

Se verifica que la sepiolita puede ser un material alternativo como soporte catalítico en la reacción de metanación de CO₂. Sin embargo, en las condiciones ensayadas, no se observa la posible intensificación de la reacción de *Sabatier* por desplazamiento del equilibrio vía adsorción de H₂O. No obstante, su funcionalización con níquel da lugar a tasas de producción de metano (1) muy cercanas a las del equilibrio y (2) estables en el tiempo. El hierro como especie activa no cumple esas expectativas, mostrando bajo rendimiento a CH₄ y desactivación por coquización.

Agradecimientos

La financiación para esta investigación ha estado provista por el proyecto BIOGAS RIS3 (LMP232_18) del Gobierno de Aragón. Las muestras de sepiolita fueron provistas por SAMCA.

REFERENCIAS

- [1]. MAC DOWELL, N., FENNELL, P.S., SHAH, N., and MAITLAND, G.C. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change*. 2017, 7, 243-249. Available from: doi: 10.1038/nclimate3231.
- [2]. VOGT, C., MONAI, M., JAN KRAMER, G., and WECKHUYSEN, B.M. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nature Catalysis*. 2019, 2, 188-197. Available from: doi: s41929-019-0244-4.

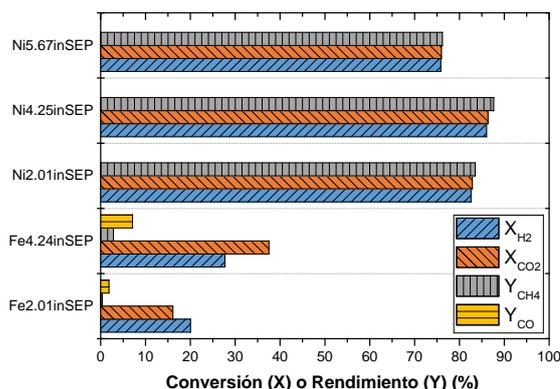


Figura 2. Conversiones (H₂ y CO₂) y rendimientos (CH₄ y CO) experimentales @400 °C obtenidos para los diferentes catalizadores