



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

“Estudio de catalizadores estructurados de Ni-Mg-Ce soportados en carbón derivado de biomasa (CDB) para la metanación de CO₂”

“Study of structured catalysts of Ni-Mg-Ce supported on biomass derived carbon (BDC) for the CO₂ methanation reaction”

Autora

Mariangela González Díaz

Directores

Dr. Antonio Monzón Bescós

Dra. Eva Romeo Salazar

Grado en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2023

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de Fin de Grado es el resultado de varios años de trabajo, estudio y aprendizaje, que sin duda alguna se ha convertido en una de las etapas que más he disfrutado en la vida a pesar de las adversidades.

En primer lugar, quiero agradecer profundamente a mis directores de TFG, la Dra. Eva Romeo y Dr. Antonio Monzón, por su gran apoyo y paciencia durante la redacción y elaboración de este trabajo y por su agradable cercanía.

Al Dr. Fernando Cazaña por ayudarme y enseñarme a desenvolverme en el laboratorio y por estar pendiente de mi en todo momento. También a la Dra. Pilar Tarifa y David, con quienes he tenido el placer de compartir esos ratos de experimento y también algún café.

A mis padres y hermana, gracias por ser pilar fundamental durante esta etapa y por siempre estar allí cuando más lo he necesitado. Gracias por buscarme y llevarme a clases o al trabajo para llegar a tiempo. Sin ustedes, esto no sería posible.

Quiero agradecer también a toda mi familia en Venezuela que, a pesar de la distancia, siempre me han brindado apoyo y ánimo para seguir avanzando.

Por último y no menos importante a Carlos, quien ha estado conmigo desde el primer día de universidad y se ha convertido en mi compañero de vida. Gracias por entenderme y estar conmigo en las buenas y en las malas.

A todos, muchas gracias.

*« En avançant par petites étapes, avec de la patience et
de la persévérance, on atteint son but »*

Anonyme.

RESUMEN

La metanación de CO₂ es una reacción de gran interés para la captura y almacenamiento de CO₂. En la actualidad, se están desarrollando tecnologías que permiten el almacenamiento de energía producida a partir de fuentes renovables en forma de energía química, en este caso, en forma de *Gas Natural Sintético* (GNS). Estas tecnologías se denominan Power-to-gas (PtG ó P2G). La metanación de CO₂ es una reacción reversible altamente exotérmica, por lo que está favorecida a bajas temperaturas de reacción donde está limitada cinéticamente. Por ello se requiere el uso de catalizadores activos en estas condiciones. Además, es necesario que el tipo de reactor seleccionado permita una adecuada gestión del calor de reacción. En este trabajo se han estudiado catalizadores de Ni promovidos por Mg y/o Ce soportados sobre carbón derivado de celulosa (CDC). Se ha partido de catalizadores en polvo y con ellos se han preparado coloides que se han depositado sobre la superficie de monolitos metálicos de FeCralloy, mediante “whashcoating”. La caracterización mediante adsorción de N₂, XRD, espectroscopía Raman, SEM, TEM y XPS ha permitido el estudio de la morfología, estructura, propiedades texturales del catalizador y del soporte. Se ha estudiado la influencia de los promotores (Mg, Ce), de la temperatura de reacción, la velocidad espacial y la carga de catalizador depositada sobre el monolito sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. Los catalizadores de Ni-Ce/CDC estructurados en monolitos metálicos aportan mayor actividad en la reacción, incrementando la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄. Se ha demostrado que los monolitos de Fecralloy permiten una operación isoterma debido a la elevada disipación del calor de reacción generado manteniendo una operación estable. El modelado del reactor estructurado (reacción-difusión) ha permitido estimar la contribución efectiva de las potenciales restricciones difusionales externas e internas, como paso previo en el escalado de este tipo de equipos.

PALABRAS CLAVE

Ni-Ce/Mg, Carbón derivado de celulosa, metanación de CO₂, metano, gas natural sintético, reactor estructurado, Fecralloy, monolito.

ABSTRACT

The CO₂ methanation is a reaction of high interest for the capture and storage of CO₂. Currently, technologies are being developed that allow the storage of energy produced from renewable sources in the form of chemical energy, in this case, in the form of *Synthetic Natural Gas* (SNG). These technologies are called Power-to-gas (PtG or P2G). The CO₂ methanation is a highly exothermic and reversible reaction, so it is favored at low reaction temperatures where it is kinetically limited. Therefore, the use of active catalysts under these conditions is required. In addition, it is necessary that the type of reactor selected allows adequate management of the heat of reaction. In this work, Ni catalysts promoted by Mg and/or Ce supported on cellulose-derived carbon (CDC) have been studied. It has started with powdered catalyst and with them have been prepared colloids that have been deposited on the surface of metallic FeCralloy monoliths, using "washcoating". The characterization by N₂ adsorption, XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM and XPS has allowed the study of the morphology, structure, textural properties of the catalyst and the support. The influence of the promoters (Mg, Ce), the reaction temperature, the space velocity and the catalyst load deposited on the monolith on the activity, selectivity and stability of the catalysts have been studied. The Ni-Ce/CDC catalysts structured in metallic monoliths provide greater activity in the reaction, increasing the conversion of CO₂ and the selectivity to CH₄. It has been shown that Fecralloy monoliths allow isothermal operation due to the high dissipation of the reaction heat generated while maintaining stable operation. The modeling of the structured reactor (reaction-diffusion) has made it possible to estimate the effective contribution of the potential external and internal diffusion restrictions, as a previous step in the scaling of this type of equipment.

KEY WORDS

Ni-Ce/Mg, cellulose-derived carbon, CO₂ methanation, methane, synthetic natural gas, structured reactor, Fecralloy, monolith.

INDICE

1	Introducción.....	1
1.1	Problemática actual	1
1.2	Captura y almacenamiento del CO ₂	1
1.3	Utilización del CO ₂	2
1.4	Metanación de CO ₂	3
1.5	Mecanismo y cinética de reacción de metanación de CO ₂	4
1.6	Catalizadores Me/CDB.....	5
1.7	Monolitos catalíticos.....	6
1.8	Modelado del reactor estructurado	6
1.9	Objetivos	8
2	Metodología experimental	9
2.1	Síntesis de catalizadores	9
2.1.1	Catalizadores en polvo.....	9
2.1.2	Suspensión coloidal o slurry	9
2.1.3	Catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos	9
2.2	Caracterización de los catalizadores	10
2.2.1	Adsorción de N ₂	10
2.2.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	10
2.2.3	Espectroscopía Raman.....	11
2.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	11
2.2.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	11
2.2.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	12
2.3	Metanación de CO ₂	12
2.3.1	Materiales y reactivos	12
2.3.2	Sistema experimental.....	13
2.3.3	Procedimiento experimental.....	14
3	Resultados.....	15
3.1	Resultados de caracterización de catalizadores.....	15
3.1.1	Adsorción de N ₂	15
3.1.2	Difracción de rayos X (XRD)	16
3.1.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	17
3.1.4	Espectroscopía Raman.....	18

3.1.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	19
3.2	Resultados de metanación de CO ₂	21
3.2.1	Actividad catalítica	21
3.2.1.1	Efecto de la temperatura de reacción en catalizadores en polvo y estructurados	21
3.2.1.2	Efecto del caudal total en catalizadores estructurados	22
3.2.1.3	Efecto de la carga depositada sobre el sustrato metálico de los catalizadores estructurados	25
3.2.1.4	Efecto de W/FCO _{2,in} y la temperatura en catalizadores estructurados	26
3.2.2	Modelado del reactor estructurado	27
3.2.2.1	Efecto de W/FCO _{2,in} y la temperatura	27
3.2.2.2	Efecto de la temperatura y caudal. Factor de eficacia	28
4	Conclusiones	30
5	Bibliografía	31

FIGURAS

Figura 1:	Concepto Power-to-gas.	3
Figura 2:	Efecto de la presión y temperatura en la reacción de metanación de CO ₂ para a) Conversión de CO ₂ y b) Selectividad a CH ₄	4
Figura 3:	Esquema de la planta	13
Figura 4:	Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores en polvo sintetizados.	16
Figura 5:	Espectros de difracción de rayos X a 600 °C para catalizador Ni-Ce/CDC sintetizado: en polvo, slurry y estructurado.	17
Figura 6:	Imágenes TEM correspondientes a los catalizadores en polvo frescos	17
Figura 7:	Histogramas de distribución de tamaño de partícula para los catalizadores en polvo frescos	18
Figura 8:	Espectros Raman obtenidos para cada catalizador. Temperatura de síntesis (descomposición térmica): 600°C	18

Figura 9: Imágenes SEM de catalizador estructurado sobre monolito metálico M1_Ni-Mg-Ce/CDC, 500°C.	20
Figura 10: Imágenes SEM de catalizador estructurado sobre monolito metálico M2_Ni-Ce/CDC, 500°C.....	20
Figura 11: Conversión de CO ₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizadores Ni-Mg-Ce/CDC en polvo, slurry y estructurados.....	21
Figura 12: Conversión de CO ₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizadores Ni-Ce/CDC en polvo, slurry y estructurados.....	21
Figura 13: Conversión de CO ₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M1_Ni-Mg-Ce/CDC. Influencia del caudal total.	22
Figura 14: Conversión de CO ₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M2_Ni-Ce/CDC. Influencia del caudal total.	23
Figura 15: Productividad de CH ₄ (μmol CH ₄ / s.g _{cat}) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M1_Ni-Mg-Ce/CDC.....	23
Figura 16: Productividad de CH ₄ (μmol CH ₄ / s.g _{cat}) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M2_Ni-Ce/CDC.....	24
Figura 17: Productividad de CH ₄ (μmol CH ₄ / s.g _{cat}) a bajas temperaturas (°C) para catalizador estructurado M1_Ni-Mg-Ce/CDC.	24
Figura 18: Productividad de CH ₄ (μmol CH ₄ / s.g _{cat}) a bajas temperaturas (°C) para catalizador estructurado M2_Ni-Ce/CDC.	25
Figura 19: Conversión de CO ₂ (%) en función de la temperatura (°C) para los catalizadores estructurados M1_Ni-Mg-Ce/CDC y M2_Ni-Ce/CDC. Influencia de la carga depositada sobre sustrato metálico.	25
Figura 20: Productividad de CH ₄ en función de FCO _{2,in} /W _{cat} para M1_Ni-Mg-Ce/CDC.....	26
Figura 21: Productividad de CH ₄ en función de FCO _{2,in} /W _{cat} para M2_Ni-Ce/CDC.....	26
Figura 22: Productividad de CH ₄ en función de FCO _{2,in} /W _{cat} para M2_Ni-Ce/CDC. Modelado del reactor estructural.....	27
Figura 23: Factor de eficacia interno en función de la temperatura para M2_Ni-Ce/CDC.....	28
Figura 24: Factor de eficacia externo y global en función del caudal para M2_Ni-Ce/CDC.	29

TABLAS

Tabla 1: Composición y relación atómica de catalizadores sintetizados.....	9
Tabla 2: Características de los catalizadores estructurados sobre monolitos..	10
Tabla 3: Resultados obtenidos partir de isothermas de adsorción de N ₂ para catalizadores frescos en polvo y slurry.....	15
Tabla 4: Composición en % atómico de elementos presentes en los catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos.	19
Tabla 5: Parámetros cinéticos obtenidos en el modelado.....	27

1 Introducción

1.1 Problemática actual

A lo largo del tiempo, la industrialización y la expansión económica ha generado un incremento en la demanda energética, específicamente de combustibles fósiles como carbón, gas natural y petróleo. Para el año 2020, los combustibles fósiles han representado un 90% de la demanda mundial, siendo el petróleo una de las principales fuentes de energía de consumo, representando un 40% del total [1]. Por otra parte, el consumo de gas natural ha aumentado significativamente en los últimos 20 años, especialmente en la generación de electricidad. El ritmo de consumo es tan elevado que se produce un agotamiento de las reservas existentes en la naturaleza, provocando el final del ciclo de renovación [2]. Asimismo, el uso o combustión de estos recursos naturales lleva implícito la emisión de gases de efecto invernadero, particularmente dióxido de carbono (CO₂), con efectos medioambientales muy negativos. Se estima para el año 2025 que las emisiones mundiales de CO₂ alcanzarán un punto máximo en el escenario de políticas declaradas (STEPS por sus siglas en inglés) de 37.000 millones de toneladas al año y éste disminuirá a 32.000 toneladas en 2050 [3]. En consecuencia, el aumento de la concentración de gas de efecto invernadero en la atmósfera está provocando un aumento de la temperatura en la superficie terrestre. Por esta razón, es imprescindible la búsqueda de fuentes renovables que permitan reducir las emisiones de CO₂. Una de las alternativas más utilizada es aplicar medidas que actúen como sumidero, mediante la captura y almacenamiento de CO₂.

1.2 Captura y almacenamiento del CO₂

Como se ha comentado anteriormente, una de las alternativas para reducir el efecto del gas invernadero es la captura y almacenamiento de CO₂. Esta alternativa consiste en separar dicho compuesto de fuentes industriales y energéticas provenientes de la pre-combustión, oxicomustión o post-combustión y transportarlo a locaciones geológicas (subterráneas o marinas) donde será almacenado [4]. Los procesos de captura provenientes de la pre-combustión se basan principalmente en la transformación del combustible primario (gas natural, fuel o carbón) en una corriente de gases que pueden ser separados de manera sencilla. En primer lugar, se realiza una gasificación del combustible para producir gas de síntesis (H₂ y CO), luego se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de agua-gas ("*Water Gas Shift*" en inglés) para convertir el CO en CO₂ y, por último, se procede a la separación de los gases para obtener CO₂ en alta concentración para su captura. La oxicomustión por su parte consiste en realizar el proceso de combustión con alta pureza de oxígeno, es decir se pretende retirar gran cantidad de N₂ del aire comburente antes de la introducción en el proceso. Además, con esta alternativa se obtiene una corriente gaseosa formada principalmente por CO₂ y H₂O, donde ésta última

puede ser eliminada por condensación, alcanzando altas concentraciones de CO₂. El proceso de captura post-combustión es la alternativa más utilizada ya que se puede implementar en gran cantidad de centrales térmicas, refinerías, cementeras, etc., separando el CO₂ de los gases de salida que se producen al quemar con aire un combustible primario. Sin embargo, uno de los inconvenientes que se presenta de esta alternativa es que el CO₂ se encuentra bastante diluido. Por tal razón, se procede a llevar los gases de salida a un equipo de separación, instalado antes de la chimenea, basado en la absorción química de CO₂ con aminas, obteniéndose una recuperación de un 99,9% en volumen de CO₂ [5]. Tras la captura del CO₂, se procede a realizar su transporte y posterior almacenamiento. El transporte de CO₂ se realiza en su mayoría mediante tuberías, específicamente ceo-ductos y es crucial tener en cuenta problemas de corrosión, fugas y control de presión [6]. El almacenamiento del CO₂ se realiza principalmente mediante inyección a presión en estructuras geológicas tales como depósitos subterráneos, yacimientos de gas o petróleo y en acuíferos. En España, debido a la gran cantidad de cuencas sedimentarias que existen, los acuíferos salinos tienen gran potencialidad, debido a su alta capacidad de almacenamiento. Es importante resaltar que, estas formaciones pretenden reproducir de manera natural las condiciones de almacenamiento de hidrocarburos y CO₂, por lo que la zona de almacenamiento debe cumplir con dichas exigencias [7]. En consecuencia, el almacenamiento de CO₂ puede contemplar algunos inconvenientes, entre ellos la probabilidad de fugas en la estructura geológica, suponiendo un alto riesgo ambiental. Por tal razón, en la actualidad se están realizando diversas investigaciones en plantas piloto con el propósito de determinar las zonas y condiciones más adecuadas para que el almacenamiento de CO₂ sea un método viable y seguro.

1.3 Utilización del CO₂

El CO₂ que ha sido capturado y almacenado es de gran interés, no solo por contribuir a la disminución de las emisiones de efecto invernadero, sino también por sus aplicaciones en la producción de numerosos compuestos químicos de interés industrial [8]. También se puede utilizar el CO₂ de forma biológica (conversión mediante microorganismos) y en procesos que no requieren su conversión, como por ejemplo el almacenamiento directo o la adsorción sobre soportes porosos de elevada superficie y baja energía de desorción. Además, el CO₂ se puede utilizar como fuente de carbono para la producción de hidrocarburos como metano (CH₄), mediante la tecnología *Power-to-Gas (PtG o P2G)*. Esta tecnología hace referencia a los sistemas en los cuales se aprovecha los excedentes de energía eléctrica obtenida a partir de fuentes renovables en forma de hidrógeno (H₂) o CH₄ para su posterior almacenamiento y uso.

Para que este proceso sostenible, el hidrógeno debe obtenerse de forma renovable, es decir mediante la electrólisis del agua (H₂O), aprovechando todo el excedente de energía generada. El hidrógeno verde así obtenido se puede

transformar en gas natural sintético (GNS) mediante reacción con el CO_2 almacenado. Este GNS (principalmente CH_4) puede inyectarse en la red de distribución [9], tal como se puede observar en la Figura 1.

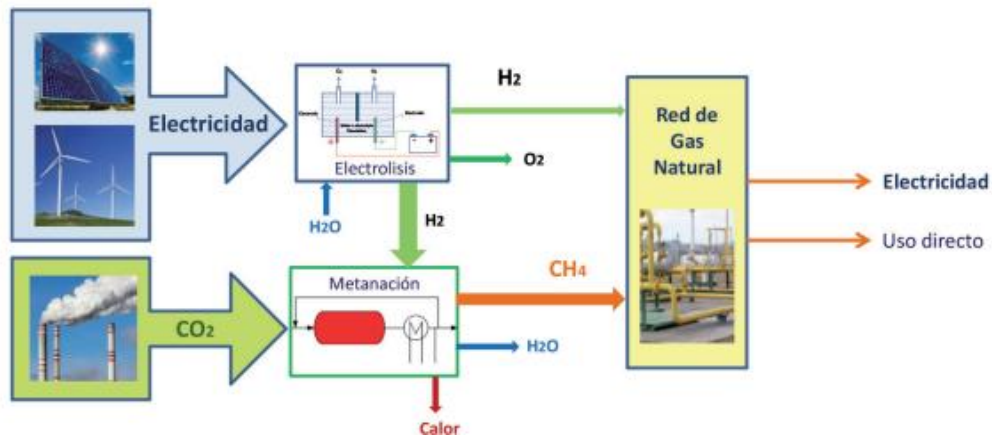


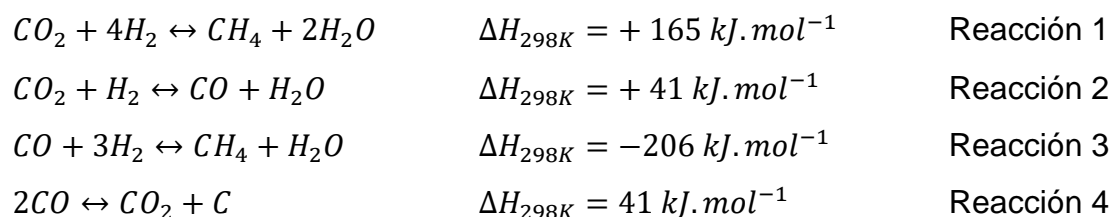
Figura 1: Concepto Power-to-gas. Fuente [10].

Si bien es cierto que esta tecnología representa un avance importante en la investigación, uno de los principales inconvenientes que conlleva es la necesidad de H_2 , lo cual puede encarecer el proceso. Sin embargo, se están realizando diversos estudios de integración energética que empleen energías renovables de origen solar o eólica y que permitan una producción más eficiente y sostenible [11].

1.4 Metanación de CO_2

La metanación de CO_2 conocida como “reacción de Sabatier”, es una reacción de alto interés industrial que fue descubierta por los científicos Paul Sabatier y Jean-Baptiste Senderens en 1902 [12]. Esta reacción es un proceso exotérmico que está favorecido termodinámicamente a bajas temperaturas (menores de $350\text{ }^\circ\text{C}$) donde la conversión de equilibrio es prácticamente el 100%. Sin embargo, a estas temperaturas la velocidad de reacción es muy lenta, ya que el proceso involucra la reducción con 8 electrones y por ello es necesario un catalizador que aumente suficientemente la velocidad de reacción.

El estudio termodinámico de la reacción de metanación de CO_2 implica considerar las múltiples reacciones que se pueden dar de forma simultánea en el proceso. Aunque se espera que el producto de la reacción sea CH_4 y H_2O , también se pueden obtener otros compuestos en fase gas como H_2 , CO , CO_2 e incluso algunos hidrocarburos como etileno (C_2H_4) [13]. Las principales reacciones que tienen lugar en el proceso son las siguientes:



Como se ha indicado anteriormente, la reacción de metanación de CO_2 (Reacción 1) es fuertemente exotérmica por lo que termodinámicamente está favorecida a bajas temperaturas. La composición de equilibrio depende de la temperatura, presión y relación entre los reactivos H_2/CO_2 .

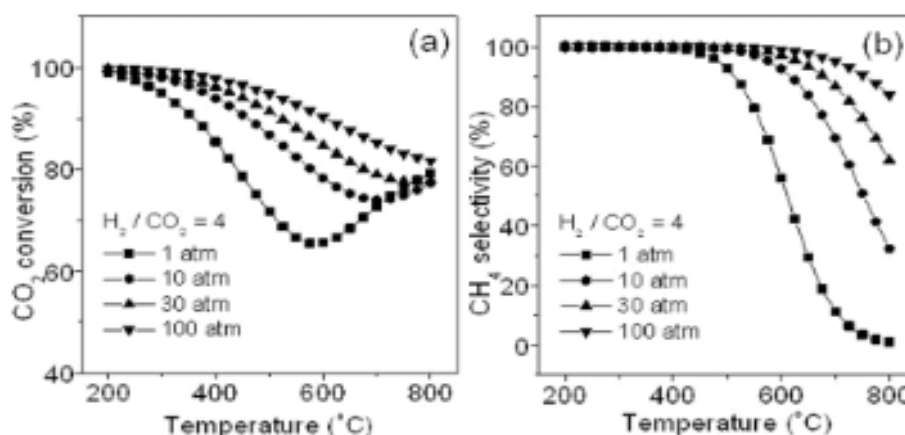


Figura 2: Efecto de la presión y temperatura en la reacción de metanación de CO_2 para a) Conversión de CO_2 y b) Selectividad a CH_4 . Fuente: [13].

En la Figura 2, se muestra la conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 en el equilibrio en función de la temperatura para una relación $H_2/CO_2=4$ y distintas presiones de trabajo. A medida que aumenta la temperatura, tanto la conversión de CO_2 como la selectividad a CH_4 decaen notablemente. Un aumento de la presión, sin embargo, tiene un efecto positivo en la reacción de metanación, obteniéndose mayores conversiones de CO_2 y selectividad a CH_4 además de caída menos pronunciadas de éstas con la temperatura. La selectividad a CH_4 disminuye, debido a que a altas temperaturas ($> 600 \text{ }^\circ\text{C}$) se ve favorecida la reacción endotérmica "Reverse Water Gas Shift" (Reacción 2) donde se consume el CO_2 [13] y se obtienen como productos CO y H_2O , por ello, la conversión de CO_2 aumenta a altas temperaturas. En resumen, la reacción de metanación de CO_2 implica el uso de un catalizador que permita trabajar a baja temperatura y presión atmosférica y de esta manera evitar que el proceso sea económicamente elevado y se consuman grandes cantidades de energía.

1.5 Mecanismo y cinética de reacción de metanación de CO_2

En numerosos estudios, se han propuesto diversos mecanismos de reacción para la metanación de CO_2 . Uno de ellos es el mecanismo asociativo por ruta de

formiato basado en el mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), en el que se adsorbe directamente el CO₂ en la superficie del catalizador basado en Ni. Este mecanismo propone la presencia de dos sitios activos: uno correspondiente a las vacantes de oxígeno ubicadas en la interfase, donde ocurre la adsorción de CO₂ y el otro, sitios de Ni reducidos para la disociación de H₂ [14].

El mecanismo asociativo se lleva a cabo en nueve pasos diferentes, obteniendo la ecuación cinética mostrada en la Ec.1.

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

Donde K_i corresponde a la constante de equilibrio de adsorción para cada elemento; P_i a las presiones parciales de cada elemento (bar); K_{eq} a la constante de equilibrio de la metanación de CO₂ y k_{eff} es la constante cinética efectiva.

1.6 Catalizadores Me/CDB

Los catalizadores habitualmente utilizados en esta reacción están compuestos de fase metálica activa, soporte y promotores. La fase activa suele ser metales, entre ellos Ni, Ru, Rh o Pd que determinan la actividad catalítica y pueden encontrarse de manera individual o en conjunto con otros materiales denominados promotores (e.g Ce, Mg, Zr, La, etc.). Estos modifican las propiedades de los metales activos mejorando su selectividad y/o estabilidad. El conjunto metal-promotor se deposita sobre un soporte de elevada superficie específica y porosidad, cuya función es dispersar el componente activo y, en algunos casos, mantener la estabilidad térmica. Algunos de los soportes más utilizados en los procesos catalíticos de mayor interés son: alúmina (Al₂O₃), aluminosilicatos, sílice, zeolitas y también materiales carbonosos, como el carbón activo [15]. Entre éstos últimos otro material que se ha empleado, está el carbón biomorfo o carbón derivado de biomasa (CDB), que se obtiene a partir de la descomposición térmica de la biomasa en condiciones reductoras, mediante técnicas de mineralización biomorfo [16]. En concreto, se obtiene mediante la pirólisis de bio-plantillas de biomasa vegetal, como madera, raíces o tallos de plantas [17], lo que permite obtener materiales con estructuras y texturas complejas. En este trabajo, el soporte carbonoso que se utiliza en la preparación de los catalizadores estudiados se denomina carbón derivado de celulosa (CDC), obtenido a partir de celulosa comercial. La fase activa del catalizador viene dada principalmente por Ni, el cual es un metal con gran actividad catalítica y bajo coste. No obstante, los catalizadores de Ni sinterizan

fácilmente a altas temperaturas y se desactivan debido a la formación de coque o envenenamiento con azufre [16]. Es por esta razón, que se añaden al catalizador promotores metálicos como Mg y/o Ce, que aumentan la actividad, dispersión de la fase activa y selectividad a CH_4 .

1.7 Monolitos catalíticos

En la mayoría de las investigaciones se utilizan catalizadores en polvo o en forma de pellets. Sin embargo, la aplicación industrial de éstos está limitada por caída de presión [18], la posible obstrucción del reactor y las consecuentes limitaciones difusionales a la transferencia de materia y energía, que en este caso son cruciales por la elevada exotermicidad de la reacción.

La elevada exotermicidad de la metanación de CO_2 obliga realizar una adecuada eliminación del calor generado para evitar puntos calientes y por ende la disminución de la vida útil del catalizador. Éste es uno de los principales problemas de los reactores de lecho fijo, en los que además se producen pérdidas de carga cuando se trabaja con elevados caudales de alimentación. Para solucionar estos efectos, se ha propuesto la utilización de monolitos en los que se puede estructurar el catalizador, ofreciendo diversas ventajas frente a los reactores de lecho fijo [19]. Los monolitos son estructuras metálicas o cerámicas que se encuentran atravesadas longitudinalmente por canales o conductos paralelos. De la misma forma, se denominan catalizadores monolíticos a aquellos en los que el catalizador en polvo se deposita sobre las paredes del monolito o sustrato, mediante diferentes técnicas de recubrimientos como la deposición electroforética (EDP), deposición química o física de vapor (CVD o PVD) o recubrimiento por inmersión [20]. Éste último se denomina comúnmente “*washcoating*” y es el método de recubrimiento más utilizado debido a su versatilidad y sencillez. El procedimiento experimental de esta técnica se explica con mayor detalle en el apartado 2.1.2 de este trabajo. La elección de la estructura del monolito, i.e. un sustrato cerámico o bien metálico, depende fundamentalmente la reacción química que se lleve a cabo. En el caso de la metanación de CO_2 , al ser el control de temperatura una variable muy importante, los monolitos utilizados son metálicos, ya que cuentan con elevada conductividad térmica, menos capacidad calorífica y mayor resistencia al choque térmico y mecánico [21].

1.8 Modelado del reactor estructurado

En la metanación de CO_2 , la selección del reactor es una variable muy importante ya que, al tratarse de una reacción exotérmica, la eliminación del calor debe realizarse adecuadamente, siendo necesario el diseño de un sistema que favorezca el contacto gas-sólido y la transferencia de calor de forma efectiva. Los reactores que más suelen utilizarse en la reacción de metanación de CO_2 son los reactores de lecho fijo, lecho fluidizado y actualmente se están

estudiando reactores estructurados que pueden proporcionar mayor superficie específica y baja pérdida de carga. El modelado de un reactor estructurado o monolito da una idea de cómo son las interacciones entre los distintos fenómenos químicos y físicos que ocurren en el interior del monolito. En concreto, se han realizado simulaciones de los monolitos, sin embargo, muchas veces la cinética de reacción utilizada en los modelos no son lo suficientemente adecuadas debido a la cantidad de parámetros ajustables. Por esta razón, el mecanismo de reacción utilizado para el modelado del reactor estructurado es el propuesto en el apartado 1.5. Por otra parte, asumiendo que el reactor es de tipo flujo pistón, isoterma y estacionario, la ecuación de continuidad queda de la siguiente manera (Ec.2).

$$\frac{d(X_{CO_2})}{d(W_{cat})} = \frac{(-r_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{in}} \rightarrow X_{CO_2} = \frac{1}{(F_{CO_2})_{in}} \cdot \int_0^{W_{cat}} (-r_{CO_2}) \cdot d(W_{cat}) \quad Ec.2$$

El balance de materia al CO₂ en el reactor estructurado viene dado por la siguiente ecuación (Ec.3).

$$j_{CO_2} = \frac{d(X_{CO_2})}{d(ST_{CO_2})} = (F_{CO_2})_{in} \cdot \frac{d(X_{CO_2})}{d(W_{cat})} = k_g \cdot (p_{CO_2,g} - p_{CO_2,cat}) = (-r_{CO_2}) \quad Ec.3$$

Siendo k_g el coeficiente de transferencia de materia (m/s).

El comportamiento de la reacción de metanación de CO₂ frente a la temperatura, depende del régimen que controle, ya sea la cinética intrínseca, la difusión interna o difusión externa. En consecuencia, a baja temperatura, donde la etapa limitante es la reacción química, puede provocarse una cinética falsificada, es decir cambios en la energía de activación. La resolución de la ecuación diferencial (Ec.3), manteniendo la temperatura constante y la relación W/F_{CO_2} variable, se realiza mediante métodos numéricos (e.g Runge-Kutta). Para determinar si hay resistencia a la transferencia de materia interna o externa, o bien si la etapa limitante es la cinética intrínseca, se calculan una serie de parámetros, entre ellos el módulo de Thiele (ϕ) y factor de eficacia global (η_G), para una aproximación de la reacción de orden 1. Estas expresiones se muestran a continuación (Ec.4, Ec.5).

$$\phi = L_p \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{CO_2}}} \quad Ec.4$$

$$\eta_G = \eta_{ext} \cdot \eta_{int} = \frac{\eta_{int} \cdot k_g}{k_g + \eta_{int} \cdot k} \quad Ec.5$$

El factor de eficacia global es el producto del factor de eficacia interno y externo. Estos términos se determinan a partir de las ecuaciones (Ec.6,Ec.7).

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

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

Por tanto, la expresión de la constante efectiva (k_{eff}) viene dada por la ecuación (Ec.8).

$$k_{eff} = \eta_G \cdot k = \frac{\tanh(\phi) \cdot k_g \cdot k}{k_g \cdot \phi + \tanh(\phi) \cdot k} \quad Ec.8$$

1.9 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es estudiar la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de Ni modificados con Ce y/o Mg, soportados en carbón derivado de biomasa (CDB) en la obtención de metano (Gas natural sintético-GNS) mediante hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica.

Este estudio se ha llevado a cabo utilizando tanto catalizadores en polvo, como estructurados sobre monolitos metálicos de acero (Fecralloy®). En particular, se pretende analizar:

- I. La influencia de los promotores (Mg, Ce) catalíticos.
- II. El efecto de la temperatura de reacción y de la velocidad espacial.
- III. La carga de catalizador depositada mediante “washcoating” sobre el sustrato metálico.

2 Metodología experimental

2.1 Síntesis de catalizadores

2.1.1 Catalizadores en polvo

La síntesis de catalizadores de Ni-Ce-Mg y Ni-Ce en polvo se realiza mediante el método de impregnación a humedad incipiente de la celulosa con una disolución acuosa de sales metálicas precursoras. La cantidad de sales y preparación se detalla en el Anexo A. En la Tabla 1, se muestra la composición y relación atómica de los catalizadores en polvo Ni-Mg-Ce/CDC y Ni-Ce/CDC sintetizados.

Tabla 1: *Composición y relación atómica de catalizadores sintetizados.*

Ni-Ce/CDC	Relación atómica Ni/Ce=1/1 %Ni= 15 %, %Ce=35%
Ni-Mg-Ce/CDC	Relación atómica Ni/Mg/Ce=1/0,5/0,5 %Ni= 21,7 %, %Ce=25,9%, %Mg= 4,5 %

2.1.2 Suspensión coloidal o slurry

Una vez se han sintetizado los catalizadores Ni-Ce/CDC y Ni-Mg-Ce/CDC en polvo, se procede a realizar suspensiones coloidales o slurry que se emplearán posteriormente en los catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos. Para la preparación de los coloides se usaron como aditivos PVA (alcohol polivinílico) y ceria coloidal CeO₂ Nyacol, teniendo en base seca 60,9% de catalizador (Ni-Ce/CDC o Ni-Mg-Ce/CDC), 25,9 % de PVA y 13,1% CeO₂ denominándose así los coloides S_Ni-Ce/CDC y S_Ni-Ce-Mg/CDC.

2.1.3 Catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos

Los catalizadores estructurados se sintetizaron mediante la técnica de deposición del catalizador o whashcoating. En primer lugar, se realiza una oxidación del sustrato metálico (FeCralloy®) a una temperatura de 900 °C durante 22 horas para favorecer la adherencia del catalizador. La formación del sustrato metálico se incluye en el Anexo B. Posteriormente, se procede a sumergir/extraer el sustrato a una velocidad constante de 3 cm/min, en la suspensión coloidal o slurry de los catalizadores de S_Ni-Ce/CDC y S_Ni-Mg-Ce/CDC, obteniéndose los monolitos M1_Ni-Ce-Mg/CDC y M2_Ni-Ce/CDC. Seguidamente, se retira el exceso de coloide de los canales del monolito con aire a presión y se seca en un horno a 100 °C durante 30 minutos. En la Tabla 2, se muestra las características de los catalizadores estructurados sobre monolitos sintetizados.

Tabla 2: Características de los catalizadores estructurados sobre monolitos.

Catalizador	Masa catalizador (mg)	Masa monolito (mg)
M1_ Ni-Mg-Ce/CDC	91,90	150,90
M2_ Ni-Ce/CDC	95,50	156,80

2.2 Caracterización de los catalizadores

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores sintetizados en este trabajo, antes y después de la reacción de metanación de CO₂. Para ello, se ha contado con el apoyo del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) que ha proporcionado todos los resultados e imágenes necesarias para su interpretación. Las técnicas utilizadas son la adsorción de N₂, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

2.2.1 Adsorción de N₂

La adsorción de N₂ es una técnica de caracterización que permite determinar las propiedades texturales y estructurales que presentan los catalizadores, en concreto la superficie específica y la porosidad. La determinación de la superficie específica se obtiene mediante la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a una temperatura de 77 K, en el que se mide la cantidad de gas nitrógeno que se adsorbe en forma de monocapa en la superficie del catalizador. Por otro lado, el volumen de poro y el diámetro de poro promedio se han obtenido mediante el método de Horváth-Kawazoe. El equipo utilizado en esta técnica es el modelo *Tristar 3000* (Micromeritics Instrument Corp).

2.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que permite identificar cualitativamente las distintas fases cristalinas del catalizador. Se basa principalmente en la incidencia de un haz de rayos X directamente sobre la muestra, dando como resultado un espectro de difracción característico de cada sustancia. Para identificar las fases presentes en cada sustancia, se utilizan patrones de difracción que pueden ser obtenidos de la base de datos cristalográfica "International Center for Diffraction Data". Se han realizado análisis XRD de las muestras preparadas tras la etapa de calcinación y tras la reacción, lo que permite comparar la estructura cristalina del catalizador en cada etapa. Para calcular el tamaño medio de las cristalitas presentes en las muestras, se utiliza la ecuación de Scherrer (Ec.9).

$$dp \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cos(2\theta)} \quad \text{Ec.9}$$

Donde dp corresponde al tamaño de cristalina, K es una constante (con valor 0,9 para partículas esféricas), λ es la radiación de la longitud de onda ($\lambda = 0,15418$ nm), $FWHM$ es la anchura de pico al valor medido y por último θ es el ángulo en el rayo incidente y el plano de difracción. Los espectros de difracción se obtienen de un difractómetro *Siemens D-5000* (45 kV y 40 mA).

2.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución capaz de determinar la estructura atómica de una muestra, especialmente de materiales carbonosos. Se hace incidir directamente un haz de luz monocromático sobre la muestra, produciendo espectros cuya dispersión es producto de la interacción entre los fotones y los átomos. Para esta técnica se ha utilizado el microscopio comercializado por *WiTec* modelo Raman Alpha300 con un haz de excitación láser de 532 nm.

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*“Scanning Electron Microscopy”* (SEM), en inglés) permite obtener imágenes de alta resolución a escalas micrométricas. Para ello, un haz de electrones móvil se desplaza sobre la muestra produciendo electrones secundarios dispersados y rayos X que permiten obtener imágenes y realizar el análisis químico de la superficie. Las imágenes que se obtienen permiten identificar tanto la morfología como la dispersión de los cristales definidos o material amorfo presentes en la superficie. La resolución que se obtiene a través de esta técnica varía en función del tamaño del haz de electrones que incide y la misma interacción con la muestra, siendo en la mayoría de los equipos de 5 y 20 nm. Las imágenes han sido obtenidas a través del equipo modelo *Inspect F50*, fabricado por *FEI Company*.

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (*“Transmission Electron Microscopy”* (TEM) en inglés) es una técnica de caracterización que permite la obtención de imágenes de alta resolución de la morfología del catalizador o dispersión de partículas en el soporte. La resolución de esta técnica permite conocer tanto la distribución de partículas a escala nanométrica, así como también las redes atómicas. Se hace pasar un haz de electrones estático que traspasa una muestra sólida de espesor reducido y gracias a un sistema de lentes y objetivos, se forman las imágenes. El microscopio utilizado para este análisis ha sido el modelo *Tecnai T-20* de *FEI Company* operando a 200 kV.

2.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial que se basa en el efecto fotoeléctrico y permite determinar la composición química de la superficie de una muestra y además el estado de oxidación de los metales [22]. Se hace incidir un fotón sobre la muestra que produce la emisión de electrones con una determinada energía cinética. La velocidad de los electrones proporciona información de las bandas de energía de cada elemento. Para esta técnica se ha usado un espectrómetro modelo Kratos AXIS UltraDLD.

2.3 Metanación de CO₂

2.3.1 Materiales y reactivos

En este apartado se enumeran los materiales y reactivos empleados en la reacción de metanación de CO₂:

Materiales y equipos:

- Cromatógrafo de gases 490 microGC de *Agilent Technologies*
- Condensador metálico con refrigeración interna
- Horno vertical Modelo TR-2 de *Hobersal*
- Controlador del horno
- Reactor tubular de cuarzo de 10 mm de longitud y 8 mm de diámetro interno con un espesor de 1 mm para catalizador en polvo
- Reactor tubular de cuarzo de 30 mm de longitud y 16 mm de diámetro para catalizador estructurado sobre monolito metálico
- Medidor de presión PM-2935
- Medidores de flujo másico en mL/min (FM) de *Alicat*
- Detector de fugas de gas GS-400-PCE Ibérica
- Termopar tipo K
- Controlador de temperatura *WEST 6400*
- Lana de cuarzo

Reactivos:

- Nitrógeno (N₂), 99,999%, Linde
- Hidrógeno (H₂), 99,999%, Linde
- Dióxido de carbono (CO₂), 99,999%, Linde
- Metano (CH₄), 99,999%, Linde. Usado para calibración de equipos.

2.3.2 Sistema experimental

El estudio de la actividad, estabilidad y cinética en la metanación de CO_2 se ha realizado en una planta a escala perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza. El esquema de la planta se muestra en la Figura 3. La reacción de metanación de CO_2 se lleva a cabo en un reactor vertical de cuarzo de lecho fijo, operado a presión atmosférica. Por otro lado, la alimentación de gases se realiza mediante cuatro medidores de flujo másico (FM) que cuenta cada uno con una válvula manual, dispuesta para controlar la entrada de reactivo al sistema. La temperatura de los experimentos se mide a través de un termopar de tipo K, que es introducido por la parte superior del reactor y es llevado hasta la mitad de altura del interior del lecho catalítico. El termopar está conectado a un controlador de temperatura para mantener la consigna del experimento. El reactor es calentado mediante un horno vertical aislado que puede alcanzar temperaturas de trabajo de hasta $1150\text{ }^\circ\text{C}$, conectado a un medidor-controlador de temperatura. La mezcla de gases a la salida del reactor pasa a través de un condensador que se encuentra rodeado por un baño de agua, hielo y sal, dispuesto para condensar el agua producto de la reacción. Seguidamente, los gases de salida son llevados a venteo o directamente al cromatógrafo de gases Micro GC 490 para su análisis. Para obtener buenos resultados experimentales, es necesario la calibración del cromatógrafo de gases, así como también el correcto análisis de los picos o áreas cromatográficas, tal como se puede observar en el Anexo C. Por último, para medir la pérdida de carga en el lecho catalítico, se dispone de un medidor de presión PM-2935.

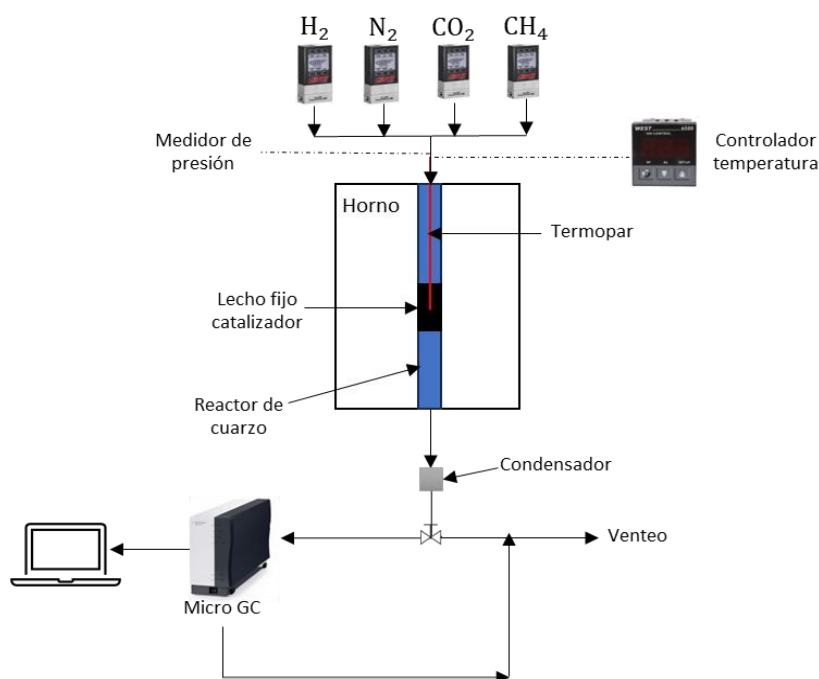


Figura 3: Esquema de la planta. Fuente: Elaboración propia.

2.3.3 Procedimiento experimental

En primer lugar, se realizó la instalación del reactor de cuarzo en el horno conteniendo en su interior el catalizador objeto de estudio en los experimentos (Ni-Ce/CDC, Ni-Mg-Ce/CDC, S_Ni-Ce/CDC, S_Ni-Mg-Ce/CDC, M1_Ni-Mg-Ce/CDC o M2_Ni-Ce/CDC). Para todos los casos se ha utilizado una dilución de 25 mg de catalizador y 125 mg de CDC. Posteriormente, se utiliza lana de cuarzo para sujetar el lecho catalítico. Luego se introdujo el termopar hasta la mitad del lecho y se sujetó el reactor dentro del horno, que se conecta por la parte superior con la toma de gases de alimentación y por la parte inferior con el condensador que recoge el agua producto de la reacción. Tras la instalación del reactor en el horno, se procede a reducir el catalizador con un flujo total de 400 mL/min de una mezcla de H₂ y N₂ (H₂/N₂:50/50) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 500°C, manteniéndose durante 30 minutos.

Cabe destacar que, antes de iniciar la reacción a 500°C, se disminuyó la temperatura hasta 490°C ya que cuando se introduce el CO₂, debido a la exotermicidad de la reacción, la temperatura aumenta. Una vez introducido el CO₂ y que la temperatura se ha estabilizado a 500 °C, se comenzaron a tomar medidas con el cromatógrafo de gases. Por un lado, se realizaron experimentos para determinar la influencia de la temperatura de reacción manteniendo el flujo total de gases de entrada constante. En este caso, se disminuyó la temperatura cada 50 °C hasta 200 °C, o hasta que el catalizador deje de ser activo, es decir hasta que se obtenga una conversión por debajo del 5%.

También se realizaron experimentos para estudiar el efecto de la velocidad espacial, manteniendo la temperatura de reacción constante a 230 °C, 250 °C y 260 °C y variando los flujos totales de alimentación entre 40 mL/min y 150 mL/min. Para determinar el efecto de la carga depositada sobre sustrato metálico, se realizaron experimentos variando la temperatura de reacción entre 200 °C y 500 °C y manteniendo flujo total de gases constante. Finalmente, en cada experimento, se realizaron mediciones cada 4 minutos durante 12 minutos hasta obtener 3 resultados estables.

3 Resultados

En esta sección se procede a la discusión de los resultados obtenidos tras realizar los experimentos comentados en el apartado 2.3, para cada uno de los catalizadores sintetizados.

3.1 Resultados de caracterización de catalizadores

A continuación, se presentan los resultados de caracterización para los catalizadores sintetizados tanto en polvo, tras la preparación del slurry y tras la deposición por washcoating en el monolito metálico.

3.1.1 Adsorción de N₂

La adsorción de N₂ permite analizar la influencia de la adición de Mg y/o Ce en las propiedades texturales de los catalizadores. En la Tabla 3 se muestran los resultados de área superficial, volumen de poro y porcentaje de microporos para los catalizadores en polvo (Ni-Mg-Ce/CDC y Ni-Ce/CDC) y las suspensiones o slurry (S_ Ni-Mg-Ce/CDC y S_ Ni-Ce/CDC).

Tabla 3: Resultados obtenidos partir de isotermas de adsorción de N₂ para catalizadores frescos en polvo y slurry.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V _{Poros} (cm ³ /g)	(%) μ-poros
Ni-Mg-Ce/CDC	360	0,389	46
Ni-Ce/CDC	357	0,179	57
S_ Ni-Mg-Ce/CDC	244	0,263	17
S_ Ni-Ce/CDC	318	0,362	10

Se puede observar que el Ni-Mg-Ce/CDC posee una mayor superficie específica y volumen de poro que el catalizador con mayor contenido de Ce, el Ni-Ce/CDC. Esto se debe a que las cristalitas de CeO₂ pueden bloquear los poros de la superficie del catalizador, ya que el tamaño de CeO₂ es mayor que el MgO. Por el contrario, el porcentaje de microporos es mayor conforme aumenta el contenido de Ce en el catalizador. Por otro lado, en los catalizadores diluidos ocurre lo contrario. El slurry con más contenido de Ce cuenta con mayor superficie específica y volumen de poro, mientras que el porcentaje de microporo disminuye.

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 4 se muestran los resultados de la difracción de rayos X (XRD) para los catalizadores en polvo Ni-Mg-Ce/CDC y Ni-Ce/CDC.

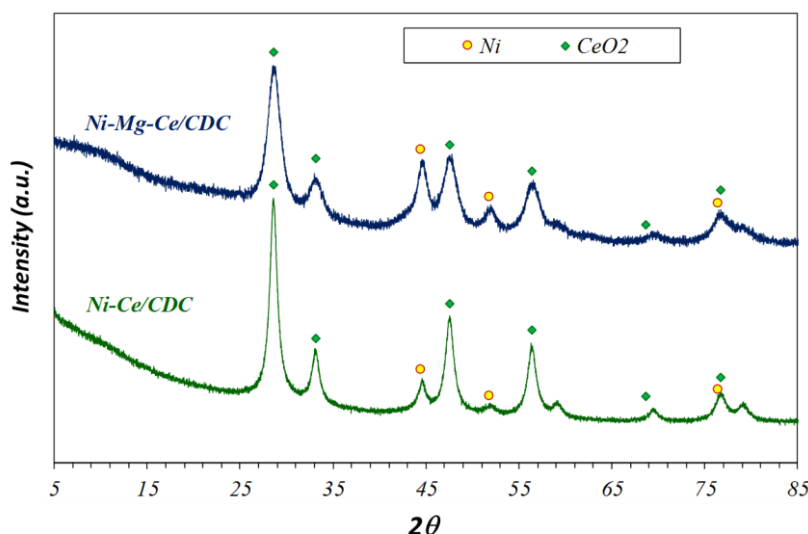


Figura 4: Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores en polvo sintetizados.

Este estudio se ha realizado para poder identificar el tamaño de las cristalitas y las fases presentes en el material cristalino. Los difractogramas indican que ambos catalizadores están formados por Ni metálico y CeO₂. El pico con mayor intensidad de CeO₂ se ha detectado en una posición $2\theta=29^\circ$ con un tamaño de partícula, determinado a partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 1), en Ni-Mg-Ce/CDC de 5 nm, mientras que en el catalizador Ni-Ce/CDC el tamaño de partícula aumenta significativamente a 9 nm. Este aumento se debe a que, al incrementar el contenido de Ce en el catalizador, su tamaño aumenta ya que las cristalitas de CeO₂ son de mayor tamaño.

Por otro lado, los picos correspondientes al Ni metálico en ambos catalizadores indican que la presencia de Mg aumenta la intensidad en cada pico, lo que indica un aumento del tamaño de la cristalita, pasando de 8 nm en el Ni-Mg-Ce/CDC a 10 nm en el Ni-Ce/CDC.

En la Figura 5 se muestran los resultados de los espectros obtenidos para los catalizadores Ni-Ce/CDC en polvo, slurry y estructurado. Estos resultados indican que el catalizador Ni-Ce/CDC y S_Ni-Ce/CDC están formados por NiO₂ y CeO₂, mientras que el monolito M2_Ni-Ce/CDC está formado por FeCr y α -Al₂O₃, debido a la oxidación de FeCralloy[®]. Además, la presencia de NiO₂ es muy baja, y se dispersa en el proceso de washcoating. Además, la intensidad de los picos de los catalizadores en polvo es mayor que los slurry, y éstos que los catalizadores estructurados. El pico en torno a $2\theta=82^\circ$ es el correspondiente a la fase metálica del FeCralloy[®].

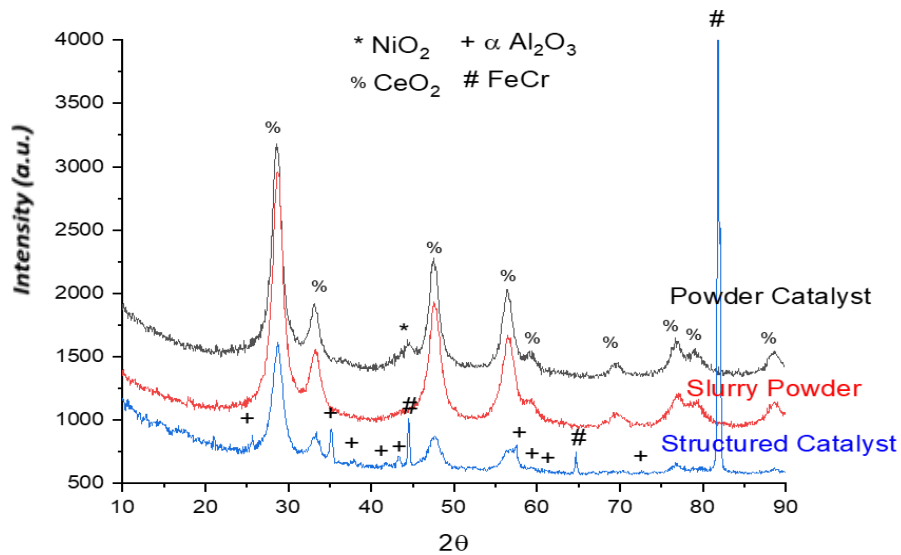


Figura 5: Espectros de difracción de rayos X a 600 °C para catalizador Ni-Ce/CDC sintetizado: en polvo, slurry y estructurado.

3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 6, se muestran las imágenes a escala nanométrica de los catalizadores en polvo.

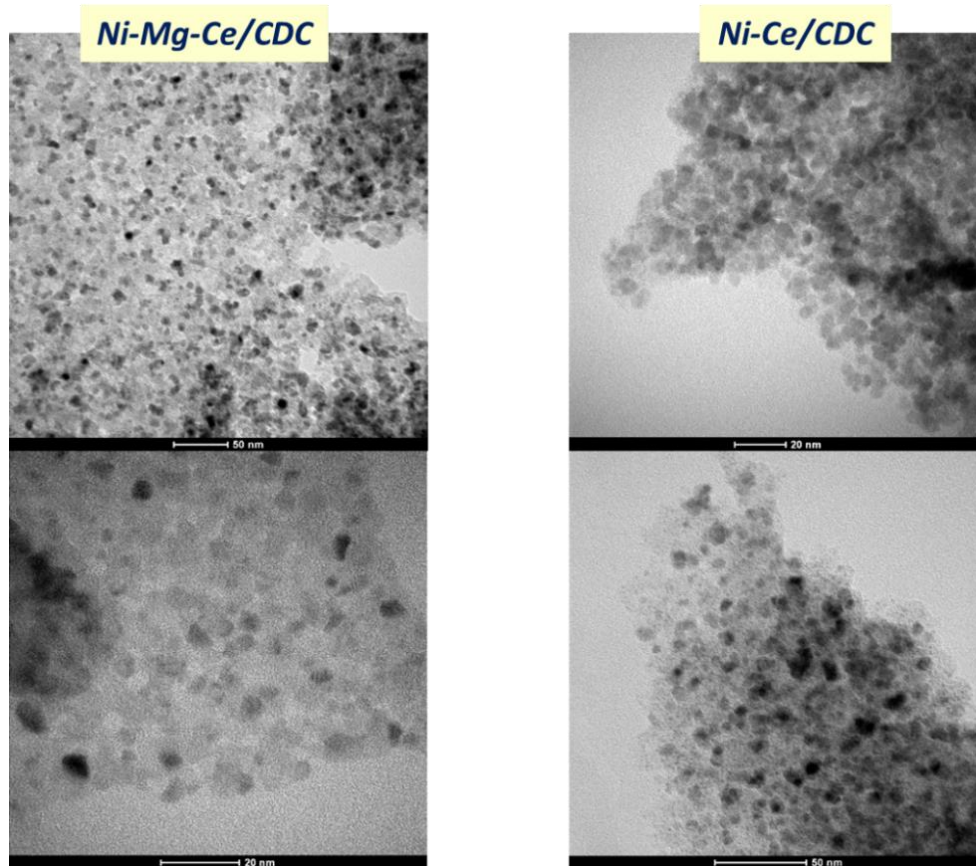


Figura 6: Imágenes TEM correspondientes a los catalizadores en polvo frescos.

Se puede apreciar que en ambos catalizadores las partículas de Ni y CeO₂ se encuentran bien dispersas sobre la superficie del soporte carbonoso. Por otra parte, en los histogramas incluidos en la Figura 7, la distribución de partícula en ambos catalizadores es similar, aunque para el catalizador promovido sólo con Ce es un poco más estrecha. Estos resultados indican que cuando se añade un segundo metal como promotor (Mg), se favorece la dispersión de Ni.

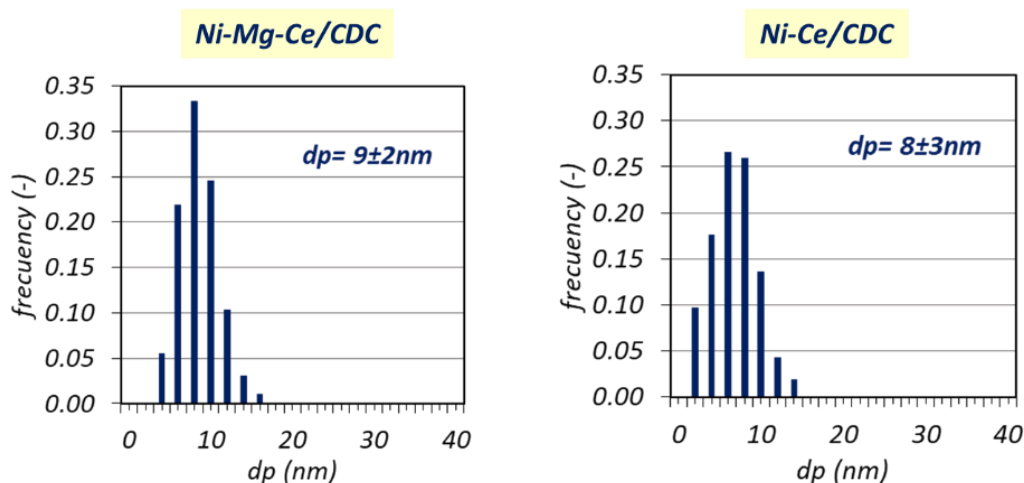


Figura 7: Histogramas de distribución de tamaño de partícula para los catalizadores en polvo frescos

3.1.4 Espectroscopía Raman

Los resultados de caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores frescos se muestra en la Figura 8.

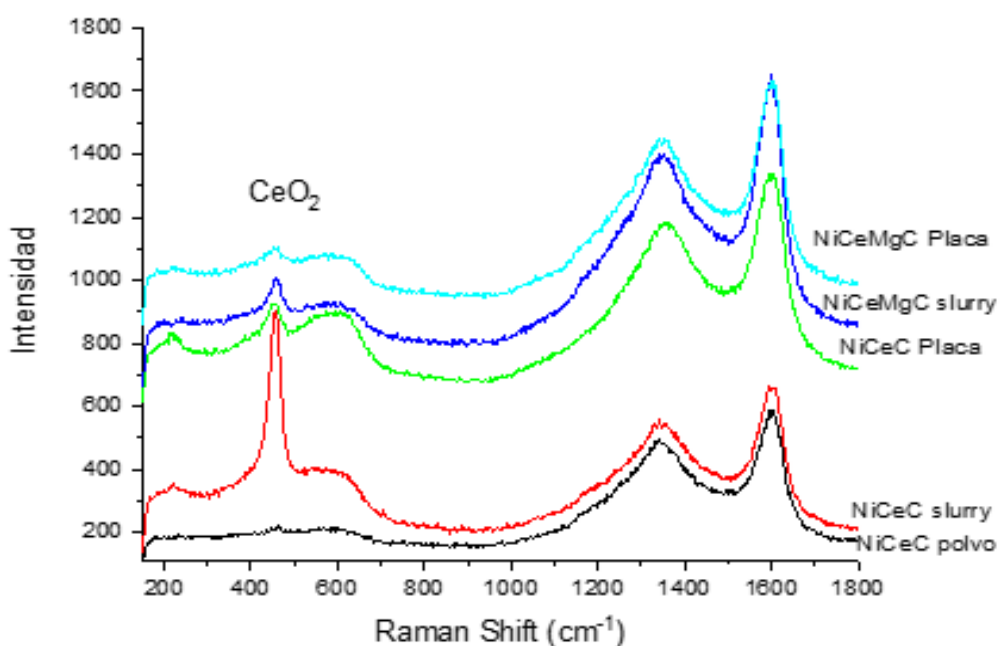


Figura 8: Espectros Raman obtenidos para cada catalizador. Temperatura de síntesis (descomposición térmica): 600°C.

Los espectros obtenidos presentan una banda G, con desplazamiento Raman de 1590 cm^{-1} la cual aporta información sobre el grado de grafitización del material carbonoso, y la banda D con desplazamiento Raman de 1350 cm^{-1} , característica de la cantidad de defectos intersticiales presentes en la estructura carbonosa. Se aprecia que los catalizadores M1_Ni-Mg-Ce/CDC y S_Ni-Mg-Ce/CDC están superpuestos en la banda G, indicando que ambos cuentan con elevado grado de grafitización. Además, cuanto mayor es el contenido de Ce en el catalizador, disminuye la grafitización. Por otro lado, el Ni-Ce/CDC en polvo es el catalizador con menos defectos en la estructura carbonosa, es decir menor banda D. Esta banda aumenta a medida que el catalizador se diluye, se encuentre estructurado o se añada Mg, por lo que el M1_Ni-Mg-Ce/CDC posee mayores defectos estructurales en la superficie.

3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido, en combinación con el detector de energía dispersiva rayos X (EDX), se estudiaron los catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos. En ambos casos, se pueden observar fibras características del soporte CDC además de la presencia de MgO, Al₂O₃, NiO y CeO₂. Para el M1_Ni-Mg-Ce-/CDC (Figura 9), se observan estructuras compuestas de forma irregular, mientras que para el M2_Ni-Ce/CDC (Figura 10), son notables estructuras dispuestas de manera más ordenada. En la Tabla 4 se muestra la composición en peso de los elementos que se cuantifican en la estructura de los monolitos.

Tabla 4: Composición en % atómico de elementos presentes en los catalizadores estructurados sobre monolitos metálicos.

Elemento	M1_Ni-Mg-Ce/CDC	M2_Ni-Ce/CDC
	% atómico	
CDC	79,26	83,68
O	11,58	9,55
MgO	1,44	-
Al ₂ O ₃	1,18	3,20
NiO	2,91	1,18
CeO ₂	3,63	2,39

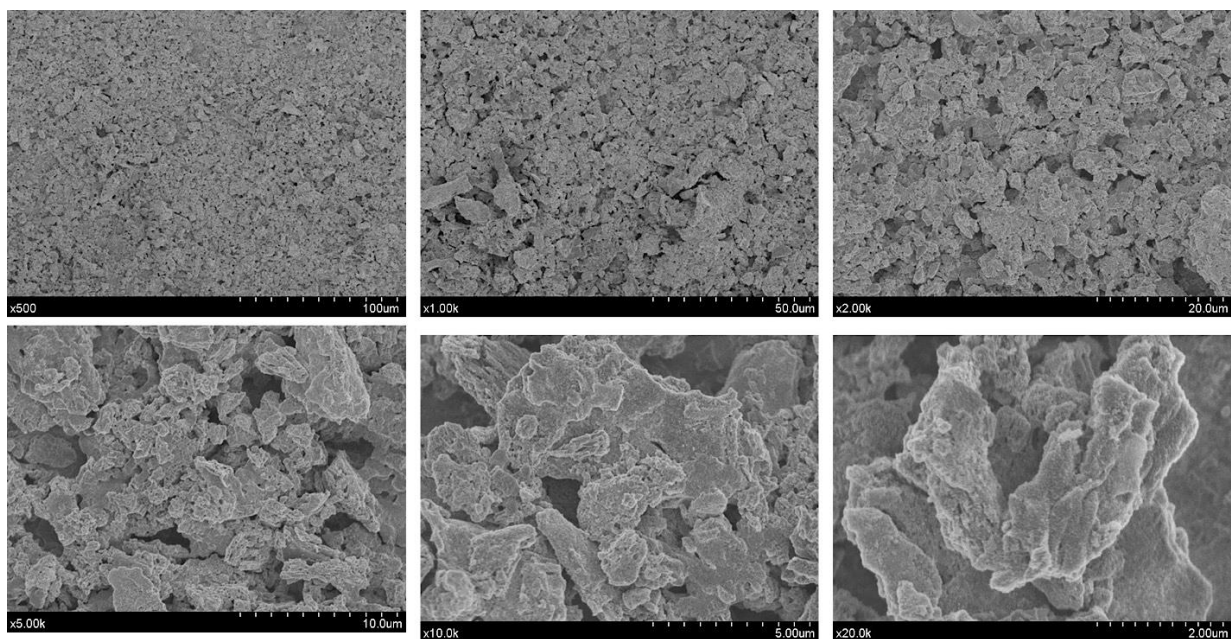


Figura 9: Imágenes SEM de catalizador estructurado sobre monolito metálico M1_Ni-Mg-Ce/CDC, 500°C.

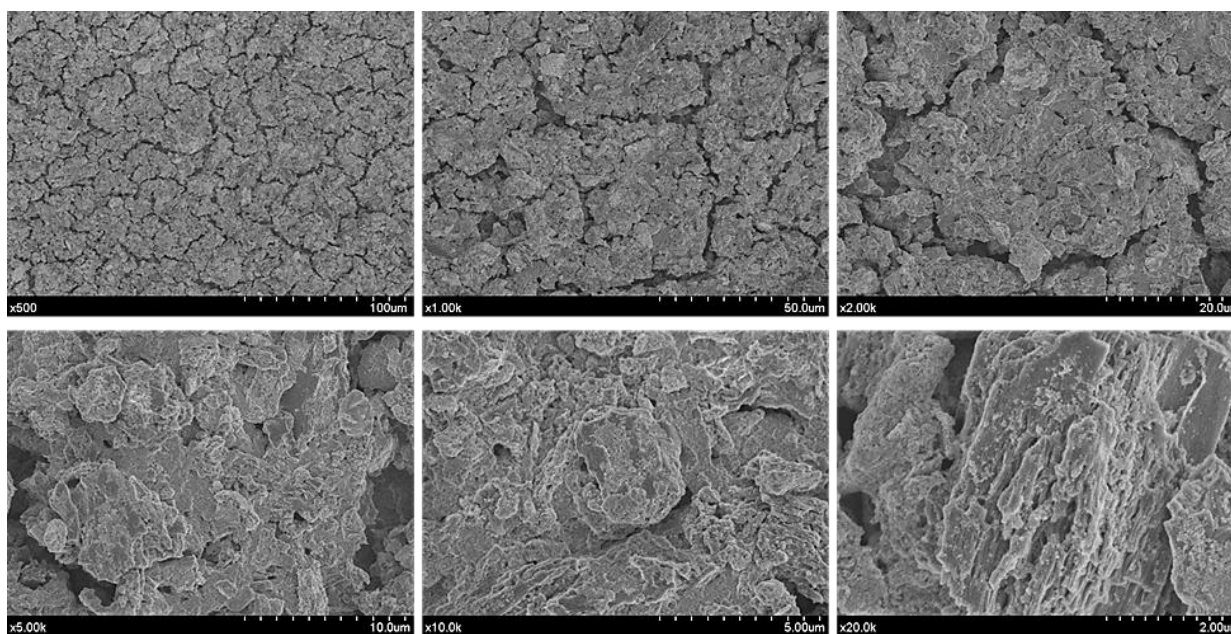


Figura 10: Imágenes SEM de catalizador estructurado sobre monolito metálico M2_Ni-Ce/CDC, 500°C.

3.2 Resultados de metanación de CO₂

3.2.1 Actividad catalítica

3.2.1.1 Efecto de la temperatura de reacción en catalizadores en polvo y estructurados

El análisis del efecto de la temperatura en la reacción de metanación de CO₂ se ha realizado en los seis catalizadores sintetizados: Ni-Mg-Ce/CDC, Ni-Ce/CDC, S_Ni-Mg-Ce/CDC, S_Ni-Ce/CDC, M1_Ni-Mg-Ce/CDC y M2_Ni-Ce/CDC.

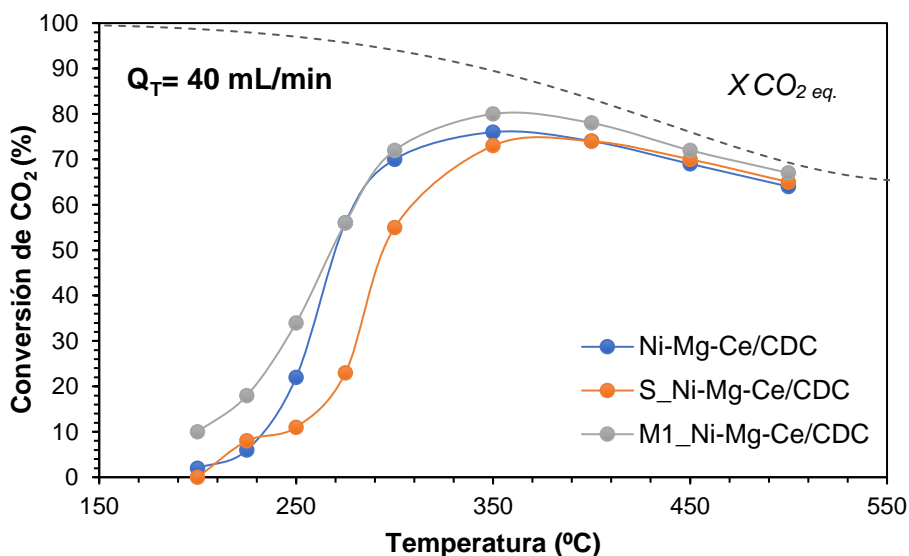


Figura 11: Conversión de CO₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizadores Ni-Mg-Ce/CDC en polvo, slurry y estructurados.

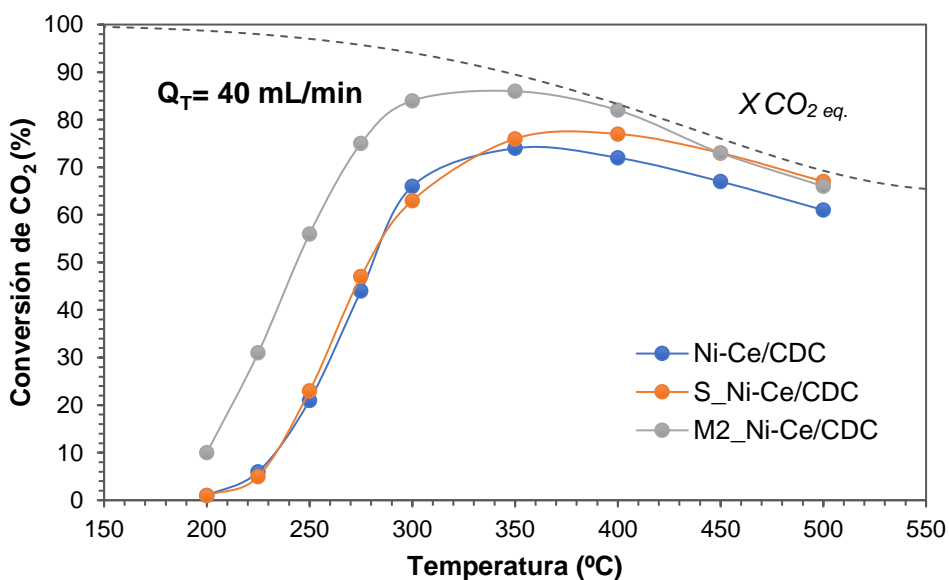


Figura 12: Conversión de CO₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizadores Ni-Ce/CDC en polvo, slurry y estructurados.

Las Figuras 11 y 12 muestran la conversión de CO₂ en función de la temperatura de reacción, al utilizar los catalizadores Ni-Mg-Ce/CDC y Ni-Ce/CDC en polvo, slurry y estructurados para un caudal total de 40 mL/min y relación molar H₂/CO₂=4. También, se muestran datos del equilibrio termodinámico de la conversión de CO₂. Los resultados para el resto de los caudales se muestran en el Anexo E. En ambas gráficas, se observa que a 200 °C, los monolitos adquieren mayores valores de conversión de CO₂ que el resto de los catalizadores. Además, a 300 °C, se logran los valores máximos de conversión, siendo el M2_Ni-Ce/CDC el más activo. La mayor actividad catalítica aparente del monolito es consecuencia de un mayor control en la disipación de calor, evitando la formación de puntos calientes en el reactor, que llevaría la temperatura real de operación a valores más elevados donde el control termodinámico limitaría la conversión.

3.2.1.2 Efecto del caudal total en catalizadores estructurados

Se puede observar en las Figuras 13 y 14 que un aumento del caudal total provoca una disminución de la actividad catalítica debido a que existe menor tiempo de residencia de los reactivos en el catalizador. Por tanto, para un caudal de 40 mL/min, ambos catalizadores estructurados en monolitos metálicos, presentan mayor actividad catalítica. Cuando el caudal total es 40 mL/min y la temperatura de 250 °C, se observa que el catalizador M2_Ni-Ce/CDC es más activo que el M1_Ni-Mg-Ce/CDC ya que presenta mayor conversión de CO₂. Además, a bajas temperaturas, es decir <250 °C, se observa la misma tendencia. Por otra parte, a temperaturas superiores a 400 °C, donde la reacción está limitada por el equilibrio termodinámico, no se observan cambios en la conversión de CO₂ para los distintos caudales totales de entrada.

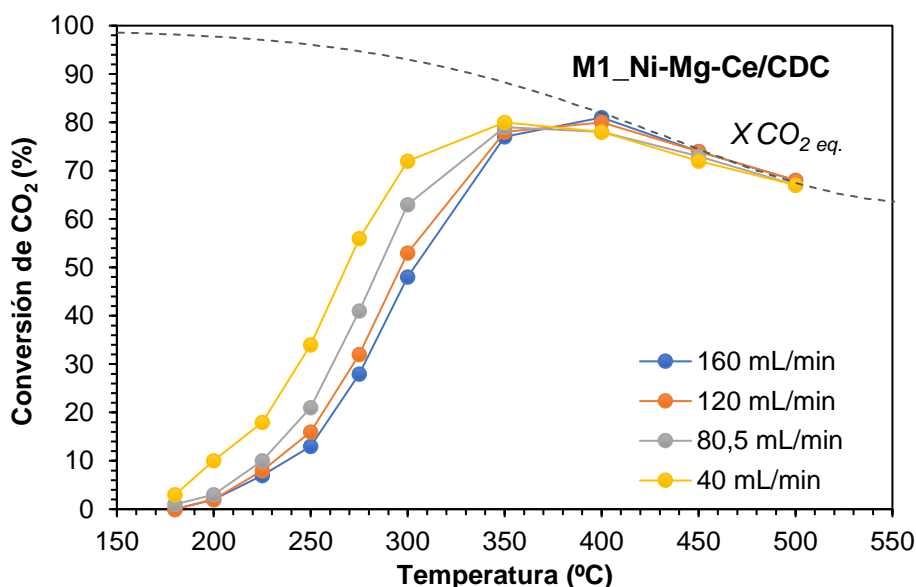


Figura 13: Conversión de CO₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M1_Ni-Mg-Ce/CDC. Influencia del caudal total.

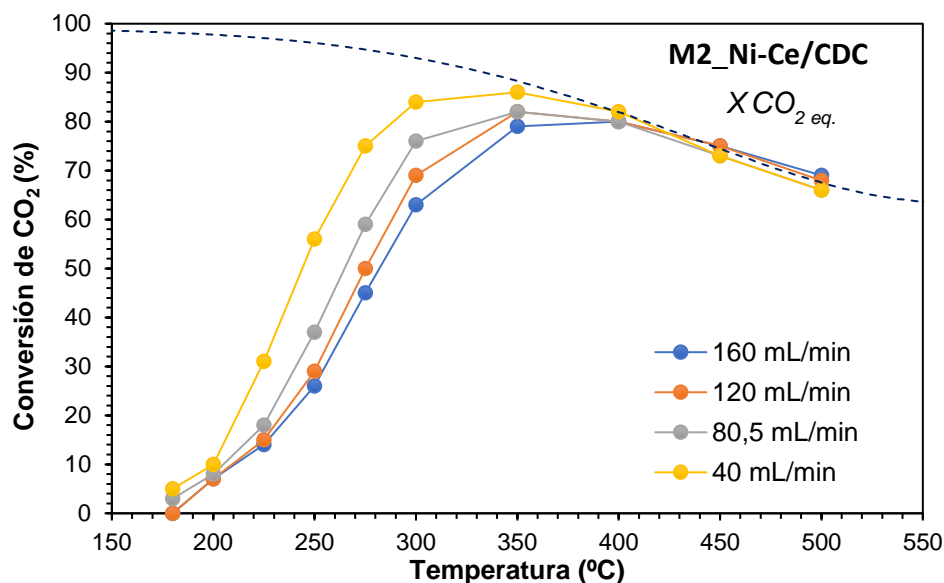


Figura 14: Conversión de CO₂ (%) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M2_Ni-Ce/CDC. Influencia del caudal total.

La productividad de CH₄ o “Space-time-yield” (STY) expresada en μmol CH₄/s.g_{cat}, en función de la temperatura se muestra en las Figuras 15 y 16. Es de esperarse que, a mayor caudal total de reactivos de entrada, se obtenga mayor producción de CH₄.

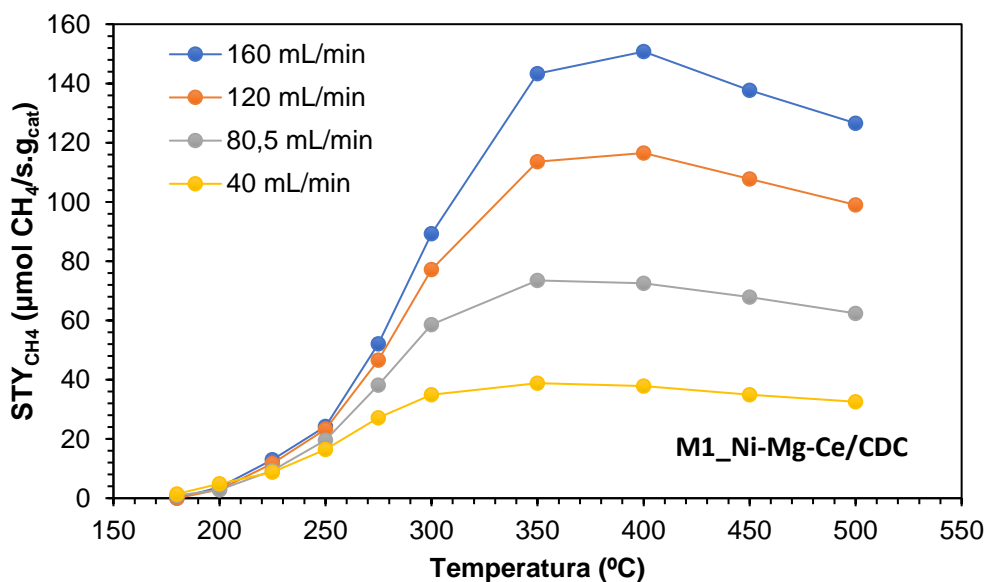


Figura 15: Productividad de CH₄ (μmol CH₄/s.g_{cat}) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M1_Ni-Mg-Ce/CDC.

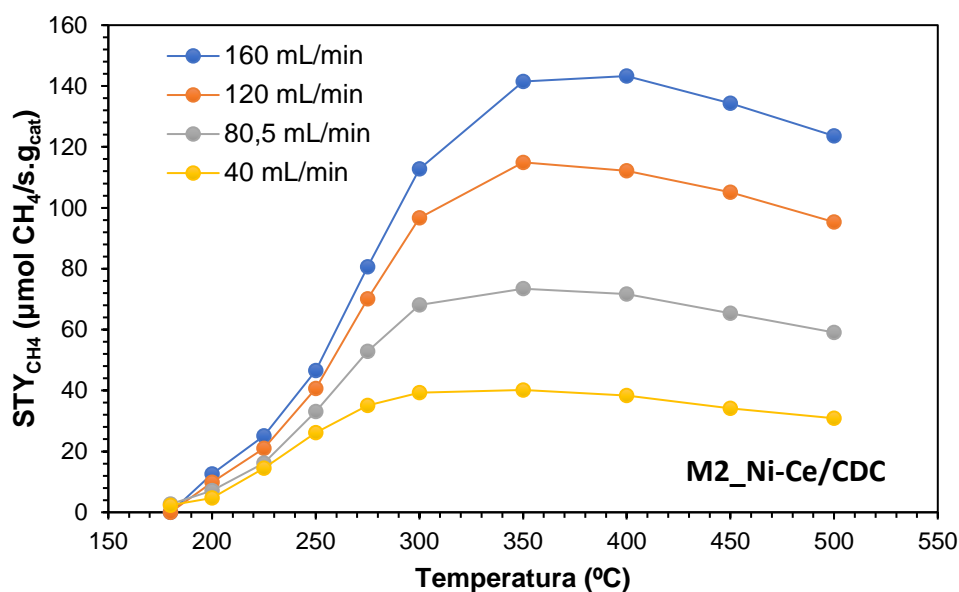


Figura 16: Productividad de CH₄ ($\mu\text{mol CH}_4/\text{s.g}_{\text{cat}}$) en función de la temperatura (°C) para catalizador estructurado M2_Ni-Ce/CDC.

Así, a 200 °C, se puede observar en las Figuras 17 y 18 que en ambos monolitos se han obtenido productividades de CH₄ superiores a 2,9 $\mu\text{mol CH}_4/\text{s.g}_{\text{cat}}$, siendo el M2_Ni-Ce/CDC el catalizador con mejores resultados. Este valor ha sido indicado como valor mínimo de productividad de metano que deben de alcanzar los catalizadores más activos a bajas temperaturas de reacción (< 200 °C) [23, 24].

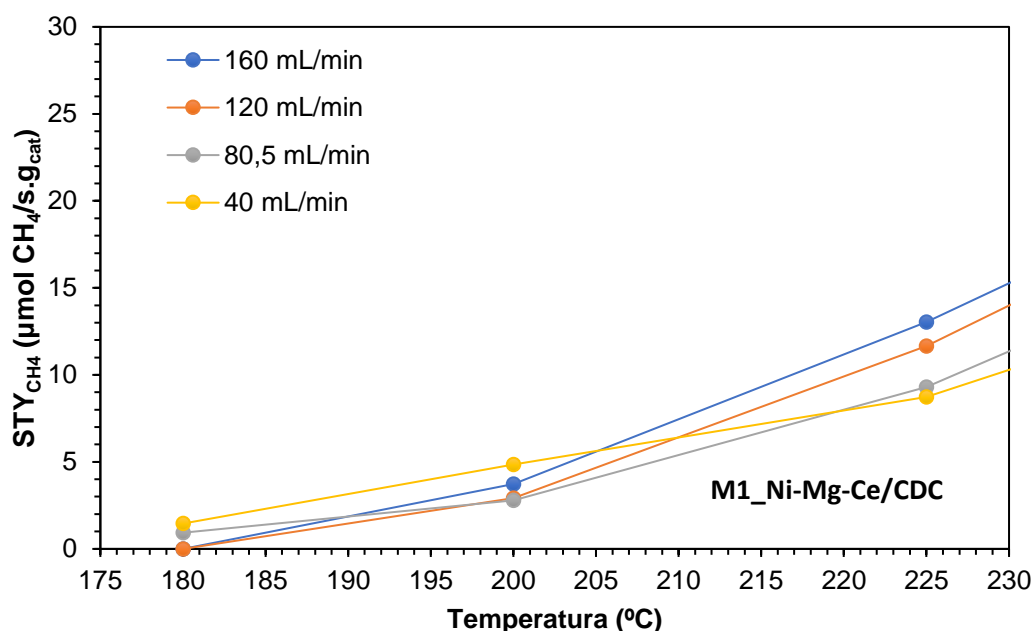


Figura 17: Productividad de CH₄ ($\mu\text{mol CH}_4/\text{s.g}_{\text{cat}}$) a bajas temperaturas (°C) para catalizador estructurado M1_Ni-Mg-Ce/CDC.

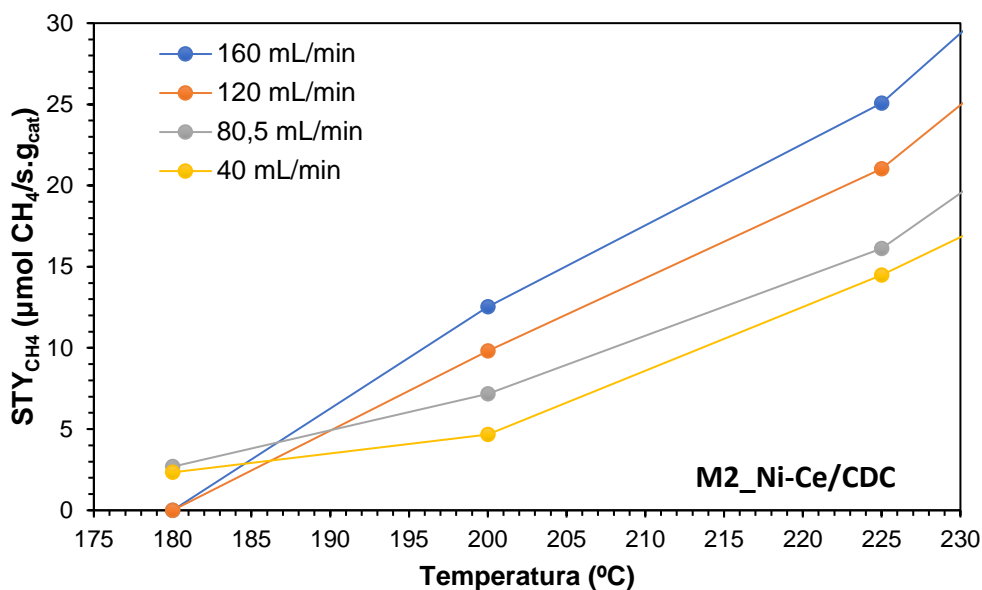


Figura 18: Productividad de CH₄ (μmol CH₄/ s.g_{cat}) a bajas temperaturas (°C) para catalizador estructurado M2_Ni-Ce/CDC.

3.2.1.3 Efecto de la carga depositada sobre el sustrato metálico de los catalizadores estructurados

En este apartado se ha analizado la influencia de la carga de catalizador depositada sobre los monolitos en la conversión de CO₂. A pesar de que ambos catalizadores presentan carga similar (150,90 mg y 156,80 mg), se puede observar en la Figura 19 que el monolito el M2_Ni-Ce/CDC es más activo debido al mayor contenido en CeO₂, que tiene un efecto promotor mucho mayor que el MgO y puede contener vacantes de oxígeno en su estructura activando el CO₂ adsorbido [25].

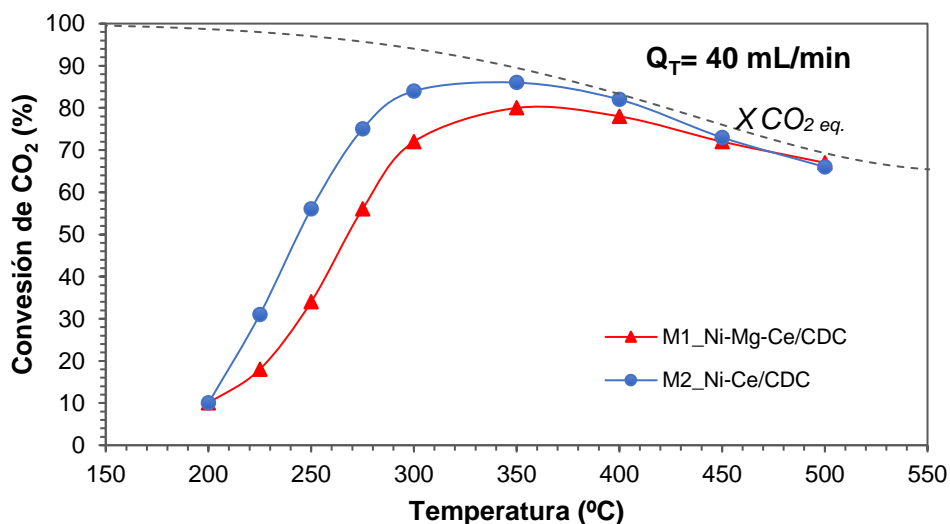


Figura 19: Conversión de CO₂ (%) en función de la temperatura (°C) para los catalizadores estructurados M1_Ni-Mg-Ce/CDC y M2_Ni-Ce/CDC. Influencia de la carga depositada sobre sustrato metálico.

Además, conforme aumenta la temperatura de reacción, la actividad de ambos catalizadores es similar debido a que se alcanza la conversión de equilibrio.

3.2.1.4 Efecto de $W/FCO_{2,in}$ y la temperatura en catalizadores estructurados

En este apartado se estudia la productividad de CH_4 en función de $W/FCO_{2,in}$ a diferentes temperaturas. Se puede observar en las Figuras 20 y 21 que, a medida que aumenta la temperatura y el flujo de CO_2 , la productividad de metano aumenta.

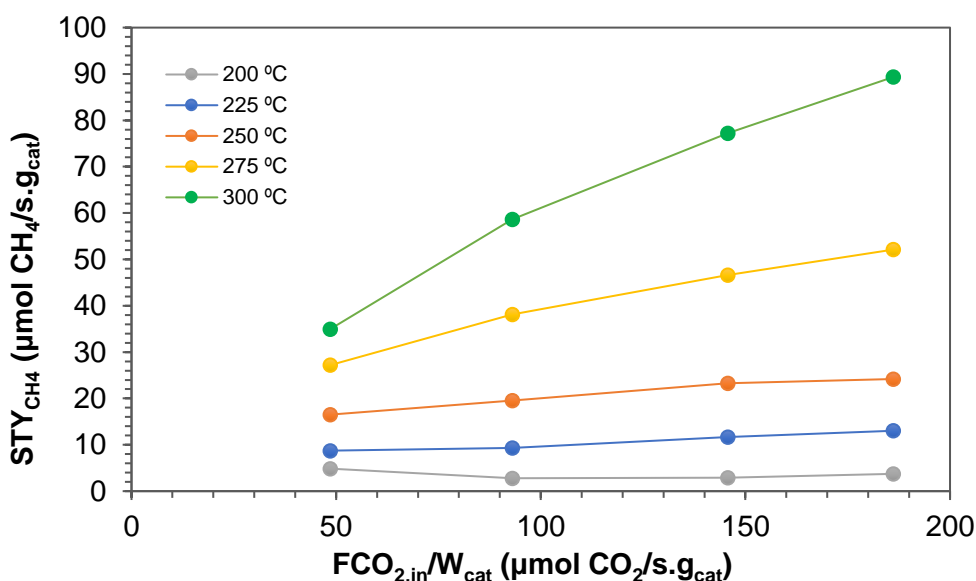


Figura 20: Productividad de CH_4 en función de $FCO_{2,in}/W_{cat}$ para M1_Ni-Mg-Ce/CDC.

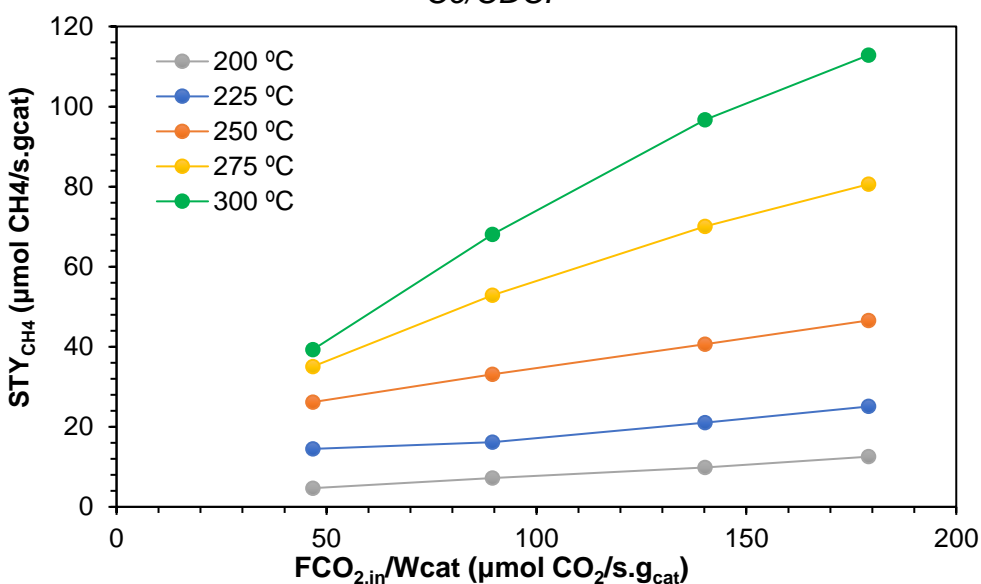


Figura 21: Productividad de CH_4 en función de $FCO_{2,in}/W_{cat}$ para M2_Ni-Ce/CDC.

Por otra parte, el monolito M2_Ni-Ce/CDC muestra mejores resultados, debido a que presenta mayor carga de catalizador depositada sobre el sustrato metálico, es decir mayor contenido de fase activa.

3.2.2 Modelado del reactor estructurado

En este apartado se presentan los resultados del modelado del reactor estructurado, utilizando el catalizador con el que se obtuvo mejores resultados de actividad catalítica, es decir el M2-Ni-Ce/CDC para un GHSV de 20000 h⁻¹. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5: Parámetros cinéticos obtenidos en el modelado.

$k_g(\text{Dif. externa})(\text{m/s})$	822,03
$m(\text{Dif. externa})$	1,08
$E_a(\text{kJ/mol})$	40,23
$K_m\text{OH}$	7805,90
$\Delta H_{\text{OH}}(\text{kJ/mol})$	42,70
$K_m\text{CO}_2$	25341,61
$\Delta H_{\text{CO}_2}(\text{kJ/mol})$	48,81

3.2.2.1 Efecto de $W/\text{FCO}_{2,\text{in}}$ y la temperatura

En la Figura 22, se puede observar la productividad de CH₄ obtenida experimentalmente y calculada mediante modelado del reactor estructural. Se aprecia que los resultados experimentales se ajustan muy bien al modelado realizado a través de métodos numéricos.

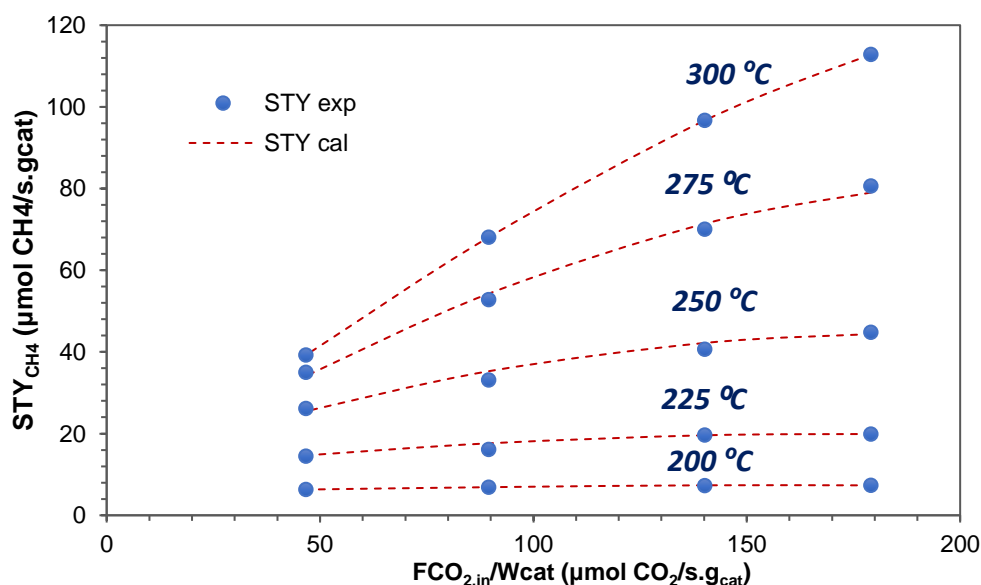


Figura 22: Productividad de CH₄ en función de $\text{FCO}_{2,\text{in}}/\text{W}_{\text{cat}}$ para M2_Ni-Ce/CDC. Modelado del reactor estructural.

3.2.2.2 Efecto de la temperatura y caudal. Factor de eficacia

Una vez se ha determinado que el modelado del reactor estructural se ha realizado de forma correcta, se procede a determinar el efecto que tiene la temperatura y el caudal de entrada en los parámetros que indican la etapa determinante en la metanación de CO₂.

En la Figura 23 se muestra el factor de eficacia interno en función de la temperatura para el monolito M2_Ni-Ce/CDC. Se ha obtenido para todo el rango de temperaturas estudiado (200 °C a 300 °C) que el factor de eficacia interno es menor que uno, lo cual indica que, a pesar de que la reacción es exotérmica, hay buena transferencia de calor y no se obtienen perfiles de temperatura.

Además, se ha obtenido un valor del módulo de Thiele de 0,16, por tanto, se confirma que, a esas temperaturas de trabajo y valores de factor de eficacia interno menores de uno, el sistema está controlado por la velocidad intrínseca, es decir se pueden despreciar gradientes de concentración en el interior de los poros del catalizador.

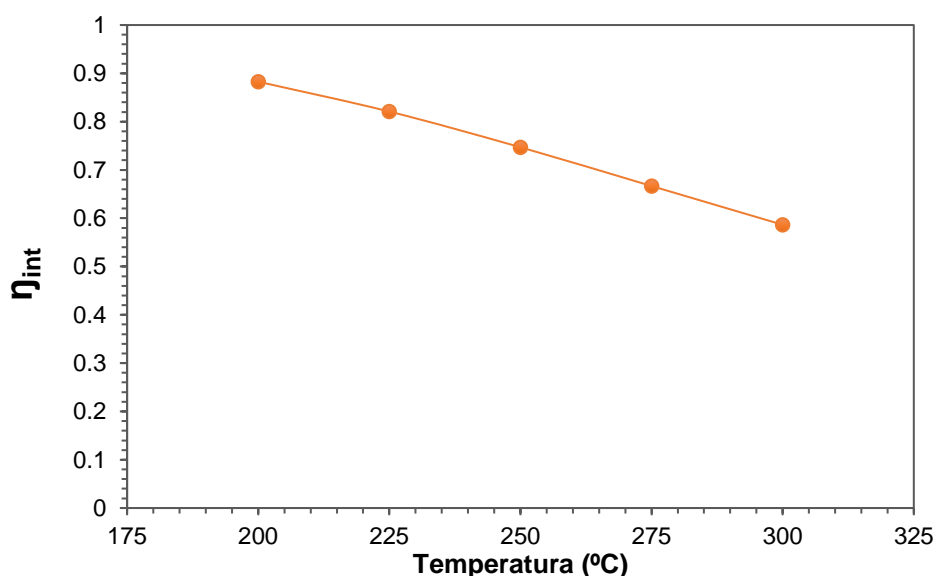


Figura 23: Factor de eficacia interno en función de la temperatura para M2_Ni-Ce/CDC.

Por otra parte, en la Figura 24 se muestra el efecto del caudal total de entrada de reactantes, tanto para el factor de eficacia externo como para el global para cada temperatura. Se observa que conforme aumenta la temperatura y el caudal, el factor de eficacia externo y global aumentan, obteniéndose que el factor de eficacia externo se aproxime a la unidad, por lo que se desprecia la resistencia a la difusión externa.

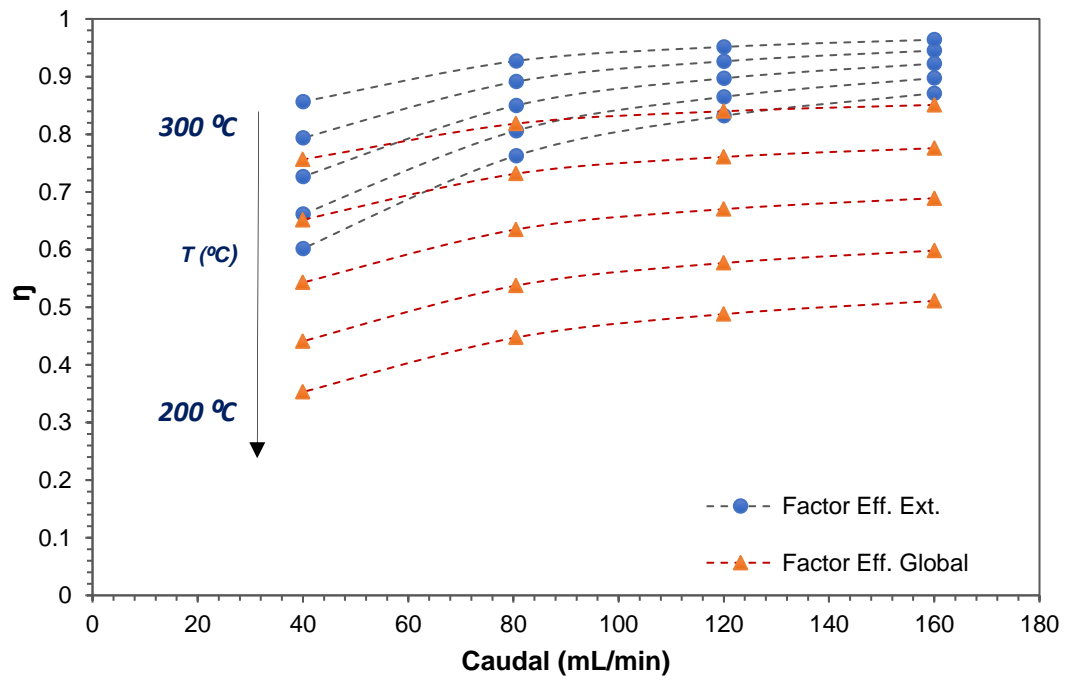


Figura 24: Factor de eficacia externo y global en función del caudal para M2_Ni-Ce/CDC.

4 Conclusiones

El estudio realizado a lo largo de este Trabajo de Fin de Grado pone de manifiesto que los catalizadores Ni(Mg-Ce)/CDC son activos y selectivos en la reacción de metanación de CO₂. Se ha comprobado que la descomposición térmica en atmósfera controlada de la celulosa impregnada es un método eficaz en la síntesis de los catalizadores. De acuerdo con los resultados de caracterización, los componentes activos de los catalizadores obtenidos presentan fuertes interacciones metal-soporte, es decir gran dispersión de nanopartículas como NiO, MgO y CeO₂ sobre el soporte carbonoso. Además, los catalizadores con alto contenido en Ce cuentan con un mayor porcentaje de microporos y tamaño de partícula, lo que conlleva una mayor superficie específica. Por otra parte, se ha obtenido que para una velocidad espacial (GHSV) de 20000 h⁻¹, los catalizadores Ni-Ce/CDC son los que permiten alcanzar una mayor conversión de CO₂ a bajas temperaturas de reacción. La estructuración de los catalizadores en monolitos metálicos de FeCralloy, ha mejorado considerablemente la actividad de los catalizadores en polvo, obteniendo alta estabilidad térmica y muy poca pérdida de carga. En los dos monolitos estudiados, la carga de catalizador depositada sobre la superficie del sustrato metálico es similar y las limitaciones difusionales no son apreciables. Sin embargo, el monolito M2_Ni-Ce/CDC proporciona mejores resultados de conversión de CO₂. En resumen, en la metanación de CO₂, los reactores catalíticos estructurados sobre monolíticos metálicos son una excelente alternativa a los reactores de lecho fijo, ya que aumenta la productividad de CH₄ debido a la alta conductividad térmica que favorece el control de la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. A. Merino García, «Previsiones de la demanda energética en los próximos 20 años,» 11 Abril 2001. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/28119695_Previsiones_de_la_demanda_energetica_en_los_proximos_20_anos. [Último acceso: 18 Julio 2023].
- [2] J. Villar Gimeno, «Oxidación parcial de metano sobre catalizadores de NiAl₂O₄/CeO₂,» Trabajo Fin de Grado, Universidad del País Vasco, 2016.
- [3] International Energy Agency (IEA), «World Energy Outlook,» International Energy Agency, París, 2022.
- [4] J. Silvestre Albero, A. Silvestre Albero, M. E. Casco y F. Rodríguez Reinoso, «Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂,» *Dialnet. Real Sociedad Española de Química*, vol. 110, nº 1, 2014.
- [5] Cámara, A. , «Documento preliminar del grupo de Trabajo de CONAMA 10: GT-02. Captura y almacenamiento de CO₂,» 2010. [En línea]. Available: www.conama10.vsf.es/conama10/download/files/GTs%202010/2_final.pdf. [Último acceso: 18 Julio 2023].
- [6] Á. Cámara, R. Santero, M. I. Martínez y J. Jiménez, «Impacto del desarrollo de tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ en el sector eléctrico,» *Revista de economía aplicada*, vol. XXIV, nº 72, pp. 57-85, 2013.
- [7] A. Pérez-Estaún, M. Gómez y J. Carrera, «El Almacenamiento geológico de CO₂, una de las soluciones al efecto invernadero,» *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, vol. 17, nº 2, pp. 179-189, 2009.
- [8] M. D. A. Aresta y A. Angelini, «The changing paradigm in CO₂ utilization,» *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 3 y 4, nº ISSN 2212-9820, pp. 65-73, 2013.
- [9] F. Gutiérrez, L. M. Rodríguez y M. Legrand, «Tecnologías 'Power-to-SNG' por hidrogenación de CO₂ y biogás,» de *Aportando valor al CO₂*, Madrid, 2019.
- [10] S. Pérez Gil y M. Belsué Echevarría, «Tecnologías asociadas al sistema power to gas,» *Dyna*, vol. 92, nº 6, pp. 632-636, 2017.
- [11] J. C. Navarro, «Estudio de la reacción de Sabatier para la valorización de CO₂ a partir de corrientes de flue gas. Tesis doctoral,» Química de Superficie y Catálisis. Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), Universidad de Sevilla, 2020.
- [12] P. S. J.-B. Sabatier, *Comptes Rendus Des Seances De L'Academie Des Sciences Section VI-Chimie*, París: Imprimerie Gauthier-Villars, 1902.
- [13] G. Jiajian, W. Yingli, P. Yuan, H. Dacheng, X. Guangwen, G. Fangna and S. Fabing, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas," *Royal Society of Chemistry (RSC)*, vol. 2, pp. 2358-2368, 2012.
- [14] A. Cárdenas-Arenas, A. Quindimil, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, A. Bueno-López, «Design of active sites in Ni/CeO₂ catalysts for the methanation of CO₂: tailoring the Ni-CeO₂ contact,» *Applied Materials Today*, vol. 19, 2020.

- [15] A. Huidobro Pahissa, *Telas de Carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn. Efecto promotor de TiO₂*, Universidad de Alicante, Alicante, 2003.
- [16] P. Tarifa, C. Megías-Sayago, F. Cazaña, M. González-Martín, N. Latorre, E. Romeo, J. J. Delgado y A. Monzón, «Highly Active Ce- and Mg-Promoted Ni Catalysts Supported on Cellulose-Derived Carbon for Low Temperature CO₂ Methanation,» *Energy Fuels*, p. 17212–17224, 2021.
- [17] P. Tarifa, *Catalizadores de Ni soportados sobre Carbón Biomórfico para la Hidrogenación de CO₂*, Zaragoza: Tesis doctoral, 2020.
- [18] C. Ramakrishna, D. B. Anurag Varma, R. Banasri y A. Srinivas, «Reforming of model biogas using Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃ monolith catalyst,» *Materialstoday: Proceedings*, vol. 72, nº 1, pp. 134-139, 2023.
- [19] L. Aybuke y Y. Ramazan, «Determining most effective structural form of nickel-cobalt catalysts for dry reforming of methane,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, nº 7, pp. 4268-4283, 2020.
- [20] O. Amorrortu Jiménez, *Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier*, Universidad del País Vasco, País Vasco, 2022.
- [21] P. Ávila, M. Montes y E. E. Miró, «Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 109, pp. 11-36, 2005.
- [22] S. Spagnotto, C. Solar, M. Nazzarro y K. Sapag, «Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) en la caracterización de materiales porosos a partir de arcillas naturales,» Instituto de Física Aplicada (INFAP).Departamento de Física- Universidad Nacional de San Luis, San Luis. Argentina, 2008.
- [23] Cored, Jorge et al, «Hydrothermal synthesis of ruthenium nanoparticles with a metallic core and a ruthenium carbide shell for low-temperature activation of CO₂ to methane,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, nº 49, pp. 19304-19311, 2019.
- [24] J. Sancho, «Algunas consideraciones sobre catálisis,» 1946. [En línea]. Available: <http://hdl.handle.net/10201/6355>. [Último acceso: 23 Julio 2023].
- [25] R. Soudabeh, R. Mehran y M. Fereshteh, «Preparation of promoted nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline gamma alumina for carbon dioxide methanation reaction,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, nº 6, pp. 4176-4182, 2014.