

Metanación de CO₂ sobre Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ en un reactor de lecho fijo distribuido. Influencia de la temperatura y velocidad espacial

Pablo Aragüés-Aldea*, Chuan Gimeno-Izquierdo, Paúl Durán, Víctor Daniel Mercader, Pablo Sanz-Monreal, Eva Francés, José Ángel Peña, Javier Herguido

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, España.

Tel. +34-976762707, e-mail: paragues@unizar.es

Resumen

Este trabajo muestra los experimentos realizados con un catalizador de Ni-Fe para la reacción de metanación de CO₂. El objetivo es mejorar la selectividad hacia el producto deseado (CH₄) en un reactor con múltiples entradas, determinando la estrategia más adecuada de alimentar los reactivos para llevar a cabo el proceso.

Introducción

La estrategia *Power-to-Gas* (P2G) ha emergido en los últimos años como una solución contra el incremento continuo de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Este proceso se basa en el uso de excedentes de energía eléctrica para generar hidrógeno “verde” (H₂), y hacerlo reaccionar con dióxido de carbono -procedente de otra fuente renovable, como es el biogás- para obtener un *Gas Natural Sintético* (SNG) o biometano, mediante la reacción de Sabatier [r.1]. Este metano puede ser almacenado, distribuido y consumido usando los canales ya existentes [1].



Actualmente, se están buscando distintos métodos para intensificar el proceso de reacción y así alcanzar mejores resultados. La gran mayoría de las líneas de investigación existentes se centran en el uso de materiales sólidos, como el uso de adsorbentes, con los que se intensifique el proceso de reacción [2]. Otra alternativa para optimizar el desarrollo de la reacción se basa en la siguiente hipótesis: esta reacción transcurre a través de un proceso en serie-paralelo en dos etapas. En la primera etapa, el CO₂ (que se trata del reactivo “*en serie*”) reacciona con el H₂ (el reactivo “*de ataque*” o “*en paralelo*”) para generar monóxido de carbono (CO) como un producto intermedio no deseado. En la segunda etapa de reacción, el CO reaccionará con el H₂ restante para dar metano como producto final. De acuerdo con la ingeniería de reactores, la dosificación de los

reactivos puede modificar la conversión y selectividad hacia los productos; en concreto, distribuir el CO₂ dará mayor selectividad a metano que una alimentación convencional o la distribución del H₂. Esta hipótesis ya se ha comprobado en trabajos previos, tanto para metanación de CO₂ como para biogás (*biogas upgrading*) [1] [3].

Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo *politrópico* (alimentación distribuida), fabricado en cuarzo. Este reactor consta de cuatro entradas: una principal, y otras a 3, 6, y 9 cm sobre la placa porosa que soporta el lecho catalítico (de aproximadamente 12 cm de altura). Adicionalmente, se utilizaron cinco termopares, a 1, 3, 6, 9, y 12 cm, para medir el perfil de temperaturas en el lecho. Las distintas configuraciones de la alimentación se muestran junto al esquema de reactor en la Figura 1.

Los experimentos se realizaron con un catalizador sólido, formado por un 5 %^p de Ni y un 5 %^p de Fe soportados sobre γ -Al₂O₃. Además, también se utilizaron partículas de γ -Al₂O₃ como sólido diluyente en el lecho, para reducir los gradientes térmicos en él. La ratio molar de alimentación (H₂:CO₂) se mantuvo en 4:1 para todos los experimentos, y se utilizaron dos gases inertes (5 %^v Ar y 5 %^v N₂) como diluyente y como patrón interno, respectivamente. Dado que interesaba determinar las condiciones en las que se produjera la mayor selectividad a CO posible, se modificaron tanto la temperatura de operación (400 a 250 °C) como la velocidad espacial, o WHSV.

A partir de medidas previas, se determinó que el rango de temperaturas más adecuado se encontraba entre 300 y 325 °C. En estas condiciones, se puede operar de forma que las conversiones y selectividades se ven claramente afectadas por el modo de contacto de los reactivos. Una vez se hubo determinado esto, se procedió a modificar la velocidad espacial

(WHSV) para las tres configuraciones analizadas (48,96 a 9,71 $\text{g}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). En la Figura 2 aparecen las conversiones y selectividades que resultan a distintos tiempos de contacto.

Tal y como era previsible, se concluye que un mayor tiempo de contacto (menor WHSV) entre los reactivos y el catalizador resulta en una mayor conversión y menor selectividad hacia el producto intermedio, CO. Asimismo, se ha confirmado que, efectivamente, una alimentación distribuida del dióxido de carbono favorece la consecución de una mayor selectividad hacia metano que en la configuración convencional. Así, para un mismo valor de conversión, se obtienen menores selectividades a CO con la alimentación distribuida del CO_2 (Poli- CO_2) que si se alimentan ambos reactivos por una sola entrada (Conv), o si se distribuye el H_2 alimentando el CO_2 de modo convencional. Esto confirma que la hipótesis de partida es correcta, y corrobora los resultados obtenidos en ensayos previos con otros catalizadores [1] [3] en metanación de CO_2 y *biogas upgrading*.

Respecto al efecto de la temperatura, los resultados muestran que, para una misma configuración y un valor de conversión constante, se alcanzan menores selectividades a CO cuando se opera a menor temperatura. Esto podría abrir un campo para la futura optimización del proceso de reacción.

Conclusiones

El objetivo en este trabajo consistió en determinar el intervalo óptimo de temperaturas y tiempos de contacto para la reacción de *Sabatier* (r.1), que minimizaran la selectividad a CO y maximizaran la

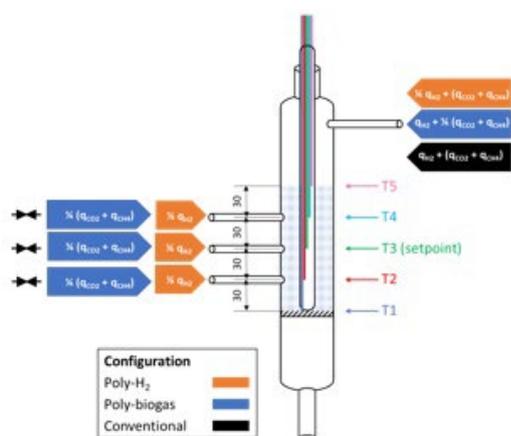


Figura 1. Esquema del reactor politrópico. Configuraciones de la alimentación

conversión de CO_2 . En primer lugar, se determinó un rango adecuado de temperatura de trabajo, estando esta entre 300 y 325 $^{\circ}\text{C}$. En este intervalo se estudió el efecto de la velocidad espacial.

Igualmente, se ha encontrado un rango de velocidades espaciales WHSV (entre 48,96 y 9,71 $\text{g}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) en el que comprobar la hipótesis de partida. Así, se ha establecido que la configuración de alimentación distribuida de CO_2 (i.e., biogás), obtiene menores selectividades a CO que la coalimentación de CO_2 y H_2 y que la alimentación distribuida de H_2 (no mostrado). Asimismo, operar a temperaturas inferiores es más beneficioso de cara a maximizar el rendimiento a CH_4 para cada una de las configuraciones estudiadas.

REFERENCIAS

- [1]. DURÁN, P., ARAGÜÉS-ALDEA, P., GONZÁLEZ-PIZARRO, R., MERCADER, V.D., CAZAÑA, F., FRANCÉS, E., PEÑA, J.Á., HERGUIDO, J. Biogas upgrading through CO_2 methanation in a polytropic - distributed feed fixed bed reactor. *Catal. Today*. 2024, 440, 114849. doi: 10.1016/j.cattod.2024.114849.
- [2]. MERCADER, V.D., DURÁN, P., ARAGÜÉS-ALDEA, P., FRANCÉS, E., HERGUIDO, J., PEÑA, J.Á. Biogas upgrading by intensified methanation (SESaR): Reaction plus water adsorption - desorption cycles with Ni-Fe/ Al_2O_3 catalyst and LTA 5A zeolite. *Catal. Today*. 2024, 433, 114667. doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114667.
- [3]. ARAGÜÉS-ALDEA, P., SANZ-MARTÍNEZ, A., DURÁN, P., FRANCÉS, E., PEÑA, J. Á., HERGUIDO, J. Improving CO_2 methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel*. 2022, 321, 124075. doi: 10.1016/j.fuel.2022.124075.

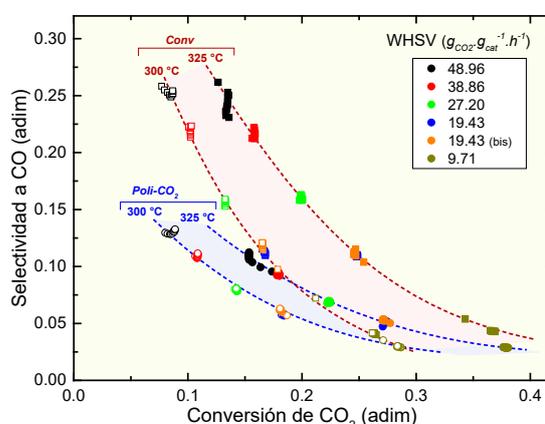


Figura 2. Conversiones y selectividades para distintos valores de WHSV y dos configuraciones de alimentación. (Conv= convencional; Poli- CO_2 = CO_2 distribuido)