

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

P. Aragués-Aldea*, C. Gimeno-Izquierdo, P. Durán, V. D. Mercader, P. Sanz-Monreal, E. Francés, J. Á. Peña, J. Herguido

Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (CREG). Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

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

e-mail: paragues@unizar.es

Introducción

En los últimos años, se ha planteado la utilización de la estrategia **Power-to-Gas (P2G)** con el fin de solucionar el incremento continuo de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Este proceso consiste en el uso de excedentes de energía eléctrica para generar hidrógeno “verde” (H₂) y, posteriormente, hacerlo reaccionar con dióxido de carbono -procedente de otra fuente renovable, como el biogás- para obtener un **Gas Natural Sintético (SNG)** mediante la **reacción de Sabatier** [r. 1]. Este metano podrá luego ser almacenado, distribuido y consumido usando los canales ya existentes [1].



Al tratarse de una línea de investigación con gran interés, uno de los objetivos consiste en optimizar el proceso de reacción y así alcanzar mejores resultados. Una posibilidad consiste en el uso de materiales sólidos como adsorbentes, con los que se intensifica el proceso de reacción [2].

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”) generando monóxido de carbono (CO) como un producto intermedio. En la segunda etapa de reacción, el CO producido reaccionará con el H₂ restante para dar metano como producto final. En este tipo de procesos, el modo de contacto de los reactivos afecta tanto a la conversión como a la selectividad hacia los productos; en concreto, distribuir el CO₂ dará mayor selectividad a metano que una alimentación convencional o la distribución del H₂. Por tanto, se plantea el uso de un reactor que permita la distribución de los reactivos, tal y como se ha hecho en trabajos previos para metanación de CO₂ y para biogás (*biogas upgrading*) [1] [3].

Experimental

- **Reactor utilizado:** Lecho fijo. Flujo descendente. Cuatro entradas (una principal y tres laterales). 5 termopares, a 1, 3, 6, 9 y 12 cm sobre la placa de cuarzo poroso que soporta el lecho catalítico.
- **Catalizador:** 5 p% Ni-5 p% Fe/ γ -Al₂O₃. d_p = 100-200 μm . Requiere una activación previa, a T: 500 °C, durante 2 horas, con 50 % H₂ y 50 % gas inerte (250 mL (STP)/min)
- **Masa de catalizador:** 0,2 g. **Caudal de reactivos:** 504-400-280-200-100-200 mL (STP)/min
- **H₂:CO₂** = 4:1 (molar)
- **Reactivos: Inertes** = 9:1 (vol)
- **Parámetros analizados:**
 - Temperatura de reacción (400 – 250 °C)
 - Configuración del lecho (distribución de CO₂, lecho fijo convencional, distribución de H₂)
 - WHSV (Masa de catalizador y caudal alimentado de reactivos)

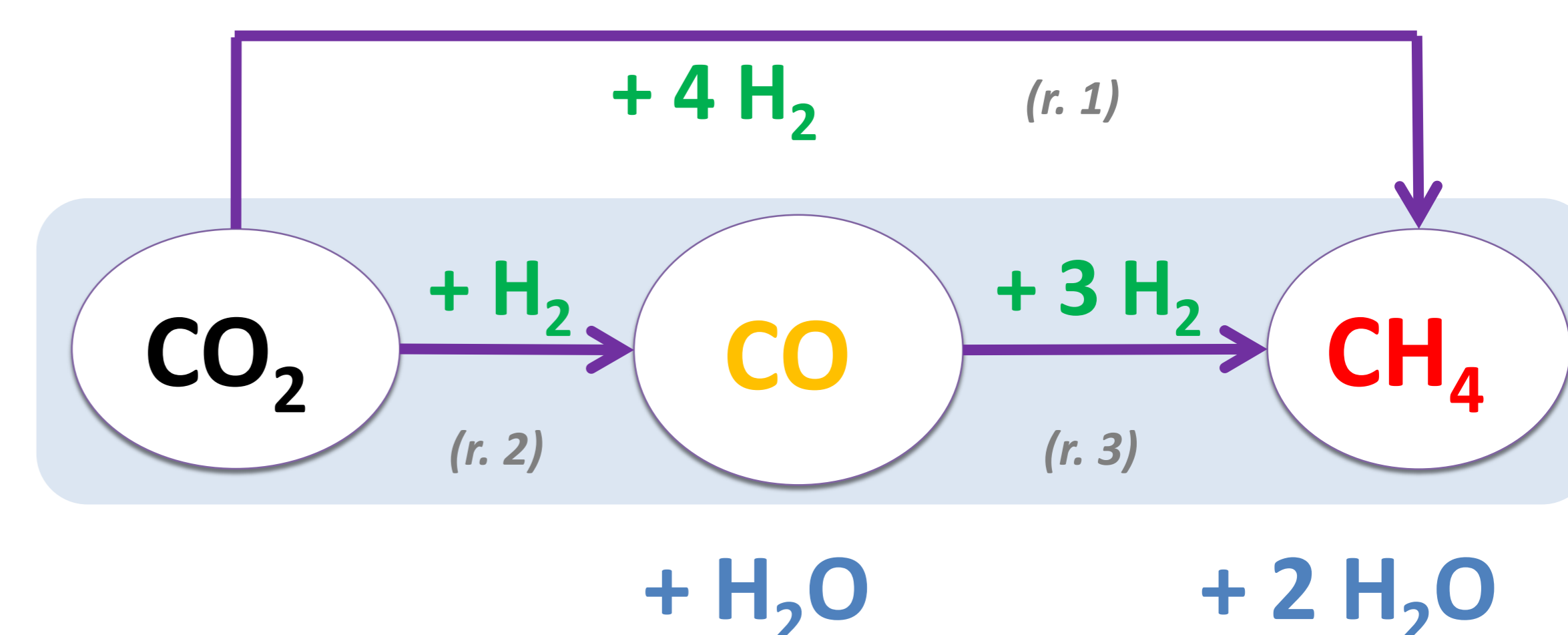


Figura 1. Esquema serie-paralelo de la metanación de CO₂

Resultados

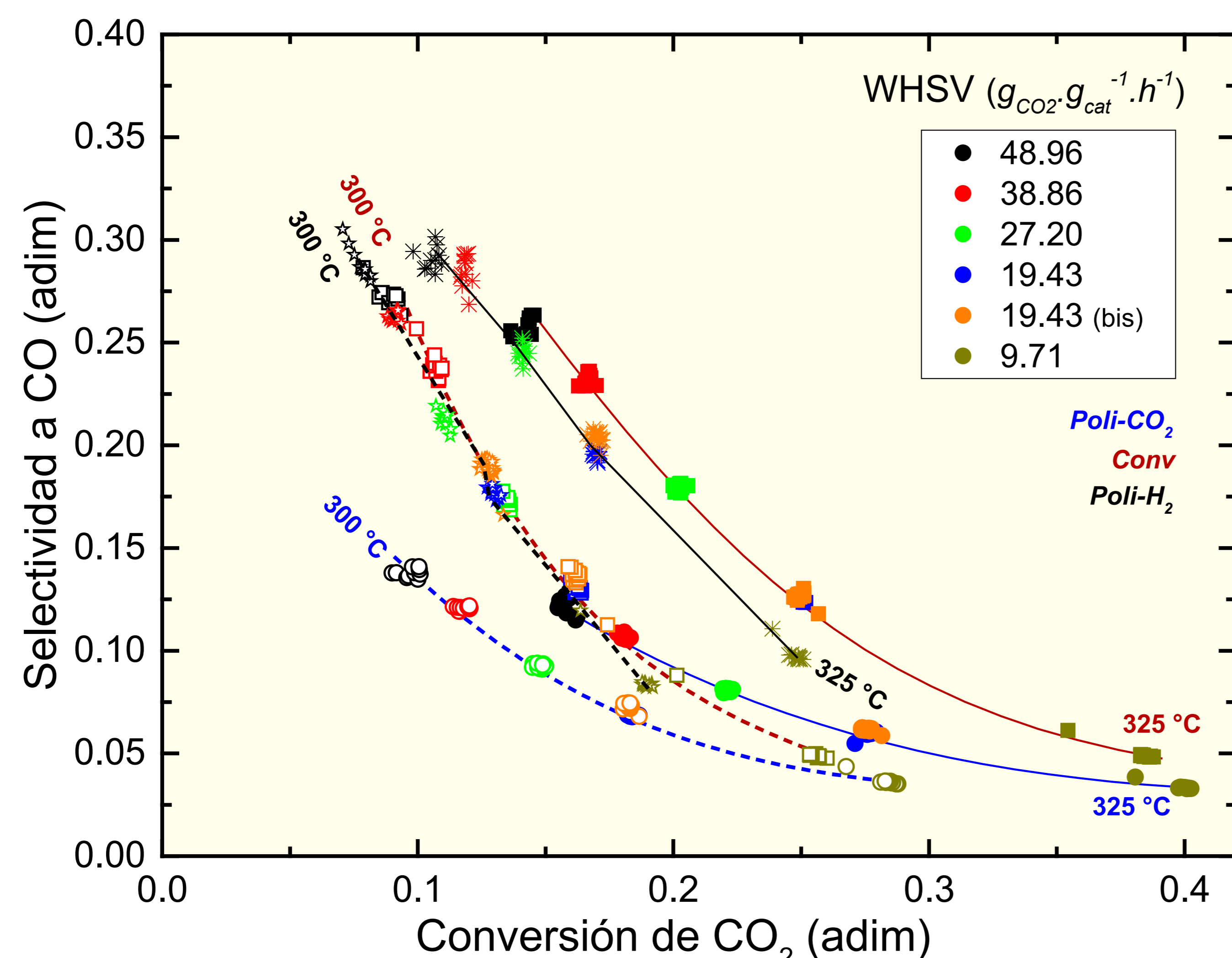


Figura 2. Selectividades hacia CO, en función de las tres configuraciones analizadas, a distintas temperaturas T y velocidades espaciales WHSV

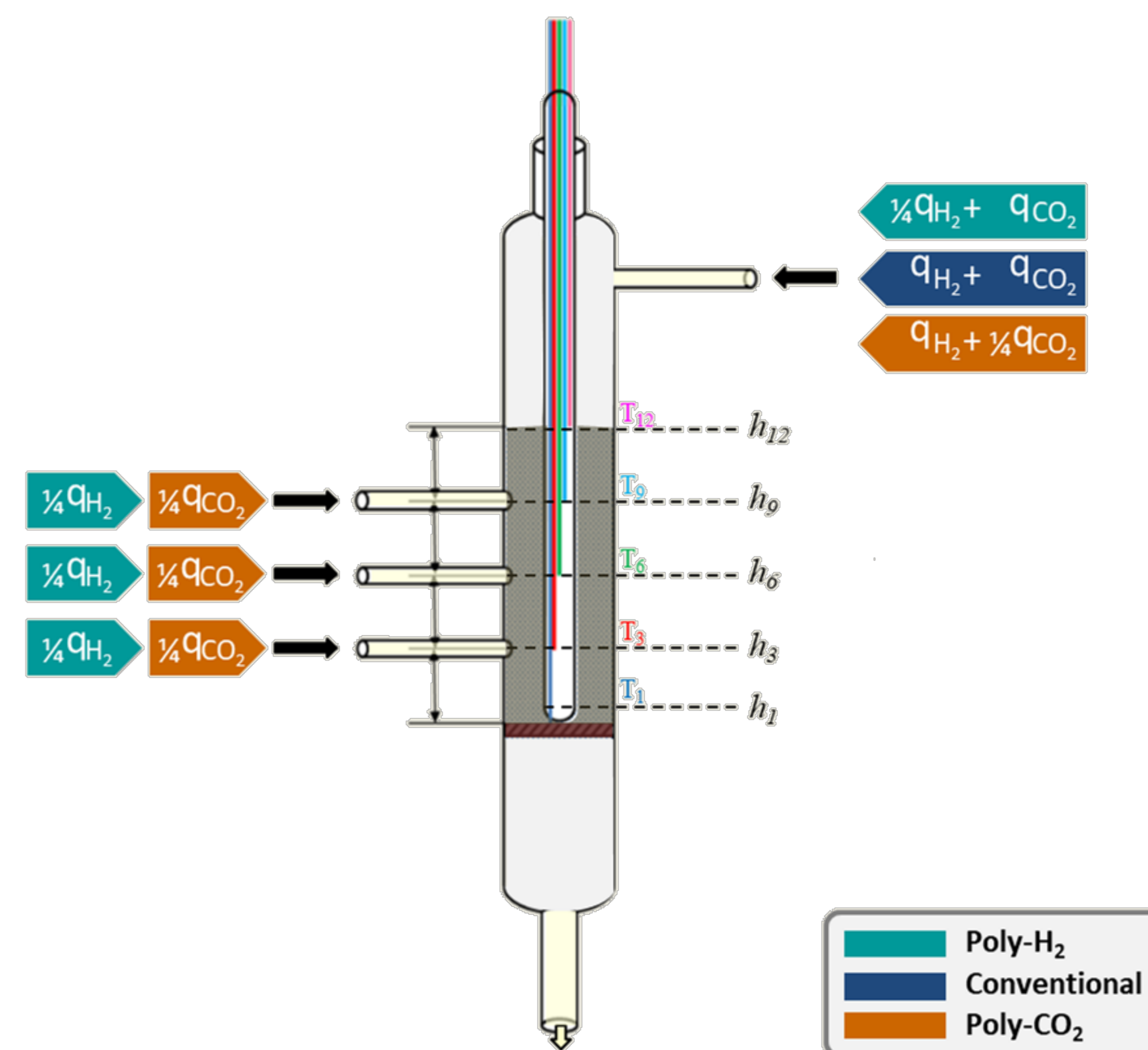


Figura 3. Configuraciones de alimentación analizadas. Esquema del reactor

Conclusiones

- ✓ Se ha determinado que el rango de temperaturas más adecuado está 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 definido este intervalo de temperaturas, se procedió a modificar la velocidad espacial (*WHSV*) para las tres configuraciones analizadas (**48,96 a 9,71 gCO₂·gcat⁻¹·h⁻¹**), como se puede observar en la Figura 2. 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, los resultados confirman que una alimentación **distribuida del CO₂** favorece la consecución de una mayor selectividad hacia **metano** que en la configuración convencional o con distribución del H₂. Esto corrobora la hipótesis de partida, en línea con los resultados obtenidos en ensayos previos con otros catalizadores [1] [3] en metanación de CO₂ 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**.
- ✓ Estos resultados abren un campo para la futura optimización del proceso de reacción.

Bibliografía

- [1]. Durán, P., Aragués-Aldea, P., González-Pizarro, R., Mercader, V. D., Cazaña, F., Francés, E., Peña, J. Á., Herguido, J. Biogas upgrading through CO₂ 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., Aragués-Aldea, P., Francés, E., Herguido, J, Peña, J.Á. Biogas upgrading by intensified methanation (SESaR): Reaction plus water adsorption - desorption cycles with Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst and LTA 5A zeolite. *Catal. Today*. 2024, 433, 114667. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114667>.
- [3]. Aragués-Aldea, P., Sanz-Martínez, A., Durán, P., Francés, E., Peña, J. Á., Herguido, J. Improving CO₂ methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel*. 2022, 321, 124075. doi: 10.1016/j.fuel.2022.124075.

Agradecimientos

Al I3A y Cátedra Urbaser por la Ayuda de investigación a C. Gimeno-Izquierdo. Al MICINN (proyecto PID2022-136947OB-I00, Plan Complementario del Hidrógeno PC-H2 Unión Europea Next Generation PRTR-C17.11 Task LA4.A1, y contrato PRE2020-095679 concedido a V. D. Mercader), y al Gobierno de Aragón, por financiación al grupo CREG (T43-23R) vía FEDER y la beca predoctoral concedida a P. Aragués-Aldea.