



Trabajo Fin de Grado

“Cinética de metanación de CO₂ en micromonolitos de Fecralloy® con catalizadores de Ni-Ce soportados en carbón derivado de biomasa”

“Kinetics of CO₂ methanation in Fecralloy® micromonoliths with Ni-Ce catalysts supported on biomass-derived carbon”

Autora

Guadalupe Rocío Zas Terciana

Directores

Antonio Monzón Bescós
Eva M^a Romeo Salazar

Titulación del autor

Grado en Ingeniería Química
ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
2023

AGRADECIMIENTOS.

Luego de este tiempo de trabajo me parece muy importante poder agradecer a quienes me han acompañado en este camino.

Quería expresar mis agradecimientos en primer lugar a Antonio, Fernando, Eva y Pilar, por toda la confianza y apoyo que me han mostrado en estos meses de trabajo y por todo lo que me han enseñado día a día. En especial a Antonio Monzón por todos los consejos, ideas, enseñanzas y tiempo dedicado.

Quiero agradecer a mis padres, hermanos, pareja, amigos y compañeros de carrera que me acompañaron en estos años hermosos, siempre dando apoyo y acompañamiento incondicional.

Gracias por impulsarme a seguir y superarme día a día.

También agradecer a mis abuelos, que los tengo siempre presentes.

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la cinética de la reacción de metanación de CO₂ en reactores metálicos estructurados (micro-monolitos), utilizando un catalizador de Ni-Ce soportado en carbón derivado de celulosa (CDC). Los micro-monolitos metálicos de Fecralloy® se han construido en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS-CSIC), en el marco de un proyecto coordinado de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2020-113809RB-C31).

La hidrogenación de dióxido de carbono a metano es una reacción reversible fuertemente exotérmica, lo que implica que está termodinámicamente limitada a altas temperaturas (T>450 °C), donde la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄, en el equilibrio disminuyen fuertemente, y cinéticamente limitada a temperaturas inferiores a 275-300 °C, ya que la velocidad de reacción habitualmente es muy baja en estas condiciones debido a que la reducción de CO₂ a CH₄ implica la trasferencia de 8 electrones.

Los micro-monolitos de Fecralloy® se han impregnado mediante la técnica de “washcoating” con un catalizador de Ni-Ce/CDC que previamente había mostrado ser activo, selectivo y estable a temperaturas por debajo de 300 °C. El uso de reactores catalíticos estructurados en esta reacción tiene la ventaja de disminuir la pérdida de carga a lo largo del mismo, lo que posibilita el uso de elevados caudales de alimentación. Por otra parte, la elevada conductividad térmica del acero facilita la transmisión del calor liberado en la reacción, lo que permite alcanzar y controlar una operación en modo isotermo, evitando la formación de puntos calientes que desplazarían el equilibrio de reacción hacia bajas conversiones y selectividades.

Por otra parte, la optimización previa de la carga de catalizador sobre el sustrato metálico de Fecralloy® ha permitido desarrollar un reactor en el que las limitaciones difusionales internas, a bajas temperaturas de reacción (T<300 °C) son prácticamente despreciables, maximizando la eficacia global del catalizador depositado.

En el desarrollo del estudio cinético se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción, la composición de la alimentación (relación H₂/CO₂), y velocidad espacial (caudal de alimentación, medida en $\mu\text{mol CO}_2/\text{g.cat.s}$). Los resultados experimentales, se han expresado en términos de conversión de CO₂, selectividad a metano y productividad del reactor (*Space-Time-Yield, STY*) medida en $\mu\text{ mol CH}_4/\text{g.cat.s}$.

El modelo cinético desarrollado está basado en el mecanismo de la reacción propuesto por (Onrubia-Calvo et al., 2022), en la **Tabla 4**. Este mecanismo considera la presencia de dos tipos de centros activos, los metálicos que están constituidos por las nanopartículas (NPs) de Ni reducido (Ni^0) y que son responsables de la adsorción, disociación del hidrógeno molecular y de la migración (*spillover*) de los átomos de hidrógeno hacia la interfase $\text{Ni}-\text{CeO}_2$, donde se produce la reacción con el CO_2 .

El segundo tipo de centros activos, son de tipo red-ox y están localizados en la superficie de la ceria parcialmente reducida. Estos centros son responsables de la adsorción y activación del CO_2 para su posterior reacción con el hidrógeno.

Según este mecanismo, la etapa controlante de la reacción (*rds*) es la etapa 3, que es la inserción de un átomo de hidrógeno en el dióxido de carbono adsorbido en la ceria para formar la especie formiato: $\text{CO}_2^\wedge + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOO}^\wedge + \text{H}_2$.

A partir de las suposiciones realizadas en este mecanismo se obtiene la siguiente la ecuación cinética:

$$(-r_{\text{CO}_2}) = \frac{k_{\text{eff}} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}} \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{K_{\text{eq}} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \right) \cdot \left(1 + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{OH}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \right)}$$

La integración de ésta ecuación en el modelo del reactor permite calcular la conversión de CO_2 y productividad a CH_4 a la salida del monolito. El cálculo de los parámetros cinéticos se ha realizado mediante regresión no lineal multivariable, maximizando la función de Criterio de Selección de Modelos de conversión de dióxido de carbono a diferentes velocidades espaciales ($\mu\text{mol CO}_2/\text{gcat.s.}$).

En **Tabla 5** se observa que la restricción difusional interna (módulo de Thiele) es despreciable. Sin embargo, la difusión externa está afectada por la temperatura de reacción.

Por otra parte, las principales especies adsorbidas son el CO_2 y los intermediarios superficiales englobados en la constante K_{OH} . La adsorción de H_2O es despreciable probablemente debido al fuerte carácter hidrofóbico del carbón soporte (CDC), lo cual supone una ventaja al desplazar la reacción hacia la formación de los productos.

La energía de activación aparente es similar a los valores previamente obtenidos para este tipo de catalizadores. El calor de adsorción de las especies intermedias, (ΔH_{OH}) es el más relevante, siendo despreciables el resto de calores de adsorción, lo cual indica que esta especie podría considerarse como la más abundante (“MARI” o “MASI”) en la superficie de la ceria.

ÍNDICE GENERAL

1- Introducción	1
2- Objetivos y alcance.....	2
3- Características del proceso.	3
3.1- Obtención de reactivos.....	3
3.2- Almacenamiento y aprovechamiento energético.	4
3.3- Reacciones y condiciones óptimas de operación.	5
3.4- Catalizadores utilizados para la metanación.	7
4- Sistema experimental.....	9
4.1- Preparación del catalizador	9
4.2- La planta experimental.....	10
4.3- Catalizadores estudiados.....	11
5- Comparativa de monolitos estudiados.....	12
5.1- Experimentos realizados.	12
5.2- Resultados obtenidos.	12
5.3- Análisis de resultados.....	13
6- Estudio cinético.	14
6.1- Modelado del reactor.....	15
6.2- Mecanismo de la reacción.....	17
6.3- Deducción de la ecuación cinética.	18
6.4- Resultados del modelado cinético.....	20
7- Conclusiones.....	24
8- Bibliografía.....	26

ÍNDICE DE FIGURAS E IMÁGENES

Figura 1- Capacidad de almacenamiento y ciclos de carga/descarga de diversos sistemas de almacenamiento. (Schaaf et al., 2014).....	4
Figura 2- El diagrama de Sankey del proceso Power To Gas.(Schaaf et al., 2014).....	5
Figura 3- Diagrama temperatura vs Energía libre de Gibbs (Pham et al., 2022).....	6
Figura 4- Variación de la conversión y selectividad con la temperatura, en el equilibrio.	6
Figura 5- Esquema simplificado de la planta experimental.....	10
Imagen 1- Vista de frente del monolito con espacio para el termopar en el centro radial. (Navarro et al., 2020)	11
Figuras 6 (a,b,c y d)- Los micro-monolitos y la variación de conversión según caudal total de entrada y temperatura de reacción.	13
Figura 7- $F\text{CO}_2$ /masa catalizador de los micro monolitos con la temperatura	14
Figura 8- Mecanismo de reacción para catalizador de Ni/CeO_2 . (Ashok et al., 2017).....	17
Figura 9- Influencia de la $w_{\text{cat}}/F\text{CO}_{2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 300°C....	23

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1- Composición y características de los micro-monolitos estudiados.	11
Tabla 2- Caudales de alimentación al reactor $H_2/CO_2= 4$	12
Tabla 3- Caudales de entrada para el estudio cinético a caudal total de entrada=160 mL/min.	15
Tabla 4- Etapas elementales del mecanismo de reacción. (Onrubia-Calvo et al., 2022).	18
Tabla 5- Parámetros cinéticos y estadísticos del modelo cinético seleccionado.	22
Tabla 6- Variación de factores con caudal total de entrada y con la temperatura.....	23

1- Introducción

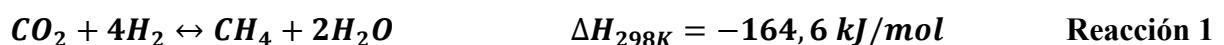
Se ha estimado que durante los 6000 años previos a la Revolución Industrial, el dióxido de carbono en la atmósfera ha sido prácticamente constante, con un valor aproximado de 280 ppm. (NOAA, 2022). Durante esos años, mediante la interacción entre los seres vivos, océanos, tierra y atmósfera se ha mantenido estable el “ciclo del carbono”. Este ciclo comenzó a alterarse cuando por la acción de los seres humanos aumentó drásticamente la concentración de dicho gas en la naturaleza, superando la capacidad de los disipadores naturales, y convirtiéndose en los responsables de que en la actualidad la presencia de este gas en la Tierra sea alarmantemente alto. (Mardani et al., 2019)

Hoy en día la concentración de dióxido de carbono es de 400 ppm aproximadamente, valor que no se había alcanzado desde hace más de 4 millones de años atrás. (NOAA, 2022)

Las emisiones de CO₂ a gran escala, ponen en amenaza al planeta por ser un gas de efecto invernadero y contribuir con el calentamiento global.

Naturalmente había un equilibrio entre la energía solar absorbida y la radiación infrarroja que salía del planeta. El daño ecológico que producen los denominados gases de efecto invernadero radica en su propiedad de absorber parte de la energía que anteriormente desprendía la Tierra, aumentando la energía retenida y provocando así un aumento en la temperatura del planeta (Jain, 1993). Por ello se está trabajando en nuevas tecnologías para lograr la reducción, captura y utilización del dióxido de carbono emitido.

Además del cambio climático, se ha añadido la problemática energética y económica generada con la guerra Rusia-Ucrania, lo que ha provocado la necesidad de hacer un gran esfuerzo para reemplazar las fuentes de energía convencionales (como el petróleo) por energías renovables tales como la energía eólica o solar. En este contexto de desarrollo de procesos para la captura, eliminación y/o almacenamiento químico de CO₂, en este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la reacción de Sabatier, también conocida como reacción de Metanación:



En esta reacción, además del dióxido de carbono, el otro reactivo utilizado es el hidrógeno, que se propone que sea obtenido utilizando energías renovables. Esto se da mediante las tecnologías conocidas en la actualidad como Power to Gas, las cuales consisten en almacenar energía en forma indirecta.

El reactivo hidrógeno se obtendría a partir de energía solar y agua. El H₂ tiene una elevada densidad energética y representa un gran interés en la actualidad por la comunidad científica, pero se han encontrado dificultades para almacenarlo y transportarlo, con ello, una opción sería

transformarlo en algún combustible más fácil de transportar por los medios que se tienen hoy en día tales como gasoductos, como el metano (Tarifa et al., 2021).

Por otra parte, en relación a las energías renovables, se ha observado que no son fuentes de energía regulares sino más bien intermitentes, fluctuantes, y también traen con sí el desafío de la creación de un sistema de almacenamiento debido a la discordancia entre la intermitencia de estas energías con el consumo energético necesario para procesos industriales y para el consumo del ser humano en sí. (Schaaf et al., 2014). Una solución para dicha problemática podría ser la transformación energías renovables en otras formas de energía tales como la energía química, mitigando esta impredecibilidad de las energías renovables mediante la obtención de combustibles, tales como el metano.

Por ello, la reacción de metanación sería una respuesta a estas problemáticas actuales.

Los estudios iniciales sobre esta reacción supusieron que en 1912 le otorgaran un Premio Nobel en Química a Paul Sabatier. Aborda tanto la reducción de emisiones de dióxido de carbono en instalaciones existentes, como el uso a gran escala de energías renovables (Vogt et al., 2019).

Para lograr una elevada conversión de CO_2 y una elevada selectividad a CH_4 es muy necesario controlar las condiciones en las que se lleva a cabo esta reacción, siendo fundamental controlar la presión y temperatura. Por tratarse de una reacción exotérmica y reversible, se deberá trabajar a bajas temperaturas para que esta reacción se vea favorecida termodinámicamente, con lo cual se deberá encontrar un catalizador suficientemente activo para la formación de metano en estas condiciones, ya que a bajas temperaturas no está favorecida a la cinética de reacción.

Por esta misma exotermicidad de la reacción podrían formarse puntos calientes, o “hot spots”, en el reactor. Al estar trabajando en un reactor de lecho fijo, si hay baja transferencia de calor, puede formarse de coque o la sinterización del catalizador, lo que llevaría a su desactivación. Por ello se busca un catalizador que sea estable a altas temperaturas, pero que también sea muy activo a bajas temperaturas (Gao et al., 2015).

Una gran ventaja de los catalizadores estructurados sobre sustratos metálicos es su elevada conductividad térmica, lo que permite resolver el problema de la formación de puntos calientes, manteniendo la isotermicidad de la operación. Además, la baja pérdida de carga de este tipo de dispositivos supone otra ventaja adicional respecto del tradicional reactor de lecho fijo.

2- Objetivos y alcance.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es el estudio de catalizadores de Ni-Ce soportados en carbón derivado de celulosa (CDC) y estructurados sobre micro-monolitos metálicos de

FeCrAlloy® en la reacción de metanación de CO₂. La deposición del catalizador sobre las paredes del micro-monolito se realiza mediante la técnica de washcoating.

En estudios previos se ha encontrado que el catalizador de Ni-Ce/CDC es suficientemente activo a bajas temperaturas (T<300°C). Por otra parte, la optimización de la carga de catalizador (espesor de pared) ha permitido obtener un catalizador estructurado en el que las limitaciones difusionales son despreciables, lo cual permite obtener datos cinéticos relevantes.

En este contexto, en este TFG se ha abordado el estudio cinético de la reacción de metanación de CO₂ con un catalizador de Ni-Ce/CDC estructurado en micro-monolitos de FeCrAlloy®. En el estudio se ha analizado la influencia de las principales variables de operación, como son:

- i) la temperatura de reacción;
- ii) la relación H₂/CO₂ (composición de la alimentación);
- iii) velocidad espacial (caudal de alimentación);

Con objeto de establecer comparaciones válidas entre distintos catalizadores y reactores, los resultados de conversión y selectividad se han expresado y cuantificado en términos de productividad (STY- Space Time Yield), medida en unidades de $\mu\text{mol CH}_4/\text{g.cat.s}$.

Para el análisis de los resultados experimentales se han estudiado y comparado diferentes modelos cinéticos basados en mecanismos plausibles de reacción. El cálculo de los parámetros cinéticos del modelo se ha realizado mediante regresión no-lineal multivariable.

La función objetivo para la optimización es el Criterio de Selección de Modelos (CSM) de los resultados de conversión de CO₂ a diferentes velocidades espaciales (SV) expresada en $\mu\text{mol CO}_2/\text{g.cat.s}$. Esta función ha sido maximizada.

3- Características del proceso.

3.1- Obtención de reactivos.

Para la captura y almacenamiento de CO₂ se debe obtener una corriente concentrada de dicho gas, que sea fácilmente separado de otros gases, y susceptible a ser comprimido, transportado y almacenado. Las principales fuentes de posible obtención de dióxido de carbono son del sector industrial, eléctrico y de grandes centrales de biomasa.

Como se ha mencionado anteriormente, esta reacción es también una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno. Se obtendrá hidrógeno mediante electrólisis, y utilizando energías renovables para que dicha reacción se lleve a cabo, de manera amigable para el medio

ambiente y económica, conocido como “hidrógeno verde”. Para la obtención de dicho reactivo, en los paneles solares, se absorberá energía que procede del sol, la cual funcionará de aporte para que se produzca la electrólisis del agua, que, al ser una reacción endotérmica, necesitará un aporte energético para llevarse a cabo.



Como puede observarse en la **Reacción 1**, por cada mol de dióxido de carbono consumido, se necesitarán 4 moles de H_2 , y al ser la luz solar una fuente energética impredecible y fluctuante, pero que será utilizada para que la hidrólisis se lleve a cabo, hay que controlar el proceso ya que a gran escala la producción de metano puede variar considerablemente y generar variaciones de temperatura en función del flujo de hidrógeno disponible.

Que la temperatura fluctúe podría producir grandes daños en los catalizadores con los cuales se trabaje, y de esto mismo proviene la importancia de un análisis del almacenamiento y aprovechamiento energético del proceso, que se trata a continuación. (García-Moncada et al., 2022).

3.2- Almacenamiento y aprovechamiento energético.

Para almacenar energía proveniente de fuentes renovables se buscará: alta capacidad de almacenamiento combinada con grandes períodos de carga y descarga.

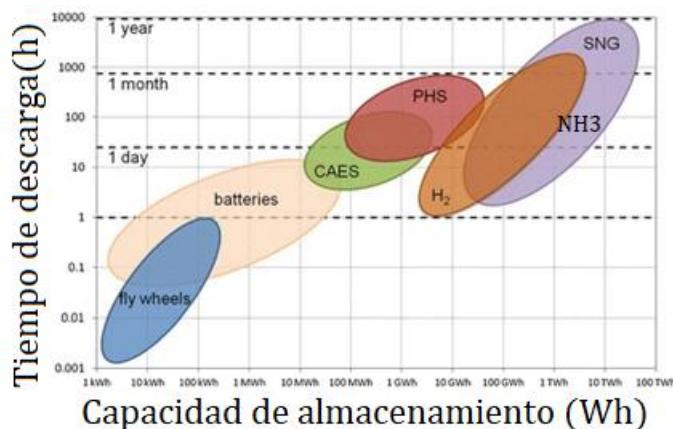


Figura 1- Capacidad de almacenamiento y ciclos de carga/descarga de diversos sistemas de almacenamiento. (Schaaf et al., 2014).

Siendo CAES: almacenamiento de energía de aire comprimido, PHS: energía hidroeléctrica de almacenamiento por bombeo y SNG: gas de síntesis.

Como puede observarse en la **Figura 1**, cumplen con estos requisitos los combustibles en base al carbono como el gas natural sintético, NH_3 y H_2 .

Para convertir la energía renovable en metano, las dos grandes etapas que tendrán lugar serán la hidrólisis y la metanación. Por ello, hay que tomar en cuenta otros importantes aspectos como por ejemplo la eficiencia energética del proceso.

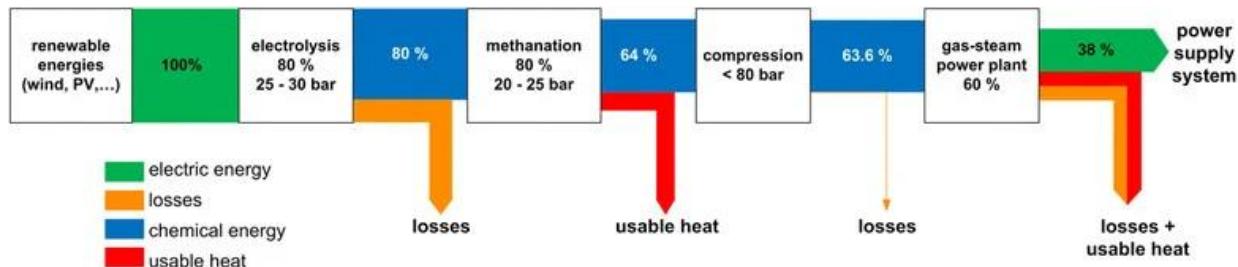


Figura 2- El diagrama de Sankey del proceso Power To Gas.(Schaaf et al., 2014)

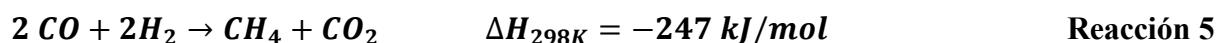
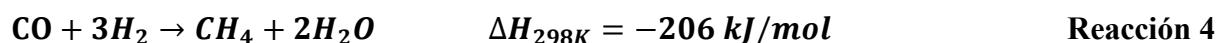
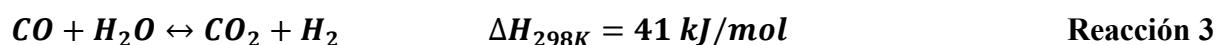
Con esto puede verse que hay una primera etapa de obtención de hidrógeno a partir de agua y energía renovable para que la hidrólisis tenga lugar. Luego una segunda etapa de metanación, o hidrogenación de CO₂.

El dióxido de carbono también va a tener orígenes renovables mediante su captura y almacenamiento previo.

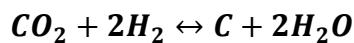
Inicialmente mediante el proceso de electrólisis se tiene una pérdida del 20% de la energía la cual se disipa en forma de calor en la placa solar. Una pérdida aún mayor es producida en el proceso de metanación, lo cual es motivo de investigación en la actualidad. Si se quiere lograr que este proceso sea eficiente, hay que trabajar en profundidad en la eficiencia de la metanación.

3.3- Reacciones y condiciones óptimas de operación.

En el sistema experimental se alimentan hidrógeno y dióxido de carbono, que son reactivos, y nitrógeno, cuya función se desarrollará más adelante. Además de la reacción anteriormente enunciada (**Reacción 1**), otras reacciones se llevan a cabo. Dichas ecuaciones son conocidas como Water Gas Shift, Hidrogenación del CO y la reversa de Dry Reforming de metano, respectivamente. Estas son las principales reacciones que se llevan a cabo.



Otras reacciones que puede darse están relacionadas a la formación de coque, lo cual da lugar a la desactivación del catalizador. Pueden ser:



$$\Delta H_{298K} = -90,1 \text{ kJ/mol}$$

Reacción 6



$$\Delta H_{298K} = -131,3 \text{ kJ/mol}$$

Reacción 7

Al tener numerosas reacciones en convivencia, lo que se busca es una alta conversión de CO_2 pero a la vez una alta selectividad a metano, siendo necesario optimizar condiciones del proceso como temperatura, ratio H_2/CO_2 de entrada al reactor y presión.

En la **Figura 3** se representa la Energía Libre de Gibbs en función de la temperatura. Una reacción es espontánea si este valor de Energía Libre (representado por ΔG) es menor que 0 kJ/mol. Se puede observar que para favorecer a la reacción de metanación, las condiciones de temperatura favorables son menores que 500°C , ya que a partir de ese valor podría comenzar a formarse coque o podrían darse otras reacciones indeseadas.

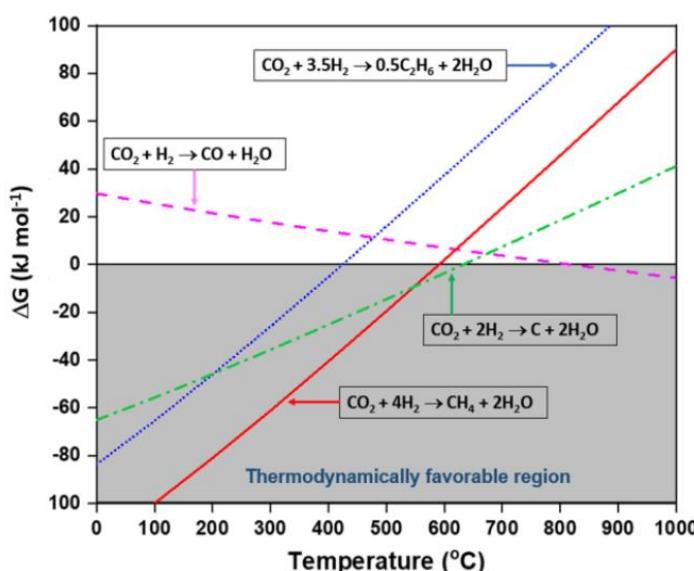


Figura 3- Diagrama temperatura vs Energía libre de Gibbs (Pham et al., 2022)

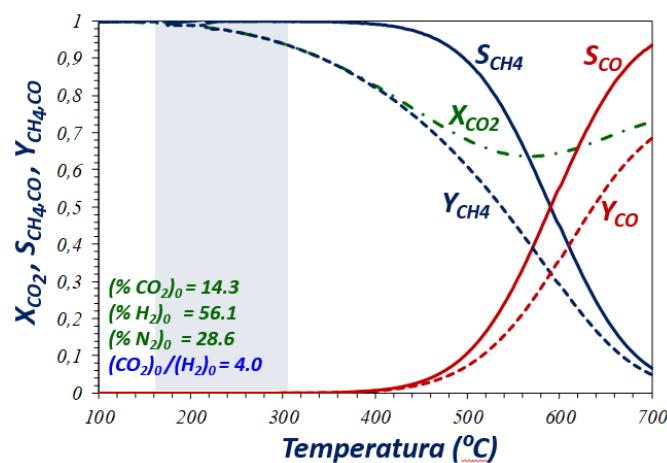


Figura 4- Variación de la conversión y selectividad con la temperatura, en el equilibrio.

En la **Figura 4** se ha analizado la selectividad a metano (S_{CH4}), conversión de CO_2 (X_{CO_2}) y rendimiento a metano (Y_{CH4}) en función de la temperatura. Puede observarse nuevamente que

los objetivos buscados se logran trabajando a bajas temperaturas, siendo óptimo trabajar a temperaturas menores que 300°C.

La cinética de la reacción se verá afectada por estar trabajando a bajas temperaturas, sumándose la alta estabilidad del dióxido de carbono en estas condiciones y al impacto negativo en la estabilidad del catalizador utilizado.

También al ser una reacción exotérmica y deber trabajar a bajas temperaturas, se tendrá un alto coste energético, lo que llevará elevados costes de operación en un proceso industrial a gran escala.

Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, en reactores de lecho fijo si la transferencia de calor es baja, se producirán puntos calientes en el catalizador al acumularse el calor en ciertas zonas, esto puede implicar una desactivación del mismo, por producirse una elevación abrupta de la temperatura. Esto se evita si se trabaja con micro-monolitos.

3.4- Catalizadores utilizados para la metanación.

En la reacción de metanación se van a ceder 8 electrones, ya que se va a necesitar reducir el CO₂ (donde el carbono actúa con carga +4) a CH₄ (donde pasa a actuar con carga -4). Con ello la energía de activación necesaria será elevada, para lo cual será necesario utilizar un catalizador que disminuya esta barrera. Se tiene el desafío de desarrollar catalizadores activos, estables, selectivos y productivos a las temperaturas buscadas.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha buscado cumplir con las características buscadas de un catalizador para este proceso, investigando con catalizadores de Ni-Ce sobre soporte de carbón derivado de biomasa (CDC). Los micro-monolitos metálicos son el sustrato donde se deposita un catalizador para construir un reactor catalítico con baja perdida de carga, baja restricción difusional y elevada conductividad térmica, lo que permite asegurar una operación isotérmica. Los catalizadores heterogéneos son materiales que, mediante el reordenamiento de enlaces químicos, se modifica la energía necesaria para que estos se rompan o reorganicen, y aumenten la velocidad de la reacción. Sin embargo, no alteran el equilibrio de una reacción ni van a afectar en la termodinámica de la misma (Kakaei et al., 2019).

Si bien hay otros catalizadores con base de Ru, o Fe que presentan mayor actividad, para esta reacción se trabaja mucho con níquel ya que tiene un precio comercial mucho menor y sus disponibilidad geográfica es mayor (Vannice, 1975). Los catalizadores con base de níquel tienen como ventaja su elevada actividad, aporte de estabilidad térmica, bajo coste y elevada abundancia. Esto lo convierte en candidato para procesos industriales a gran escala (Lv et al., 2020). Como desventaja se sabe que favorecen la desactivación por deposición de coque, ya

que catalizan la reacción buscada (de Sabatier) pero también la de formación de carbón. Además, suele producirse sinterización, proceso que conlleva a un cambio en la estructura del catalizador, lo cual reduce el tiempo de vida del catalizador, pero que se produzca también va a depender de otros factores, tales como el soporte, fase activa, las interacciones entre el metal y el soporte, presencia de promotores, método utilizado para su síntesis. Al haber desactivación generalmente la propuesta suele ser trabajar en exceso de catalizador, o bien convertir al reactor en un lecho fluidizado donde el reactor se extrae y regenera constantemente, lo cual no es económico (Ashok et al., 2017).

Por ello se investiga en nuevos catalizadores que mitiguen estos problemas. Como mejora se ha implementado la combinación Ni-CeO₂. La utilización de ceria como promotor da mayor estabilidad al catalizador y mejora la actividad, haciendo que esta sea alta incluso a bajas temperaturas, promoviendo la transferencia de masa y calor. Además, dicha combinación previene sinterización y otorga elevada selectividad. La coexistencia de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ favorece a que haya una buena dispersión de moléculas y que la interacción con la fase activa sea más fuerte. Esta coexistencia también facilita la activación y disociación del dióxido de carbono debido al elevado número de vacantes de oxígeno (Ashok et al., 2017).

Además esta presencia de ambos iones mencionados da lugar a una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno (Goma et al., 2019). Por otra parte, da vacantes para oxígeno y así favorece la activación y disociación del dióxido de carbono y la interacción entre soporte y fase activa. (Tada et al., 2012).

Los catalizadores estructurados presentan mejor transferencia de calor y masa que los catalizadores en polvo, y al ser menores las variaciones de temperatura, se reduce considerablemente la desactivación catalítica y mejorando a su vez la estabilidad y actividad del proceso (García-Moncada et al., 2022).

Cuando se busca un soporte se intentan conseguir: alta transferencia de calor, adherencia, presencia de alta carga de catalizador en el soporte, alta densidad de celdas, área superficial y un diseño hidrodinámico (García-Moncada et al., 2022). Se han encontrado excelentes propiedades tales como gran impregnación, perfil de temperatura homogéneo, estabilidad y actividad trabajando con una capa de Al₂O₃ en micromonolitos de FeCrAlloy®.(Lalinde et al., 2019).

Las láminas de FeCrAlloy® se han utilizado como estructura de los canales que componen el micro-monolito. Por otra parte, el catalizador utilizado en este Trabajo de Fin de Grado cuenta con un soporte de carbón derivado de biomasa. Estos soportes presentan estabilidad química y excelentes propiedades texturales y estructurales, que, según la biomasa utilizada como materia

prima y los tratamientos a los cuales son sometidos, pueden lograr diversas estructuras y texturas.

Utilizar soporte de CDC es muy conveniente debido a su elevada capacidad de adherencia de catalizador, alta área superficial, alta hidrofobicidad y capacidad de almacenamiento de hidrógeno, lo cual se busca para la reacción de metanación.

4- Sistema experimental

4.1- Preparación del catalizador

Los micro-monolitos metálicos de Fecralloy® han sido construidos en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS-CSIC), en el marco de un proyecto coordinado con el grupo de investigación del Dr. Miguel A. Centeno, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2020-113809RB-C31).

Se han preparado micro-monolitos de forma cilíndrica de 1,6 cm de diámetro y 3 cm de largo, coincidiendo el diámetro interno del reactor con el diámetro externo del monolito. Este cuenta con un área superficial de 540 m². Una única suspensión coloidal fue utilizada para todos los catalizadores, la cual utilizaba como aditivos: PVA (alcohol polivinílico) y ceria coloidal CeO₂ (AC) Nyacol. La misma presentaba catalizador Ni-Ce y agua destilada. Se han utilizado 744,5 mg de catalizador molido en mortero de ágata y sin tamizar. Composición en peso: 4,82% de catalizador, 2,05% PVA, 1,09% de ceria coloidal Nyacol y 92,04% de agua destilada.

Los micro-monolitos son de hojas de FeCrAlloy®, los cuales al recibirlas eran lavados con agua y jabón, luego acetona, para evitar posibles obstrucciones, dejándolos luego secar.

Eran preparados en dos capas, una plana y una corrugada formando canales paralelos longitudinales, compuesto por 2063 celdas por pulgada cuadrada. Para aumentar la adherencia del catalizador al micromonolito, se busca formar una capa de óxidos metálicos. Por ello los micromonolitos fueron pretratados en un horno a 900°C por 22 horas, lo cual da lugar a una capa que aumenta la adherencia del catalizador, mayormente formada por α -Al₂O₃.

Los soportes de carbono permiten la adsorción de H₂, lo cual da una gran capacidad de almacenar dicho gas, además de minimizar gradientes de temperatura por su elevada conductividad térmica, menor formación de coque y alta área superficial. (Lee et al., 2021). Por otra parte, éstos soportes de CDC tiene un fuerte carácter hidrofóbico. Este hecho puede suponer una ventaja potencial en esta reacción ya que el co-producto de la metanación del CO₂ es el H₂O, y la “expulsión” del H₂O por parte del soporte desplazará la reacción hacia la formación de metano, aumentando la selectividad de la operación.

Luego se lleva a cabo el proceso de “Washcoating”. Durante el mismo los micro-monolitos y las placas oxidadas se sumergen y se extraen del coloide a velocidad constante de 3 cm/min. Con aire a presión, se elimina el exceso de coloide y posteriormente se seca por 3 minutos en estufa a 100°C. Este proceso se ha repetido hasta obtener la concentración de catalizador deseada. La relación entre la ganancia en peso y el número de impregnaciones se mostró aproximadamente lineal. Se han preparado micromonolitos con diferentes cantidades de catalizador.

4.2- La planta experimental

La planta tiene una alimentación con los respectivos caudalímetros de marca Alicat Scientific® para CO₂, H₂ y N₂. Los gases de alimentación son Linde ® con una pureza del 99.995%.

El reactor es tubular y cuenta con un horno con control de temperatura, un cromatógrafo de gases (Micro GC Agilent Technologies 490 ®) y una celda Peltier para condensación del agua formada, colocado a la salida del reactor. El sistema está equipado con un programa automatizado de toma y almacenamiento de datos en un ordenador portátil.

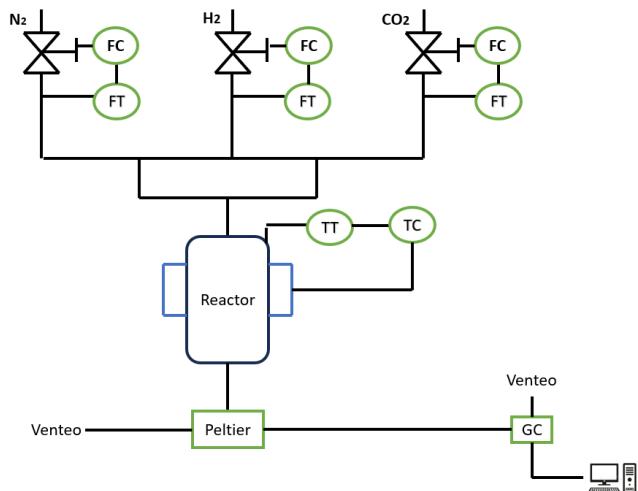


Figura 5- Esquema simplificado de la planta experimental.

Como puede observarse en el esquema se cuenta con tres caudalímetros, dos que son correspondientes a los reactivos de la reacción de Sabatier y uno correspondiente al nitrógeno. El N₂ actúa como patrón interno. Al tratarse de una reacción en la que se lleva a cabo una variación del número de moles, se va a utilizar un inerte para contabilizar dicha variación. El concepto principal es que los moles de nitrógeno que entran y salen del reactor serán los mismos, entonces se han establecido los flujos de salida de los diferentes gases utilizando al

nitrógeno como referencia. Otra función que cumple el nitrógeno es que se ha estudiado que, al agregar inerte, es decir diluyendo la mezcla de entrada, se consiguen menores saltos de temperatura que podrían ser causados por la exotermicidad de las reacciones que se producen en el reactor. (Lalinde et al., 2019).

Los caudales de entrada son unidos mediante uniones en forma de T, para ser alimentados al reactor por la parte superior.

Luego el caudal de entrada ingresa al reactor fluyendo de forma descendiente, a través del monolito. Todos los monolitos fueron fabricados de tal forma que en su centro radial pudiera ser colocado un termopar, el cual está asociado un controlador de temperatura de tipo PID.



Imagen 1- Vista de frente del monolito con espacio para el termopar en el centro radial.
(Navarro et al., 2020)

Una parte de ese caudal de salida se dirige a venteo, y la otra al cromatógrafo de gases, el cual está asociado a un ordenador en el cual se ha realizado la toma y análisis de datos.

4.3- Catalizadores estudiados.

Se ha trabajado con catalizadores estructurados de Ni-Ce, soportados con carbón derivado de biomasa.

El criterio para nombrarlos ha sido teniendo en cuenta que el número de micro-monolito será mayor a mayor masa de catalizador impregnada.

Tabla 1- Composición y características de los micro-monolitos estudiados.

Monolito	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
Masa monolito (mg)	156.8	176.4	297.7	299.6
Masa catalizador (mg)	95.5	107.4	181.3	182.5
%Ni	14.6	14.6	14.6	14.6
%Ce	34.7	34.7	34.7	34.7
% Catalizador	60.9	60.9	60.9	60.9
% Alcohol polivinílico	25.9	25.9	25.9	25.9
% CeO ₂ Nyacol:	13.1	13.1	13.1	13.1

Se ha probado en todos los catalizadores la estabilidad térmica. Para estudiar dicha estabilidad térmica del micro-monolito se ha movido el termopar de manera axial en el canal central, y se ha observado que no hay variación térmica al colocarlo en el centro, extremo inferior y superior del monolito, los micro-monolitos han presentado gran comportamiento térmico, tal como era esperado.

5- Comparativa de monolitos estudiados.

5.1- Experimentos realizados.

Como paso previo a los experimentos se realizaba la reducción, a 500°C con caudal de 50 mL/min de H₂ y N₂ respectivamente durante 1 hora. Entre experimentos, el reactor se mantenía en atmósfera inerte con caudal de 30 mL/min N₂.

Los resultados obtenidos han sido repetibles en subida y en bajada de temperatura. Para la comparación de los diversos micro-monolitos y las condiciones óptimas de operación se han realizado experimentos con el termopar colocado en el centro del monolito (de manera axial y radial), variando la temperatura entre 500°C y 180°C, primero en bajada y luego en subida. El caudal de entrada fue constante para cada experimento realizado. La distribución del caudal total de entrada entre los tres compuestos alimentados ha sido buscando que se tenga cierta proporción entre los reactivos, pero redondeando debido a las cifras significativas relacionadas a los caudalímetros Alicat ® empleados.

Tabla 2- Caudales de alimentación al reactor H₂/CO₂= 4.

Q _{Total} (mL/min)	40	80.5	120	160
Q _{H₂} (mL/min)	24	46	72	92
Q _{CO₂} (mL/min)	6	11.5	18	23
Q _{N₂} (mL/min)	10	23	30	45
Relación H ₂ /CO ₂	4	4	4	4

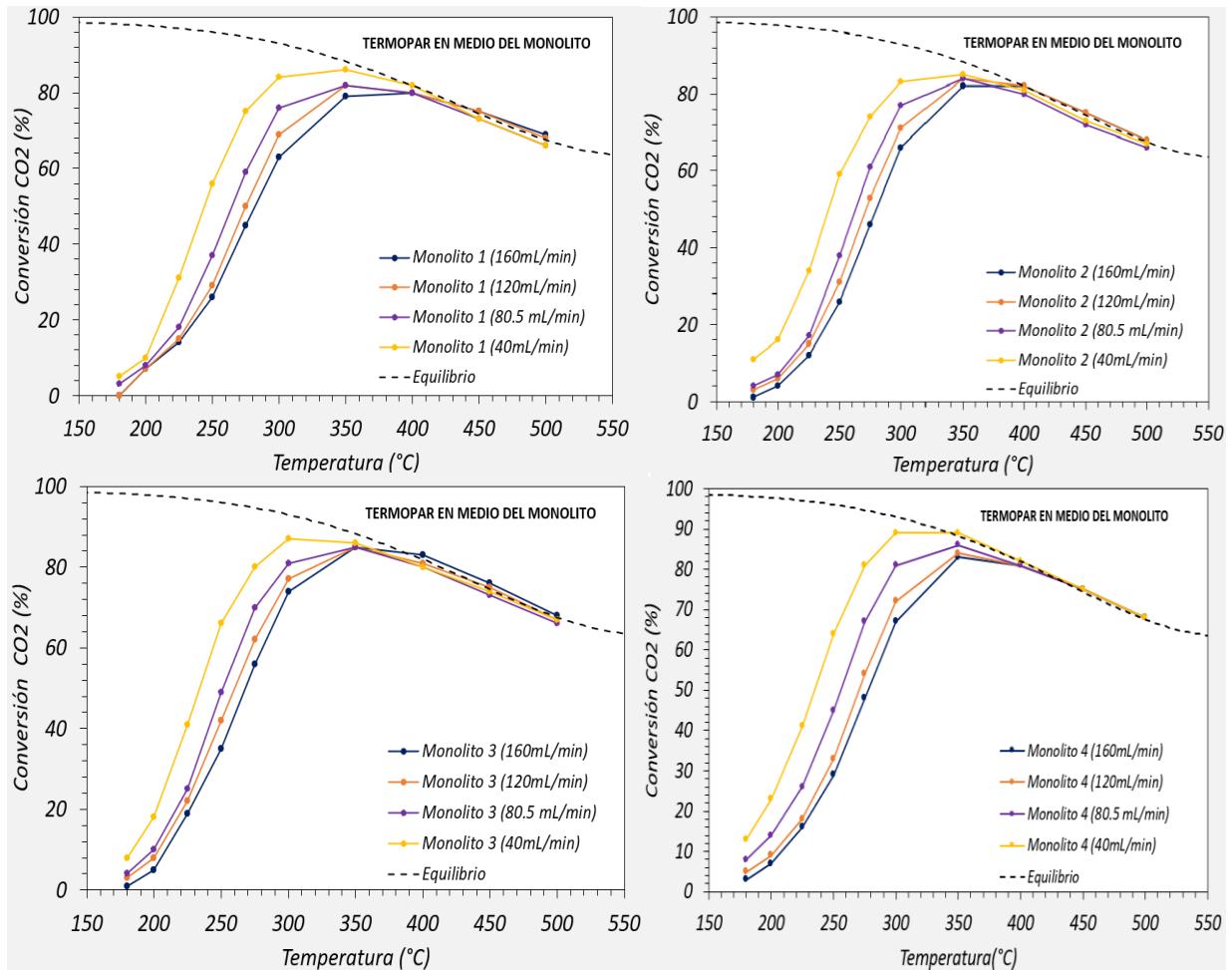
Como puede observarse, en estos experimentos realizados, la relación de alimentación al reactor es H₂/CO₂= 4. La siguiente comparativa se realizará con dicha proporción constante.

5.2- Resultados obtenidos.

Los resultados han sido obtenidos a través de un cromatógrafo de gases que previamente fue calibrado. Además, en el laboratorio se cuenta con un ordenador que recibe los resultados del cromatógrafo y calcula el valor de las áreas de cada pico correspondiente a los gases de salida. Para realizar una exposición de los resultados obtenidos se ha trabajado calculando la

conversión de cada catalizador a los diversos caudales totales de entrada trabajados. (Ec. será ecuación de aquí en adelante). Se tiene que:

$$\text{Conversión CO}_2 (\%) = \frac{\text{moles iniciales CO}_2 - \text{moles finales CO}_2}{\text{moles iniciales CO}_2} * 100 \quad \text{Ec.1}$$



Figuras 6 (a,b,c y d)- Los micro-monolitos y la variación de conversión según caudal total de entrada y temperatura de reacción.

5.3- Análisis de resultados.

Las principales observaciones a destacar de las **Figuras 6**: los catalizadores presentan mayor actividad para menores caudales, y las conversiones mayores para cada caudal se alcanzan alrededor de los 300°C-350°C. Todos los catalizadores estudiados alcanzan el equilibrio en las temperaturas más elevadas.

En este proceso la productividad va a ser clave. Se observa mayor actividad para bajos caudales, pero al ser prioridad tener una alta productividad en el reactor, se resigna algo de actividad para así lograr mayor productividad y eso se logra trabajando con un caudal total de

entrada de 160 mL/min, es decir el máximo trabajado. Esto dará lugar a un mayor caudal de salida de metano, que es el producto buscado en este proceso químico. Con esto, ahora se va a comparar la productividad de todos los catalizadores a un caudal total de entrada constante, de 160 mL/min, analizando la influencia en la conversión de CO₂ de la cantidad de catalizador depositada en los monolitos.

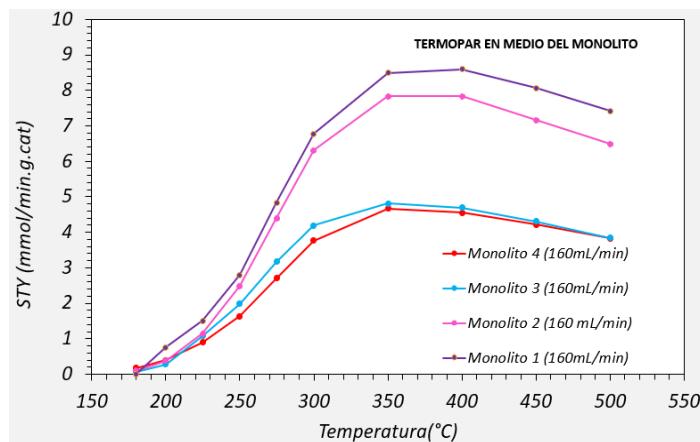


Figura 7- FCO₂/masa catalizador de los micro monolitos con la temperatura

La productividad, también expresada como *Space Time Yield*, (STY), (mmol/min.g.cat) se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$STY_{CH4} = \frac{F_{CO2,ent} \cdot X_{CO2} \cdot S_{CH4/CO2}}{w_{cat}} \quad \text{Ec.2}$$

Siendo F_{CO2,ent} = flujo molar de dióxido de carbono que entra al reactor en mmol/min, X_{CO2}=conversión de dióxido de carbono, S_{CH4/CO2}= selectividad a metano, y w_{cat}= masa de catalizador impregnada en el micro-monolito.

La diferencia entre los micro-monolitos analizados, como se ha mencionado anteriormente, es la cantidad de catalizador que ha sido impregnado en el soporte, por ello para compararlos, la cantidad de catalizador depositada será el parámetro definitorio.

En la **Figura 7** puede observarse que los resultados indican que el monolito 1, que es el de menor carga, va a ser el más productivo, con esto será el elegido para continuar con el estudio cinético del catalizador.

6- Estudio cinético.

Se ha realizado el estudio cinético. Lo que se ha buscado variar es la relación de H₂/CO₂ de entrada. También se han variado las presiones parciales de entrada de esta misma forma.

Para ello los experimentos realizados para el estudio cinético tienen las siguientes condiciones de alimentación al reactor:

Tabla 3- Caudales de entrada para el estudio cinético a caudal total de entrada=160

mL/min.

Q _{Total} (mL/min)	H ₂ /CO ₂	Caudal H ₂ (mL/min)	Caudal CO ₂ (mL/min)	Caudal N ₂ (mL/min)	Y _{H2} (adim)	Y _{CO2} (adim)	Y _{N2} (adim)
160	3	105	35	20	0.66	0.22	0.13
160	3.5	98	28	34	0.61	0.18	0.21
160	4	92	23	45	0.58	0.14	0.28
160	4.5	63	14	83	0.39	0.09	0.52
160	5	50	10	100	0.31	0.06	0.63

Siendo Y= Caudal del compuesto alimentado/Caudal total alimentado.

Como puede observarse se han variado tanto la relación de compuestos en la alimentación como las fracciones molares de gas a la entrada. Durante los experimentos se ha observado que la relación H₂/CO₂ en la alimentación, afecta a la estabilidad y actividad del catalizador estudiado.

Por la estequiométria de la reacción buscada (**Reacción 1**) se han utilizado ratios similares a 4 moles de hidrógeno por cada mol de dióxido de carbono.

Otros experimentos fueron incluidos para el estudio cinético y son los que pueden observarse en la **Tabla 2**.

Para llevar a cabo el método que será explicado a continuación, se han utilizado los valores de conversión obtenidos para el rango de temperatura de interés: Entre 200°C y 300°C, con saltos de a 25°C.

6.1- Modelado del reactor.

Se ha explicado anteriormente que, por las características del catalizador puede considerarse como isotermo. Del balance a un reactor isotermo, se deduce que:

$$\frac{d(X_{CO2})}{d(w_{cat})} = \frac{(-r_{CO2})}{(F_{CO2})_{in}} \quad \text{Ec.3}$$

Con esta ecuación puede calcularse la conversión de CO₂ a la salida del reactor:

$$X_{CO_2} = \int_0^{w_{cat}} (-r_{CO_2}) * \frac{d(w_{cat})}{(F_{CO_2})_{in}} \quad \text{Ec.4}$$

Siendo $F_{CO_2,in}$ el caudal de dióxido de carbono a la entrada. Con esto ahora se explica por qué se han utilizado diferentes caudales de entrada de dióxido de carbono: Se busca simular la conversión en distintos puntos del reactor hasta la salida que sería donde w_{cat} (es decir masa de catalizador) sea la masa total de catalizador empleado.

Por otro lado, se sabe que en un proceso químico de reacción gaseosa con un catalizador sólido, en este se van a producir tres etapas: transferencia de materia externa (es decir en la capa límite que rodea la partícula), luego la reacción química y la difusión interna (en el catalizador).

La transferencia de materia externa se considera en este caso que es igual a la velocidad de reacción con lo cual se tiene:

$$(-r_{CO_2}) = k_g * (p_{CO_2,g} - p_{CO_2,cat}) \quad \text{Ec.5}$$

Siendo k_g el coeficiente de transferencia de materia, $p_{CO_2,g}$ la presión de dióxido de carbono en el gas y $p_{CO_2,cat}$ la presión de dióxido de carbono en la interfase entre catalizador y la capa de gas que lo rodea.

Ahora a partir de esto puede definirse el factor de eficacia externo:

$$\eta_{ext} = \frac{k_g}{k_g + \eta_{int} * k} \quad \text{Ec.6}$$

Siendo η_{int} el factor de eficacia interno. Esta variable está definida como:

$$\eta_{int} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad \text{Ec.7}$$

A su vez, k_g es una constante relacionada a la resistencia que ofrece la capa límite, y es proporcional a u , la velocidad del gas y A_{go} (constante) de la siguiente manera:

$$k_g = A_{go} u^m \quad \text{Ec.8}$$

ϕ es el módulo de Thiele y está relacionado con el espesor de la capa límite y con la temperatura de la siguiente manera:

$$\phi = L_p \sqrt{\frac{k}{D_{CO_2}}} = \phi_0 \exp(-Ea/2RT) \quad \text{Ec.9}$$

Siendo Ea : energía de activación, R constante y T la temperatura.

$$\phi_0 = L_p \sqrt{\frac{k_0}{D_{CO_2}}} \quad \text{Ec.10}$$

ϕ_0 se empleará en este método como parámetro ajustable, y sería el módulo de Thiele a la temperatura de referencia.

k_0 es el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-Ea/RT) \quad \text{Ec.11}$$

Finalmente se tiene el factor de eficacia global el cual se define como:

$$\eta_G = \eta_{ext} \eta_{int} = \frac{\eta_{int} k_g}{k_g + \eta_{int} * k} \quad \text{Ec.12}$$

Lo cual permite definir la constante efectiva (k_{eff}) como el producto de la constante cinética por el factor de eficacia global.

6.2- Mecanismo de la reacción.

Combinar níquel con CeO_2 está siendo estudiado debido a que su relación de bajo coste pero con alta actividad es prometedor, presentando mayores conversiones y selectividad que níquel con otros óxidos. Esto es debido a tres factores principales: 1) Ni^{2+} produce una distorsión en la red de ceria que permite que el dióxido de carbono se disocie. 2) El H_2 se disocia en níquel reducido a níquel elemental. 3) La baja estabilidad que presenta el CO_2 y el carácter hidrofóbico en la superficie. (Alcalde-Santiago et al., 2018).

Algunas especies de níquel se encuentran en la red de ceria, generando un desequilibrio de cargas, lo cual distorsiona la red, generando vacantes y permitiendo la adsorción de oxígeno en dichas vacantes.

La presencia de níquel activo en la superficie de ceria mejora el proceso de adsorción de dióxido de carbono, mejorando así el proceso de metanación. Además el níquel reducido a elemental da lugar a la disociación del H_2 . (Onrubia-Calvo et al., 2022)

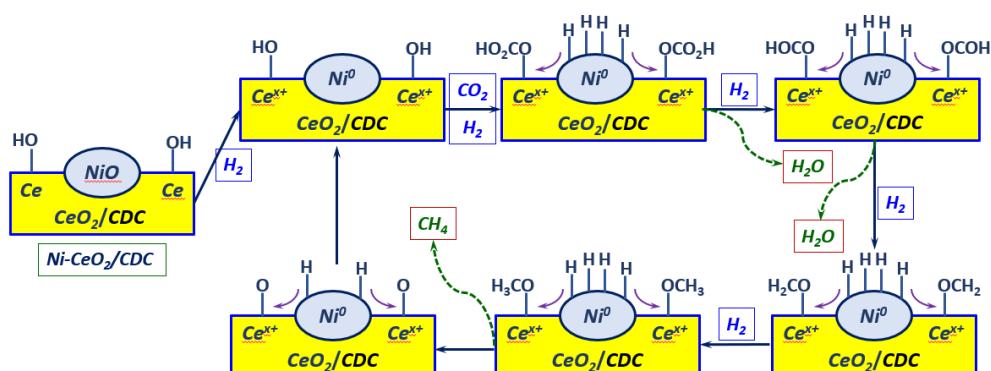


Figura 8- Mecanismo de reacción para catalizador de Ni/CeO_2 . (Ashok et al., 2017)

El mecanismo de la reacción trabajado, consta de las siguientes etapas:

Tabla 4- Etapas elementales del mecanismo de reacción. (Onrubia-Calvo et al., 2022).

step	reaction	assumption
1	$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	quasi-equilibrium
2	$CO_2 + ^* \rightleftharpoons CO_2^*$	quasi-equilibrium
3	$CO_2^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + *$	rate-determining step
4	$HCOO^* + H^* \rightleftharpoons CHO^* + OH^*$	low $HCOO^*$ coverage
5	$CHO^* + H^* \rightleftharpoons CH^* + OH^*$	low CHO^* coverage
6	$CH^* + 3H^* \rightleftharpoons CH_4^* + 3^*$	low CH_x^* coverage
7	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_4(g) + ^*$	low CH_4^* coverage
8	$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + ^*$	quasi-equilibrium
9	$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O(g) + ^*$	low H_2O^* coverage

^aAsterisk symbol (*) refers to Ni^0 sites for H_2 dissociation. Circumflex symbol (^) refers to CO_2 adsorption sites near to $Ni-CeO_2$ interface.

Se plantea en la información de soporte del mismo documento citado, la deducción de la ecuación cinética obtenida a partir de la cual se basa este Trabajo. (Onrubia-Calvo et al., 2022) Si bien se ha testeado otro mecanismo de elaboración propia, este mecanismo que puede verse en **Tabla 4** fue el que mejor ha ajustado, según el criterio de maximizar la función de Criterio de Selección de Modelos.

A partir de estas etapas se elaborará la ecuación cinética. La base utilizada para plantear el mecanismo y deducción de la ecuación cinética será a partir de la aproximación conocida como LHHW (Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson).

Como resumen del mecanismo se cree que dos cosas suceden principalmente:

- Adsorción y activación de dióxido de carbono en las vacantes de oxígeno en la interface $NiO-CeO_2$.
- Disociación y adsorción de hidrógeno en el níquel reducido.

6.3- Deducción de la ecuación cinética.

Se desarrollará la deducción de la ecuación cinética de la reacción con los micro-monolitos de $Ni-Ce$ con soporte de carbono derivado de biomasa.

A partir de la **Tabla 4** se planteará el mecanismo, la letra k será referida a la constante cinética, r va a ser referido a la velocidad de reacción y la letra K se referirá a constantes de equilibrio.

El subíndice colocado en dichas variables corresponderá a la etapa del mecanismo a la cual se refiera.

A su vez en otras variables se usarán subíndices que irán referidos a compuestos o intermedios que forman parte del mecanismo.

Puede decirse que la desaparición de dióxido de carbono será igual a la etapa 3, ya que esta etapa es la que determina la velocidad de reacción.

$$-r_{CO_2} = r_3 = k_3 \dot{c}_{H^*} \dot{c}_{CO_2} \quad \text{Ec.13}$$

Para este mecanismo, se utilizará como nomenclatura: \dot{c} a los adsorbidos en níquel elemental mientras que \dot{c} se va a referir a adsorbidos en níquel-ceria.

Si se asume que las reacciones intermedias más importantes son adsorción de dióxido de carbono, hidroxilos y agua junto con la disociación del hidrógeno se tiene que para la interfase de níquel-ceria y para níquel reducido, se tiene que:

$$1 = \dot{c}_{CO_2} + \dot{c}_* + \dot{c}_H + \dot{c}_{OH} + \dot{c}_{H_2O} \quad \text{Ec.14}$$

$$1 = \dot{c}_* + \dot{c}_H \quad \text{Ec.15}$$

De etapa 1 se tiene que:

$$\dot{c}_{H^*} = \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \dot{c}_* \quad \text{Ec.16}$$

Mientras que de la etapa 2 se tiene:

$$\dot{c}_{CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \dot{c}_* \quad \text{Ec.17}$$

Con esto \dot{c}_* y \dot{c}_H deben reemplazarse de la ecuación cinética mediante el planteo de la sumatoria de intermedios más abundantes. Se busca expresar estas ecuaciones en función de estas dos variables.

Ahora se plantea que considerando que se está en equilibrio en los pasos 8 y 9 del mecanismo se tiene que:

$$\dot{c}_{OH} = \frac{\dot{c}_{H_2O}}{K_8 \sqrt{K_1 p_{H_2}}} \quad \text{Ec.18}$$

$$\dot{c}_{H_2O} = \frac{\dot{c}_* p_{H_2O}}{K_9} \quad \text{Ec.19}$$

Con **ecuaciones 18 y 19** se tiene:

$$\dot{c}_{OH} = \frac{p_{H_2O} \dot{c}_*}{K_9 K_8 \sqrt{K_1 p_{H_2}}} \quad \text{Ec.20}$$

Reemplazando con **ecuaciones 17, 18, 19 y 20** en **ecuación 14**:

$$1 = \dot{c}_* + \sqrt{K_1 p_{H_2} \dot{c}_*} + K_{CO_2} P_{CO_2} \dot{c}_* + \frac{p_{H_2O} \dot{c}_*}{K_8 K_9 \sqrt{K_1 p_{H_2}}} + \frac{p_{H_2O}}{K_9} \dot{c}_* \quad \text{Ec.21}$$

Y despejando \hat{c}_* se tiene que:

$$\hat{c}_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_1 p_{H2}} + K_2 p_{CO2} + \frac{p_{H2O}}{K_8 K_9 \sqrt{K_1 p_{H2}}} + \frac{p_{H2O}}{K^9}} \quad \text{Ec.22}$$

Por otra parte, despejando el término \dot{c} : de la **ecuación 15**, se obtiene:

$$\dot{c} = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{H2} p_{H2}}} \hat{c}_* \quad \text{Ec.23}$$

Reemplazando en la velocidad de desaparición de dióxido de carbono, considerando que la reacción es reversible, y agrupando las constantes, se tiene que:

$$(-r_{CO_2}) = \frac{k_{eff} \cdot p_{CO_2} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{K_{eq} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}} \right) \cdot \left(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{OH} \cdot \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right)} \quad \text{Ec.24}$$

En la **ecuación 24** aparecen los términos de adsorción relevantes en los tipos de centros activos considerados en el mecanismo, caracterizados por las correspondientes constantes de adsorción, K_{H2} , K_{CO2} , K_{H2O} y K_{OH} . K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción global.

6.4- Resultados del modelado cinético.

La resolución numérica de la **Ecuación 3** permite calcular la conversión de dióxido de carbono a la salida del reactor para cada modelo cinético propuesto. Por otra parte, ya se ha mostrado que con los valores de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 se puede calcular la productividad del reactor (Space-Time-Yield) como:

$$STY_{CH_4} = SV_{CO_2} \cdot X_{CO_2} \cdot S_{CH_4/CO_2} = \frac{(F_{CO_2})_{in} \cdot X_{CO_2} \cdot S_{CH_4/CO_2}}{w_{cat}} \quad \text{Ec. 24}$$

Si en el reactor se opera en condiciones diferenciales, $X_{CO_2} < 10-15\%$; $S_{CH_4/X_{CO_2}} \approx 1$, la velocidad de reacción se puede calcular directamente a partir del STY, como:

$$STY_{CH_4} \approx (-r_{CO_2}) = (r_{CH_4}) = \frac{(F_{CO_2})_{in} \cdot X_{CO_2}}{w_{cat}} = SV_{CO_2} \cdot X_{CO_2} \quad \text{Ec. 26}$$

El cálculo de los parámetros cinéticos se ha realizado mediante regresión no-lineal multivariable, utilizando la herramienta Solver® de Excel®. La función objetivo utilizada en la optimización es el Criterio de Selección de Modelos (CSM), que debe tomar el mayor valor posible. Éste estadístico está definido como:

$$CSM (F.O.) = -\ln(1 - R^2) - \frac{2 \cdot p}{n_p - p} \quad \text{Ec. 27}$$

En esta ecuación el término R^2 es el coeficiente de correlación calculado como:

$$R^2 = 1 - \frac{SRC}{SRT} \quad \text{Ec. 28}$$

Donde SRC y SST son las sumas de residuos cuadrados y totales, respectivamente, definidas como:

$$SRC = \sum_{i=1}^{n_p} \left(X_{CO_2,i}^{exp} - X_{CO_2,i}^{cal} \right)^2 \quad \text{Ec.29}$$

$$SST = \sum_{i=1}^{n_p} \left(X_{CO_2,i}^{exp} - \overline{X_{CO_2,i}^{exp}} \right)^2 \quad \text{Ec.30}$$

El valor experimental medio se calcula como:

$$\overline{X_{CO_2,i}^{exp}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_p} X_{CO_2,i}^{exp}}{n_p} \quad \text{Ec.31}$$

Finalmente, p representa el número de parámetros del modelo, y n_p es el número de puntos experimentales utilizados en la regresión. El CSM permite discriminar entre modelos alternativos ya que, además de la bondad del ajuste, dada por el coeficiente de correlación R^2 , tiene en cuenta también el número de parámetros que utiliza cada modelo. De manera que cuanto mayor es el número de parámetros, mayor es la penalización que supone el segundo término de la **Ec. 27**. Finalmente, el modelo seleccionando debe ser aquel que mayor valor del CSM proporcione el ajuste. En este trabajo se han testado dos modelos alternativos basados en diferentes mecanismos de reacción. El mejor resultado se ha obtenido con el modelo presentado en la **Tabla 4**, (Onrubia-Calvo et al., 2022). El modelo alternativo se presenta en el **Anexo F**.

En la **Tabla 5** se presentan los resultados de ajuste incluyendo tanto los valores de los parámetros cinéticos, así como su significación estadística. Como puede observarse en la **Tabla 5**, algunos de los valores se han fijado porque daban valores prácticamente nulos. Respecto de la evolución de las resistencias difusionales, el valor del exponente m de la **Ec. 8**, ($m=1,3 \pm 0,53$) está concordancia con lo predicho por la teoría de la capa límite la difusión externa. Asimismo, el valor del módulo de Thiele obtenido, indica que también la resistencia difusional interna es despreciable a la temperatura de referencia (250 °C).

En la **Tabla 6** se representan los valores calculados de las eficacias interna, externa y global a los distintos caudales y temperaturas estudiados. Puede observarse que para todas las

temperaturas y caudales el factor de eficacia interno es 1, lo que indica que la capa de catalizador depositadas sobre el monolito no ofrece resistencia difusional y por tanto su utilización es máxima. Por otra parte, el factor de eficacia externo disminuye con la temperatura y aumenta con el caudal de alimentación. El aumento de η_{ext} con el caudal, tal como indica la **Ec. 8**, es debido a la disminución de la capa límite externa observado al aumentar la velocidad lineal del gas. Por el contrario, la disminución de η_{ext} con la temperatura de reacción se explica mediante la **Ec. 6**, en la que se muestra que el denominador de la misma, que contiene la constante cinética de reacción, aumenta de acuerdo a la ecuación de Arrhenius con la temperatura.

Tabla 5- Parámetros cinéticos y estadísticos del modelo cinético seleccionado.

Parámetro	Valor	Error Estándar	Coeficiente de Variación (%)	Intervalo de Confianza	Límite Inferior	Límite Superior
ϕ_m	2 E-5	-	-	-	-	-
$k_{g,m}$	1603	245,3	15,3	495,7	1107,3	2098,7
m	1,3	0,3	20,3	0,5	0,8	1,8
k_{eff}	200,4	32,5	16,2	65,7	134,7	266,1
$E_{a,app}$	61,8	4,1	6,6	8,2	53,6	70,0
$K_{H2,m}$	~ 0	-	-	-	-	-
ΔH_{H2}	~ 0	-	-	-	-	-
$K_{CO2,m}$	38230,8	5841,2	15,3	11805,5	26425,4	50036,3
ΔH_{CO2}	~ 0	-	-	-	-	-
$K_{H2O,m}$	~ 0	-	-	-	-	-
ΔH_{H2O}	~ 0	-	-	-	-	-
$K_{OH,m}$	5012,3	1508,3	30,1	3048,4	1963,8	8060,7
ΔH_{OH}	79,8	20,1	20,1	40,7	39,1	120,4

Respecto del resto de parámetros de la **Tabla 5**, cabe mencionar que las principales especies adsorbidas son el CO₂ y los intermediarios superficiales (que se encuentran englobados en la constante K_{OH}).

Los valores obtenidos de los parámetros indican que la adsorción de H₂O es despreciable, probablemente ya que el soporte es hidrofóbico, lo cual finalmente representa la ventaja de aumentar la selectividad a metano.

La energía de activación aparente de la constante cinética es de 62 kJ/mol, que es similar a los valores previamente obtenidos para este tipo de catalizadores (Onrubia-Calvo et al., 2022; Yu et al., 2018).

El calor de adsorción de las especies intermedias, (ΔH_{OH}) es el más elevado, indicando que esta especie podría considerarse como la más abundante en la superficie de la CeO₂. Finalmente, señalar que el bajo valor de prácticamente 0 calculado para K_{H2} puede deberse a un efecto muy acusado de migración (“spillover”) del H superficial hacia la interfase Ni-Ceria, librando la superficie de las nanopartículas de Ni. No obstante, este fenómeno ha de ser corroborado con medidas de caracterización adicionales (e.g. FTIR “in-situ”).

Tabla 6- Variación de factores con caudal total de entrada y con la temperatura.

		T (°C)				
QT (mL/min)		200	225	250	275	300
Factor de Eficacia Externo						
160		0.97	0.94	0.89	0.81	0.70
120		0.96	0.92	0.85	0.74	0.61
80.5		0.94	0.87	0.77	0.63	0.49
40		0.86	0.73	0.57	0.41	0.28
Factor de Eficacia Interno						
160		1	1	1	1	1
120		1	1	1	1	1
80.5		1	1	1	1	1
40		1	1	1	1	1
Factor de Eficacia Global						
160		0.97	0.94	0.89	0.81	0.70
120		0.96	0.92	0.85	0.74	0.61
80.5		0.94	0.87	0.77	0.63	0.49
40		0.86	0.73	0.57	0.41	0.28

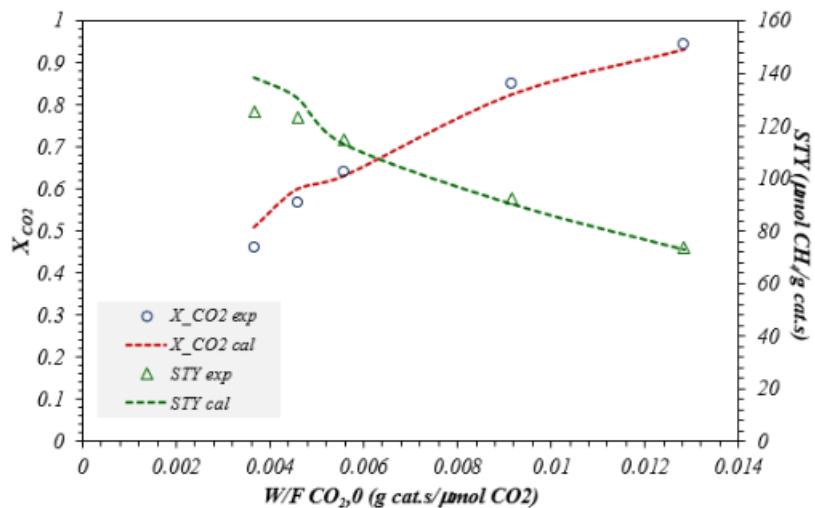


Figura 9- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 300°C.

En la **Figura 9**, se presentan, a modo de ejemplo, la comparación de los resultados experimentales y los predichos por el modelo, de la conversión de CO₂ y de la productividad a CH₄. En el **Anexo G**, se presentan el resto de resultados a las diferentes temperaturas estudiadas. En todos los casos se observa que el modelo predice satisfactoriamente los resultados experimentales.

7- Conclusiones

Los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado indican que los reactores metálicos estructurados (micro-monolitos), son muy ventajosos para el estudio de la cinética intrínseca de reacción en procesos fuertemente exotérmicos como es la metanación de CO₂.

El catalizador de Ni-Ce/CDC es un material activo selectivo y estable en las condiciones de operación utilizadas. Por otra parte, la impregnación mediante “washcoating” sobre la superficie del sustrato metálico (Fecralloy®), es un proceso sencillo y versátil, lo que permite alcanzar fácilmente el valor de velocidad especial deseado para la operación

El modelo cinético empleado ajusta satisfactoriamente todos los resultados obtenido de conversión de CO₂ y productividad (STY) a metano obtenidos.

En este mecanismo se ha asumido la presencia de dos tipos de centros activos:

- ✓ Metálicos, que están constituidos por nanopartículas de níquel elemental, responsables de la adsorción, disociación del hidrógeno molecular y de la migración (conocida como “spillover”) de los átomos de hidrógeno hacia la interfase níquel-ceria, lo cual da lugar a la reacción con el CO₂.
- ✓ Tipo red-ox, que se encuentran en la superficie de la ceria parcialmente reducida, responsables de la adsorción y activación del CO₂ para su posterior reacción con el H₂.

El cálculo de parámetros cinéticos se ha realizado mediante regresión no-lineal multivariable. Se ha maximizado la función objetivo CSM para la conversión de dióxido de carbono a diferentes velocidades espaciales (μmol CO₂/gcat.s.).

En la **Tabla 5** se han expuesto los resultados, los cuales indican, según el módulo de Thiele, que la restricción difusional interna es despreciable. Según las constantes de adsorción obtenidas, las principales especies adsorbidas son los intermediarios superficiales (englobados en la constante K_{OH}) y CO₂.

La energía de activación aparente es de 62 kJ/mol, que es similar a lo esperado según investigaciones anteriores. El calor de adsorción de las especies intermedias, (ΔH_{OH}) es el mayor y los demás calores de adsorción son despreciables, con lo cual puede considerarse que las especies intermedias se encuentran en mayor abundancia en la ceria.

Como era esperado debido al que el soporte CDC es hidrofóbico, los valores obtenidos indican que la adsorción de H₂O es despreciable, lo cual supone un desplazamiento de la reacción hacia

la formación de los productos, dando así lugar a una mayor producción de metano, el producto buscado.

Pero por otra parte, en la **Tabla 6** se observa que el factor de eficacia externo disminuye considerablemente al aumentar la temperatura de reacción, debido al elevado valor de la energía de activación y del factor pre-exponencial de la constante cinética.

8- Bibliografía

- Alcalde-Santiago, V., Davó-Quiñonero, A., Lozano-Castelló, D., Quindimil, A., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., & Bueno-López, A. (2018). Ni/LnOx Catalysts (Ln=La, Ce or Pr) for CO₂ Methanation. *ChemCatChem*, cctc.201801585. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801585>
- Ashok, J., Ang, M. L., & Kawi, S. (2017). Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods. *Catalysis Today*, 281, 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.020>
- Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z., & Su, F. (2015). Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 5(29), 22759–22776. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
- García-Moncada, N., Navarro, J. C., Odriozola, J. A., Lefferts, L., & Faria, J. A. (2022). Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO₂ for CO₂ methanation in micro-monoliths. *Catalysis Today*, 383, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.014>
- Goma, D., Delgado, J. J., Lefferts, L., Faria, J., Calvino, J. J., & Cauqui, M. Á. (2019). Catalytic Performance of Ni/CeO₂/X-ZrO₂ (X = Ca, Y) Catalysts in the Aqueous-Phase Reforming of Methanol. *Nanomaterials*, 9(11), 1582. <https://doi.org/10.3390/nano9111582>
- Jain, P. C. (1993). Greenhouse effect and climate change: scientific basis and overview. *Renewable Energy*, 3(4–5), 403–420. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(93\)90108-S](https://doi.org/10.1016/0960-1481(93)90108-S)
- Kakaei, K., Esrafili, M. D., & Ehsani, A. (2019). *Introduction to Catalysis* (pp. 1–21). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0>
- Lalinde, J. A. H., Jiang, J., Jai, G., & Kopyscinski, J. (2019). Preparation and characterization of Ni/Al₂O₃ catalyst coatings on FeCrAl-loy plates used in a catalytic channel reactor with in-situ spatial profiling to study CO₂ methanation. *Chemical Engineering Journal*, 357, 435–446. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.161>

Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., & Lim, S. (2021). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368, 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>

Lv, C., Xu, L., Chen, M., Cui, Y., Wen, X., Li, Y., Wu, C., Yang, B., Miao, Z., Hu, X., & Shou, Q. (2020). Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO₂ Methanation. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00269>

Mardani, A., Streimikiene, D., Cavallaro, F., Loganathan, N., & Khoshnoudi, M. (2019). Carbon dioxide (CO₂) emissions and economic growth: A systematic review of two decades of research from 1995 to 2017. *Science of The Total Environment*, 649, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.229>

Navarro, J. C., Centeno, M. A., Laguna, O. H., & Odriozola, J. A. (2020). Ru–Ni/MgAl₂O₄ structured catalyst for CO₂ methanation. *Renewable Energy*, 161, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.055>

NOAA. (2022, June 3). *Carbon dioxide now more than 50% higher than pre-industrial levels*. <https://www.noaa.gov/news-release/carbon-dioxide-now-more-than-50-higher-than-pre-industrial-levels#:~:text=Prior%20to%20the%20Industrial%20Revolution,6%2C000%20years%20of%20human%20civilization>

Onrubia-Calvo, J. A., Quindimil, A., Davó-Quiñonero, A., Bermejo-López, A., Bailón-García, E., Pereda-Ayo, B., Lozano-Castelló, D., González-Marcos, J. A., Bueno-López, A., & González-Velasco, J. R. (2022). Kinetics, Model Discrimination, and Parameters Estimation of CO₂ Methanation on Highly Active Ni/CeO₂ Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(29), 10419–10435. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00164>

Pham, C. Q., Bahari, M. B., Kumar, P. S., Ahmed, S. F., Xiao, L., Kumar, S., Qazaq, A. S., Siang, T. J., Tran, H.-T., Islam, A., Al-Gheethi, A., Vasseghian, Y., & Vo, D.-V. N. (2022). Carbon dioxide methanation on heterogeneous catalysts: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(6), 3613–3630. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01483-0>

Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M. R., Rothenfluh, T., & Orth, A. (2014). Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society*, 4(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>

Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., & Kikuchi, R. (2012). Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5527–5531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>

Tarifa, P., Megías-Sayago, C., Cazaña, F., González-Martín, M., Latorre, N., Romeo, E., Delgado, J. J., & Monzón, A. (2021). Highly Active Ce- and Mg-Promoted Ni Catalysts Supported on Cellulose-Derived Carbon for Low-Temperature CO₂ Methanation. *Energy & Fuels*, 35(21), 17212–17224. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01682>

VANNICE, M. (1975). The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*, 37(3), 449–461. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)

Vogt, C., Monai, M., Kramer, G. J., & Weckhuysen, B. M. (2019). The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nature Catalysis*, 2(3), 188–197. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0244-4>

Yu, Y., Chan, Y. M., Bian, Z., Song, F., Wang, J., Zhong, Q., & Kawi, S. (2018). Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over g-C₃N₄ assisted synthesis of Ni CeO₂ catalyst: Kinetics and DRIFTS studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15191–15204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.090>