

# Metanación de CO<sub>2</sub> en reactor de lecho fluidizado: análisis para catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A. Sanz-Martínez, J. Herguido, J.A. Peña

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

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

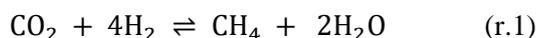
Tel. +34-976762707, e-mail: [sanza@unizar.es](mailto:sanza@unizar.es)

## Resumen

Se propone el uso de un reactor de lecho fluidizado (FLBR) como alternativa para la producción de metano, principal constituyente del gas natural sintético (SNG), a partir de corrientes ricas en CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> renovable. Para ello se han utilizado catalizadores soportados, basados en níquel y rutenio como especies activas.

## Introducción

La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y el uso de fuentes renovables para la producción de electricidad juegan un papel clave en el balance de energía sin emisiones de carbono [1]. Una opción para combinar estas dos estrategias es la reducción de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> utilizando hidrógeno renovable [2]. De acuerdo con este proceso, conocido como *Power to Gas* (PtG), la energía eléctrica renovable en exceso, se utiliza para la electrólisis de H<sub>2</sub>O, y el H<sub>2</sub> producido se combina con CO<sub>2</sub> (capturado o procedente del biogás) y se convierte en CH<sub>4</sub> (gas natural sintético, SNG) mediante la reacción de *Sabatier* (r.1). Se trata de una reacción catalítica, donde el níquel y el rutenio se presentan como las especies activas más empleadas dado su buen comportamiento en reacción [3].



La elevada exotermicidad de la reacción principal ( $\Delta H_r^0 = -165,1$  kJ/mol) determina el tipo de reactor (para prevenir la generación de puntos calientes) y el rango de temperaturas de trabajo (250-400 °C).

Para evitar la aparición de los ya mencionados puntos calientes, se están estudiando en nuestro laboratorio varias configuraciones de reactor como sustitutos adecuados al reactor de lecho fijo tradicional. Entre ellos, los reactores de lecho fluidizado aseguran un perfil de temperatura uniforme. Este trabajo está dedicado a estudiar el rendimiento de este tipo de reactor para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

## Experimental

Se ha empleado  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (200 m<sup>2</sup>/g, *Puralox*) como soporte para la preparación de dos catalizadores (10,3<sup>wt.%</sup>Ni y 3,7<sup>wt.%</sup>Ru) mediante el método de impregnación a humedad incipiente (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O de *Sigma-Aldrich* como precursores). Posteriormente, y previa calcinación a 500 °C ( $\beta = 1$  °C/min), se separó la fracción con diámetro de partícula entre 100 y 160  $\mu\text{m}$ .

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (método BET), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF) y reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR). El caudal total mínimo utilizado a lo largo de los experimentos se estableció conforme a la determinación de la velocidad de mínima fluidización ( $u_{mf}$ ) a diferentes temperaturas (25, 250 y 450 °C).

Los experimentos se han llevado a cabo a presión atmosférica en un reactor de lecho fluidizado de cuarzo (d.i. 26 mm). Para los estudios de reacción, se utilizaron 0,6 g de catalizador calcinado con 19,4 g de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100-160  $\mu\text{m}$ ) como material inerte. La alimentación estaba constituida por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en relación estequiométrica 4:1. Adicionalmente a éstos, se utilizó Ar (presión parcial de 0,05 bar) como inerte y N<sub>2</sub> (0,05 bar) como patrón interno. El caudal total de alimentación fue de 300 mL(STP)/min (1,8 veces la velocidad de mínima fluidización para ambos catalizadores), correspondiente a una  $W/q_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  g<sub>cat</sub>·min·mL(STP)<sup>-1</sup>. El efecto de la temperatura se ha estudiado de 400 a 250 °C, en detrimentos de 25 °C. Se ha comparado también la actividad catalítica de las fases metálicas (Ni y Ru) en experimentos en FLBR con la misma cantidad total de éstas (según XRF) en el lecho. Como ejemplo, la  $W/q_0$  para el catalizador de níquel fue  $7,3 \cdot 10^{-4}$  g<sub>cat</sub>·min·mL(STP)<sup>-1</sup>.

Antes de las pruebas experimentales, los catalizadores se redujeron con el mismo caudal total de alimentación utilizado en reacción. El catalizador de Ni se activó con H<sub>2</sub> (0,5 bar) diluido en Ar (500 °C durante 2 h), mientras que el de Ru se activó *in situ* utilizando la alimentación convencional (400 °C durante 4 h) (*activación reactiva*).

## Resultados

La evolución de las conversiones de los dos reactivos con el catalizador basado en níquel (FLBR) se representan en la Figura 1. Para cada temperatura se observa un comportamiento estable sin ningún indicador de desactivación. Ambas conversiones disminuyen con la temperatura, con aproximadamente un máximo de conversión del 70% a 400 °C. La razón es que la reacción se encuentra bajo control cinético (un aumento de la temperatura de reacción da como resultado una mayor cinética y, como consecuencia, una mayor conversión). Los valores experimentales de conversión de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son similares entre sí en todos los casos de acuerdo a la relación estequiométrica prevista por (r.1).

Por su parte, la Figura 2 muestra los resultados del estudio comparativo de actividad catalítica entre níquel y rutenio en FLBR. Éstos son comparados con su respectivo equilibrio termodinámico (obtenido por minimización de la energía libre de *Gibbs*). El rutenio presenta valores de rendimiento a CH<sub>4</sub> siempre por encima de los que ofrece el níquel, incluso con una menor carga. Al igual que antes, los rendimientos disminuyen progresivamente con la temperatura.

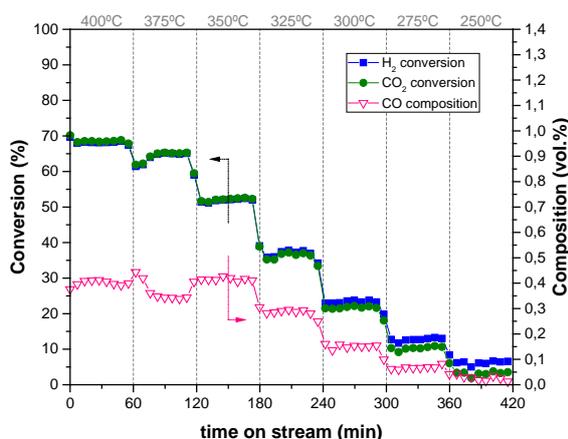


Figura 1. Efecto de la temperatura para el catalizador basado en Ni en FLBR [H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 4:1; W/q<sub>0</sub>= 2·10<sup>-3</sup> g<sub>cat</sub>·min·mL(STP)<sup>-1</sup>]

La estabilidad del proceso se determinó mediante la realización de experimentos de larga duración a diferentes temperaturas (300 y 400 °C).

## Conclusiones

El reactor de lecho fluidizado se presenta como una alternativa adecuada para la producción de SNG mediante la reacción de *Sabatier*. Aunque conduce a menores rendimientos que los logrados en lecho fijo, para la misma relación W/q<sub>0</sub> y temperatura, mejora el control de la temperatura evitando la aparición de puntos calientes que causarán a la larga la pérdida de actividad. Los sólidos testeados muestran una alta estabilidad tanto mecánica como catalítica. Además, se ha verificado experimentalmente la mayor actividad del rutenio como fase activa en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

- [1]. ARESTA, M., DIBENEDETOO, A., and ANGELINI, A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO<sub>2</sub> to chemicals, materials, and fuels. *Chemical Reviews*. 2014, 114(3), 1709-1742. Available from: doi:10.1021/cr4002758.
- [2]. GHAI, K., and BEN-FARES, F.Z. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 81(1), 433-446. Available from: doi:10.1016/j.rser.2017.08.004f.
- [3]. AZIZ, M.A.A., JALIL, A.A., TRIWAHYONO, S., and AHMAD, A. CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chemistry*. 2015, 17, 2647-2663. Available from: doi:10.1039/c5gc00119f.

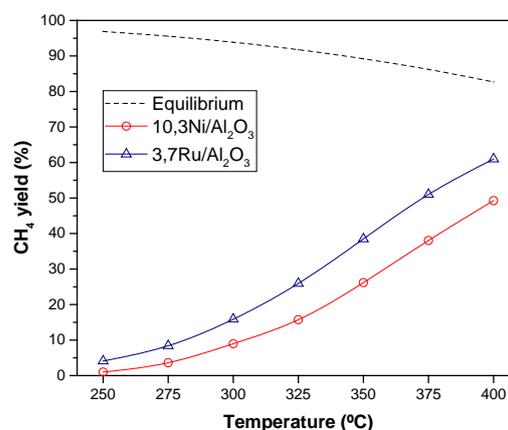


Figura 2. Estudio de actividad de la fase activa (Ni o Ru) en FLBR [H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 4:1; W/q<sub>0</sub><sup>(Ni)</sup>= 7,3·10<sup>-4</sup> g<sub>cat</sub>·min·mL(STP)<sup>-1</sup> ó W/q<sub>0</sub><sup>(Ru)</sup>= 2·10<sup>-3</sup> g<sub>cat</sub>·min·mL(STP)<sup>-1</sup>]