

Laura Gómez Alonso

Desarrollo del proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O para la producción de Gas Natural Sintético (GNS)

Director/es

Murillo Villuendas, Ramón
Martínez Berges, Isabel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

DESARROLLO DEL PROCESO DE METANACIÓN
ASISTIDA CON ADSORCIÓN DE H₂O PARA LA
PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO
(GNS)

Autor

Laura Gómez Alonso

Director/es

Murillo Villuendas, Ramón
Martínez Berges, Isabel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2025

Tesis Doctoral

Desarrollo del proceso de metanación asistida
con adsorción de H₂O para la producción de
Gas Natural Sintético (GNS)

Autor

Laura Gómez Alonso

Director/es

Isabel Martínez Berges
Ramón Murillo Villuendas

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio

2024

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**DESARROLLO DEL PROCESO DE METANACIÓN ASISTIDA
CON ADSORCIÓN DE H₂O PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS
NATURAL SINTÉTICO (GNS)**

Development of a sorption-enhanced methanation (SEM) process
for the production of synthetic natural gas

TESIS DOCTORAL-PhD

Laura Gómez Alonso

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**DESARROLLO DEL PROCESO DE METANACIÓN ASISTIDA
CON ADSORCIÓN DE H₂O PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS
NATURAL SINTÉTICO (GNS)**

Memoria presentada en el marco del Programa de Doctorado de Ingeniería
Química y Medio Ambiente para optar al grado de Doctor en la Universidad de
Zaragoza por:

Laura Gómez Alonso

Agosto 2024

Directores:

Isabel Martínez Berges

Ramón Murillo Villluendas

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis directores de Tesis Isabel Martínez y Ramón Murillo, habéis sido un referente para mí todos estos años. Gracias por haber confiado en mí para llevar a cabo esta investigación, por vuestra paciencia y dedicación, por todos los consejos, oportunidades y el conocimiento que me habéis transmitido a lo largo de este tiempo, sin vosotros no lo habría conseguido.

En segundo lugar, me gustaría dar las gracias a todas las personas que forman parte del Grupo de Investigaciones Medioambientales por vuestra ayuda y enseñanzas a lo largo de la Tesis. A todos los investigadores con especial a mención a Mariví y Gemma por vuestras aportaciones y asesoramiento durante este tiempo. A los técnicos Sergio, Fer y Adolfo por vuestra ayuda y risas en las naves, ya soy un poco más experta en tuercas y llaves. A todos los predocs con los que he compartido congresos, cursos y buenos momentos: Junior, Carlitos, Yusbeli, Gabri, Claudia y Luis. Y por supuesto, a mis compañeros de despacho Clara, David y Olga, nunca me podría haber imaginado una mejor combinación Valencia, Zaragoza y Castellón, gracias por estar ahí tanto en los buenos como los no tan buenos momentos, me habéis enseñado que las tardes de despacho con vosotros son mucho mejor. Ya podemos tanto hacer una encuesta para elegir los colores más bonitos para una gráfica como darlo todo escuchando las canciones del Caribe mix 2005.

Gracias a todas las personas que trabajan en el ICB: investigadores, servicio de análisis, personal de administración, conserjes, técnicos, mantenimiento, etc. Gracias por haberme brindado vuestra ayuda siempre que lo he necesitado y esas sonrisas llenas de cariño que nos intercambiamos cada vez que nos cruzamos por el centro. Dentro de todas ellas, me siento muy afortunada por haber compartido mi estancia con un montón de jóvenes increíbles, aunque algunos ya sois doctores. De todos vosotros he tenido la suerte de aprender muchísimo. Gracias por todos los momentos vividos tanto dentro del ICB en los días de experimentos, comidas en la cafetería, descansos del café, como, en todos los momentos que hemos vivido fuera, desde cualquier tarde de vinitos y cervecitas por el casco como las tardes de piscina y todos los viajes improvisados (Córdoba, Calatayud, Praga, Mallorca, etc), ahora tenemos muchísimas anécdotas que contar. Habéis hecho que crezca tanto profesional como personalmente y cada uno de vosotros habéis aportado algo único a la Laurita que soy hoy. Muchos de vosotros habéis pasado de ser compañeros de trabajo a directamente familia ya sea en Zaragoza o donde

nos depare el futuro Andrés; Melanie, David, Olga y Junior gracias por haber sido como mis hermanos/amigos/padres siempre que lo he necesitado. No puedo olvidarme de los cafés improvisados entre naves con Iván y Cristina y los nuevos hobbies descubiertos, siempre nos quedará la costura, Patri.

Gracias a todas las personas que conocí en Caen, tres meses pueden dar para mucho, a Federico por permitirme ir allí a realizar una parte de mi Tesis, a Minh y Christine por ayudarme en todo lo que necesité para sacar adelante mis experimentos. A mi grupo de españoles, mis amigos del laboratorio y, por supuesto, a mi *Team 100tifico* por enseñarme la parte más divertida de Caen. *I would like to especially thank Sajjad for welcoming me so warmly when I arrived and for supporting me all this time. Thank you for teaching me and for all the kindness you've shown me, especially in these last few months.*

A todos mis amigos, tanto a los que llevan desde siempre como a las nuevas incorporaciones, por apoyarme todo este tiempo y demostrarme que la amistad no entiende de Km. He conseguido traer un poquito de Valencia a Zaragoza con todas vuestras visitas, aquí todo el mundo sabe que son las Fallas y lo buena gente que somos los Falleros. Gracias a mis Biotecs favoritos por animarme a vivir la Tesis lo más intensamente posible, elirme de estancia os lo debo a vosotros. Y, por supuesto, gracias a Ángela y Alberto por estar ahí siempre, sea donde sea, no puedo tener unos mejores amigos que vosotros.

Por último, he de darle las gracias a mi familia, mis padres, la tata y Juanma, los yayos y Ascen y Miquelo, gracias por creer siempre en mí, aun cuando yo misma no lo hacía. Habéis sido un pilar fundamental todos estos años, juntos hemos celebrado cada éxito y arrimado el hombro cuando las cosas no iban tan bien. Yayos, gracias por todo lo que me habéis enseñado a lo largo de la vida, sois el mejor ejemplo de amor y dedicación a la familia. Tata y Juanma gracias por siempre darme facilidades para conseguir todo lo que necesitara sin poner nunca pegas a nada. Ascen y Miquelo gracias por ser como sois, por hacerme sentir siempre cerca, aunque hayamos pasado de vernos todos los días a una vez al mes, sois los mejores prima y hermano que una podría tener. Por último, me gustaría agradecer a mis padres por seguirme siempre allá donde vaya, sois un ejemplo de fuerza y perseverancia, me habéis enseñado que, aunque a veces las cosas cuesten más de lo previsto o el camino no sea tan fácil como uno se imagina, al final todo se puede conseguir. Gracias por hacer que seamos una “locura de familia” y enseñarme que lo más importante no es vivir juntos sino estar unidos.

A toda mi familia

“El futuro pertenece a aquellos que creen en la belleza de sus sueños”

Eleanor Roosevelt

RESUMEN

En los últimos años, se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar un sistema energético sostenible basado en el uso eficiente de los recursos naturales y de procesos con baja huella de carbono. De esta manera, se pretende desplazar las actuales tecnologías de obtención de energía, combustibles y productos químicos a partir de fuentes fósiles por otras basadas en el procesamiento de materias primas de origen renovable. En este contexto, una alternativa prometedora para el uso y almacenamiento de energía que, además, contribuye a reducir la huella de carbono de los combustibles fósiles, es la utilización de fuentes renovables para la producción de metano o gas natural sintético (GNS) como posible alternativa al gas natural de origen fósil. Este Tesis se centra en demostrar la viabilidad tecnológica de un proceso de metanación mejorada con adsorción de H_2O ("*Sorption Enhanced Methanation - SEM*") para la producción de GNS de alta calidad. En el proceso SEM, el agua que se genera como subproducto durante la reacción de metanación es adsorbida por materiales porosos como, por ejemplo, zeolitas, desplazando el equilibrio hacia la producción de CH_4 . Una vez que el material adsorbente está saturado y no puede adsorber más agua, se regenera a través de variaciones en la presión y/o en la temperatura para que se pueda utilizar de manera cíclica. De esta forma es posible obtener purezas de CH_4 elevadas operando a menor presión y temperatura, y en un número menor de etapas que el proceso de metanación convencional, simplificando notablemente el proceso y mejorando la eficiencia global. Estas características hacen que el proceso SEM cuente con rendimientos únicos para la producción de GNS, el cual podría ser almacenado en la red de transporte actual de gas natural sin ninguna limitación.

En este contexto, el principal objetivo de este trabajo ha sido **el desarrollo, estudio, optimización y escalado del proceso de metanación asistida con adsorción de H_2O utilizando catalizadores y zeolitas comerciales para diferentes aplicaciones**. Debido a la versatilidad en la aplicación de dicho proceso, a lo largo de la Tesis se investiga el proceso SEM para dos escenarios diferentes, que resultan en el estudio de dos corrientes de alimentación: i) mezclas $H_2/CO/CO_2$ que simulan un gas de síntesis obtenido a partir de un proceso de gasificación de biomasa, y que se corresponden con un escenario de valorización de biomasa a GNS; y ii) mezclas H_2/CO_2 , obtenidas a partir de H_2 renovable generado mediante la electrólisis del H_2O y de CO_2 proveniente de su captura en

procesos industriales o directamente del aire, que se corresponden con un escenario de producción de e-GNS.

En primer lugar, se llevó a cabo una investigación básica en un micro-reactor de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas a escala de laboratorio. En esta instalación experimental, se estudiaron en primer lugar las prestaciones de diferentes catalizadores comerciales con fases activas que favorecen la metanación (Ni, Ru, Rh) en condiciones de metanación convencional tanto de CO como de CO₂. Posteriormente, se evaluaron diferentes zeolitas comerciales (3A, 4A, 5A y 13X) en distintas condiciones de adsorción de H₂O. Una vez estudiados en profundidad los materiales por separado, se llevó a cabo un estudio del proceso SEM combinando los diferentes materiales funcionales y analizando diferentes variables del proceso como el tipo de zeolita, la temperatura y presión de operación, la velocidad espacial, la composición del gas de entrada, etc. Tras este estudio preliminar, se seleccionaron un catalizador de Ni y la zeolita 4A como los materiales funcionales más prometedores para el escalado del proceso SEM. El catalizador de Ni seleccionado presentó una actividad catalítica elevada a bajas temperaturas con una conversión de CO₂ alrededor del 80 % a 250 °C. Asimismo, la zeolita 4A fue la que mostró una mayor capacidad de adsorción de H₂O en el rango de temperaturas estudiado 200 °C – 300 °C (0.12 g_{H2O}/g_{zeolita} a 250 °C). Paralelamente, a través de la técnica FTIR *in-situ*, se estudiaron los mecanismos de reacción para tres catalizadores comerciales con Ru, Rh y Ni como fases activas en condiciones de metanación convencional y para las combinaciones Ni/zeolita 4A y Ni/zeolita 13X bajo condiciones SEM. Este estudio permitió corroborar la selección de la combinación Ni/4A como aquella con las mejores prestaciones en condiciones SEM.

Por ello, con estos materiales se llevó a cabo el estudio del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 en el que se realizó una optimización completa de las distintas etapas del proceso para obtener la mayor productividad y pureza de CH₄ posibles operando en condiciones de presión y temperatura moderadas. En esta instalación experimental, se optimizaron las condiciones de operación de manera que se favorecía, por un lado, la actividad catalítica del catalizador y, por otro lado, la capacidad de adsorción de H₂O por parte de la zeolita. Con el objetivo de operar cíclicamente, se estudiaron diferentes métodos de regeneración de la zeolita, escogiéndose el método PSA (cambios en la presión) como el más adecuado y eficiente, desde el punto de vista energético y de duración del ciclo, para poder operar consecutivamente en ciclos

SEM/regeneración. Además, se realizó un estudio paramétrico del proceso SEM utilizando tanto mezclas $H_2/CO/CO_2$ como H_2/CO_2 en la alimentación. En ambos casos, se determinó la influencia de diferentes variables, como pueden ser el efecto de la proporción $H_2/CO/CO_2$ y/o H_2/CO_2 , la presión, la temperatura y la adición de hidrocarburos ligeros como el CH_4 y el C_2H_4 . Además, en este caso, se llevó a cabo el proceso SEM utilizando un gas de síntesis sintético (incluyendo hidrocarburos hasta C_7) como gas de alimentación. En este escenario se obtuvieron corrientes puras de CH_4 durante 16 min operando a 10 bar, $200^\circ C$ y una velocidad espacial del gas de $1.4 \text{ kg}_C/\text{kg}_{cat} \cdot h$.

Finalmente, en esta Tesis se muestra un estudio comparativo entre el proceso SEM y el proceso de metanación convencional para mezclas $H_2/CO/CO_2$ como gas de alimentación. Ambos procesos se llevaron a cabo en la misma instalación experimental, i.e. reactor de lecho fijo a escala TRL-3, con el fin de poder compararlos en similares condiciones. Los resultados de este estudio demostraron que es posible obtener corrientes puras en CH_4 bajo condiciones SEM operando en condiciones de presión y temperaturas moderadas. Sin embargo, en el caso de metanación convencional, la máxima pureza de CH_4 que se obtuvo fue del 78 %vol. (b.s) en una configuración basada en dos reactores operando en serie. Por todo ello, en esta Tesis se ha demostrado la viabilidad y adaptabilidad del proceso SEM a diferentes escenarios de gases de alimentación para producir GNS de alta pureza.

SUMMARY

In recent years, the need to develop a sustainable energy system based on the efficient use of natural resources and processes with a low carbon footprint has become apparent. This approach aims to replace current technologies for producing energy, fuels and chemicals from fossil sources with those based on the processing of renewable materials. In this context, a promising alternative for energy use and storage that also helps to reduce the carbon footprint of fossil fuels is the use of renewable resources for the production of methane or synthetic natural gas (SNG) as a potential substitute for fossil natural gas. This work focuses on demonstrating the technological feasibility of a Sorption Enhanced Methanation (SEM) process for the production of high quality SNG. In the SEM process, the water produced as by-product of the methanation reaction is removed from the reaction medium through porous materials such as zeolites, shifting the equilibrium towards CH_4 production. Once the adsorbent material becomes saturated and unable to adsorb more water, it is regenerated through variations in pressure and/or temperature for cyclic use. This method allows achieving high CH_4 purities under milder conditions of temperature and pressure and in a lower number of stages than conventional methanation, simplifying the process and improving overall efficiency. These characteristics give the SEM process unique efficiencies for SNG production, which could be stored without restriction in the current natural gas transportation network.

In this context, **the primary objective of this study was to develop, investigate, optimise and scale up the SEM process using commercial catalysts and zeolites for different applications.** Given the versatility of this process, this thesis explores the SEM process in two different scenarios, resulting in the investigation of two different feed gas mixtures: (i) $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixtures simulating a syngas obtained from a biomass gasification process, corresponding to a biomass to SNG scenario; and (ii) H_2/CO_2 mixtures obtained from renewable H_2 produced via water electrolysis and CO_2 source captured from industrial processes or directly from the air, corresponding to a e-SNG production scenario.

Firstly, a fundamental study was carried out using a fixed bed microreactor at a laboratory scale. Different commercial catalysts with active phases promoting methanation (Ni, Ru, Rh) were studied under conventional methanation conditions. Subsequently, different commercial zeolites (3A, 4A, 5A and 13X) were evaluated under

different H₂O adsorption conditions. After a thorough investigation of these materials individually, a study of the SEM process was carried out by combining different materials and analysing different process conditions such as zeolite type, operating temperature and pressure, gas space velocity and inlet gas composition. Following this preliminary study, a Ni catalyst and 4A zeolite were selected as the most promising materials for the SEM process. The selected Ni catalyst exhibited high catalytic activity at low temperatures, achieving approximately a CO₂ conversion of 80% at 250°C. In addition, the 4A zeolite showed the highest H₂O adsorption capacity in the temperature range of 200 °C to 300 °C (0.12 g_{H2O}/g_{zeolite} at 250°C). In parallel, the reaction mechanisms for three commercial catalysts (Ru, Rh and Ni as active phases) were investigated by *in-situ* FTIR under conventional methanation conditions and for the Ni/4A and Ni/13X combinations under SEM conditions. This study corroborated the selection of Ni/4A combination as the one with the best performance under SEM conditions.

Based on these studies and using these materials, the SEM process was studied at a TRL-3 fixed bed reactor where a comprehensive optimisation of the different process stages was carried out to achieve the highest productivity and purity of CH₄ while operating under moderate pressure and temperature conditions. During the scaling process, the operating conditions were optimised to increase both the catalytic activity of the catalyst and the H₂O adsorption capacity of the zeolite. To facilitate cyclic operation, different zeolite regeneration methods were evaluated. Pressure Swing Adsorption (PSA) operation mode was selected as the most suitable and efficient method in terms of energy saving, allowing successive SEM/regeneration cycles to be performed. In addition, a parametric study of the SEM process was carried out using both H₂/CO/CO₂ and H₂/CO₂ feed gas mixtures. In both cases, the influence of several process variables was determined, such as the effect of the H₂/CO/CO₂ and/or H₂/CO₂ ratio, pressure, temperature and the addition of light hydrocarbons such as CH₄ and C₂H₄. Finally, a synthetic syngas was used as a feed gas (including hydrocarbons up to C₇). In this scenario, pure CH₄ streams were obtained for 16 minutes at 10 bar, 200°C and a gas space velocity of 1.4 kg_C/kg_{cat} h.

Finally, a comparative study between the performance of the SEM process and the conventional methanation process using H₂/CO/CO₂ mixtures as feed gas is presented. Both studies were carried out in the same experimental setup, i.e. a TRL-3 scale fixed bed reactor. The results show that under SEM conditions it is possible to obtain pure CH₄

operating at moderate pressure and temperature conditions. However, in the case of conventional methanation, the maximum CH_4 purity achieved was 78%vol. (dry basis) using a process scheme based on two cascade reactors. Therefore, this work demonstrates the feasibility and versatility of the SEM process to produce high quality GNS under different feed gas scenarios.

LISTA DE PUBLICACIONES

Esta Tesis Doctoral se basa en el trabajo incluido en el compendio de las siguientes 6 publicaciones, que han sido referidas en números romanos a lo largo del texto:

- I. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., García, T., Murillo, R. Sorption-Enhanced CO and CO₂ Methanation (SEM) for the Production of High Purity Methane. Chemical Engineering Journal. 2022, 494, 135842-135855.
- II. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., Murillo, R. Selection and Optimisation of a Zeolite/Catalyst Mixture for Sorption-Enhanced CO₂ Methanation (SEM) Process. Journal of CO₂ Utilization. 2023, 77, 102611-102625.
- III. Gómez, L., Nguyen-Quang, M., Azzolina-Jury, F., Martínez, I., Murillo, R. In-Situ FTIR Analysis on Conventional and Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Processes over Ni, Rh, and Ru-Based Catalyst Systems. Journal of Applied Catalysis A. General. 2024, 678, 119733-119747.
- IV. Gómez, L., Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R. Experimental Demonstration of a Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Cyclic Process on a Lab-Scale TRL-3 Fixed Bed Reactor. Chemical Engineering Journal. 2024, 491, 151744-151754.
- V. Gómez, L., Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R. Different Feed Mixtures for the Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Process on a Lab-scale TRL-3 Fixed Bed Reactor. Energy & Fuels Journal. 2024
- VI. Gómez, L., Grasa, G., Martínez, I., Murillo, R. Performance Study of a Methanation Process for a Syngas Obtained from a Sorption Enhanced Gasification Process. Journal Chemical Engineering Science. 2023, 267, 118291-118303.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	IV
SUMMARY.....	VII
LISTA DE PUBLICACIONES.....	X
TABLA DE CONTENIDOS.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIV
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIX
1. Introducción.....	1
1.1 Cambio climático, emisiones de CO ₂ y energía.....	1
1.1.1 Medidas hacia un sistema energético sostenible	5
1.1.2.1 Gas Natural	8
1.1.2.2 Transición hacia los combustibles alternativos	10
1.2 Gas Natural sintético.....	12
1.2.1 Obtención de gas de síntesis a partir de biomasa	14
1.2.2 Obtención de GNS a partir de CO ₂ reciclado e H ₂ renovable	18
1.3 Metanación.....	20
1.3.1 Catalizadores de metanación.....	23
1.3.2 Mecanismos de control de la temperatura.....	29
1.3.2.1 Configuraciones de proceso.....	30
1.3.2.2 Diseño de reactores	33
1.3.3 Intensificación del proceso de metanación convencional.....	36
1.4 Proceso de metanación asistida con adsorción de H ₂ O	38
1.4.1 Adsorbentes para la adsorción de H ₂ O.....	39
1.4.2 Estado del arte del proceso de metanación asistida con adsorción de H ₂ O ...	41
2. Objetivos y plan de trabajo	49
2.1 Justificación del trabajo y objetivos	49
2.2 Trabajo realizado y aportaciones del doctorando.....	51
3. Descripción de técnicas de caracterización e instalaciones experimentales	58
3.1 Técnicas de caracterización.....	58
3.1.1 Difracción de Rayos X.....	58
3.1.2 Adsorción con N ₂ y CO ₂	58
3.1.3 Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	59

3.1.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	59
3.1.5 Desorción a Temperatura Programada (TPD) acoplada a un espectrómetro de masas	60
3.1.6 Porosimetría de Mercurio	61
3.1.7 Picnometría de Helio	61
3.2 Instalaciones experimentales	62
3.2.1 Termobalanza a presión atmosférica	62
3.2.1.1 Procedimiento experimental general del uso de la TGA	63
3.2.2 Reactor de lecho fijo escala laboratorio	67
3.2.2.1 Procedimiento experimental general de en el micro-reactor de lecho fijo	68
3.2.3 Instalación experimental para experimentos FTIR <i>in-situ</i>	72
3.2.4 Reactor de lecho fijo a escala TRL-3	75
3.2.4.1 Procedimiento experimental seguido en el reactor de lecho fijo a escala TRL-3	77
4. Resultados y discusión	78
4.1 Caracterización y rendimiento de los materiales adsorbentes	78
4.2 Estudio del comportamiento de los catalizadores en metanación convencional	96
4.3 Prueba de concepto SEM a escala laboratorio	102
4.4 Selección del adsorbente para SEM	109
4.5 Análisis FTIR <i>in-situ</i> de los materiales utilizados tanto en condiciones de metanación convencional como en condiciones SEM	117
4.6 Escalado del proceso SEM en un reactor lecho fijo TRL-3	126
4.6.1 Optimización de un ciclo completo de operación para mezclas H ₂ /CO/CO ₂	126
4.6.2 Estudio paramétrico del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 utilizando diferentes mezclas de gases como reactivos	134
4.6.3 Estudio comparativo del rendimiento del proceso SEM respecto al proceso de metanación convencional para mezclas H ₂ /CO/CO ₂ como gas de alimentación	142
5. Aportaciones a la comunidad científica	151
6. Conclusiones	156
7. Conclusions	160
8. Notación empleada	164
9. Publicaciones	166
PUBLICACIÓN I	166
PUBLICACIÓN II	180

PUBLICACIÓN III	195
PUBLICACIÓN IV	211
PUBLICACIÓN V.....	222
PUBLICACIÓN VI	236
Referencias	249

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Emisiones (izquierda) y concentración (derecha) de CO ₂ a la atmósfera a lo largo de los años.....	2
Figura 2: Emisiones globales de CO ₂ por sectores en el año 2021.....	3
Figura 3: Evolución de la producción mundial de los combustibles fósiles con los años.....	4
Figura 4: Emisiones de CO ₂ en el año 2022 generadas por la quema de combustibles fósiles en procesos industriales en diferentes regiones.....	5
Figura 5: Predicción de la eliminación progresiva combustibles fósiles de la actualidad al 2050.....	8
Figura 6: Demanda mundial de gas natural con los años (derecha) y precio mundial de gas natural con los años (izquierda).....	10
Figura 7: Esquema de diferentes flujos de alimentación para la producción de gas natural sintético renovable.....	14
Figura 8: Esquema del proceso de gasificación indirecta utilizando biomasa como materia prima.....	16
Figura 9: Esquema del proceso de gasificación indirecta asistida con CaO (SEG) utilizando biomasa como materia prima.....	17
Figura 10: Tecnologías de captura y separación del CO ₂	19
Figura 11: Clasificación de los metales según su actividad, precio y selectividad en las reacciones de metanación.....	24
Figura 12: Diagrama de flujo simplificado del proceso Lurgi.....	31
Figura 13: Diagrama de flujo simplificado del proceso TREMP.....	32
Figura 14: Diagrama de flujo simplificado del proceso HICOM.....	33
Figura 15: Esquema de la termobalanza a presión atmosférica utilizada en los experimentos perteneciente al grupo de investigaciones medioambientales del ICB-CSIC.....	63
Figura 16: Capacidad de adsorción de la zeolita a una temperatura de 235 °C con un 20 %vol. de H ₂ O en N ₂ después de haber sido sometida a distintos métodos de activación.....	64
Figura 17: Ejemplo de las etapas generales de un experimento de adsorción de H ₂ O en la TGA. Deshidratación a 400 °C con N ₂ puro, Adsorción a 200 °C con un 20 %vol. de H ₂ O/N ₂ y regeneración a 400 °C con N ₂ puro.....	66
Figura 18: Esquema (arriba) y fotografía (abajo) de la instalación experimental de micro-reactor de lecho fijo utilizado en este trabajo.....	68
Figura 19: Ejemplo de la composición de gas producto obtenido durante un experimento de metanación convencional utilizando un catalizador de Rh operando en un rango de temperaturas entre 200-300 °C para una mezcla H ₂ /CO ₂ en proporciones estequiométricas.....	71

Figura 20: Ejemplo de la composición de gas producto obtenido durante un experimento de SEM utilizando un catalizador de Rh junto con una zeolita a 250 °C para una mezcla H ₂ /CO ₂ en proporciones estequiométricas.....	72
Figura 21: Fotografía de la instalación experimental utilizada en los experimentos FTIR <i>in-situ</i> Operando.....	73
Figura 22: Esquema de las partes principales del reactor-celda, conocido comúnmente como “sándwich”.....	74
Figura 23: Esquema (arriba) y fotografía (abajo) de la instalación experimental del reactor de lecho fijo TRL-3 utilizado en este trabajo.....	76
Figura 24: Estructura de las unidades que forman las zeolitas con estructura LTA (izquierda) y FAU (derecha).....	79
Figura 25: Análisis XRD de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizadas.....	81
Figura 26: Isoterma de adsorción de N ₂ de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X usadas en este trabajo.....	83
Figura 27: Resultado de TPD para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizando una mezcla de gases 10 %vol. CO/He en un rango de temperaturas de 45-450 °C.....	85
Figura 28: Resultado de TPR para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizando una mezcla de gases 10 %vol. H ₂ /Ar en un rango de temperaturas de 45-450 °C.....	86
Figura 29: Capacidad de adsorción de H ₂ O (izquierda) y CO ₂ (derecha) de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizadas en esta Tesis a diferentes temperaturas (20 %vol. H ₂ O en N ₂ o 20 %vol. CO ₂ en N ₂).....	87
Figura 30: Afinidad del H ₂ O sobre el CO ₂ al estudiar la adsorción por separado de cada molécula en un rango de temperaturas de 200-350 °C para las zeolitas 4A, 5A y 13X.....	89
Figura 31: Influencia de la temperatura en la eficiencia de regeneración de la zeolita 5A para dos temperaturas diferentes de adsorción (Condiciones de adsorción 20 %vol. H ₂ O/N ₂).....	90
Figura 32: Estabilidad de las zeolitas 4A, 5A y 13X a través de múltiples ciclos de adsorción/regeneración en la TGA para diferentes condiciones de operación: 4A (condiciones de adsorción 290 °C y 20 %vol. H ₂ O/N ₂), 5A (condiciones de adsorción 260 °C y 20 %vol. H ₂ O/N ₂) y 13X (condiciones de adsorción 275 °C y 20 %vol. H ₂ O/N ₂). Condiciones de desorción 400 °C en N ₂	92
Figura 33: Estabilidad de las zeolitas 4A a través de múltiples ciclos de adsorción/regeneración en la TGA para diferentes temperaturas de regeneración. Condiciones de adsorción 290 °C y 20 %vol. H ₂ O/N ₂ . Condiciones de desorción 500 °C (izquierda) y 700 °C (derecha) en N ₂ puro.....	93
Figura 34: Isotermas de adsorción de H ₂ O calculadas experimentalmente en TGA para diferentes presiones parciales (2.5-20 %vol. H ₂ O/N ₂) en un rango de temperatura de 200-280 °C para las zeolitas 4A, 5A y 13X.....	94
Figura 35: Conversiones de CO (izquierda) y CO ₂ (derecha) alcanzadas en las reacciones de metanación convencional a diferentes temperaturas utilizando mezclas H ₂ /CO o H ₂ /CO ₂ en proporciones estequiométricas como gases de	97

alimentación para diferentes catalizadores. Las líneas discontinúan representan las conversiones correspondientes al equilibrio termodinámico.....

Figura 36: Conversiones de CO₂ en metanación convencional a diferentes temperaturas y velocidades espaciales (mezclas H₂/CO₂ estequiométricas, izquierda) y para una velocidad espacial de 0.58 kgCO₂/kg_{cat} h y diferentes ratios H₂/CO₂ (derecha)..... 100

Figura 37: Perfil de la concentración del gas producto a la salida del reactor durante el experimento SEM a 275 °C, con una mezcla H₂/CO₂ como reactivos y manteniendo la velocidad espacial en 0.58 kgCO₂/kg_{cat} h para la combinación Rh-1/5A..... 104

Figura 38: X_{H₂}, contenido de CH₄ en el gas producto y H₂O adsorbida por la zeolita durante el periodo de pre-breakthrough den tres ciclos consecutivos de SEM/regeneración. (SEM: 275 °C, 0.58 kgCO₂/kg_{cat} h y regeneración a 400 °C)... 106

Figura 39: Duración y contenido de CH₄ obtenido en el pre-breakthrough operando a 275 °C y 0.58 kgCO₂/kg_{cat} h para las combinaciones catalizador/zeolita estudiadas (Rh-2/3A, Rh-2/4A, Rh-2/5A y Rh-2/13X)..... 111

Figura 40: X_{CO₂}, contenido de CH₄ y cantidad de CO₂ y H₂O adsorbidos en la zeolita para diferentes ratios H₂/CO₂ para la combinación Rh-2/Z4A operando a 275 °C y 0.45 kgCO₂/kg_{cat} h..... 114

Figura 41: Contenido de CH₄, duración del pre-breakthrough y capacidad de adsorción de H₂O para diferentes ratios zeolita/catalizador operando a 275 °C y 0.45 kgCO₂/kg_{cat} h..... 115

Figura 42: conversión de CO₂, H₂, contenido de CH₄ y capacidad de adsorción de H₂O obtenidos durante múltiples ciclos SEM/regeneración operando a 275 °C y 0.45 kgCO₂/kg_{cat} h..... 116

Figura 43: Conversión de CO₂ para los catalizadores Ni-1, Rh-3 y Ru-2 en condiciones de metanación convencional de CO₂ con una mezcla H₂/CO₂ estequiométrica como gas de alimentación (izquierda) y composición del gas producto obtenida en condiciones de metanación convencional y de SEM para la combinación Ni-1/4A a 250 °C (derecha)..... 118

Figura 44: Espectros adquiridos en la fase gas durante los experimentos de metanación convencional de CO₂ a diferentes temperaturas para los catalizadores Ni-1, Rh-3 y Ru-2..... 119

Figura 45: Espectros FTIR *in-situ* obtenidos en la superficie de los catalizadores durante la reacción de metanación convencional de CO₂ a 250 °C para los catalizadores Ni-1, Rh-3 y Ru-2 con una mezcla estequiométrica de H₂/CO₂ como gas de alimentación..... 120

Figura 46: Espectros FTIR *in-situ* obtenidos para los catalizadores Ru-2, Rh-3 y Ni-1, operando bajo condiciones de metanación convencional de CO₂ a diferentes temperaturas y una proporción estequiométrica H₂/CO₂. Los intermedios detectados en la superficie del catalizador se muestran en el gráfico de la izquierda y los compuestos detectados en la fase gas se muestran en el de la derecha..... 121

Figura 47: Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la metanación convencional de CO ₂ . La longitud de las flechas hace referencia a la vía preferencial durante la reacción.....	122
Figura 48: Evolución de las áreas de los compuestos detectados en la fase gas con el tiempo operando bajo condiciones SEM a 275 °C con mezclas estequiométricas H ₂ :CO ₂ para las combinaciones Ni-1/4A (izquierda) y Ni-1/13X (derecha).....	123
Figura 49: Espectros FTIR <i>in-situ</i> adquiridos en la superficie de la combinación catalizador/zeolita durante la etapa de regeneración para las combinaciones Ni-1/13X (izquierda) y Ni-1/4A (derecha).....	125
Figura 50: Esquema de las diferentes etapas consideradas durante los experimentos SEM para operar cíclicamente.....	127
Figura 51: Máxima pureza de CH ₄ alcanzada y duración del periodo de pre-breakthrough en la etapa SEM en función de la presión de operación.....	128
Figura 52: Composición del gas producto a la salida del reactor TRL-3 durante las diferentes etapas de un ciclo SEM completo.....	131
Figura 53: Estimación del número de reactores necesarios para obtener un flujo continuo de CH ₄ en distintas condiciones de operación. Arriba (230 °C, 10 bar, 0.58 kg _{Cx} /kg _{cat} h). Abajo (200 °C, 10 bar, 1 kg _{Cx} /kg _{cat} h).....	132
Figura 54: X _{CO2} , contenido de CH ₄ , formación de coque y capacidades de adsorción del H ₂ O y CO ₂ en la zeolita para diferentes proporciones H ₂ /CO ₂ en el gas de alimentación.....	135
Figura 55: Evolución del perfil de temperatura en el lecho del reactor durante los experimentos SEM a 10 bar y una temperatura promedio inicial del sólido de 225 °C (izquierda) y 250 °C (derecha).....	136
Figura 56: X _{CO2} , contenido de CH ₄ , formación de coque y capacidades de adsorción del H ₂ O y CO ₂ en la zeolita para diferentes proporciones H ₂ /CO/CO ₂ en el gas de alimentación.....	137
Figura 57: Contenido de CH ₄ , duración del pre-breakthrough (min), formación de coque y capacidades de adsorción del H ₂ O y CO ₂ en la zeolita para diferentes gases de alimentación: H ₂ /CO/CO ₂ , H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ , H ₂ /CO/CO ₂ /C ₂ H ₄	138
Figura 58: Perfil de concentración del gas producto a la salida del reactor durante los experimentos SEM a 230 °C y 10 bar usando como alimentación un gas de síntesis sintético e H ₂ adicional hasta alcanzar un módulo-M de 4.....	140
Figura 59: Evolución del perfil de temperaturas del lecho durante el proceso de metanación convencional de CO con una mezcla de gas H ₂ /CO en proporciones estequiométricas operando a presión atmosférica y una temperatura inicial promedio del lecho de 275 °C.....	144
Figura 60: Evolución del perfil de temperaturas del lecho sólido durante el proceso de metanación convencional (izquierda) y condiciones SEM (derecha) operando a presión atmosférica para una mezcla H ₂ /CO/CO ₂ en proporciones estequiométricas como gas de alimentación.....	146

Figura 61: Esquema propuesto para la conversión de gas de síntesis a GNS en una configuración de la metanación convencional en dos etapas.....	149
---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Especificaciones del GNS obtenido de fuentes no convencionales.....	14
Tabla 2: Plantas industriales para la captura directa de CO ₂ del aire.....	20
Tabla 3: Catalizadores activo en reacciones de metanación de CO ₂ a baja temperatura estudiados en la literatura en los últimos años.....	28
Tabla 4: Principales ventajas y desventajas de los reactores utilizados en las reacciones de metanación.....	35
Tabla 5: Principales resultados de los diferentes materiales funcionales encontrados en la literatura para llevar a cabo el proceso SEM.....	43
Tabla 6: Balances de carbono e hidrógeno para los experimentos de metanación convencional y SEM.....	70
Tabla 7: Resultados obtenidos de la caracterización textural y físico-química de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X.....	84
Tabla 8: Composición del gas producto alcanzada en reacciones de metanación de CO y CO ₂ para diferentes catalizadores. Con un asterisco se muestra la composición del gas producto obtenida en condiciones de equilibrio termodinámico.....	98
Tabla 9: Resultado de los rendimientos obtenidos en los experimentos de metanación convencional de CO y CO ₂ y de SEM a diferentes temperaturas y velocidades superficiales del gas para mezclas estequiométricas H ₂ /CO o H ₂ /CO ₂	103
Tabla 10: Resultados de los rendimientos obtenidos en los experimentos de metanación convencional y SEM a 275 °C, presión atmosférica y velocidad espacial de 0.58 kg _{CO2} /kg _{cat} ·h y 0.45 kg _{CO2} /kg _{cat} ·h.....	110
Tabla 11: Comparación de los resultados obtenidos en esta Tesis con los más relevantes descritos en la literatura.....	152

1. Introducción

1.1 Cambio climático, emisiones de CO₂ y energía

En la actualidad, el cambio climático es considerando uno de los principales retos a nivel mundial (Mikhaylov et al., 2020). Según la Organización de las Naciones Unidas el cambio climático hace referencia a los cambios en las temperaturas y patrones climáticos a largo plazo. Estos cambios, la mayoría de ocasiones, ocurren de manera natural a través de variaciones en la actividad solar o grandes erupciones volcánicas. Sin embargo, desde el siglo XIX, las actividades humanas han sido el principal motor del cambio climático debido, en gran parte, a la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural (GN) (United Nations, 2022).

La mayoría de las alteraciones en el clima vienen provocadas por la emisión a la atmósfera de los denominados gases de efecto invernadero (GEI) que absorben parte de la radiación infrarroja emitida por el sol y la reemiten en todas las direcciones, generando un aumento de temperatura tanto en la superficie terrestre como en la atmósfera interior. Este fenómeno se conoce como efecto invernadero que, si es excesivo, tiene consecuencias negativas tanto en el planeta como en la población (Montzka et al., 2011). Las consecuencias del cambio climático van asociadas a pérdidas y daños relacionados, principalmente, con:

- ~ La disponibilidad de agua y producción de alimentos, generando alteraciones en los campos para la agricultura, la salud y productividad de los animales, así como, en el rendimiento pesquero y producción acuícola.
- ~ La salud y el bienestar de las personas que pueden verse afectadas por enfermedades infecciosas, desnutrición generada por calor e incendios forestales, problemas en la salud mental y desplazamientos masivos incrementando el crecimiento de la población en áreas concretas.
- ~ Las ciudades, asentamientos e infraestructuras a través de inundaciones y tormentas con daños asociados tanto a infraestructuras como a sectores económicos clave.
- ~ La biodiversidad y ecosistemas terrestres, de agua dulce y oceánicos.

La mayoría de las emisiones de GEI proceden de actividades humanas tales como el transporte, la generación de energía y la actividad industrial. Los principales

compuestos que se consideran GEI son el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), los óxidos de nitrógeno (N_2O) y los clorofluorocarburos (CCl_3F y CCl_2F_2) dado que son los gases cuyas emisiones han aumentado en mayor medida tras la revolución industrial, y cuya persistencia en la atmósfera puede variar desde los 10 años para el CO_2 y CH_4 hasta los 100 años para el N_2O y los CFCs (Ledley et al., 1999). De todos ellos, cabe destacar que el 76 % de las emisiones antropogénicas de GEI son CO_2 (Zheng et al., 2019). Es por ello que el aumento en la concentración de CO_2 en la atmósfera es lo que se considera que ha desencadenado el cambio climático. Como se muestra en la Figura 1 (izquierda), las emisiones de CO_2 procedentes de la generación de energía y los procesos industriales han aumentado exponencialmente en los últimos años hasta alcanzar las 36.8 Gt en 2022 según la Agencia Internacional de la Energía (AIE) (AIE, 2022a). Como consecuencia de estas emisiones, la concentración de CO_2 en la atmósfera ha ido aumentando a lo largo de los años alcanzando en el año 2023 un máximo de 421 ppm, tal y como se aprecia en la Figura 1 (derecha) (Xin Lan & Ralph Keeling, 2024).

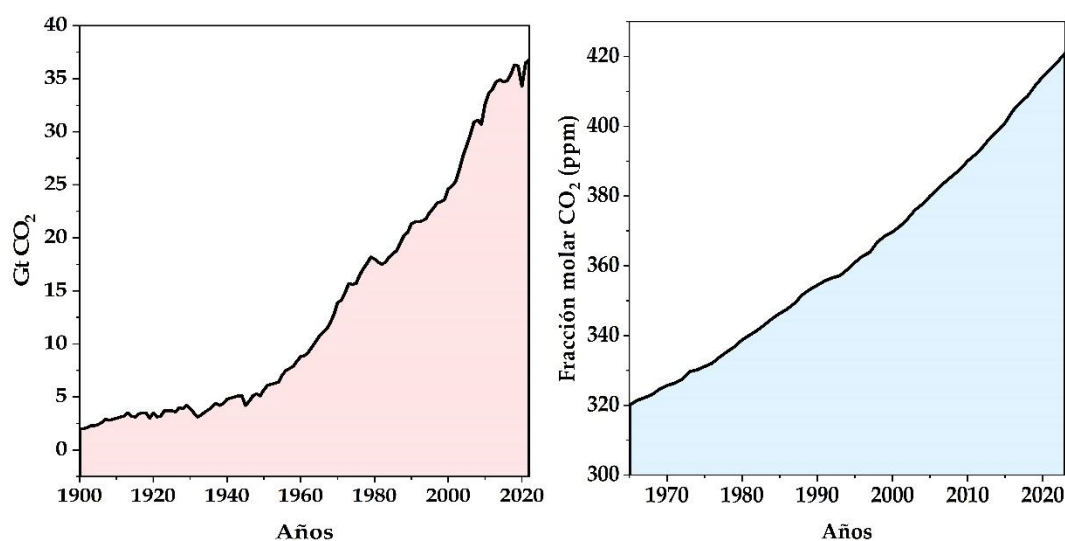


Figura 1: Emisiones (izquierda) y concentración (derecha) de CO_2 a la atmósfera a lo largo de los años (Fuente AIE (AIE, 2022a; Xin Lan & Ralph Keeling, 2024))

La quema de combustibles fósiles para generación de calor y electricidad en la industria y en el sector residencial, así como el transporte, son las actividades que más cantidad de CO_2 emiten a la atmósfera tal y como se observa en la Figura 2. Concretamente, en el año 2022, las emisiones de CO_2 provenientes de la combustión de combustibles fósiles para la producción de energía y calor crecieron alrededor de 423 Mt. Mientras que las emisiones de CO_2 de los procesos industriales disminuyeron en 102 Mt, respecto al año anterior. Esta reducción en los procesos industriales fue liderada principalmente por

China en donde la producción de cemento y del acero disminuyeron un 10 % y un 2% respectivamente, debido principalmente a la pandemia del COVID-19.

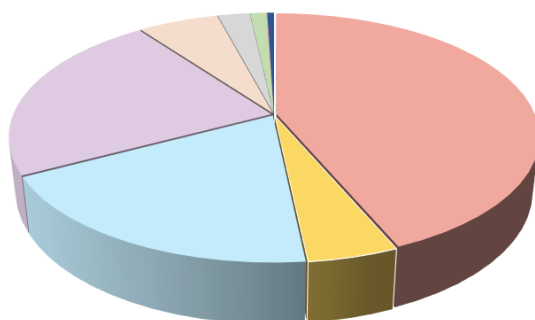
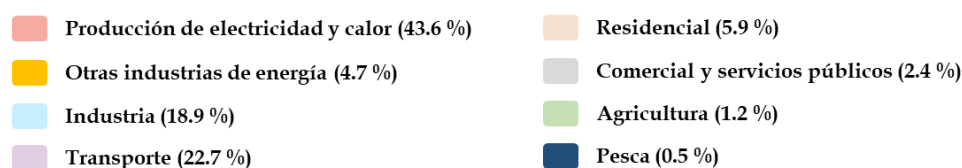


Figura 2: Emisiones globales de CO₂ por sectores en el año 2021 (Fuente: AIE, 2023)

En la Figura 3 se observa la producción mundial de combustibles fósiles en función del tiempo. Se puede apreciar como en el año 2020 hubo una caída en la producción de carbón, petróleo y gas natural. En los años posteriores, se observa un incremento más pronunciado en la producción de carbón y petróleo mientras que en la producción de gas natural dicho incremento ha sido más sutil. Este cambio en las tendencias se debe principalmente a que la generación de electricidad en regiones como Asia ha pasado de ser a partir del gas natural a obtenerse a partir del carbón. En 2022, las emisiones de CO₂ originadas por la quema de gas natural disminuyeron en 118 Mt debido a las restricciones de suministro del mismo. Esta reducción del 13.5 %, aproximadamente, tuvo lugar principalmente en Europa por el conflicto entre Ucrania y Rusia, ya que en países como EEUU y Canadá su uso se incrementó un 5.8 %. Al contrario que en el caso del gas natural, las emisiones de CO₂ provenientes de la combustión del carbón crecieron un 1.6 % o 243 Mt, alcanzando un nuevo récord histórico de casi 15.5 Gt. De igual manera, las emisiones a partir del petróleo aumentaron un 2.5 % o 268 Mt, alcanzando los 11.2 Gt en 2022, correspondiendo la mitad de este incremento al sector de la aviación (AIE, 2022a).

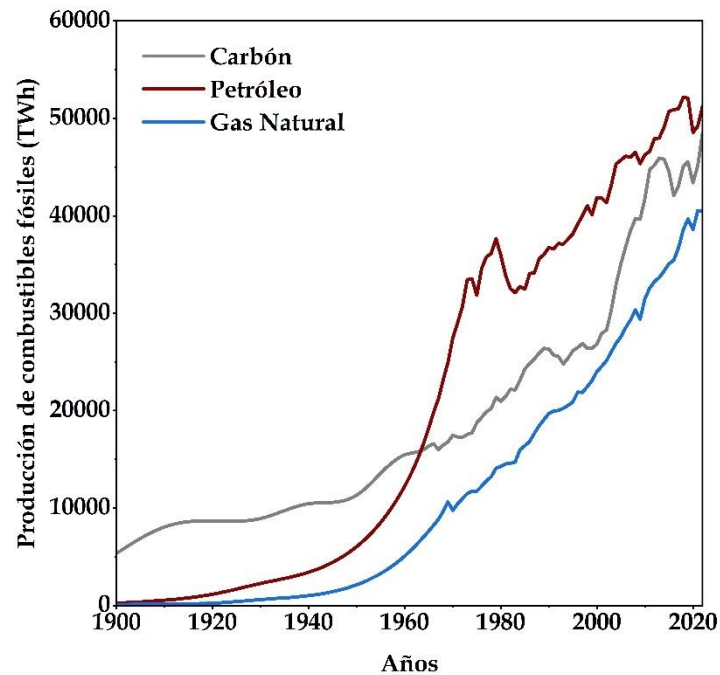


Figura 3: Evolución de la producción mundial de los combustibles fósiles con los años

Tradicionalmente, los países industrializados eran los emisores de la mayor parte de GEI de origen antropogénico. Sin embargo, hoy en día, las emisiones de los países en desarrollo han superado las emisiones de los países más industrializados. En la Figura 4 se muestran las emisiones de CO₂ anuales generadas por la industria y la quema de combustibles en las diferentes regiones del mundo, siendo China el país con más emisiones de CO₂ actualmente.

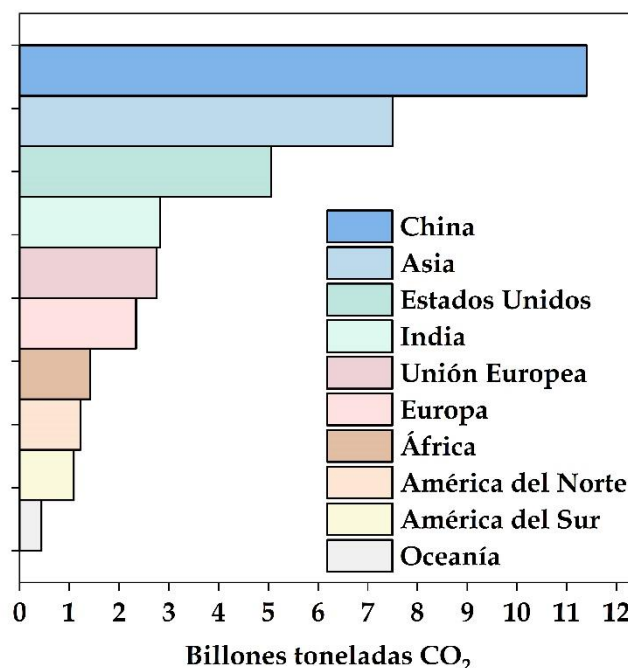


Figura 4: Emisiones de CO₂ en el año 2022 generadas por la quema de combustibles fósiles en procesos industriales en diferentes regiones (Hannah & Roser, 2020)

1.1.1 Medidas hacia un sistema energético sostenible

Con el objetivo de limitar el aumento de la temperatura media mundial a 1.5 °C sobre los niveles preindustriales para el año 2050, diferentes países representados en el Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) propusieron el Acuerdo de París de 2015 (UNFCCC, 2016). Este acuerdo proponía una transformación económica y social para lograr un desarrollo sostenible a nivel global con especial referencia al principio de equidad sobre el cambio climático. Según el Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, el Acuerdo de París establece tres objetivos principales: i) evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2 °C respecto a los niveles preindustriales, ii) aumentar la capacidad de adaptación a los efectos adversos del cambio climático y iii) garantizar que todos los flujos financieros estén alineados con un modelo de desarrollo que sea resiliente al cambio climático y tenga bajas emisiones GEI. Para ello se proponían diferentes medidas climáticas en horizontes temporales a largo plazo para, así, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En base a los resultados obtenidos y las estrategias adoptadas por cada país, cada 5 años se hace un balance con el objetivo de poder acoger nuevas medidas más ambiciosas.

El acuerdo de París tiene en cuenta que los impactos climáticos no se distribuyen igualitariamente y que las capacidades locales para adaptarse a estos impactos pueden variar considerablemente de una región a otra. En este sentido, para avanzar hacia un mundo con bajas emisiones de carbono, todos los países deben de realizar esfuerzos de mitigación, es decir, se debe descarbonizar los sistemas energéticos de los países industrializados y encaminar a los países en vías de desarrollo hacia procesos de producción con bajas emisiones de CO₂. En el caso de Europa, se propuso en 2019 el Pacto Verde Europeo. Se trata de una nueva iniciativa basada en una estrategia de crecimiento de la Unión Europea (UE) que aspira a transformar la UE en una sociedad justa y próspera con una economía competitiva para el desarrollo sostenible. El pacto Verde Europeo recoge una serie de medidas políticas sobre el clima, energía y transporte para reducir las emisiones netas de GEI respecto al año 1990. Concretamente propone alcanzar al menos un 55 % menos de emisiones en 2030 y alcanzar en 2050 la neutralidad climática, es decir, reducir a cero las emisiones netas (Fetting, 2020). En esta transición energética, se establecieron tres objetivos principales: **i)** reducción de las emisiones de GEI con respecto a los niveles de 1990, **ii)** incremento del uso de energías renovables en el consumo final de energía y, **iii)** mejora de la eficiencia energética (Marco, 2020). El objetivo de este acuerdo es facilitar la transición hacia una economía con bajas emisiones de CO₂ a través de acciones de descarbonización (Zheng et al., 2019). Respecto a las medidas propuestas en Europa para la descarbonización y poder alcanzar la reducción de emisiones acordados a nivel europeo se han propuesto los siguientes paquetes de medidas:

- ~ Paquete 2020 de Energía y cambio climático, correspondiente a la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Estas medidas apuestan por una reducción del 20 % de las emisiones de GEI, una mejora del 20 % de la eficiencia energética y un incremento del 20 % de energías renovables.
- ~ Marco de energía y Clima a 2030, correspondiente a La Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo del 11 de Diciembre del 2018 relativa al fomento del uso de energía procedentes de fuentes renovables, con el objetivo obligatorio para cada Estado Miembro de, alcanzar una cuota mínima de energía procedente de fuentes renovables hasta de un 32 % en el consumo final bruto de energía y, hasta un 14 % en el consumo final de energía para todos los tipos de

transporte, ambos en un horizonte temporal hasta el año 2030. Los sectores más intensivos del uso de la energía deberán reducir sus emisiones un 61 % respecto al 2005 y, los sectores restantes un 40%.

En este escenario, una de las estrategias propuestas consiste en disminuir la dependencia de los combustibles fósiles tanto por su elevada emisión de GEI como por su naturaleza no renovable. Para ello, se ha propuesto limitar la extracción de combustibles fósiles de manera que un tercio de las reservas actuales de petróleo, la mitad del gas natural y el 80 % del carbón, deberían permanecer sin explotar en 2050 (Welsby et al., 2021).

Las normativas establecidas por los diferentes organismos para reducir las emisiones de GEI reflejan la preocupación por el cambio climático y sus consecuencias en los diferentes países. Por ello, la comunidad científica ha puesto el foco en la búsqueda de nuevas estrategias para reducir el uso de los combustibles fósiles. La disminución de la utilización de los combustibles fósiles va ligada a un crecimiento de las fuentes renovables para la producción de energía, las cuales requieren la aportación de importantes inversiones (Barreto, 2018). Por lo tanto, el horizonte temporal para una completa sustitución de las fuentes de origen fósil por las renovables es todavía una incógnita. Paralelamente, con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂, cada vez hay más avances tecnológicos tanto en la captura de las emisiones de CO₂ como en la transformación del CO₂ en otros productos de alto valor añadido. Según la IEA, se espera que, como se muestra en la Figura 5, la producción energética a partir de combustibles fósiles disminuya notablemente desde la actualidad hasta el año 2050.

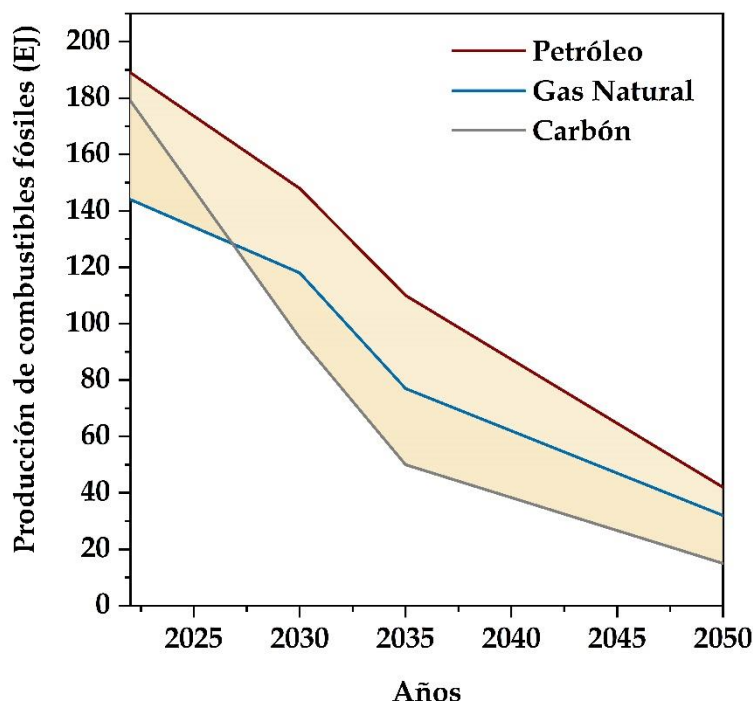


Figura 5: Predicción de la eliminación progresiva combustibles fósiles de la actualidad al 2050 (AIE, 2023b)

1.1.2.1 Gas Natural

En el transcurso hacia un sistema energético basado en el uso de energías renovables y combustibles con bajo o nulo contenido en carbono fósil, el gas natural va a jugar un papel clave debido, principalmente, a tres razones. En primer lugar, se considera un combustible fósil relativamente limpio en comparación con el petróleo y el carbón. Esto se debe principalmente a su menor contenido de carbono, que se traduce en menores emisiones de CO_2 por unidad de energía en comparación con otros combustibles fósiles (unos 14 kgC/GJ en el caso del GN frente a los 20 kgC/GJ del petróleo y los 25 kgC/GJ del carbón) (Research, 2001). Además, es un combustible más limpio que prácticamente no contiene metales pesados ni compuestos de azufre (Bolt et al., 2020). En segundo lugar, se trata de un vector energético versátil ya que además de utilizarse para generar electricidad también se puede emplear en el sector industrial, del transporte y en el residencial. Si se compara el CH_4 con otros vectores energéticos como el H_2 , el CH_4 posee una densidad energética superior que permite transportar grandes cantidades de energía en un menor volumen (35.8 MJ/Nm³ en el caso del CH_4 respecto a 10.8 MJ/Nm³ para el H_2). Del mismo modo, el CH_4 no traspasa las redes metálicas utilizadas en las tuberías por lo que tanto el transporte como la distribución son menos costosos y seguros. Por último, cabe destacar que es fácilmente almacenable y puede transportarse

eficientemente por gasoductos como gas natural licuado (GNL) o en grandes buques desde las zonas en las que se produce hasta el lugar de consumo. Su sencillo almacenamiento potencia que pueda utilizarse cómodamente ante las fluctuaciones de la demanda energética, tanto estacionales como a corto plazo (van der Zwaan et al., 2022; Walspurger, Haije, et al., 2014).

El GN está formado principalmente por CH_4 aunque tiene otros compuestos como etano, propano, butano, hidrocarburos superiores como pentano, hexano, heptano, octano, CO_2 , H_2S y gases nobles en menor cantidad. La composición final del GN varía en función del yacimiento del que se obtiene y, según su procedencia. El GN puede clasificarse en: **i)** gas convencional, que se obtiene de rocas porosas de fácil acceso o se encuentra asociado al petróleo, en este caso el hidrocarburo se produce en una roca pero migra a otra roca reservorio de la que se extrae o **ii)** gas no convencional, que se encuentra en areniscas profundas y poco permeables o en los poros superficiales de los yacimientos de carbón, en este caso el hidrocarburo se obtiene de la roca en la que se genera (Zichittella & Pérez-Ramírez, 2021). Una vez que se obtiene el GN crudo ha de pasar por una serie de etapas de limpieza en las que se eliminan los compuestos de mercurio, azufre, hidrocarburos pesados, etc., hasta obtener un producto que cumpla las especificaciones indicadas para su introducción en el gasoducto. Estas etapas generalmente constan de una etapa de purificación, una de separación de los componentes con alto valor añadido para que puedan utilizarse como materias primas en otros procesos y una etapa final de licuefacción para su transporte y almacenamiento (Faramawy et al., 2016).

Como se observa en la gráfica 6 (izquierda), las predicciones más recientes de la AIE apuntan a que el gas natural va ser el combustible fósil que mantenga una mayor producción desde la actualidad hasta el año 2040 (Zichittella & Pérez-Ramírez, 2021). En base a estas predicciones y al avance tecnológico tanto en la obtención del gas no convencional como en las turbinas que transforman el gas en electricidad (Burnham et al., 2012), no parece que en un intervalo temporal cercano vaya a disminuir drásticamente su consumo. Sin embargo, tras la invasión de Ucrania por parte de Rusia a inicios de 2022, Europa ha puesto de manifiesto su preocupación por la seguridad del suministro y por los altos precios ya que Rusia es uno de los principales proveedores de gas a Europa (Kotek et al., 2023). Generalmente el precio de la energía viene definido por una evaluación de los costes de producción, transporte, distribución y consumo de los

mismos para garantizar la eficacia de la economía en su conjunto. De esta manera, se pretendía proteger a los consumidores de los monopolios naturales y precios demasiado elevados, garantizando la disponibilidad de energía y manteniendo unos precios asequibles que garantizaran el desarrollo económico mundial (Giziene & Zalgiryte, 2015). Sin embargo, como se muestra en la Figura 6 (derecha), a pesar de que el precio del gas ha sufrido ligeras oscilaciones a lo largo de los años, el precio más alto se alcanzó en 2022, año coincidente con la guerra entre Rusia y Ucrania debido a la situación geopolítica y las sanciones impuestas a Rusia (Kotek et al., 2023).

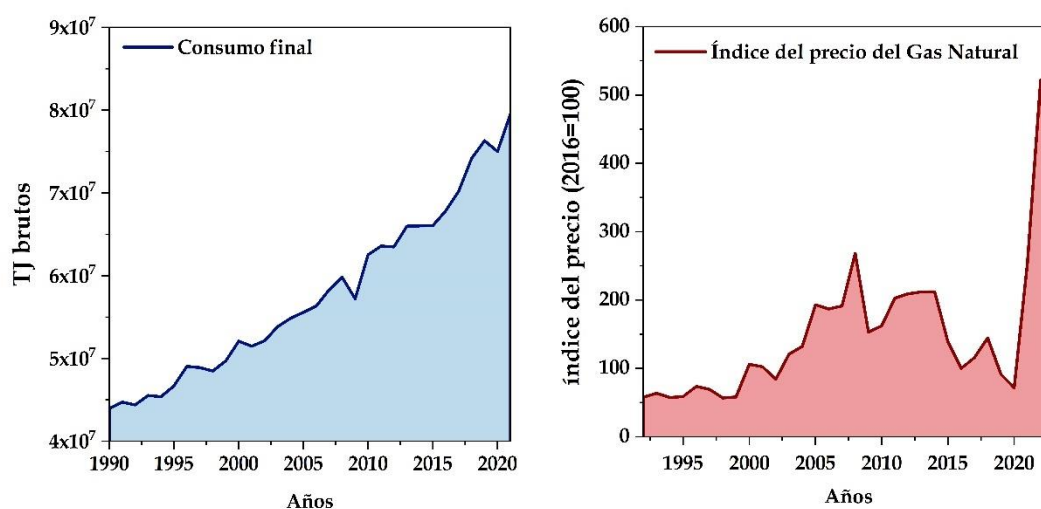


Figura 6: Demanda mundial de gas natural con los años (derecha) y precio mundial de gas natural con los años (izquierda). Fuente: AIE, 2023a; IMF, 2024

Aunque es incuestionable que la producción de gas natural está cambiando los sistemas energéticos en el mundo entero, es necesario tener en cuenta que proporcionará una cantidad finita de gas asequible durante un tiempo limitado por lo que se han de buscar otras alternativas más sostenibles a largo plazo que garanticen su suministro. Además, en los últimos años, se ha puesto en evidencia la vulnerabilidad del sistema energético europeo ante imprevistos como una pandemia o una guerra.

1.1.2.2 Transición hacia los combustibles alternativos

La actual crisis energética ocasionada por la escasez de gas natural y la consiguiente subida de precios ha contribuido positivamente al desarrollo de una industria de combustibles alternativos. En este contexto, y teniendo en cuenta la necesidad de reducción de las emisiones de GEI, las fuentes de energía renovable desempeñan un papel crucial en la descarbonización de la economía. Sin embargo, la generación de

energía a partir de fuentes renovables (solar, eólica, hidráulica) requiere de nuevas tecnologías e inversiones. Además, las fluctuaciones en la generación de energía son un desafío pendiente de resolver ya que provocan inestabilidad energética (Bohdan et al., 2023).

Una alternativa prometedora a los combustibles fósiles son los combustibles sintéticos con origen renovable, los cuales sustituyen, al menos en parte, a los combustibles fósiles clásicos contribuyendo a la descarbonización. Según el Reglamento (UE) 2023/1804 del parlamento europeo y del consejo de 13 de septiembre de 2023, dentro de los combustibles alternativos renovables se incluyen los siguientes:

- *Biocombustibles*: combustibles líquidos destinados al transporte y producidos a partir de biomasa, entre los que se incluyen el biodiésel, bioetanol, biogás y biometano, entre otros (Directiva (UE) 2018/2001).
- *Combustibles renovables de origen no biológico/ Combustibles sintéticos (e-fuels)*: se trata de combustibles líquidos o gaseosos cuya energía proviene de fuentes renovables distintas de la biomasa, como la electricidad renovable. Por ejemplo, para que un combustible se considere sintético, el hidrógeno introducido en su síntesis ha de producirse mediante electrólisis usando energía renovable y la fuente de carbono debe provenir de fuentes renovables (Directiva (UE) 2018/2001).

Una vez definidos los diferentes combustibles y las normativas descritas en el apartado 1.1.1, cabe destacar El plan REPowerEU propuesto por la Comisión Europea (COM(2022)230), que ha surgido para reducir con rapidez la dependencia de los combustibles fósiles y facilitar la transición ecológica. El objetivo de este plan consiste en conseguir que en 2030 al menos el 4% de los combustibles en el sector transporte provengan de biocombustibles y un 5.6 % de combustibles renovables de origen no biológico, lo cual dará lugar a una reducción de un 16 % en la emisión de GEI. Además, el uso de estos combustibles permite su almacenamiento y transporte mediante las mismas infraestructuras que los actuales combustibles fósiles, lo que los convierte en una fuente de energía más flexible y fiable que otras opciones renovables.

Otra alternativa para mitigar las emisiones de carbono y favorecer la economía circular es a través de los combustibles de carbono reciclado. Estos combustibles no se consideran renovables ya que se producen a partir de flujos de residuos líquidos o sólidos de origen no renovable o a partir de gases residuales de proceso (el CO₂ no proviene de fuentes

biogénicas) y gases de escape de origen no renovable producidos como consecuencia inevitable e involuntaria del proceso de producción en instalaciones industriales (Directiva (UE) 2018/2001).

Hoy en día, el uso de biomasa o CO₂ capturado como materia prima se está convirtiendo en una de las fuentes más importantes para la producción de energía ya que mejoran la seguridad energética y reducen las emisiones de CO₂ de origen fósil, consiguiendo de esta manera que los GEI se conviertan en materias primas para sintetizar combustibles alternativos. A pesar de que con el uso de estos combustibles alternativos se libera de nuevo a la atmósfera el CO₂ fósil previamente utilizado en su síntesis, el uso del mismo reduce el consumo de combustible fósil, reduciéndose así las emisiones globales. En este sentido el CO₂ puede considerarse como una materia prima esencial para la síntesis de vectores energéticos renovables y no como un residuo industrial (Ram & Salkuti, 2023). Además, existe la posibilidad de capturar y transformar el CO₂ que se emite en la quema de los combustibles sintéticos en electricidad mediante técnicas de captura y utilización del carbono (CCU) dando lugar a un vector energético libre de carbono (Rosa, 2017). De esta manera, para el caso de combustibles sintéticos obtenidos a partir de biomasa se podrían obtener emisiones neutras al carbono o negativas en el que caso que se almacenen y no se vuelvan a liberar a la atmósfera. A medida que se incrementa la demanda de fuentes de energía renovables y sostenibles, es posible que los combustibles sintéticos desempeñen un papel fundamental en el mix energético mundial. El despliegue de las instalaciones de generación de energía renovable puede ofrecer nuevas oportunidades para producir combustibles renovables fabricados a partir de energía renovable. Sin embargo, todavía se requieren esfuerzos para su desarrollo a gran escala ya que sus instalaciones de procesamiento necesitan una gran inversión de capital (Ram & Salkuti, 2023).

1.2 Gas Natural sintético

En esta transición energética, la producción de gas natural sintético (GNS) juega un papel clave ya que permite almacenar los excedentes de energía renovable que se pudieran producir en forma de GNS, considerándolo un vector energético renovable. Además, tiene la ventaja de almacenarse y transportarse a través de las infraestructuras existentes de gas natural. Por todo ello, cuenta con el respaldo de la Comisión Europea ya que su producción se ha propuesto como una estrategia para reducir el riesgo y los

costes que conllevan las interrupciones de suministro de gas (Bolt et al., 2020; Kopyscinski et al., 2010).

Actualmente, la producción de GNS se lleva a cabo a partir de fuentes tanto renovables como no renovables. Dentro de las no renovables, destaca la obtención del GNS a partir de la gasificación del carbón, cuyas plantas industriales se encuentran principalmente en Estados Unidos (Bolt et al., 2020). Sin embargo, esta Tesis se va a centrar en la producción de GNS a partir tanto del carbono capturado en procesos industriales (combustible de carbono reciclado) como del procedente de la biomasa (combustible sintético) ya que, según la Directiva (UE) 2018/2001, se espera que en el 2030 los combustibles sintéticos representen el 1 % de la energía utilizada en el sector de transporte terrestre y el 1.2 % del sector de transporte marítimo.

En este escenario, como se muestra en la Figura 7, existen diferentes posibilidades para la producción de GNS en función de cuál sea la fuente de carbono y la de hidrógeno. Una alternativa es utilizar una fuente de carbono capturada de procesos industriales o directamente del aire contribuyendo a la reducción de las emisiones netas de GEI. Esta fuente de carbono se ha de combinar con una fuente de H_2 , que se obtendría de la electrólisis de H_2O (Walspurger, Haije, et al., 2014). Otra posibilidad es obtener directamente GNS mediante la gasificación de la biomasa y la posterior metanación del gas producido (Zwart et al., 2006). La elección de una ruta u otra para producir GNS depende de las condiciones locales y la infraestructura disponible. Sin embargo, la producción de GNS a partir de CO_2 capturado e H_2 renovable está ganando más atención en los últimos años debido a la escalabilidad y la total integración con las redes de energía renovable. Además, tiene una ventaja adicional en términos de reducción directa de CO_2 atmosférico (Dahiru et al., 2022).

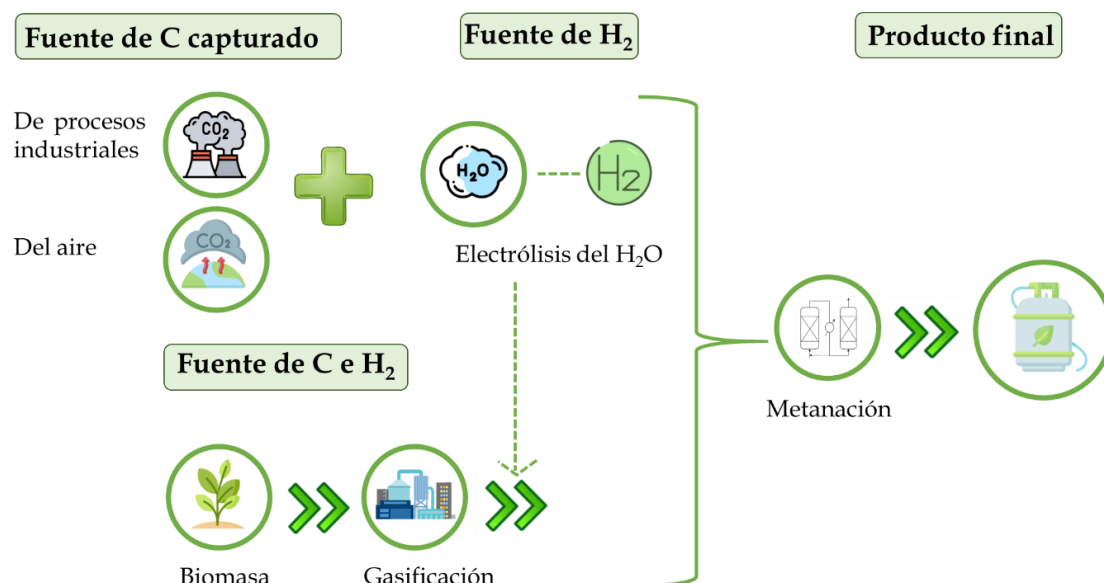


Figura 7: Esquema de diferentes flujos de alimentación para la producción de gas natural sintético renovable

En todos los casos, el objetivo es alcanzar un GNS con suficiente calidad para que pueda inyectarse en la red actual de GN y utilizarse como fuente de energía. Según las disposiciones generales del BOE-A-2011-15496, las especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales en el Sistema Gasista Español son las mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1: Especificaciones del GNS obtenido de fuentes no convencionales (BOE-A-2011-15496, 2011)

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
CH ₄	mol %	95	-
CO	mol %	-	2
H ₂	mol %	-	5
Comp. Halogenados: Flúor, Cloro	mg/m ³	-	10 1
Amoníaco	mg/m ³	-	3
Mercurio	μg/m ³	-	1
Siloxanos	mg/m ³	-	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg/m ³	-	500
Microorganismos	-	Técnicamente puro	
Polvo/Partículas	-	Técnicamente puro	

(*) Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: (0°C, V0°C, 1.01325 bar))

1.2.1 Obtención de gas de síntesis a partir de biomasa

La biomasa es una fuente de energía renovable ampliamente extendida con un gran potencial para sustituir a los combustibles fósiles, y cuya utilización va en aumento con el paso de los años (Struis et al., 2009). Según la asociación mundial de la energía, en el año 2020 un 20 % de la energía global consumida se obtuvo a partir de fuentes

renovables y, dentro de esas energías renovables, un 21 % a partir de la biomasa (Global Bioenergy Statistics, 2022). En el año 2022, en la UE se produjeron 98.1Mtoe (millones toneladas equivalentes de petróleo) de energía a partir de biomasa, más concretamente en España se produjeron 5.3 Mtoe (Energía, 2023; EurObserv'ER, 2024).

Cuando la energía se obtiene a partir de la biomasa sólida se suele hacer a través de un proceso de combustión o se transforma el sólido en gas mediante un proceso de conversión biológico o termoquímico. Cuando el objetivo es la producción de un gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) que sirva como fuente de energía o como materia prima para la síntesis de otros productos químicos, los procesos termoquímicos son la opción más ventajosa. Entre ellos, la tecnología de gasificación permite transformar la biomasa en un gas de síntesis empleando como agente gasificante vapor, oxígeno o aire (Rauch et al., 2014). Para la producción de combustibles sintéticos la gasificación con vapor suele ser la tecnología más prometedora, ya que permite producir un gas con un elevado contenido en H_2 , así como prescindir de unidades de separación de aire para generar el O_2 necesario en la gasificación. Sin embargo, debido al carácter fuertemente endotérmico de las reacciones de gasificación con vapor, el tipo de tecnología habitualmente propuesto es la gasificación indirecta en un sistema de lecho fluidizado dual (DFB) el cual se muestra en la Figura 8. Como se observa, se basa en el uso de dos reactores de lecho fluidizado interconectados en los que una parte del calor necesario en el gasificador es suministrada mediante el calor sensible de una corriente de sólido a alta temperatura que circula desde el segundo reactor. En este segundo reactor, el residuo carbonoso no convertido en el gasificador (comúnmente denominado char) se quema en presencia de aire con el fin de calentar el material circulante. De esta manera, como no se introduce aire en el reactor de gasificación, el gas de síntesis obtenido no está diluido con nitrógeno, lo que resulta en un alto poder calorífico y una ampliación del rango de usos en posibles procesos de síntesis química. Al utilizar H_2O como agente gasificante, la corriente obtenida presenta un contenido de H_2 entre un 20-40 % vol. (base seca (b.s)) y un contenido de hidrocarburos pesados condensables (alquitranes) relativamente bajo (2-10 g/m³) (Corella et al., 2007; Pfeifer et al., 2009). Generalmente en este tipo de gasificación suele emplearse un mineral natural como material de lecho como la olivina, que tiene una elevada resistencia a la atricción y una actividad catalítica moderada para las reacciones de craqueo de alquitranes (Pfeifer et al., 2009).

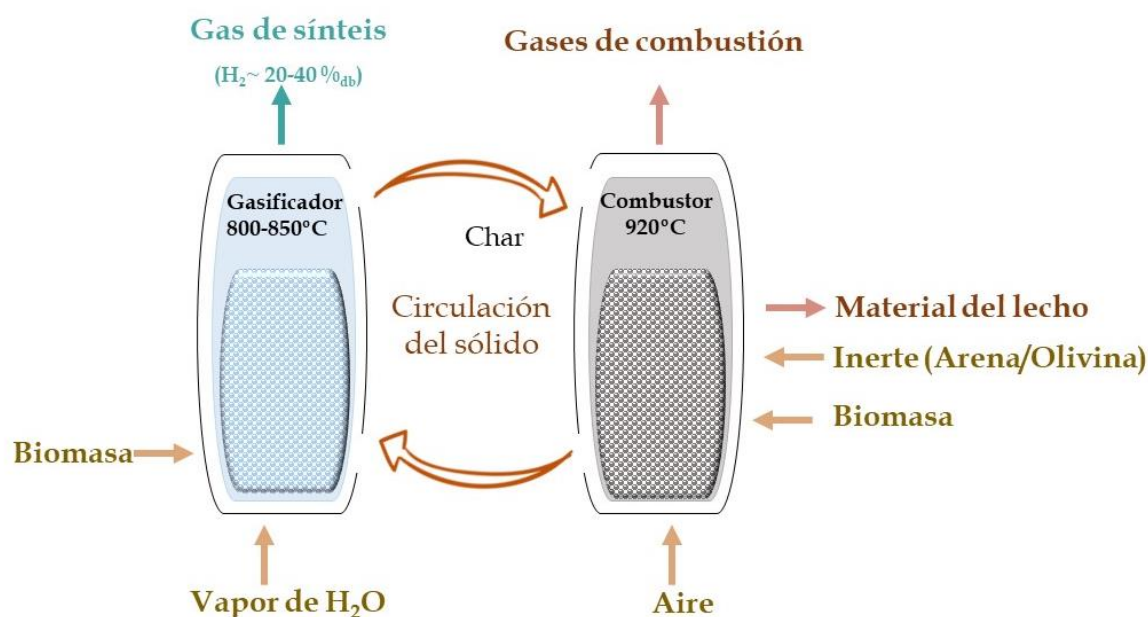


Figura 8: Esquema del proceso de gasificación indirecta utilizando biomasa como materia prima

Con el objetivo de mejorar las prestaciones de este sistema de gasificación indirecta, surgió el proceso de gasificación indirecta en presencia de CaO (denominada gasificación asistida o mejorada por sus siglas en inglés *Sorption Enhanced Gasification*, SEG). Con este proceso se obtienen mayores rendimientos de H_2 lo cual favorece la producción de GNS (Dai & Whitty, 2022). Este proceso es un sistema de gasificación indirecta en el cual el material de lecho circulante entre los reactores es fundamentalmente CaO . El material circulante reacciona con el CO_2 en el gasificador, según la reacción de carbonatación ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$; $\Delta H = -178.8 \text{ kJ/mol}$), desplazando así las reacciones de gasificación y de desplazamiento del H_2O (i.e. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) hacia la producción de H_2 . De esta forma, el aporte energético en el gasificador viene, por un lado, de la reacción exotérmica de carbonatación del CaO y, por otro lado, del calor sensible de los sólidos circulantes desde el reactor de combustión que está a una mayor temperatura. La presencia de la energía adicional proveniente de la reacción de carbonatación permite reducir la circulación de sólidos entre reactores notablemente con respecto al proceso de gasificación indirecta convencional. Para que la carbonatación pueda tener lugar en el gasificador, éste debe operar a temperaturas entre $600-750^{\circ}\text{C}$, sustancialmente más bajas que en la gasificación indirecta convencional. Este concepto se encuentra esquematizado en la Figura 9. Como se puede observar, la biomasa no convertida sale del gasificador junto con el CaO parcialmente carbonatado y se envían al reactor de combustión/calcinación en el que se alimentaría aire u oxígeno para quemar el residuo carbonoso no convertido y suministrar así el calor necesario para

calentar los sólidos y calcinar el CaCO_3 (Florin & Harris, 2008). El producto que se obtiene es un gas de síntesis o syngas, compuesto principalmente por CO , CO_2 e H_2 (>60 %vol.) que se utiliza como intermediario en la producción de otros productos de interés como hidrocarburos sintéticos o metanol. Además, cabe destacar que el CaO utilizado actúa como catalizador de craqueo de los alquitranes, dando lugar a un contenido de los mismos en el gas de síntesis sustancialmente menor que en la gasificación indirecta convencional a pesar de la operación a una menor temperatura (Pfeifer et al., 2009).

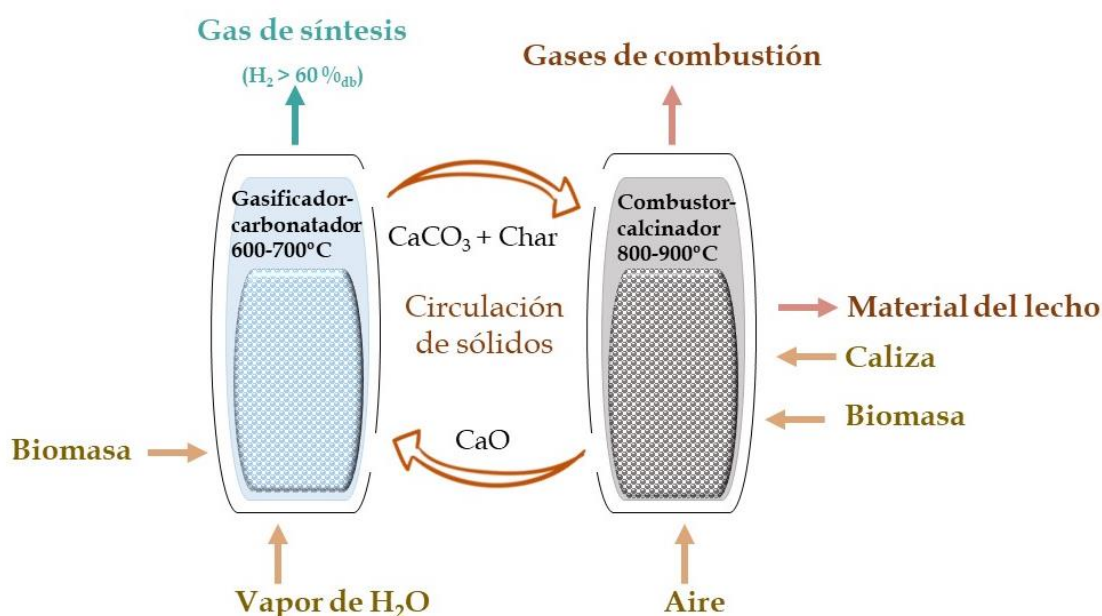


Figura 9: Esquema del proceso de gasificación indirecta asistida con CaO (SEG) utilizando biomasa como materia prima

Una de las características más ventajosas del proceso de gasificación SEG, desde el punto de vista de la producción de combustibles sintéticos, es la posibilidad de ajustar las proporciones de $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ en el gas de síntesis producido actuando sobre variables de operación del proceso tales como la temperatura y la proporción sorbente/biomasa en el gasificador (Martínez & Romano, 2016). De esta forma, se evitaría colocar un reactor de separación de CO_2 u otros de acondicionamiento aguas abajo del gasificador, simplificando de forma notable el proceso y reduciendo el coste de capital del mismo. Con el objetivo de favorecer el rendimiento hacia la producción de GNS, interesa ajustar la composición del gas de síntesis a un módulo M ($(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$) de 3 (Martínez & Romano, 2016). Además, cabe destacar que, en el caso de que el gas de síntesis producido no tuviese la cantidad suficiente de H_2 , sería posible introducir H_2 renovable

(obtenido mediante electrólisis utilizando energía renovable eólica o fotovoltaica) aumentando así la eficiencia de la ruta de producción de biomasa a GNS.

La efectividad de este proceso SEG ha sido demostrada en varias plantas piloto en Europa. A escala comercial destaca el proyecto de gasificación de biomasa de Gotemburgo (GoBiGas), en el que se ha construido una planta de demostración que produce 20 MW de metano renovable a partir de residuos forestales en un gasificador dual de lecho fluidizado (H. Li et al., 2017; Thunman et al., 2019). A pesar de que GoBiGas es la planta con mayor capacidad, en Güssing (Austria) hay una planta de Gasificación de Biomasa de 8 MW en la que se obtiene GNS a través de un proceso de gasificación en lecho fluidizado circulante de biomasa leñosa seguido de etapas de limpieza y, finalmente, de metanación (Bolhàr-Nordenkamp et al., 2003; Koppatz et al., 2009). A menor escala se encuentran el gasificador de 200 kWt de lecho fluidizado de la Universidad de Stuttgart (Hawthorne et al., 2012) y el de 100 kWt de la Universidad Técnica de Viena (Mauerhofer et al., 2021), en los que se ha estudiado el proceso de gasificación SEG de distintos tipos de biomasa y residuos a lo largo de los últimos años.

1.2.2 Obtención de GNS a partir de CO₂ reciclado e H₂ renovable

Alternativamente, la producción de GNS podría llevarse a cabo a partir de una corriente de CO₂ e H₂ que tendrían su origen en procesos de captura de CO₂ de procesos industriales y/o del aire y de fuentes renovables, respectivamente. En este escenario, el CO₂ se obtendría en forma de corriente gaseosa concentrada utilizando un proceso o tecnología de separación o captura de CO₂ en una fuente emisora de este gas, como puede ser una industria o una central eléctrica o directamente del aire.

Respecto al CO₂ capturado en procesos industriales, generalmente, la captura puede llevarse a cabo en tres formas diferentes, lo cual da lugar a las tecnologías de captura que se resumen en la Figura 10 (W. Gao et al., 2020). Concretamente, estas tecnologías se clasifican en tecnologías:

- **Pre-combustión**, cuando el CO₂ se separa antes de realizarse la combustión y se obtiene una corriente rica en H₂. Las tecnologías más utilizadas en este caso son la absorción con un solvente líquido o sorbente sólido, la adsorción con sorbente sólido o la separación por membranas (Jansen et al., 2015).
- **Post-combustión**, cuando el CO₂ se separa del gas generado tras la combustión. En este caso la opción ampliamente utilizada es la absorción química mediante

solventes orgánicos (principalmente aminas), aunque también existen tecnologías prometedoras como la adsorción con sólidos y/o la reacción con sorbentes sólidos como los óxidos de Ca (Y. Wang et al., 2017).

- **Oxi-combustión**, cuando la combustión se lleva a cabo con O_2 puro como oxidante, obteniéndose así un gas de combustión compuesto principalmente por CO_2 y H_2O . Estas tecnologías necesitan de métodos de obtención de O_2 a partir del aire como la destilación criogénica o el uso de membranas (F. Wu et al., 2018).

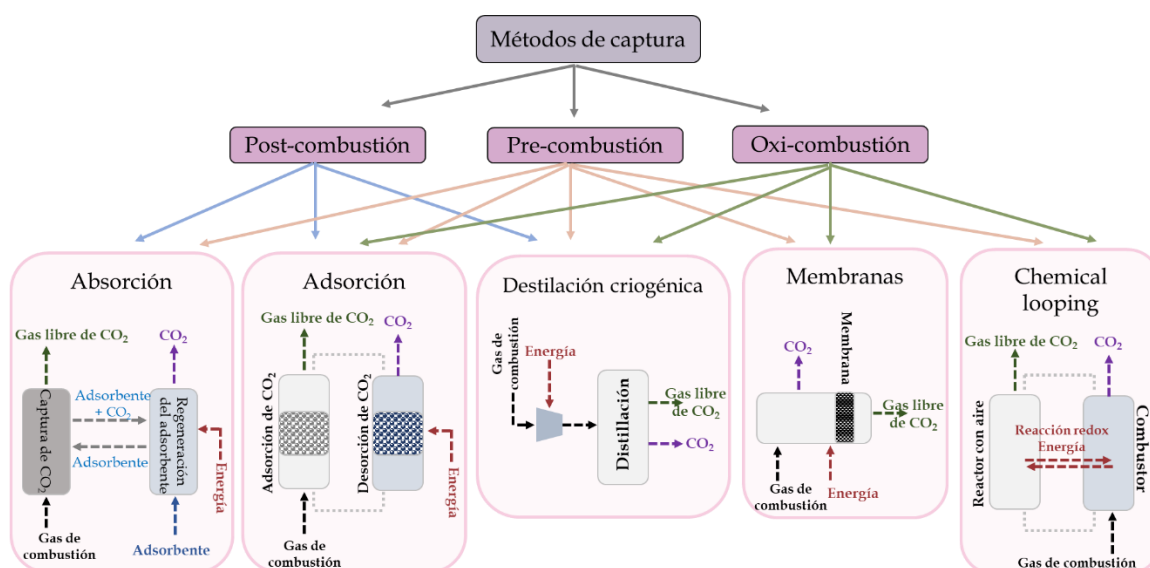


Figura 10: Tecnologías de captura y separación del CO_2 (Pahija et al., 2022)

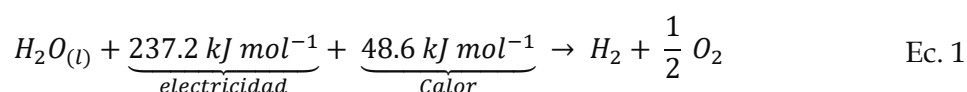
Otra alternativa para la obtención de CO_2 es la captura directa del aire (DAC, siglas del inglés Direct Air Capture). En este caso se lleva a cabo la separación directa del CO_2 del aire al hacer circular una corriente de aire a través de una superficie sobre la cual circulan disoluciones acuosas de NaOH o KOH. De esta forma, se separa una sal que se calienta en un reactor secundario para separar el CO_2 en forma de corriente gaseosa pura. En este caso, se ha de tener en cuenta que el CO_2 se encuentra muy diluido en la atmósfera y que la captura debe realizarse en condiciones ambientales por lo que, el coste es elevado (Sanz-Pérez et al., 2016). A pesar de que la captura por absorción es la más desarrollada tecnológicamente, se están valorando otras alternativas como el uso de membranas, regeneración electroquímica, etc. Sin embargo, el progreso tecnológico de estas tecnologías es menor y se encuentran disponibles a una menor escala (McQueen et al., 2021). Actualmente existen unas 18 plantas de DAC en funcionamiento en el mundo que separan aproximadamente 0.01 Mt CO_2 (AIE, 2024)) En la Tabla 2 se muestran algunas de las plantas industriales más relevantes aunque, a día de hoy, se trata de plantas de pequeño tamaño, que se espera que aumenten su capacidad en un futuro con el fin de

conseguir los objetivos de separación de CO₂ del aire previstos (i.e. 85 MtCO₂/año para 2030) (AIE, 2022b).

Tabla 2: Plantas industriales para la captura directa de CO₂ del aire

Compañía	Sede	Capacidad (kt _{CO2} /año)	
		2022	2030
Climeworks	Suiza	5.0	1200
Global Thermostat	Estados Unidos	1.5	1500
1PointFive/Carbon Engineering	Estados Unidos/Canadá	0.4	59000
CarbonCapture	Estados Unidos	0.0	5000

Una vez que se obtiene una fuente de C es necesaria una fuente de H₂ renovable para la producción de GNS. En este caso, la opción renovable más estudiada es la obtención de H₂ a partir de la electrólisis del agua utilizando energía renovable en el proceso, es decir, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y/o solar (Duyar et al., 2015). Una de las ventajas de la electrólisis del H₂O es que puede adaptarse fácilmente para una producción descentralizada. En este proceso el H₂O se divide en H₂ y O₂ sin emitir carbono a la atmósfera. La reacción junto con los valores de energía necesaria se muestran en la siguiente ecuación (Ec.1) (Carmo et al., 2013).



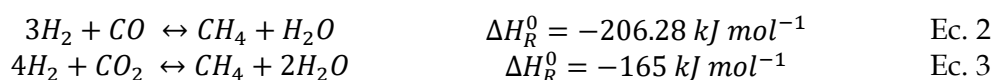
Una vez que se obtiene una fuente de H₂ y de carbono, ya sea CO₂ obtenido a partir de la captura o mezclas CO y CO₂ producidas como resultado de la gasificación, el siguiente paso hacia la obtención de GNS es la reacción de metanación.

1.3 Metanación

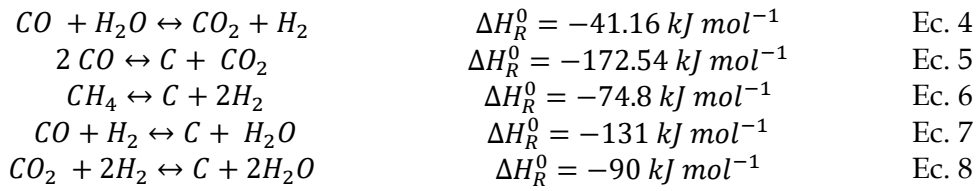
La metanación es un proceso termoquímico descubierto en 1902 por Senderens y Sabatier que ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista de la termodinámica, mecanismo y cinética de las reacciones (Gardner & Bartholomew, 1981; Ho & Harriott, 1980). Desde los orígenes de esta tecnología, una de las principales aplicaciones de las reacciones de metanación fue la eliminación de trazas de CO y CO₂ en corrientes de alimentación ricas en H₂ en plantas de producción de amoníaco para evitar la desactivación del catalizador (Amhamed et al., 2022). Sin embargo, sobre 1970, durante las crisis del petróleo, la metanación de CO empezó a adquirir gran importancia para producir GNS, utilizando como materia prima un gas de síntesis proveniente de la

gasificación del carbón (“U.S. Department of Energy Of Ce of Fossil Energy,” 2006). Unos 10 años después, se empezó a investigar la metanación de CO₂ utilizando fuentes alternativas de carbono como puede ser el gas de alto horno de acerías (Lv et al., 2024). En los últimos años, con la creciente preocupación por el cambio climático y el objetivo de reducir las emisiones antropogénicas de GEI, las investigaciones sobre la metanación de CO y CO₂ para obtener CH₄ o GNS a partir de fuentes renovables han ganado gran interés entre la comunidad científica (Rönsch et al., 2016). De esta manera, a lo largo de la historia, las reacciones de metanación han pasado de ser etapas de limpieza de un gas en un proceso industrial a convertirse en procesos de síntesis para la obtención de GNS. Por ello, los requerimientos de estas reacciones han cambiado ya que, actualmente, uno de los principales objetivos consiste en obtener un producto (CH₄) que se ajuste a las especificaciones descritas en la Tabla 1.

La metanación es un proceso catalítico en el que, principalmente, están implicadas las reacciones que se muestran en las ecuaciones 2-3. La ecuación 2 hace referencia a la metanación de CO y la ecuación 3 a la metanación de CO₂. En ambos casos el CO y CO₂ se hidrogenan para formar CH₄ y H₂O (Kopyscinski et al., 2011). Cabe destacar que la metanación de CO₂ se puede llevar a cabo por dos vías fundamentalmente, químicamente o biológicamente (Götz et al., 2016). Esta segunda ruta es comúnmente utilizada en los procesos de producción de biogás. Sin embargo, esta Tesis doctoral se va a centrar, únicamente, en la obtención química de GNS.



Junto con las principales reacciones de metanación, tienen lugar otras reacciones secundarias como las que se muestran a continuación (Ghaib et al., 2016). La reacción 4 se conoce como la reacción de desplazamiento del H₂O (Water Gas Shift) mientras que las reacciones 5-8 dan lugar a la formación de deposiciones de carbono (coque). Estas deposiciones ensucian la superficie del catalizador, bloquean los poros del catalizador y/o favorecen la desintegración física del mismo. Generalmente, estas reacciones se favorecen a altas temperaturas, baja presión y bajos ratios H₂/C. No obstante, como se indica en las ecuaciones 7-8, esta formación de coque puede ser reversible al reaccionar con el H₂ y H₂O para volver a formar compuestos carbonosos gaseosos como CH₄, CO₂ y CO.



Tanto en las reacciones principales del proceso de metanación (ec. 2-3) como las secundarias, se observa el valor negativo de la entalpía de reacción, referente a la naturaleza exotérmica de las mismas. Esta exotermicidad va asociada a la generación de una cantidad de calor relativamente grande durante el proceso. La ecuación de Van't Hoff (Ec.9) relaciona la constante de equilibrio de las reacciones con la temperatura. En ella, T es la temperatura de la reacción, ΔH_R^0 la entalpía de reacción, K la constante de equilibrio y R la constante de los gases. Para una reacción exotérmica, $d(\ln(K))/dT$ es negativo por lo que la constante de equilibrio K incrementa al disminuir la temperatura, resultando así en un desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos al disminuir la temperatura. Adicionalmente, si se observa el número de moles implicados en las reacciones principales de metanación (Ec 2-3), se aprecia una disminución significativa del volumen de gas reacción. En el caso de la metanación de CO el número de moles se reduce un 50% mientras que en la metanación de CO_2 se reduce un 40% (Y. Wu et al., 2023). Esta reducción del número de moles permite que un aumento de la presión total del sistema favorezca la reacción hacia la formación de productos.

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} \quad \text{Ec. 9}$$

Con el transcurso del tiempo, ambas reacciones (Ec. 2-3) han sido ampliamente estudiadas desde un punto de vista termodinámico por diferentes autores. En 2012, Gao *et al.*, 2012 realizaron un análisis sistemático termodinámico de la metanación de CO, CO_2 y CO/ CO_2 utilizando el método de minimización de la energía libre de Gibbs. En este estudio, se investigó la influencia de la composición inicial de gases, temperatura, presión de operación, adición de compuestos al gas de alimentación, etc. concluyéndose que era posible obtener altos rendimientos de CH_4 operando a bajas temperaturas (200-500 °C) y altas presiones (1-100 bar) sin una deposición significativa de coque (Gao et al., 2012). No obstante, se ha de tener en cuenta que operar a alta presión conlleva asociado un coste económico y utilizar bajas temperaturas de reacción requiere de catalizadores altamente activos para superar las barreras cinéticas impuestas por el equilibrio (Bolt et al., 2020). Estas cinéticas lentas se intensifican en la reacción de metanación de CO_2 ya

que se trata de una reacción de reducción de 8 electrones en la que la molécula de CO_2 presenta una alta estabilidad química y la ruptura del doble enlace está desfavorecida (Younas et al., 2018).

Por último, cabe destacar que, dada la naturaleza exotérmica de las reacciones implicadas y el calor generado durante el proceso, es fundamental una eliminación eficaz del mismo para minimizar la desactivación del catalizador por estrés térmico y evitar las limitaciones del rendimiento hacia CH_4 por la aproximación al equilibrio químico, lo cual plantea uno de los principales desafíos del proceso de metanación

1.3.1 Catalizadores de metanación

A lo largo de los años se han estudiado diferentes metales que actúan como fases activas en las reacciones de metanación. Dentro de estos metales, los más activos pertenecen a los grupos VIII-X de la tabla periódica, como pueden ser el Ni, Co, Fe, Ru y Rh. Cada uno posee características diferentes en cuanto a selectividad, actividad catalítica, precio, resistencia a atmósferas oxidativas, etc. Con el objetivo de buscar el catalizador más adecuado para las reacciones de metanación, los metales más comunes en las reacciones de metanación se han clasificado en base a su actividad catalítica y su selectividad, como se muestra en la Figura 11. La actividad catalítica indica qué catalizador es capaz de acelerar más la reacción química, mientras que la selectividad hace referencia a qué metal activo es capaz de producir un producto específico, en este caso el CH_4 (Bolt et al., 2020).

Tal y como se muestra en la Figura 11, el Rutenio es el metal más activo, pero es el que presenta una menor selectividad y su precio es mucho mayor que el de otros metales como el Níquel. Por el contrario, el Paladio es un metal altamente selectivo hacia el CH_4 a pesar de que su actividad es reducida. Uno de los metales más utilizados es el Níquel ya que presenta una actividad y selectividad bastante elevada y un precio comparativamente bajo. Similar al precio y actividad del Níquel se encuentra el Cobalto, pero su selectividad es menor. El Hierro es uno de los metales que presenta una menor actividad y selectividad, aunque si se combina con otros metales como el Níquel o el Cobalto formando catalizadores bimetalicos, ambos parámetros se incrementan notablemente (Ischenko et al., 2021; Pandey & Deo, 2016).

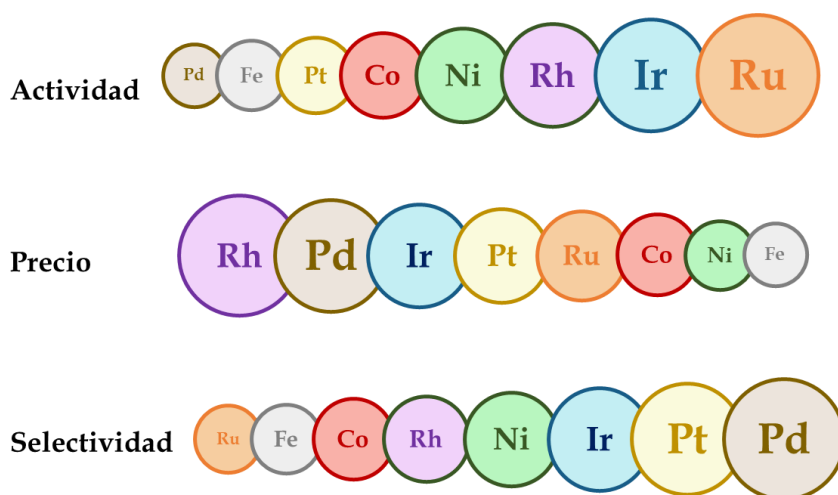


Figura 11: Clasificación de los metales según su actividad, precio y selectividad en las reacciones de metanación (Sharifian & Asasian-Kolur, 2020)

La actividad catalítica del catalizador viene definida tanto por el metal activo como por el soporte en el que se dispersa dicho metal. Los soportes tienen una gran influencia en la morfología de la fase activa, adsorción y propiedades catalíticas, siendo los más comunes para los catalizadores de metanación los óxidos metálicos de gran área superficial como Al_2O_3 (alúmina), SiO_2 (sílice) o TiO_2 (titania). Dentro de los soportes, la fase γ de la Al_2O_3 es la que se utiliza con mayor frecuencia debido a su alta área superficial, estructura de poros desarrollada y propiedades ácido-base superficiales (Aziz et al., 2015; J. Gao et al., 2015a).

Otra de las características primordiales que han de tener los catalizadores es la estabilidad de los mismos ya que, durante el proceso de metanación, pueden desactivarse por sinterización térmica (Rostrup-Nielsen et al., 2007), envenenamiento por impurezas como el azufre (Struis et al., 2009), o por formación de coque en la superficie (Bartholomew, 2001). Una manera de evitar esta desactivación, es dopar a los catalizadores con otros elementos como el magnesio, el zirconio o el lantano. La presencia de estos metales, conocidos como promotores, por un lado, mejoran la resistencia a la formación de coque y, por otro lado, incrementan la selectividad del catalizador hacia el producto de interés (J. Gao et al., 2015b; Z. Liu et al., 2023)

Esta versatilidad de metales activos y posibilidad de diferentes combinaciones metal/soporte o metal/soporte/promotor suscitó el interés por la comunidad científica con el objetivo de estudiar las diferentes prestaciones de los catalizadores y evaluar aquellas combinaciones que incrementasen el rendimiento hacia la formación de CH_4 . Uno de los primeros estudios más completos sobre catalizadores para metanación fue

llevado a cabo por Lunde y Kester en 1974, los cuales estudiaron las prestaciones de un catalizador de Ru sobre Al_2O_3 en un reactor de lecho fijo, obteniendo una conversión del CO_2 del 85 % a 370 °C. A partir de dicha fecha, hay numerosos estudios acerca de catalizadores utilizados en reacciones de metanación. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3, en esta Tesis se han recopilado algunas de las investigaciones más relevantes sobre catalizadores activos en reacciones de metanación de CO_2 a baja temperatura (<350 °C), acotando el metal activo del catalizador a Ru, Rh y Ni y reportando las diferencias más significativas entre los soportes utilizados y los beneficios de la adición de un promotor.

En primer lugar, se muestran los estudios en los que se utilizan catalizadores basados en Rodio (Rh) como fase activa. Gómez-Flores et al. observaron que la conversión del CO_2 de un catalizador de Rh soportado en SiO_2 a una temperatura de 300 °C se incrementaba desde un 10 % a un 42 % al añadir ZrO_2 como promotor (Gómez-Flores et al., 2024). No obstante, en las investigaciones llevadas a cabo por Meloni et al. se observó que, utilizando otros soportes como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la actividad del Rh se veía más favorecida (Meloni et al., 2023a). En este trabajo, a 300 °C se obtuvo una conversión del CO_2 del 60 % operando al doble de velocidad espacial que en el trabajo anterior de Gómez-Flores et al. (2024). Asimismo, ésta conversión del CO_2 se incrementaba aún más al incorporar otro metal activo en metanación como el Ru, dando lugar a catalizadores bimetálicos (Meloni et al., 2023a).

Respecto a los catalizadores de Rutenio (Ru), como se aprecia en la Tabla 3, las investigaciones de Chai et al. (2019) y Liang et al. (2022) demostraron que bajas cantidades del metal (contenido de $\text{Ru} < 5\%$ en peso) permitían alcanzar elevadas conversiones del CO_2 , en torno al 70-85 %, en un rango de temperaturas entre 250-325 °C debido a la alta actividad del Ru (Chai et al., 2019; Liang et al., 2022). Adicionalmente, Sanz-Martínez et al. (2022) llevaron a cabo un estudio comparativo de dos catalizadores de Ru y Ni soportados, en ambos casos, sobre Al_2O_3 . En este trabajo, se sintetizaron catalizadores con un 3% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y con un 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Operando bajo las mismas condiciones de operación, se obtuvo una conversión del CO_2 del 60% en el caso del Ru- y 50 % en el del Ni a pesar de que la cantidad de metal dispersada sobre el soporte era mayor en el caso del Ni que del Ru, demostrando una actividad superior del Ru sobre el Ni (Sanz-Martínez et al., 2022).

No obstante, los catalizadores de Níquel (Ni) han sido los más investigados a lo largo del tiempo ya que su bajo coste compensa una menor actividad. Generalmente, estos catalizadores funcionan mejor a mayores temperaturas ya que a bajas temperaturas las partículas metálicas de Ni interaccionan con el CO formando carbonilos de níquel que disminuyen su actividad catalítica (W. J. Lee et al., 2021a). Por ello, una de las alternativas prometedoras para incrementar la actividad del Ni a baja temperatura es la introducción de defectos superficiales en el soporte. De esta manera se facilita la dispersión del Ni y se incrementa la capacidad de disociación del H₂ introducido como reactivo, favoreciendo la eliminación de los carbonilos de Níquel y promoviendo el rendimiento del catalizador hacia la metanación de CO₂ (Han et al., 2022; Schmider et al., 2021).

Como se muestra en la Tabla 3, los catalizadores de Ni se han soportado sobre diferentes materiales. Se han utilizado óxidos metálicos convencionales como Al₂O₃ (Sanz-Martínez et al., 2022), TiO₂ (J. Liu et al., 2013; Qiao et al., 2012) y CeO₂ (Pan et al., 2023). En base a estos óxidos, se observó que la Al₂O₃ fue el soporte sobre el que la conversión del CO₂ fue más baja (conversión del CO₂ de 50 % a 300 °C). Esto se debe a que el H₂O generada en la reacción de metanación sinteriza con la Al₂O₃ a altas temperaturas (J. Gao et al., 2015a). Una alternativa a los catalizadores tradicionales son los catalizadores porosos nanoestructurados, en este caso el soporte es un material mesoporoso que posee una elevada superficie específica y una estructura porosa favoreciéndose así tanto la dispersión del metal sobre el soporte como la selectividad del catalizador hacia el producto de interés. En este tipo de catalizadores se incluyen los soportados en nanopartículas de sílice mesoestructuradas (MSN) (Aziz et al., 2014), en hidrotalcitas (Wierzbicki et al., 2017) o , más recientemente, en estructuras metalorgánicas (MOF) (Zhen et al., 2015). En este escenario, cabe destacar la utilización de zeolitas como soportes, cuya principal ventaja es la posibilidad de modular la hidrofobicidad de la misma a través de ajustes en la proporción Si/Al. A medida que aumenta la hidrofobicidad de las zeolitas lo hace su afinidad por la adsorción del CO₂ favoreciéndose así las reacciones de metanación (Bacariza et al., 2018). Las zeolitas más utilizadas como soporte en reacciones de metanación a baja temperatura incluyen a las USY (Graça et al., 2014), β -zeolita (Jwa et al., 2013a; Quindimil et al., 2018) y la zeolita 13X (Wei, Haije, et al., 2021a) , así como otras más novedosas como las sintetizadas en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) del CSIC, conocidas como ITQ-X (Nicolopoulos et al., 1997). En este tipo de zeolitas los mejores resultados se obtuvieron en el soporte

ITQ-2 el cual hacía referencia a pura sílica, es decir, no habían átomos de Al en dicho soporte, permitiendo obtener una conversión de CO₂ del 70 % a 350 °C (da Costa-Serra et al., 2020; Machado-Silva et al., 2024).

Por último, cabe destacar el efecto positivo de la adición de un promotor al conjunto Ni/soporte. Numerosas investigaciones han demostrado que los metales que actúan como promotores interactúan con el Ni generando nanopartículas pequeñas y bien definidas que fomentan la actividad de los mismos. Esto se puede observar al comparar los trabajos de Q. Liu et al., (2020) con el de Wierzbicki et al., (2017). En estas investigaciones se corroboró como la adición de Lantano al catalizador de Ni soportado en hidrotalcita mejoraba significativamente la actividad del mismo, el cual fue más activo a una menor temperatura y con una menor carga de Ni, obteniéndose una conversión de CO₂ del 95.1 % a 270 °C (Q. Liu et al., 2020; Wierzbicki et al., 2017). Adicionalmente, S. Li et al. sintetizaron un catalizador de Ni soportado sobre ZrO₂, al que le añadieron lantano y cerio como promotores, alcanzándose una conversión de CO₂ del 76 % a 250 °C (S. Li et al., 2020). Si el promotor que se añade es un metal altamente activo, como el Rutenio, es posible obtener una conversión de CO₂ del 65 % a una temperatura todavía menor, como por ejemplo a 225 °C tal y como demostraron en su investigación Pan et al. (2023). En todos estos estudios se demuestra como la adición de promotores a catalizadores de Ni mejora la actividad catalítica de los mismos, especialmente, a bajas temperaturas. A parte de los metales citados anteriormente, otros metales como el Manganeso (Zhao et al., 2016) y el Hierro (Valinejad & Rezaei, 2018a) se utilizan comúnmente como promotores ya que, mejoran la reducibilidad del Níquel debilitando las interacciones metal/soporte.

Tabla 3: Catalizadores activos en reacciones de metanación de CO₂ a baja temperatura estudiados en la literatura en los últimos años

Catalizador	T (°C)	P (atm)	X _{CO2} (%)	Velocidad (mLN/gcat h)	Referencia
1%Rh/SiO ₂	300	1	10	3000	Gómez-Flores et al., 2024
1%Rh/20ZrO ₂ /SBA15	300	1	42	3000	Gómez-Flores et al., 2024
0.5%Rh-γAl ₂ O ₃	300	1	60	6000	Meloni et al., 2023
0.5% Ru/Al ₂ O ₃	370	1	85	--	Lunde & Kester, 1974
0.5%Ru0.5%Rh-γAl ₂ O ₃	300	1	77	6000	Meloni et al., 2023
2.5 %Ru/TiO ₂	325	1	85	6000	Chai et al., 2019
4 %Ru/TiO ₂	250	1	70	30000	Liang et al., 2022
3% Ru/Al ₂ O ₃	325	1	60	30000	Sanz-Martínez et al., 2022
10%Ni/Al ₂ O ₃	325	1	50	30000	Sanz-Martínez et al., 2022
23%Ni/TiO ₂	300	1	90	38800	Qiao et al., 2012
5%Ni/TiO ₂	260	1	96	360	J. Liu et al., 2013
20%Ni/CeO ₂	250	1	70	7200	Pan et al., 2023
5%Ni/MSN	300	1	64	50000	Aziz et al., 2014
10%Ni/MOF	280	1	48	(2000h-1)	Zhen et al., 2015
10%Ni/ β-zeolita	340	1	90	176	Jwa et al., 2013
14%Ni/USY	350	1	50	498	Graça et al., 2014
10%Ni10%La ₂ O ₃ /β-zeo	250	1	65	4766	Quindimil et al., 2018
5%Ni/13X	320	1	80	13333	Wei, Haije, et al., 2021a
5Ni/ITQ-2	350	1	70	9000	da Costa-Serra et al., 2020
15%Ni5%La/MgAl ₂ O ₄	270	1	95.1	72000	Q. Liu et al., 2020
42.5%Ni/hidrotalcita	300	1	80	12000	Wierzbicki et al., 2017
7.2%Ni15.3%La1.7%Ce /ZrO ₂	250	1	76	15000	S. Li et al., 2020
20%Ni0.2%Ru/CeO ₂	225	1	65	7200	Pan et al., 2023
1.7%Mn15%Ni/Al ₂ O ₃	300	1	65	48000	Zhao et al., 2016
5%Fe30%Ni/Al ₂ O ₃	250	1	65	9000	Valinejad & Rezaei, 2018

*SBA-15 es una matriz formada por 46.4 % Si y 53.7 O

Tras la comparativa entre catalizadores descrita anteriormente se puede concluir que no es posible seleccionar un “mejor” catalizador para la metanación ya que cada uno es más adecuado para unas aplicaciones y condiciones de operación determinadas. Además, la actividad y selectividad de los mismos está fuertemente influenciada por la cantidad de metal, el tamaño del mismo, las interacciones metal-soporte, la presencia de promotores y la composición del soporte, entre otros.

Como se describió anteriormente las reacciones de metanación están limitadas por las cinéticas de reacción, las cuales dependen del catalizador utilizado. Por ello, muchas de las investigaciones científicas de los últimos años se han enfocado hacia la búsqueda de expresiones cinéticas que permitan predecir el funcionamiento de las reacciones de metanación en reactores industriales. Factores como la naturaleza del soporte, geometría, morfología o estructura electrónica influyen significativamente en el nivel de interacción metal/óxido dando lugar a diferentes actividades catalíticas (Kattel et al., 2017). En base al metal activo del catalizador utilizado, la estructura del sistema y el tamaño de las partículas, los mecanismos de reacción hacia la formación de CH_4 son diferentes. Por ello, es necesario identificar cuáles son las etapas limitantes de los mecanismos de reacción para abordarlas mediante la operación del proceso o el diseño de catalizadores (W. J. Lee et al., 2021b). Generalmente los mecanismos de reacción se pueden clasificar en dos rutas principales: i) la vía de adsorción disociativa del CO_2 , en la que CO_2 da lugar a CO y O en la superficie del catalizador, para, posteriormente, hidrogenarse hasta CH_4 y H_2O y ii) la ruta del formiato, en el que el CO_2 reacciona con el H_2 dando lugar al formiato como intermediario, el cual dará lugar a especies carbonatadas que se hidrogenarán hasta producir CH_4 (Aldana et al., 2013; Kattel et al., 2017).

1.3.2 Mecanismos de control de la temperatura

Como se ha explicado anteriormente, la exotermicidad de las reacciones de metanación hace necesario un buen control de la temperatura durante el proceso para evitar la formación de puntos calientes que puedan desactivar al catalizador mediante mecanismos de sinterización, reduciéndose así el rendimiento hacia CH_4 (Er-rbib & Bouallou, 2014).

Para poder eliminar el calor generado durante la reacción de manera eficiente, principalmente, hay dos estrategias focalizadas en la configuración del proceso y/o en

el diseño de reactores de manera que se favorezca el contacto catalizador-gas de alimentación y la transferencia de calor. Para ello, una de las estrategias más utilizadas a nivel industrial es el uso de, al menos, dos reactores de lecho fijo adiabáticos en serie con refrigeración intermedia del gas y recirculación de gas producto (Kopyscinski et al., 2010). Las configuraciones de proceso más conocidas a la hora de producir CH_4 a escala industrial se describen a continuación.

1.3.2.1 Configuraciones de proceso

Proceso Lurgi

Uno de los primeros desarrollos tecnológicos del proceso de metanación para la producción de GNS de alta calidad fue ideado por la empresa Lurgi alrededor de 1930. Esta tecnología estaba constituida por dos reactores adiabáticos de lecho fijo con recirculación interna que operan a 18 bar y 450 °C, como se muestra en la Figura 12. El gas de alimentación consiste en una mezcla $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ y a la salida del segundo reactor se obtiene una mezcla únicamente con CH_4 y CO_2 , que se purifica a través de un sistema de adsorción con metanol (Rectisol) para eliminar el CO_2 y obtener una corriente final de GNS con alta pureza (Schaaf et al., 2014).

Esta tecnología se comercializó en dos plantas industriales con la colaboración de SASOL (Sudáfrica) y la Corporación del Gas Natural de El Paso en Schwechat (Austria). En dichas plantas se utilizaba un catalizador de Ni en el primer reactor y, en el segundo reactor, un catalizador desarrollado por BASF con alto contenido en Ni. Los catalizadores mantuvieron su actividad durante más de 4000 horas de operación (Schildhauer, 2016).

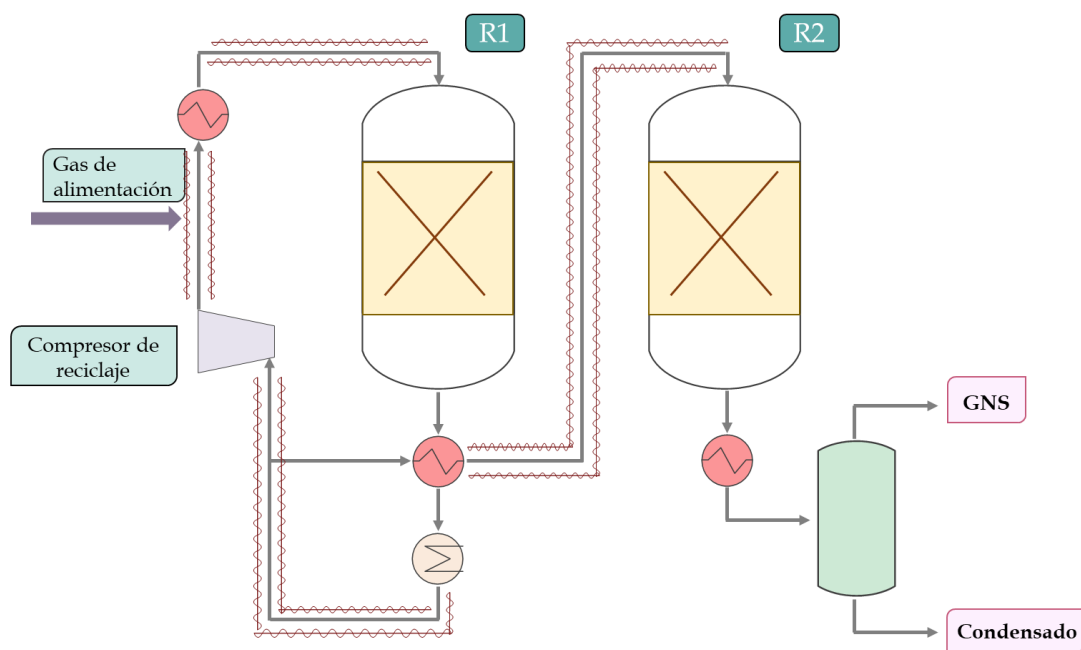


Figura 12: Diagrama de flujo simplificado del proceso Lurgi (Kopyscinski et al., 2010)

Proceso TREMP

Se trata de una configuración propuesta por Topsoe conocida como “Proceso de Metanación con Recirculación de Topsoe”. Esta configuración opera a una presión constante de 30 bar y permite recuperar el exceso de calor del proceso como vapor sobrecalentado de alta presión para su uso en una turbina de vapor. Esta tecnología va asociada a una serie de catalizadores de metanación de la familia MCR Topsoe que tienen buena actividad catalítica en un amplio rango de temperaturas, desde 250 °C a 700 °C. La posibilidad de trabajar a temperaturas más altas resulta en una menor recirculación del gas producto, reduciendo así los costes de los equipos y su consumo energético. Como se muestra en la Figura 13, la corriente de alimentación que contiene H_2 y CO_x entra en un primer reactor de lecho fijo adiabático que opera a alta temperatura (650-700 °C). Una parte de la corriente de salida se recircularía de nuevo al primer reactor ayudado por un compresor. La otra fracción de gas se enfría, en primer lugar, para producir vapor de alta presión y, seguidamente, se envía a los reactores siguientes de metanación que operan a una temperatura más baja. Estos reactores utilizan un catalizador específico que garantiza una alta conversión a bajas temperaturas.

Este proceso ha sido demostrado a escala semi-comercial en varias plantas piloto que producen entre 200-2000 Nm³/h de GNS bajo condiciones industriales realistas.

Además, el catalizador del primer reactor (alta temperatura) ha sido probado en la planta piloto de Union Kraftstoff Wesseling (UKW), Alemania (Haldor Topsøe, 2009).

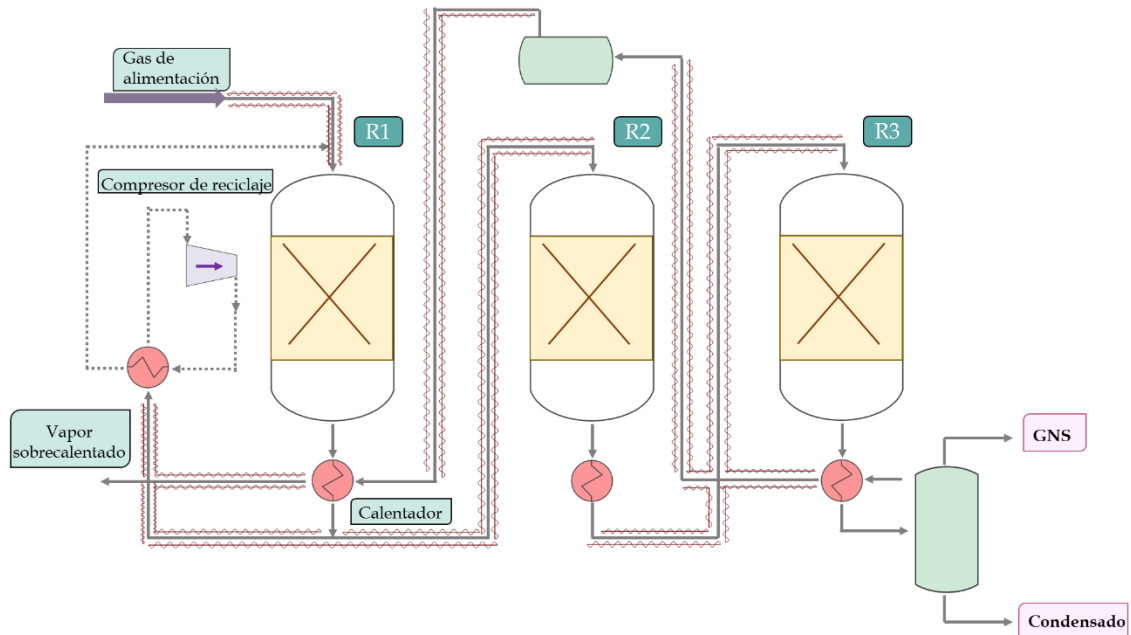


Figura 13: Diagrama de flujo simplificado del proceso TREMP (Kopyscinski et al., 2010)

Proceso HICOM

En esta tecnología se combinan las reacciones de metanación con la de desplazamiento del H_2O . Esta ruta de producción de GNS a partir del carbón tiene una eficiencia térmica del 70% aproximadamente. Como se muestra en la Figura 15, el gas que se obtiene tras la gasificación (12.6 vol% CO , 43 vol% CO_2 , 11.7 vol% H_2 , 31.7 vol% CH_4 y 1 vol% N_2) a una temperatura entre 230-320 °C y presión entre 25-70 bar se purifica y desulfura antes de pasar a la etapa de metanación. Esta unidad está formada por 4 reactores adiabáticos de lecho fijo con recirculación interna, tal y como se muestra en la Figura 14. Al igual que en el proceso TREMP, una parte del gas a la salida del primer reactor se recicla tras ser enfriado para facilitar el control de la temperatura mientras que la otra parte del gas producto pasa a través de los reactores de lecho fijo de metanación en los que el CO y H_2 se convierten a CH_4 y CO_2 . Finalmente, aguas abajo de los reactores de metanación se elimina el CO_2 . En este diseño, las temperaturas máximas que se alcanzan suelen ser menores que en otros procesos, entre 460-640 °C, debido a la recirculación del gas (Kopyscinski et al., 2010).

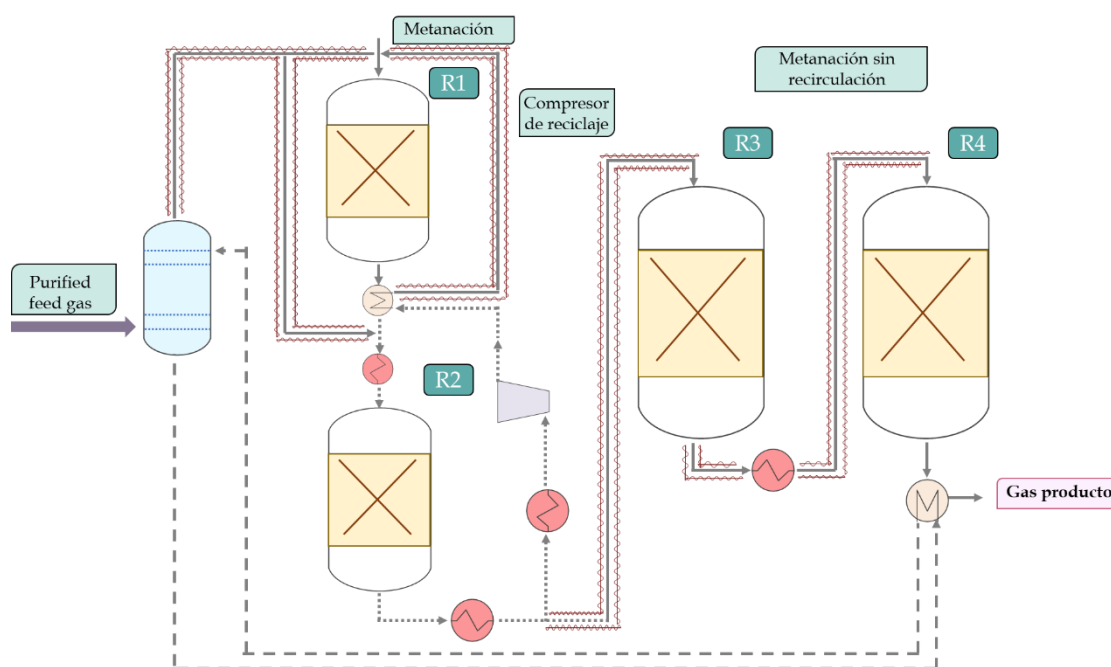


Figura 14: Diagrama de flujo simplificado del proceso HICOM (Kopyscinski et al., 2010)

1.3.2.2 Diseño de reactores

Como se ha visto en el apartado anterior existen diferentes configuraciones de proceso para la producción de GNS a través de las reacciones de metanación. Como se observa en los diagramas (Figuras 12-14), los reactores son una de las piezas claves del proceso y el tipo de reactor utilizado influye significativamente en los resultados que se van a obtener. A grandes rasgos, un reactor de metanación catalítica ha de hacer frente a tres desafíos principales: **i)** gestionar la exotermicidad de las reacciones de metanación para mantener un perfil de temperatura constante durante el proceso favoreciendo la conversión del CO y CO₂ y así evitar la sinterización de los metales activos del catalizador (Yusak & Sapawe, 2020), **ii)** evitar la formación de coque que conduce a la desactivación del catalizador (Ec. 5-8) y **iii)** manejar de manera eficiente la reducción del volumen de gas debido a las reacciones de metanación (Ec. 2-3) (Hervy et al., 2021).

Los reactores más utilizados en metanación son los de lecho fijo, en los que el catalizador permanece estático y empaquetado en el lecho del reactor por lo que la superficie expuesta al gas de alimentación es relativamente limitada. Generalmente operan por encima de 20-30 bar para promover la producción de CH₄. Dado que el diseño del reactor es simple, es posible trabajar en una amplia variedad de condiciones de operación alcanzándose altas velocidades de reacción controlando el tiempo de residencia del gas en el reactor (W. J. Lee et al., 2021b).

Uno de los principales inconvenientes de estos reactores a la hora de llevar a cabo las reacciones de metanación son las altas caídas de presión y el difícil control de la temperatura ya que operan en un régimen adiabático. Es decir, tanto en el lecho como en el gas de salida se alcanzan picos de alta temperatura (hasta 700°C). Estas altas temperaturas hacen que sea necesario el uso de catalizadores térmicamente muy estables que no tiendan a la sinterización. Por ello, como se muestra en los diagramas anteriores, se suele recircular parte del gas producto para diluir la corriente de entrada, reducir la velocidad de reacción y así disminuir la generación de calor por unidad de volumen de reactor. Más aún, la tendencia en los procesos comerciales es trabajar con varios reactores conectados en serie con refrigeración intermedia a pesar del coste capital y el consumo de eléctrico que implica la refrigeración del gas y su recirculación en esta configuración (Ghaiba & Ben-Faresb, 2018; Götz et al., 2016).

Aunque el reactor de lecho fijo es el más utilizado en las reacciones de metanación, sobre todo a escala industrial, en los últimos años se están investigando otros diseños de reactor que permitan un buen control de la temperatura como los que se muestran en la Tabla 4. A pesar de que hay diferentes tipos de reactores, los más prometedores son los de lecho fluidizado ya que permiten trabajar en condiciones casi isotermas gracias a que permiten evacuar el calor de manera eficiente debido a los altos coeficientes de transferencia implícitos a estos reactores. Seguido de estos reactores, se encuentran los reactores de tipo slurry (o de burbujas en suspensión) y los estructurados que cuentan con elevados coeficientes de transferencia de calor, permitiendo así trabajar con un perfil de temperaturas moderado durante la reacción (Schaaf et al., 2014).

Tabla 4: Principales ventajas y desventajas de los reactores utilizados en las reacciones de metanación

Reactor	Funcionamiento	Ventajas	Desventajas	Referencias
Reactor de lecho fijo	El catalizador permanece estático y empaquetado en el lecho del reactor mientras que a medida que circula el gas va reaccionando	·Diseño de reactor simple ·Versatilidad de las condiciones de operación	·Altas caídas de presión ·Formación de puntos calientes ·Gas producto a elevada temperatura	Fache ar al., 2018 W. J. Lee et al., 2021 Sudiro & Bertuccio et al., 2010
Reactor de lecho fluidizado	La corriente de gas entra por la parte inferior del reactor y fluidiza las partículas del catalizador mientras reacciona logrando una alta transferencia de materia y calor	·Condiciones isotermas · Caída de presión reducida	·Desgaste del catalizador ·Reactores de gran tamaño	Schaaf et al., 2014 Hervy et al., 2021 Lee et al., 2021
Reactor slurry	El catalizador se encuentra suspendido en un líquido formando una suspensión y, al inyectarse el gas en el reactor se crean burbujas que proporcionan una alta de superficie de contacto entre el gas y el catalizador	·Distribución uniforme de la temperatura ·Bajo coste	·Diseño complejo para evitar zonas estancas ·El catalizador está en suspensión ·Compleja recuperación del catalizador tras su uso	Rados et al., 2005 Woo et al., 2010 Lefebvre et al., 2015
Reactor estructurado o de microcanales	Está formado por un conjunto de microcanales recubiertos por el catalizador en donde tiene lugar la reacción	·Alta relación superficie-volumen ·Alta eficiencia térmica ·Menores picos de temperatura ·Gas producto a temperaturas moderadas	·Compleja deposición del catalizador ·Desactivación del catalizador ·Flujo laminar	Huynh & Yu, 2020 Rönsch et al., 2016

1.3.3 Intensificación del proceso de metanación convencional

En los últimos años, con el objetivo de desarrollar procesos más eficientes para la producción de GNS, han aumentado las investigaciones centradas en abordar la problemática que supone la gestión del calor producido debido a la exotermicidad de las reacciones de metanación, así como en implementar estrategias de intensificación que permitan producir un GNS de alta calidad en condiciones menos exigentes de presión y temperatura y por tanto con un menor coste (Walspurger, Haije, et al., 2014). En las reacciones limitadas por el equilibrio termodinámico se ha demostrado que con estrategias de intensificación es posible obtener altos rendimientos en términos de calidad de producto y condiciones de operación. Estos conceptos se basan en el principio de Le Chatelier, el cual establece que la conversión de reactivos a productos en una reacción limitada por el equilibrio se incrementa al eliminar selectivamente uno de los productos del medio de reacción, es decir, el sistema evoluciona favorablemente hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio (van Kampen et al., 2019). Este concepto se aplica en procesos en los que la reacción y separación del subproducto tienen lugar en un único paso. De esta manera, disminuyen los costes de operación, se simplifican las etapas de purificación, se reduce la posibilidad de formación de coque y se reduce la demanda energética (Harrison, 2008). Para sistemas en fase gaseosa (como las reacciones de metanación), las tecnologías con membrana o adsorción reactiva permiten implementar dicho principio. Es decir, cuando una mezcla fluida entra en contacto con un adsorbente sólido, ciertos componentes de la mezcla pueden ser selectivamente adsorbidos en la superficie del sólido. La diferencia en las fuerzas de atracción molecular de los componentes de la mezcla entre el fluido y el sólido es la causa de la separación por adsorción (Carvill et al., 1996).

Las **tecnologías con membranas** han sido ampliamente estudiadas para diferentes aplicaciones comerciales. La base de esta tecnología consiste en la separación de un producto de una mezcla a través de su paso por una membrana. Se trata de un mecanismo adsorción-difusión en el que el componente con mayor tasa de permeación se elimina del medio de reacción incrementando la conversión en reacciones reversibles limitadas por el equilibrio termodinámico. El rendimiento de esta tecnología está altamente influenciado por la selectividad y permeabilidad de la membrana. La permeabilidad está directamente relacionada con el área de la membrana y, por lo tanto, con las dimensiones del reactor. Respecto a la selectividad, se ha demostrado el potencial

de esta tecnología en aplicaciones con alta presión parcial (> 1 bar) cuando el contenido del permeado restante no debe restringirse a niveles muy bajos. Uno de los principales problemas de esta tecnología es el ensuciamiento de la membrana por componentes trazas en el gas de alimentación. Otros inconvenientes asociados aluden a la resistencia, el coste, la tasa de permeación y la estabilidad térmica de las mismas (Carvill et al., 1996; Poto et al., 2021).

El concepto de **adsorción reactiva** se lleva utilizando desde la década de 1980 y hace referencia a aquellos procesos en los que se utiliza un adsorbente para retirar uno de los productos de una reacción y aumentar así la conversión, superando las limitaciones impuestas por el equilibrio y obteniendo altas purzas de uno de los productos. Una de las primeras aplicaciones comerciales que tuvo este concepto fue a través de la destilación reactiva en el proceso de obtención de acetato de metilo, en el que el H_2O se retenía en un adsorbente favoreciendo así la conversión del metanol en acetato de metilo (Carvill et al., 1996). En todos estos escenarios, los sólidos que actúan como adsorbentes han de tener una capacidad de adsorción adecuada y afinidad para la separación del componente deseado. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que la capacidad de los adsorbentes es finita por lo que se requiere una regeneración periódica de los mismos para recuperar la capacidad de adsorción. Esta etapa de regeneración es otro aspecto fundamental a tener en cuenta ya que, para evitar pérdidas de energía, debería llevarse a cabo a la misma temperatura que la reacción para así utilizar el calor de la reacción para impulsar la desorción del adsorbato (Borgschulte et al., 2016). Además, se han de considerar las limitaciones de transferencia de materia y, especialmente de calor, ya que, aparte del calor generado en las reacciones exotérmicas se ha de gestionar el calor de adsorción por lo que se incrementa la complejidad de los procesos. Esta tecnología se usa preferiblemente cuando se desea obtener una corriente con cantidades traza de permeado para aplicaciones de baja presión (van Kampen et al., 2019).

En los últimos años, basado en este concepto de intensificación, se está estudiando la metanación asistida con adsorción de H_2O , conocida por sus siglas en inglés como “SEM-Sorption Enhanced Methanation”. Este concepto se basa en el principio de Le Chatelier y ha surgido como una alternativa prometedora para solventar los problemas asociados a la producción de GNS de alta calidad.

1.4 Proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O

El proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O o SEM se basa en la retirada del vapor de H₂O generado en las reacciones de metanación mediante la adición de un material adsorbente al catalizador o mediante la modificación de un adsorbente para conferirle actividad catalítica. De esta manera, al retirar selectivamente el H₂O de la fase gaseosa, los equilibrios de metanación se desplazan hacia la producción de CH₄ mejorando el rendimiento hacia el producto deseado. De esta forma, es posible alcanzar altas purzas de CH₄ bajo condiciones menos estrictas de presión y temperatura y en un menor número de etapas (Borgschulte et al., 2013; Walspurger et al., 2014). Este concepto hace referencia a un estado transitorio cuya duración se extiende hasta la saturación del adsorbente. Una vez que la cantidad de H₂O excede la capacidad de adsorción del adsorbente el rendimiento hacia CH₄ disminuye demostrándose la interconexión entre el rendimiento de la reacción y la concentración de H₂O. A la hora de escalar el proceso, es necesario tener en cuenta que para obtener una corriente continua de CH₄ se necesitan al menos dos reactores operando en paralelo de manera que mientras en un reactor tiene lugar la reacción de metanación en el otro se lleva a cabo la regeneración del adsorbente (Catarina Faria et al., 2018).

La eliminación del H₂O del medio de reacción conlleva determinados efectos tanto positivos como negativos. Por un lado se reduce la desactivación del catalizador (sinterización), la cual generalmente se ve acelerada en presencia de H₂O y por elevadas temperaturas (van Kampen et al., 2019). Por otro lado, la retirada del H₂O puede favorecer la formación de coque a temperaturas menores (Catarina Faria et al., 2018). Además, cabe recalcar que cuando se opera en condiciones SEM las dimensiones del reactor vienen determinadas por la cantidad de material que se necesita. Cuando la metanación convencional tiene lugar en reactores catalíticos, las dimensiones de estos reactores vienen determinadas por la cantidad de flujo. Generalmente estos flujos dan lugar a reactores grandes ya que, como se explicó anteriormente, la recirculación del producto es una estrategia de control de la temperatura altamente utilizada. Las dimensiones elevadas de estos reactores en metanación convencional resultarían en un coste capital y de operación mayores que en SEM (Borgschulte et al., 2016).

1.4.1 Adsorbentes para la adsorción de H₂O

La adsorción del H₂O es un proceso exotérmico que se favorece a baja temperatura y alta presión, por lo que es necesario que los materiales adsorbentes que se empleen en este proceso tengan una alta afinidad por el H₂O para así poder obtener un efecto de mejora significativo incluso a baja presión parcial del H₂O. Además, dichos materiales deben de ser capaces de adsorber H₂O en un rango de temperaturas relativamente alto correspondiente a las condiciones del proceso catalítico (por ejemplo, entre 200-400°C) y liberarla posteriormente en una etapa de regeneración aumentando la temperatura o disminuyendo la presión (Walispurger, Elzinga, et al., 2014a).

En general, los adsorbentes se pueden clasificar como físicos o químicos en base al mecanismo de adsorción. Los adsorbentes físicos tienen la ventaja de consumir menos energía durante la regeneración ya que las interacciones entre el adsorbato y adsorbente son de tipo fuerzas de Van der Waals y por lo tanto débiles. En el caso de los adsorbentes químicos la atracción entre adsorbato y adsorbente es más fuerte ya que se genera un nuevo enlace químico entre ambos (Jiang et al., 2023). Entre los adsorbentes físicos destacan las zeolitas, carbones activados y estructuras organometálicas mientras que entre los químicos resaltan el óxido de calcio (CaO), el óxido de Magnesio (MgO) y las hidrotalcitas.

I. El **CaO** es un material utilizado comúnmente como absorbente de CO₂ aunque, también, se puede usar para retirar el H₂O generada en las reacciones de metanación a través de la reacción de hidratación del CaO ($CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$). La absorción de H₂O por el CaO se inicia con una etapa rápida controlada por la cinética de la reacción química seguida por otra etapa lenta controlada por la difusión del producto en la capa de producto sólido formado. Un gran inconveniente de este adsorbente es que tanto la absorción del H₂O como su carbonatación por el CO₂ ocurren al mismo tiempo y en el mismo rango de temperaturas, lo cual puede limitar su uso como absorbente de H₂O en procesos de metanación. Además, generalmente, la regeneración del CaCO₃ ocurre a temperaturas elevadas con un alto consumo de energía (Dou et al., 2016).

II. Las **hidrotalcitas** son arcillas aniónicas en cuya estructura el catión de Mg está rodeado octaédricamente por grupos hidroxilos formando láminas infinitas en cuyas cavidades interlaminares se adsorben las moléculas de H₂O. Son materiales con una elevada capacidad de adsorción de H₂O a pesar de que también adsorben otros

compuestos como el CO_2 . Sin embargo, se ha observado que la capacidad de adsorción del H_2O no es estable ya que disminuye con los ciclos. Esta pérdida en la capacidad de adsorción podría ser atribuida a la desorción del CO_2 puesto que los mecanismos de adsorción varían para cada componente, siendo una adsorción física para el caso del H_2O y una mezcla entre adsorción física y reacción química en el caso del CO_2 (Coenen et al., 2016; Debecker et al., 2009; Hudson et al., 1995)

III. Los **carbones activados** son estructuras que presentan una gran cantidad de micro y mesoporos de distintos tamaños y, en general, una pequeña fracción de macroporos. A pesar de ser materiales de naturaleza hidrofóbica, presentan una buena capacidad de adsorción de H_2O ya que el H_2O puede adsorberse físicamente a través de los poros de la estructura o químicamente a través de la reacción entre los grupos funcionales de la superficie y los puentes de H_2 de la molécula de H_2O (Grismer, 1987; Lopes et al., 2009; Lu et al., 2016). El mecanismo de adsorción se inicia con la unión de las moléculas de H_2O a los grupos hidrofílicos los cuales se fusionan y forman agrupaciones que llenan el interior de los poros. Sin embargo, estas agrupaciones de moléculas de H_2O originan cinéticas lentas ya que se genera una barrera a la difusión que impide el transporte del H_2O a través de la estructura porosa (Bell et al., 2021).

IV. Las **estructuras cristalinas organometálicas (MOF)** son estructuras altamente porosas cuya porosidad se controla en base al intercambio de los ligandos orgánicos y las subunidades metálicas, presentan elevadas superficies específicas y diversidad estructural. Por contraposición, sufren de poca estabilidad hidrotérmica por lo que al utilizarse como adsorbentes de H_2O , la liberación de la misma durante la etapa de regeneración genera daños estructurales en los MOFs limitando su utilización a través de múltiples ciclos (Seo et al., 2012)

V. Las **zeolitas** son materiales muy versátiles comúnmente utilizados como adsorbentes para la adsorción de moléculas como: H_2O , NH_3 , H_2S , NO , NO_2 , SO_2 , etc. en diferentes procesos de separación a nivel industrial (Suzuki et al., 1982). En 1932, se describieron a las zeolitas como “tamices moleculares” con afinidad para ciertas moléculas. Esta adsorción se lleva a cabo a través de mecanismos de difusión en los que el adsorbato se transporta desde la superficie externa hasta la porosidad interna de una partícula adsorbente. En general, se trata de aluminosilicatos porosos cuya estructura es altamente cristalina, lo que les confiere propiedades únicas como: grandes áreas superficiales internas y externas, alta concentración de sitios reactivos en la superficie externa,

óptimas propiedades de difusión y por último alta selectividad hacia moléculas de interés debido a su tamaño de poro altamente definido. Además de su alta capacidad de adsorción presentan una alta estabilidad térmica y un bajo coste de producción (Galhotra et al., 2009). La mayoría de las zeolitas tienden a ser hidrofílicas por lo que presentan gran afinidad con moleculares polares como el H_2O . En estos adsorbentes el proceso de adsorción de H_2O se considera una fisisorción con interacciones de tipo Van der Waals (Roque-Malherbe, 2000).

Su potencial como material adsorbente ha quedado ampliamente demostrado a lo largo de los años en procesos como el secado de gases, la separación de hidrocarburos, isómeros, etc (Pérez-Botella et al., 2022). Por ello, las zeolitas han sido el material seleccionado por excelencia por gran parte de la comunidad científica para llevar a cabo el proceso SEM ya que, en comparación con los adsorbentes químicos, presentan una mayor estabilidad térmica a lo largo de múltiples ciclos adsorción/regeneración (Coppola et al., 2019, 2021). Además, el adecuado funcionamiento de las zeolitas como adsorbentes de H_2O se ha demostrado en otras aplicaciones como: **i)** la reacción inversa de desplazamiento del H_2O ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) (Desgagnés & Iliuta, 2023; Pieterse et al., 2022), **ii)** la formación de dimetil éter a partir de la deshidratación del metanol ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) (Van Kampen, Booneveld, et al., 2020) **iii)** la formación de metanol a partir de H_2 y CO_2 ($3\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) (Terreni et al., 2019). En todos los estudios se produce H_2O como subproducto y se retira mediante su adsorción en una zeolita LTA o FAU, desplazando de esta manera la reacción hacia el producto de interés. Este enfoque ha aportado resultados prometedores como se ha demostrado en los estudios previamente citados.

1.4.2 Estado del arte del proceso de metanación asistida con adsorción de H_2O

El proceso de metanación asistida con adsorción de H_2O o proceso SEM se trata de un proceso relativamente reciente puesto que los primeros estudios sobre el mismo fueron publicados en los años 2013 y 2014 (Borgschulte et al., 2013; Walspurger, Elzinga, et al., 2014b). El objetivo de estos primeros estudios fue demostrar el concepto a partir de un gas parcialmente convertido a través de un proceso convencional de metanación o a partir de una mezcla H_2/CO_2 . En ambos escenarios se obtuvieron resultados prometedores por lo que, en los últimos años, se ha incrementado significativamente el interés por el SEM tanto a nivel experimental como teórico. Como se había explicado

anteriormente, para llevar a cabo el proceso SEM es necesaria la combinación de un catalizador activo para la metanación y de una zeolita como material adsorbente. En la literatura publicada sobre el proceso SEM, se ha estudiado este proceso de metanación mejorada a través de dos estrategias: **i)** utilizando dos materiales funcionales por separado, i.e. un catalizador y una zeolita o **ii)** trabajando con zeolitas a las que se les confiere actividad catalítica al introducirles un metal en su estructura. En la tabla 5 se muestran resumidos los principales estudios experimentales de SEM a escala laboratorio.

Como se observa en la Tabla 5, la aplicación del SEM se plantea para dos escenarios en términos de tipos de alimentación completamente diferentes. Por un lado, Borgschulte et al., (2013) fueron los primeros autores en investigar el proceso SEM para mezclas estequiométricas $H_2:CO_2$. En ese estudio se utilizó un único material que consistió en una zeolita 5A dopada con un 6% de Ni que permitió obtener una conversión completa de CO_2 a CH_4 durante un periodo de tiempo transitorio, en el que la zeolita estaba adsorbiendo el H_2O , operando a $170\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad espacial de $231\text{ ml}_{CO_2}/g_{cat}\text{ h}$. Una vez que la zeolita estaba saturada finalizaba la adsorción del H_2O que abandonaba el reactor junto con el CH_4 demostrándose la interconexión entre el rendimiento de la reacción y la concentración de H_2O . Por otro lado, Walspurguer et al., (2014) fueron los primeros en llevar a cabo una prueba de concepto del proceso SEM para una corriente altamente concentrada en CH_4 . En este caso, la aplicación del SEM estaba enfocada a las etapas finales de un proceso de metanación convencional con el objetivo de moderar las condiciones de operación de los últimos reactores del proceso TREMP para producir GNS de alta calidad. Para realizar esta investigación se utilizaron como materiales funcionales dos materiales separados: un catalizador de Ni y una zeolita 4A en una proporción de peso catalizador/zeolita de 1:5. La viabilidad del proceso SEM se evaluó a presión atmosférica, $250\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad espacial de $375\text{ ml}_{CO_2}/g_{cat}\text{ h}$, alcanzándose una conversión del CO_2 del 100 % e incrementándose la pureza del CH_4 desde 81.6 % en la corriente de alimentación al 93.5 % durante 10 ciclos consecutivos adsorción/regeneración. En base a los prometedores resultados obtenidos, se demostró que el SEM tenía un alto potencial para producir GNS de alta calidad en condiciones moderadas presión, lo cual permitiría un ahorro significativo de energía en el proceso (Walspurguer et al., 2014).

Tabla 5: Principales resultados de los diferentes materiales funcionales encontrados en la literatura para llevar a cabo el proceso SEM

Material funcional	Gas de alimentación	Ratio cat/zeolita.	GHSV (mlN/gcat/h)	P (bar)	T (°C)	X _{CO2}	Referencia
6%/Ni5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	-	231	1.2	170	100	Borgschulte et al., 2013
Ni/ Al ₂ O ₃ +Z4A	9.9H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	1:15	375	1	250	100	Walspurger, et al., 2014b
5%/Ni5A	80.2 H ₂ , 19.8 CO ₂	-	494	1	300	100	Delmelle et al., 2016
5%/Ni13X	80.2 H ₂ , 19.8 CO ₂	-	494	1	300	100	Delmelle et al., 2016
5%/Ni5A	9.9 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	-	357	1	260-320	100	Wei, Azad, et al., 2021a
5%/Ni13X	9.9 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	-	357	1	260-320	100	Wei, Azad, et al., 2021a
5%/NiL	9.9 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	-	357	1	260-320	98	Wei, Azad, et al., 2021a
5%Ni2.5%Ce13X	10 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81 CH ₄ , 6 N ₂	-	461	1	180-320	100	Wei, Azad, et al., 2021a
5%/Ni13X-Cit	20 H ₂ , 5 CO ₂ , 75 N ₂	-	666.7	1	320	79	Wei, Haije, et al., 2021b
7.5%Ni2.5%FeAl ₂ O ₃ +Z5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	1:41	1200	1	350	80	Mercader et al., 2024
Ni/ Al ₂ O ₃ +Z4A	80 H ₂ , 20 CO ₂	1:6	85.028	10	325	85	Mannschreck et al., 2019
Ni/ CaOAl ₂ O ₃ +Z4A	55 H ₂ , 17 CO ₂ , 28 N ₂	1:4	3883	15	290	100	Agirre et al., 2021
Ni/ CaOAl ₂ O ₃ +La ₂ O ₃	55 H ₂ , 17 CO ₂ , 28 N ₂	1:11.4	3883	15	290	100	Agirre et al., 2021

Con estos estudios preliminares quedó demostrada la viabilidad del proceso SEM tanto a nivel de concepto como de materiales funcionales, se demostró el efecto positivo de la utilización de un adsorbente, así como, la posibilidad de trabajar en condiciones de operación (presión y temperatura) más suaves que la metanación convencional.

En el año 2016, Delmelle et al., (2016) publicaron un nuevo artículo siguiendo un planteamiento muy similar al de Borgschulte, pero estudiando el proceso a una temperatura y velocidad espacial mayores (i.e. 300 °C y 500 ml_{CO2}/g_{cat}·h). En este caso, los materiales funcionales que se utilizaron fueron una zeolita 5A y una 13X dopadas con un 5% de Ni. Con ambos materiales se alcanzó una conversión completa de CO₂ y un flujo de gas producto con una selectividad del 100 % hacia CH₄ (Delmelle et al., 2016). Alternativamente, Wei et al., (2021a) procedieron a aplicar el SEM a las últimas etapas de la metanación convencional. En este estudio se utilizaron materiales bifuncionales para acortar los caminos difusionales entre los sitios catalíticos y los de adsorción. Por un lado, las zeolitas 5A, 13X y L se impregnaron con Ni para conferirles actividad catalítica y, por otro lado, la zeolita 13X se impregnó tanto con Ni como con Ce con el objetivo de mejorar sus prestaciones. Operando a presión atmosférica, 260 °C y una velocidad espacial de 375 ml_{CO2}/g_{cat}·h se obtuvo una conversión del CO₂ y selectividad a CH₄ del 100 % para los materiales 5%Ni5A y 5%Ni13X. No obstante, en el caso de 5%NiL se tuvo que incrementar la temperatura a 285 °C para alcanzar una conversión completa. Como cabía esperar, los mejores resultados se obtuvieron para el material bifuncional 5%Ni2.5%Ce13X ya que se obtuvo una conversión completa a 180 °C manteniendo la velocidad espacial en 461 ml_{CO2}/g_{cat}·h durante más de 100 ciclos de adsorción/regeneración (Wei, Azad, et al., 2021a).

En los experimentos descritos anteriormente se alcanzó una conversión del CO₂ completa. Sin embargo, como se observa en la Tabla 5, no en todos los estudios la conversión es del 100 %. Wei et al (2021b) llevó a cabo el proceso SEM modificando las zeolitas 5A y 13X con un 5% de Ni a través de la impregnación por evaporación a partir de diferentes precursores (Acetato de Níquel y Citrato de Níquel). Los mejores resultados se obtuvieron en la zeolita 13X modificada con un 5% de Ni obtenido a partir del Citrato de Níquel. Para este material, a 320 °C y presión atmosférica se obtuvo una conversión del CO₂ del 79 % aunque la selectividad hacia CH₄ fue del 100% (Wei, Haije, et al., 2021a). Mercader et al., (2024) investigaron el SEM para la metanación de CO₂ combinando un catalizador de Ni y Fe como fases activas soportado en Al₂O₃ junto con

la zeolita 5A en una ratio de peso (41:1). Ambos materiales se mezclaron en un reactor de lecho fijo para proceder a la reacción de metanación de CO_2 operando a presión atmosférica, una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ y velocidad espacial de $1200\text{ ml}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cat}}\text{ h}$, obteniéndose una conversión del CO_2 del 80 %. A esta temperatura, la capacidad de adsorción de la zeolita era limitada lo cual repercutió en las prestaciones alcanzadas en el proceso SEM (Mercader et al., 2024).

En los trabajos citados anteriormente, el proceso SEM había sido estudiado a presión atmosférica. En base a la mejora en los resultados obtenidos, se iniciaron investigaciones de mayor alcance en las que el SEM se realizaba en condiciones de operación más realistas próximas a las industriales empleando presiones y velocidades espaciales mayores. Mannschreck et al., (2019) mezcló un catalizador de Ni soportado sobre Al_2O_3 con una zeolita 4A para llevar a cabo el SEM a una presión de 10 bar para una mezcla de reacción $\text{H}_2:\text{CO}_2$ estequiométrica a $325\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad espacial de $85.028\text{ ml}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cat}}\text{ h}$. Para estas condiciones experimentales se obtuvo una conversión del CO_2 del 85 % debido a la alta velocidad espacial y temperatura de la reacción (Mannschreck et al., 2019). De igual forma, Agirre et al., (2021) estudiaron el SEM combinando un catalizador de Ni soportado en Al_2O_3 y CaO junto con la zeolita 4A. En esta investigación se utilizó una corriente de alimentación con unas proporciones H_2/CO_2 sub-estequiométricas (3.3/1), operando a una presión de 15 bar, $290\text{ }^\circ\text{C}$ y una elevada velocidad espacial ($3883\text{ ml}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cat}}\text{ h}$). Para estas condiciones de operación se obtuvo una conversión de CO_2 del 100% aunque la pureza del CH_4 únicamente fue del 64% debido a la relación sub-estequiométrica de los gases de reacción (Agirre et al., 2021).

A pesar de que en la mayoría de trabajos se han utilizado zeolitas como materiales adsorbentes, a la hora de estudiar el proceso SEM también se han empleado otros materiales alternativos como adsorbentes. Agirre et al., (2021) compararon el funcionamiento de la zeolita 4A, el óxido de lantano (La_2O_3) y el CaO para la retirada de H_2O en el SEM. En la Tabla 5 se comparan los resultados obtenidos al utilizar como adsorbentes la zeolita 4A y el La_2O_3 . Tal y como se aprecia, operando a 15 bar y una temperatura de $290\text{ }^\circ\text{C}$ para ambos materiales se obtuvieron resultados muy similares. Una diferencia significativa entre ambos experimentos es la proporción adsorbente/catalizador, la cual se ha ajustado para mantener una longitud del lecho constante en el reactor. Sin embargo, a pesar de que ambos adsorbentes adsorbían cierta

cantidad de CO_2 , la interacción del CO_2 y H_2O con el La_2O_3 era más fuerte que en la zeolita por lo que se necesitaba una mayor temperatura en la etapa de regeneración para desorberlo. Además, durante los primeros minutos del SEM el máximo de temperatura alcanzado fue mayor para el La_2O_3 que para la zeolita 4A lo que indica una mayor producción de calor. En este estudio la utilización del CaO como absorbente generó la desactivación del catalizador debido a los incrementos de temperatura detectados al reaccionar el CaO con el H_2O por lo que no se ha incluido en la tabla comparativa (Agirre et al., 2021). En referencia a este último absorbente, Coppola et al. (2021) realizaron un estudio preliminar del SEM utilizando el CaO . En este trabajo se simulaban las condiciones del SEM pero sin llevar a cabo una verdadera reacción de metanación (sin H_2 y sin catalizador en el lecho) utilizando una corriente de alimentación con una proporción volumétrica 10:10:80 de vapor de H_2O , CO_2 y aire, respectivamente. Los experimentos se dividieron en dos etapas una de hidratación en un rango de temperaturas entre 200-300 °C y una deshidratación en un intervalo de temperatura entre 350-450 °C, ambas etapas a presión atmosférica. Los resultados experimentales mostraron que la capacidad de absorción de H_2O en el CaO se reducía a altas concentraciones de CO_2 debido a la reacción irreversible de carbonatación del CaO (Coppola et al., 2021). En referencia al uso de CaO como absorbente, recientemente García et al., (2024) han estudiado las reacciones de hidratación y carbonatación del CaO para usarlo como absorbente en el proceso SEM. Las reacciones de hidratación se han evaluado a presión atmosférica en un rango de temperaturas entre 200-350 °C y diferentes atmósferas de reacción combinando $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en diferentes proporciones. Tras este detallado análisis se ha concluido que la capacidad de absorción del CO_2 en el CaO se favorece en presencia de vapor de H_2O (García et al., 2024) por lo que su uso en las reacciones SEM que utilicen CO_2 como reactivo puede verse limitado.

Además de evaluar las prestaciones del proceso SEM mediante estudios experimentales, se ha puesto de manifiesto la necesidad de abordar otros aspectos clave en su escalado como el diseño de las etapas del proceso para poder operar de forma continua y/o el manejo de calor en el reactor. Con el objetivo de poder operar cíclicamente, es necesario regenerar el adsorbente para así recuperar su capacidad de adsorción. Generalmente, la regeneración de un adsorbente se lleva a cabo a través de variaciones en la temperatura y/o presión. Desde un punto de vista del escalado del proceso, es preferible realizar la etapa de regeneración a través de cambios en la presión, manteniendo la temperatura constante, con el fin de reducir el tiempo total de ciclo, al prescindir de los periodos de

calentamiento y enfriamiento, y aumentar por tanto la productividad (Delmelle et al., 2016; Van Kampen et al., 2020a; Van Kampen et al., 2020b).

El único trabajo en el que se ha tenido en cuenta la etapa de regeneración en un proceso SEM para la producción de GNS a escala relevante es el de Cañada-Barcada et al. En dicho trabajo se simuló el proceso SEM en una configuración de tres reactores isotermos en los cuales tenía lugar, la etapa de reacción/adsorción y dos etapas de eliminación del H₂O y regeneración del lecho. En condiciones de presión atmosférica y una temperatura de 250 °C, se calculó el trabajo de compresión necesario teniendo en cuenta tanto el trabajo de compresión a la entrada de cada reactor para compensar la caída de presión del lecho como, el consumo energético a la hora de condensar el H₂O generada en la reacción. Tras esta simulación se concluyó que el trabajo de compresión total del proceso en términos de kJ/mol_{CH₄} era 99 veces menor que el calor de la combustión del CH₄, sin tener en cuenta la integración energética ni el consumo de los intercambiadores de calor (Cañada-Barcala et al., 2023)

Previo a este estudio, se habían publicado otros trabajos en la literatura en los que se llevaba a cabo la regeneración del adsorbente a pequeña escala tras la reacción SEM. En estos casos, la regeneración se realizaba mediante incrementos de temperatura, desde la temperatura de reacción, hasta diferentes temperaturas de regeneración, algunas más bajas como 300 °C (Wei, et al., 2021a) o 350 °C (Walspurger, Elzinga, et al., 2014b) y otras más elevadas como 500 °C (Aragüés, 2022). En base a estos trabajos, y desde el conocimiento de la autora, cabe destacar que no existen trabajos en la literatura en los que se lleve a cabo de forma experimental la regeneración del adsorbente en un proceso SEM mediante variaciones únicamente de la presión. Sin embargo, este mecanismo de regeneración sí se ha probado experimentalmente para otros procesos como la producción de dimetil éter mediante un proceso mejorado con adsorción de H₂O, en el que se propone el uso de zeolitas como adsorbente de H₂O (Van Kampen, Booneveld, et al., 2020).

Con respecto al estudio de la gestión del calor producido durante las reacciones de metanación, se han estudiado en la literatura estrategias basadas en el escalonamiento de alguno de los reactivos a lo largo del reactor, así como en el uso de reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho fijo refrigerados externamente. Aragüés-Aldea et al., 2022 estudiaron el efecto de la alimentación escalonada durante las reacciones de metanación de CO₂. Para ello utilizaron diferentes configuraciones en las que escalonaron tanto el

CO₂ como el H₂ a lo largo del reactor con el objetivo de evitar gradientes de temperatura durante el proceso de metanación que pudieran desactivar al catalizador. Los mejores resultados se obtuvieron al escalonar el CO₂ a lo largo del reactor ya que se observó un gradiente de temperaturas más homogéneo durante la reacción alcanzándose mayor conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄ (Aragüés-Aldea et al., 2022). Respecto a la utilización de diferentes configuraciones de reactor, Bareschino et al., (2023) desarrollaron un modelo matemático heterogéneo y dinámico en 2D para un material basado en la zeolita 13X impregnada con Ni, operando bajo condiciones SEM. En este trabajo los autores evaluaron a través de herramientas numéricas y analíticas las resistencias internas y externas a la transferencia de masa y calor del catalizador durante la reacción de SEM. Asimismo, compararon la distribución del calor en un reactor isoterma y en uno no isoterma con refrigeración, concluyéndose que en los reactores isotermos se obtienen mayores tiempos de adsorción de H₂O en la zeolita y, consecuentemente, se necesitan un menor número de reactores para obtener un flujo continuo de CH₄ (Bareschino et al., 2023). Esta investigación llevada a cabo por Bareschino et al., surgió en base a los resultados obtenidos por Kiefer et al., en cuya investigación resolvieron los balances de materia y energía para un reactor de lecho fijo operando bajo condiciones SEM, y se compararon las predicciones obtenidas con dicho modelo frente a los resultados experimentales obtenidos con una zeolita 13X impregnada con Ni operando a 5 bar y 300 °C alimentando una corriente de H₂:CO₂ en proporciones estequiométricas. En base a este estudio, se puso de manifiesto la importancia de la disipación del calor durante el SEM. Como alternativa a esta problemática sugieren la utilización de reactores de carcasas y tubos o el uso de un tercer material en el lecho con alta capacidad calorífica (Kiefer et al., 2022).

A pesar de los estudios teóricos y los prometedores resultados que se han obtenido experimentalmente en las diferentes investigaciones, la generación de calor continúa siendo un desafío importante para el rendimiento del proceso y la pureza del producto ya que la temperatura del lecho está altamente relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente lo que a su vez afecta a la actividad catalítica del reactor.

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1 Justificación del trabajo y objetivos

A lo largo de la introducción se ha hecho mención sobre el potencial del proceso de metanación asistida con adsorción de H_2O como una alternativa prometedora para la producción de GNS de alta calidad debido a las numerosas ventajas que presenta. Este GNS podría sustituir, al menos parcialmente, al gas natural de origen fósil utilizado en la actualidad para producir calor y/o electricidad, así como ser inyectado en la red actual de transporte de dicho combustible sin restricciones. De esta forma, la producción de GNS permitiría reducir de manera significativa la huella de carbono del gas natural de origen fósil al mismo tiempo que disminuiría la dependencia actual de los combustibles fósiles.

La utilización del proceso SEM para producir GNS permite la obtención de corrientes con alta pureza de CH_4 operando a menor presión y en un menor número de etapas que el proceso convencional de metanación. De esta manera, el proceso se simplifica notablemente al mismo tiempo que mejora la eficiencia global del mismo. Tal y como se ha descrito en el estado del arte, el proceso SEM es una tecnología relativamente nueva de la que, hasta hace prácticamente 5 años, existía poca literatura y que contaba con aspectos de diseño y desafíos por resolver. En este contexto se enmarca esta Tesis Doctoral, cuyo objetivo general ha sido **el desarrollo, estudio, optimización y escalado del proceso de metanación asistida con adsorción de H_2O (SEM) utilizando catalizadores y zeolitas comerciales para diferentes aplicaciones**. Para lograr dicho objetivo general, se establecen dos niveles de estudio diferentes. Primeramente, se llevó a cabo investigación básica a escala laboratorio con el fin de analizar las prestaciones de una batería de materiales funcionales adecuados para el proceso SEM. A continuación, se estudió el proceso en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 con el fin de evaluar el funcionamiento del proceso con los mejores materiales obtenidos del anterior estudio, diseñar las distintas etapas necesarias para operar el proceso en continuo, así como optimizar las variables de operación desde el punto de vista de la productividad y pureza del CH_4 obtenido. Debido a la versatilidad en la aplicación de dicho proceso, a lo largo de la Tesis se investiga el proceso SEM para dos escenarios diferentes, que resultan en el estudio de dos corrientes de alimentación: **i)** mezclas $H_2/CO/CO_2$ que simulan un gas de síntesis obtenido a partir de un proceso de gasificación de biomasa, y que se corresponden con un escenario de valorización de biomasa a GNS; y **ii)** mezclas H_2/CO_2 ,

obtenidas a partir de H_2 renovable obtenido mediante la electrólisis del H_2O y de CO_2 proveniente de procesos de captura de CO_2 de procesos industriales o directamente del aire, que se corresponden con un escenario de producción de GNS.

En lo que respecta a la investigación básica a escala de laboratorio se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- ~ Comparación de las prestaciones de diferentes catalizadores comerciales (i.e. Níquel, Rodio, Rutenio) en el proceso de metanación convencional para mezclas H_2/CO e H_2/CO_2 .
- ~ Estudio y propuesta del mecanismo de reacción para catalizadores comerciales (Rh-, Ru, y Ni) operando bajo condiciones de metanación convencional a través de un sistema *in-situ* FTIR (espectroscopía por infrarrojos de la transformada de Fourier) bajo calentamiento térmico.
- ~ Caracterización textural y físico-química de las zeolitas seleccionadas como materiales adsorbentes para desarrollar el proceso SEM (3A, 4A, 5A y 13X).
- ~ Prueba de concepto del proceso SEM a escala de laboratorio combinando los catalizadores más prometedores junto con las zeolitas seleccionadas para demostrar el rendimiento del mismo para diferentes condiciones de operación (i.e. mezclas de reacción H_2/CO , H_2/CO_2 e $H_2/CO/CO_2$, temperaturas y velocidades espaciales). Demostración de la viabilidad del proceso para poder operar de manera cíclica.
- ~ Selección de la mejor combinación zeolita/catalizador y optimización de los principales parámetros que afectan al proceso (corriente de alimentación, ratio adsorbente/catalizador, velocidad espacial, etc).
- ~ Estudio y propuesta del mecanismo de reacción para diferentes combinaciones catalizador/zeolita operando bajo condiciones SEM a través de un sistema FTIR *in-situ* bajo calentamiento térmico.

Una vez finalizada la investigación básica, se estudió el proceso en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 con el objetivo de demostrar la viabilidad tecnológica del proceso

SEM en distintos escenarios y en condiciones continuas de producción de GNS. Para ello, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- ~ Demostración y validación del proceso SEM para mezclas $H_2/CO/CO_2$ a escala TRL-3 utilizando un catalizador de Ni y una zeolita 4A. Optimización de la presión de operación de la etapa de producción de GNS y de las condiciones de operación de la etapa de regeneración de la zeolita.
- ~ Estudio paramétrico de diferentes variables de (presión, temperatura y composición del gas a la entrada) para mezclas H_2/CO_2 e $H_2/CO/CO_2$ como corrientes de alimentación.
- ~ Validación de la mejora del proceso SEM respecto a la metanación convencional en términos de condiciones de operación y rendimiento a CH_4

Esta Tesis ha sido desarrollada en el Grupo de Investigaciones Medioambientales del Instituto de Carboquímica del CSIC, el cual cuenta con gran experiencia en la valorización termoquímica de residuos mediante el proceso de gasificación asistida con CaO, experiencia que ha adquirido a lo largo de diferentes proyectos de investigación a nivel regional, nacional y europeo. Además, dicho grupo cuenta con experiencia en el desarrollo de procesos de reformado catalítico de metano en presencia de sorbentes de CO_2 para la producción de hidrógeno, que tienen características similares a las del proceso de metanación que se pretende desarrollar en esta Tesis. Esta experiencia ha sido fundamental para desarrollar con éxito las tareas propuestas en esta Tesis.

2.2 Trabajo realizado y aportaciones del doctorando

Esta Tesis Doctoral se basa en el trabajo incluido en el compendio de las siguientes 6 publicaciones, que han sido referidas en números romanos a lo largo del texto:

- I. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., García, T., Murillo, R. Sorption-Enhanced CO and CO_2 Methanation (SEM) for the Production of High Purity Methane. Chemical Engineering Journal. 2022, 494, 135842-135855.
Factor de impacto: 15.1 y posición Q1 (Categoría: Ingeniería Química, año de la publicación).

- II. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., Murillo, R. Selection and Optimisation of a Zeolite/Catalyst Mixture for Sorption-Enhanced CO₂ Methanation (SEM) Process. *Journal of CO₂ Utilization*. 2023, 77, 102611-102625.
Factor de impacto: 7.2 y posición Q1 (Categoría: Ingeniería Química, año de la publicación)
- III. Gómez, L., Nguyen-Quang, M., Azzolina-Jury, F., Martínez, I., Murillo, R. In-Situ FTIR Analysis on Conventional and Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Processes over Ni, Rh, and Ru-Based Catalyst Systems. *Journal of Applied Catalysis A. General*. 2024, 678, 119733-119747.
Factor de impacto: 4.7 y posición Q2 .(Categoría: Ciencia del Medioambiente, año 2023)
- IV. Gómez, L., Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R. Experimental Demonstration of a Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Cyclic Process on a Lab-Scale TRL-3 Fixed Bed Reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2024, 491, 151744-151754.
Factor de impacto: 13.3 y posición Q1 (Categoría: Ingeniería Química, año 2023).
- V. Gómez, L., Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R. Different Feed Mixtures for the Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Process on a Lab-scale TRL-3 Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels Journal*. 2024, (aceptado).
(<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02622>.)
Factor de impacto: 5.2 y posición Q1 (Categoría: Ingeniería Química, año 2023).
- VI. Gómez, L., Grasa, G., Martínez, I., Murillo, R. Performance Study of a Methanation Process for a Syngas Obtained from a Sorption Enhanced Gasification Process. *Journal Chemical Engineering Science*. 2023, 267, 118291-118303.
Factor de impacto: 4.1 y posición Q2 (Categoría: Ingeniería Química, año de la publicación).

Los objetivos descritos en la sección 2.1 se han cumplido en base a las publicaciones enumeradas anteriormente. Los resultados correspondientes a la investigación básica a escala de laboratorio de los materiales y del proceso SEM se ven reflejados en las publicaciones I, II y III. En la **Publicación I** se demostró el potencial del proceso SEM en un reactor de lecho fijo utilizando un catalizador de Rh junto con una zeolita 5A, se discutieron las condiciones de operación requeridas para la producción de CH₄ puro tanto para las reacciones de metanación de CO como de CO₂ bajo condiciones SEM y, por primera vez en la literatura, para mezclas H₂/CO/CO₂. Además, se realizaron múltiples ciclos de SEM/regeneración para demostrar la reproducibilidad de los resultados obtenidos y corroborar la mejora del SEM respecto a la metanación convencional. En base a los resultados prometedores de este trabajo se abrió una nueva ventana operacional con diferentes combinaciones de materiales funcionales (catalizador/adsorbente) y distintas condiciones de operación para optimizar las prestaciones de este proceso. En este escenario, se llevó a cabo el trabajo reflejado en la **Publicación II** en la que, para un mismo catalizador comercial, se comparan las prestaciones del proceso SEM utilizando diferentes zeolitas (3A, 4A, 5A y 13X) con el fin de maximizar tanto la producción como la pureza del CH₄ obtenido utilizando como gases de alimentación mezclas H₂/CO₂. A pesar de que las zeolitas 13X y 4A resultaron ser las más prometedoras desde el punto de vista de la pureza del CH₄ obtenido y de la duración de la etapa de mayor pureza obtenida, la zeolita 4A permitió alcanzar purezas ligeramente superiores. Por ello, para la combinación zeolita 4A/catalizador de Rh se estudiaron diferentes variables como la proporción zeolita/catalizador, el efecto de la proporción H₂/CO₂ en la corriente de alimentación y la estabilidad de los materiales a través de múltiples ciclos.

Con el objetivo de completar esta investigación y de entender las reacciones en profundidad para determinar los materiales más adecuados para el proceso SEM, se llevó a cabo la investigación que se describe en la **publicación III**. En este trabajo se estudiaron los diferentes mecanismos de reacción que tienen lugar en el proceso de metanación de CO₂ convencional al cambiar la fase activa del catalizador (Rh-, Ru- y Ni-) a través de un sistema FTIR *in-situ*. Paralelamente, se estudió la actividad catalítica de dichos catalizadores en condiciones de metanación convencional en un reactor de lecho fijo. Mediante ambas técnicas se obtuvieron los mismos resultados, siendo el catalizador de Ni el más activo. Una vez descritos los mecanismos de reacción, se combinó el catalizador de Ni con las zeolitas 4A y 13X para estudiar el proceso SEM mediante la

técnica FTIR *in-situ*. Además de corroborar los mecanismos de reacción bajo condiciones SEM, se analizaron las diferentes especies que se formaban en la superficie del material tanto en la etapa de reacción como de regeneración, detectándose una mejor regeneración del material en el caso de la zeolita 4A que de la 13X por lo que se justificó la selección de la misma para el escalado del proceso. Cabe destacar que este trabajo se realizó durante una estancia de 3 meses en el Laboratorio de Catalisis y Espectroquímica (*Laboratoire Catalyse et Spectrochimie*) de la Universidad de Caen (*École publique d'ingénieurs et ingénieurs Centre de recherche -ENSICAEN*).

En lo que respecta a la investigación llevada a cabo a en el reactor de lecho fijo a escala TRL-3 los resultados obtenidos se encuentran descritos en las publicaciones IV, V y VI. En la **publicación IV** se demostró por primera vez en la literatura el proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 utilizando como materiales funcionales el catalizador de Ni y la zeolita 4A, que se seleccionaron en base a los prometedores resultados obtenidos a escala laboratorio. En este estudio se utilizó una mezcla de $H_2/CO/CO_2$ como corriente de alimentación en el reactor, y se optimizó la temperatura y presión de operación para maximizar el rendimiento a GNS. Además, con el objetivo de poder operar cíclicamente, se llevó a cabo una optimización de las condiciones de operación durante la etapa de regeneración de la zeolita a través de cambios en la presión, temperatura o de ambas variables simultáneamente. Se encontraron unas condiciones de operación adecuadas en las que era posible obtener una corriente pura de CH_4 durante 25 min aproximadamente cuyos resultados fueron reproducibles durante más de 10 ciclos consecutivos. Además, se estimó el número de reactores necesarios para lograr una corriente continua de CH_4 para diferentes condiciones de operación. Por último, una vez conocidas unas condiciones de reacción y regeneración en las que ambos materiales funcionasen apropiadamente se llevó a cabo el trabajo descrito en la **publicación V**. En esta publicación se analizó el efecto de diferentes variables (presión, temperatura y composición del gas alimentado al reactor) para dos escenarios de alimentación al proceso, i.e.: corrientes H_2/CO_2 y corrientes $H_2/CO/CO_2$ como gases de alimentación. La viabilidad del proceso SEM se demostró en condiciones más realistas, y se estudió el efecto de la adición de hidrocarburos ligeros tales como CH_4 y C_2H_4 por separado hasta, finalmente, llevar a cabo el proceso SEM con un gas de síntesis con una composición típica de un proceso de gasificación asistida con CaO, que incluyó tanto hidrocarburos ligeros (hasta C_3) como alquitranes. Se obtuvieron unos resultados

prometedores dado que la conversión de todos los hidrocarburos implicados fue completa durante varios ciclos consecutivos.

Por último, en la **publicación VI** se llevó a cabo una prueba de concepto del proceso de metanación convencional en el mismo reactor de lecho fijo a escala TRL-3 en el que se había estudiado el proceso SEM. En este caso se estudió el proceso de metanación convencional (i.e. en presencia únicamente de catalizador) para mezclas $H_2/CO/CO_2$ utilizando un catalizador de Ni operando a baja temperatura y diferentes presiones y velocidades espaciales. Se llevó a cabo el proceso de metanación en dos etapas con el objetivo de incrementar al máximo la pureza del CH_4 obtenido. Se demostró que no era posible obtener purezas de CH_4 superiores a 78 %vol. (b.s) llevándose a cabo la metanación convencional en esta configuración, y que era necesario operar en condiciones de presión mucho más elevadas o bien implementar una etapa final de SEM que permitiera maximizar la pureza final del CH_4 .

Todo el trabajo incluido en esta Tesis Doctoral ha sido contribución a los siguientes proyectos de investigación (ordenados de más a menos recientes):

- ~ Proyecto titulado “Producción de gas natural sintético (GNS) de alta pureza mediante metanación asistida con adsorción de H_2O : prueba de concepto” con referencia PID2021-123878OB-I00, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación Español, la Agencia Española de Investigación del y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional a través del proyecto No MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, UE a través de la convocatoria de 2021 de “Proyectos de generación de conocimiento”.
- ~ Proyecto titulado “Procesos químicos avanzados para la conversión de residuos en gas natural sintético (WASYNG)” con referencia RTI2018-095575-B-I00 y financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades dentro del programa “Proyectos de I+D+i RETOS INVESTIGACIÓN”.
- ~ Proyecto titulado “Producción de biometano a partir de la gasificación de biomasa residual y estudio de su hibridación con fuentes renovables” financiado por el Gobierno de Aragón dentro de la convocatoria de subvenciones para el desarrollo de proyectos de investigación en líneas prioritarias de carácter multidisciplinar para el periodo 2018-2020.

Además, a lo largo de la presente Tesis Doctoral han surgido las siguientes comunicaciones a congresos (ordenadas también de más a menos reciente):

1. Gómez, L., Martínez, I., Murillo, R. Escalado de un proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O. XVI Reunión del Grupo Español del Carbón, Gijón (España), Octubre 2023. (Comunicación oral).
2. Gómez, L., Martínez, I., Murillo, R. Demostración a escala TRL-3 de un proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O. Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis, Torremolinos (España), Junio 2023. (Comunicación oral).
3. Gómez, L., Martínez, I., Murillo, R. Metanación asistida con adsorción de H₂O: Optimización y escalado. I Jornada de Jóvenes Investigadores del Instituto de Carboquímica, Zaragoza (España), Marzo 2023. (Comunicación oral).
4. Gómez, L., Martínez, I., Murillo, R. Diseño, estudio y escalado de un proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O. I Jornada de Jóvenes Investigadores del Grupo Español del Carbón, Baeza (España), Noviembre 2023. (Comunicación oral).
5. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., García, T., Murillo, R. Sorption-enhanced CO₂ methanation for the production of high purity methanation. 16th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-16). Lyon (Francia), Octubre 2022. (Póster).
6. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., Murillo, R. Selección y optimización de mezcla zeolita/catalizador para el proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O. V Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis, Alicante (España), Julio 2022. (Comunicación oral y póster).
7. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., Murillo, R. Selección de materiales adsorbentes para la optimización del proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O. XV Reunión del Grupo Español del Carbón, Granada (España), Abril 2022. (Comunicación oral).

8. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., García, T., Murillo, R. Production of high purity methane through a sorption enhanced methanation process. Conference on CO₂-based fuels & Chemicals, Cologne (Alemania), Marzo 2022. (Comunicación oral).
9. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., García, T., Murillo, R. Metanación asistida con adsorción de H₂O para la producción de metano puro. 9ª Jornada de Jóvenes Investigadores (Química y Física) de Aragón, Zaragoza (España), Diciembre 2021. (Póster).
10. Gómez, L., Martínez, I., Navarro, M.V., García, T., Murillo, R. Producción de metano puro a partir de H₂/CO₂ mediante un proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O. Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis,

3. Descripción de técnicas de caracterización e instalaciones experimentales

En el presente capítulo se describen las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades químicas, estructurales y texturales de las zeolitas y catalizadores utilizados en esta Tesis. Todas estas técnicas se encuentran disponibles en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC. Además, se describen los equipos y/o instalaciones experimentales utilizados durante esta Tesis para llevar a cabo el trabajo descrito en las correspondientes publicaciones.

3.1 Técnicas de caracterización

3.1.1 Difracción de Rayos X

Se trata de una técnica de caracterización estructural de materiales sólidos cuyo fundamento se basa en la incidencia de un haz de rayos X sobre una muestra plana con un determinado ángulo θ . La muestra dispersa los rayos incidentes en direcciones e intensidades concretas dependiendo de los electrones asociados a los átomos presentes en la estructura. De esta manera, se genera una señal de difracción característica de cada sólido que refleja su estructura cristalina o amorfa. Los difractogramas obtenidos se cotejan con bases de datos (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*) para asignar los compuestos de interés. El sistema empleado ha sido un equipo de difracción de rayos X de polvo policristalino Bruker D8 compuesto por una fuente de rayos X con ánodo de cobre (radiación CuK α) y dos detectores: un detector puntual de centelleo y un detector lineal LynxEye. Las condiciones de análisis han sido un rango de medidas entre 5°- 80° con una velocidad de escaneo de 0.05°/min.

Esta técnica se ha empleado para determinar la estructura cristalina de las zeolitas y el tamaño de los cristales de las fases activas de los catalizadores antes y después de ser utilizados en las reacciones de metanación con el fin de detectar posibles cambios estructurales en los materiales que alterasen su funcionalidad.

3.1.2 Adsorción con N₂ y CO₂

Esta técnica se ha empleado para determinar la superficie específica de las partículas que forman parte de un sólido. En función de la naturaleza físico-química del material es posible detectar el tamaño de los poros, evaluar su morfología, conectividad y distribución de tamaño. Para ello, se utilizan distintos métodos relacionados con la

capacidad de adsorción del sólido. La adsorción consiste en la acumulación de un material (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). La capacidad absorbida de un gas en el sólido depende de las características del mismo, presión de equilibrio del gas y la temperatura. Para la determinación de estos parámetros se ha utilizado como adsorbatos el N_2 y CO_2 a temperaturas constantes de $-196\text{ }^{\circ}C$, y $0\text{ }^{\circ}C$ respectivamente, elaborándose así las isothermas de adsorción. Las isothermas obtenidas permiten clasificar a los materiales en base a su porosidad de acuerdo con la IUPAC. Las isothermas pueden determinarse gravimétricamente o volumétricamente aunque, en esta Tesis, se han calculado de manera gravimétrica, es decir, se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra como consecuencia de la adsorción de un gas a diferentes presiones relativas. Los ensayos se han llevado a cabo en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

Esta técnica se ha empleado para determinar en las zeolitas el área superficial a través del método BET. El volumen de poros (total, microporos y mesoporos) se ha calculado mediante el método T-Plot y la distribución y el tamaño de los mismos a través de la teoría de la función de densidad no localizada (DFT).

3.1.3 Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Esta técnica de análisis multi-elemental se ha utilizado para determinar cuantitativamente los elementos que forman cada muestra o material. Para ello, se utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo que produce la excitación de los electrones a niveles de energía superiores. Tras dicha excitación, los electrones regresan a su estado original emitiendo luz con una longitud de onda característica para cada elemento. La intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento presente. El equipo utilizado es un espectrofotómetro ICP-OES Xpectroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) que permite la determinación del contenido atómico en un rango de concentraciones cuantificables, desde porcentajes elevados hasta ppm, trabajando según las Normas ISO, ASTM, UNE correspondientes. Mediante este procedimiento se ha cuantificado la proporción Si/Al en las zeolitas.

3.1.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR de las siglas en inglés de Temperature Programmed Reduction) es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de óxidos metálicos o mixtos dispersos sobre un soporte. Esta técnica

proporciona información sobre la capacidad de reducción de los metales activos del material, así como sobre la heterogeneidad de la superficie reducible. Para ello, la muestra se somete a un programa de temperatura en un flujo de un 10% vol. de H_2 en Ar y se hace un seguimiento de la variación de la concentración de H_2 a la salida a medida que se incrementa la temperatura para determinar tanto las especies reducibles presentes en el material como la temperatura de reducción de las mismas.

Este análisis se realiza en el equipo AutoChem II de Micromeritics en el que la muestra se somete a un pre-tratamiento a 150 °C en Ar para eliminar la posible humedad presente en ella y, posteriormente, se deja enfriar hasta 40 °C. A continuación, se realiza un calentamiento hasta 950 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en el citado flujo de H_2 en Ar. En el momento que tiene lugar la reducción de las especies se detecta un consumo de H_2 mediante un detector de conductividad térmica. Los picos obtenidos indican la reducción de las diferentes especies, siendo la amplitud de los mismos proporcional a la velocidad de reacción. Esta técnica se ha utilizado para corroborar que las temperaturas de reducción seleccionadas garantizasen una adecuada reducción de los catalizadores estudiados, y así su funcionamiento fuese el adecuado.

3.1.5 Desorción a Temperatura Programada (TPD) acoplada a un espectrómetro de masas

La desorción a temperatura programada (TPD de sus siglas en inglés Temperature Programmed Desorption) se trata de una técnica de quimisorción a temperatura programada que analiza la adsorción de moléculas sobre la superficie de reacción a diferentes temperaturas. Al igual que en el apartado 3.1.4, los ensayos se han llevado a cabo en un equipo AutoChem II de Micromeritics acoplado a un espectrómetro de masas OmniStar TM (Pfeiffer) que permite conocer las especies liberadas o consumidas en la muestra durante el ensayo en función de la temperatura.

Esta técnica se ha utilizado para conocer la afinidad de las zeolitas hacia moléculas como el H_2 y el CO. Para ello, las muestras se han sometido a una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 450 °C bajo corrientes de 10 %vol. H_2 /Ar o 10 %vol. CO/He. En el espectrómetro de masas se han detectado las variaciones de concentración de CO e H_2 en función de la temperatura.

3.1.6 Porosimetría de Mercurio

La porosimetría de Mercurio es una técnica de caracterización muy útil en materiales porosos a través de la cual es posible determinar el volumen total de macro y mesoporos, la curva de distribución de tamaño de poro, la morfología de los poros y su interconectividad, así como determinar la superficie específica interna y externa de los materiales. El fundamento de este proceso consiste en el llenado de los poros de un material con mercurio a través de una penetración controlada del mercurio como respuesta a una presión hidrostática aplicada. Existe una relación matemática entre el diámetro de poro instruido por el mercurio y la presión necesaria para que se produzca tal intrusión. Los ensayos de porosimetría de Mercurio se han llevado a cabo en el equipo AUTOPORE V de Micromeritics. En este equipo se puede evaluar la porosidad de materiales meso- y macroporosos así como calcular la distribución de tamaño de poros en los mismos.

A través de esta técnica se ha evaluado la porosidad de las partículas (tanto del catalizador como de la zeolita) para poder calcular el módulo de dispersión del flujo de reacción empleado en las instalaciones experimentales de laboratorio y lecho fijo utilizadas en esta Tesis Doctoral.

3.1.7 Picnometría de Helio

La Picnometría de Helio es un método que permite determinar la densidad real de materiales sólidos. Dicha densidad viene definida como la masa de material seco por unidad de volumen sólido, es decir, volumen tras ser excluidos los poros del material. El funcionamiento de esta técnica se basa en la medida del desplazamiento de volúmenes de gas y en la Ley de Boyle, es decir, la cantidad de helio desplazado por la muestra equivale al volumen sólido de la muestra objeto de estudio. Los ensayos se han realizado en un equipo ACCUPYC II de Micromeritics. El gas utilizado es el He ya que es un gas inerte capaz de penetrar en los poros muy finos por lo que se permite una medida muy exacta del volumen real.

Al igual que en el caso anterior (3.1.6), esta técnica se ha utilizado para calcular la densidad real de los materiales de interés y así determinar la porosidad del lecho necesaria para estimar el módulo de dispersión del flujo de reacción empleado en las instalaciones experimentales de laboratorio y lecho fijo utilizadas en esta Tesis Doctoral.

3.2 Instalaciones experimentales

3.2.1 Termobalanza a presión atmosférica

La termobalanza es un equipo termogravimétrico que permite determinar la variación de peso de una muestra con el tiempo bajo condiciones controladas de temperatura y/o atmósfera de reacción. La variación de estos parámetros permite obtener termogramas de los que se puede recabar información sobre la estabilidad y reactividad de una muestra específica. En esta Tesis se ha utilizado la termobalanza para calcular la capacidad de adsorción de H_2O y CO_2 de las zeolitas a diferentes presiones parciales y en un rango de temperatura entre 200- 350 °C. Se han calculado las isotermas de adsorción de H_2O a diferentes temperaturas para diferentes presiones parciales y se han optimizado las temperaturas del precalentamiento y regeneración de las zeolitas para poder operar a través de múltiples ciclos adsorción/regeneración demostrándose así la estabilidad química de los materiales.

El analizador termogravimétrico (TGA-CI Electronics Ltd) se encuentra esquematizado en la Figura 15. Tal y como se observa, éste está formado por dos tubos de cuarzo concéntricos ubicados dentro de un horno. La muestra sólida se introduce en una cestilla de platino ubicada en la parte inferior de este aparato. La mezcla de gases $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ o CO_2/N_2 se regula a través de controladores de flujo másico instalados para cada tipo de gas y se alimentan al reactor a través de una entrada lateral. Una vez en el reactor, la mezcla de gases desciende hacia abajo a través del tubo exterior hasta llegar a la muestra sólida, dónde se produce la reacción y, posteriormente, asciende por el tubo interno de cuarzo. Como medida de protección, se alimenta un flujo continuo de 30 lN/h de N_2 a través de la cabeza de la termobalanza para inertizarla y evitar así que parte del gas de reacción entre en contacto con la electrónica de la balanza. El termopar que monitoriza la temperatura de la muestra se ubica en la parte inferior del tubo exterior de cuarzo, lo más cerca posible de la cestilla. Cabe destacar que, previamente a la realización de las pruebas descritas, se ha determinado la cantidad óptima de sólido a utilizar para un caudal total de 30 lN/h con el fin de minimizar el efecto de la difusión externa del gas en el sólido.

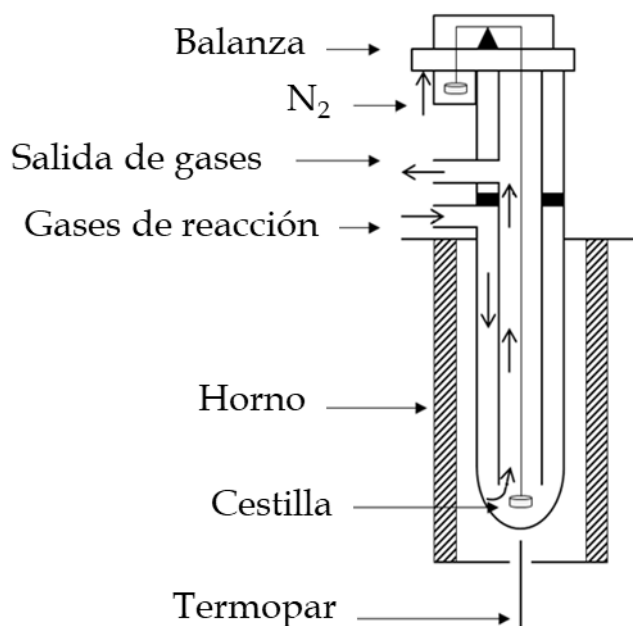


Figura 15: Esquema de la termobalanza a presión atmosférica utilizada en los experimentos perteneciente al grupo de investigaciones medioambientales del ICB-CSIC

3.2.1.1 Procedimiento experimental general del uso de la TGA

En primer lugar, antes de proceder con la determinación de la capacidad de adsorción de las distintas zeolitas, se determinó la cantidad óptima de sólido a utilizar con el fin de minimizar la difusión externa del gas en el sólido. Para ello, se realizaron pruebas de adsorción con distintas cantidades de material (5, 10 y 20 mg) y alimentando un caudal de 30 lN/h de 20 %vol. H_2O en N_2 . De este análisis, se pudo comprobar que tanto para 5 mg como 10 mg los resultados eran reproducibles, observándose efecto limitante para la muestra de 20 mg. Por ello, y con el fin de reducir las interferencias derivadas del sistema de alimentación de H_2O de la termobalanza, se decidió trabajar con 10 mg de muestra en todos los experimentos en termobalanza. De esta forma, se colocaban 10 mg de sólido en la cestilla para cada experimento utilizando un flujo total de gas de 30 lN/h. A continuación, se estudiaron diferentes métodos de activación de las zeolitas antes de llevar a cabo los ensayos de capacidad de adsorción. El primer método de activación consistía en una calcinación con aire a 450 °C durante 6h (velocidad de calentamiento 5 °C/min) en una mufla. En el segundo método, tras la calcinación explicada en el caso anterior, se realizó una etapa de desgasificación a 180 °C y 100 mbar de presión total durante toda la noche. El objetivo de este pretratamiento era garantizar la deshidratación total de la muestra favoreciéndose así la capacidad de adsorción de H_2O . En la Figura 16, se compara la capacidad de adsorción de H_2O de la zeolita fresca y la de los lotes

activados. Conforme a los resultados obtenidos, se puede observar como la zeolita fresca adsorbió un poco menos de agua que las zeolitas activadas. Sin embargo, no se aprecian grandes diferencias entre la capacidad de adsorción de la zeolita activada y la de la zeolita activada y desgasificada, obteniéndose en ambos casos una capacidad de adsorción de H_2O alrededor de $0.088 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. Basándose en esta cifra y con el fin de simplificar el procedimiento de activación, se eligió como método de activación para la zeolita utilizada en este trabajo una etapa de calcinación de 6 horas a 450°C en un horno (velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Esta optimización forma parte del trabajo realizado en la **publicación I**.

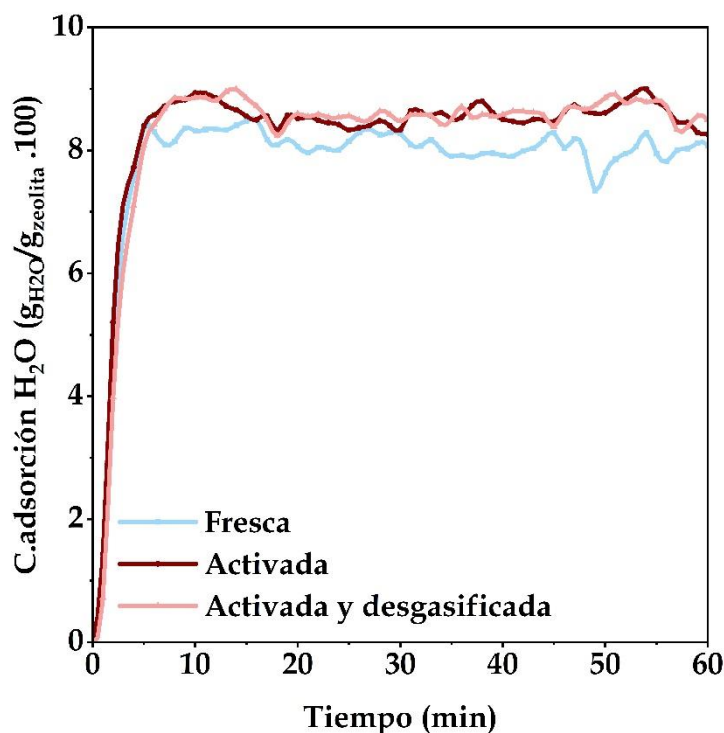


Figura 16: Capacidad de adsorción de la zeolita a una temperatura de 235°C con un 20 % vol. de H_2O en N_2 después de haber sido sometida a distintos métodos de activación

Tras seleccionar las condiciones más adecuadas de pretratamiento de las zeolitas, se llevaron a cabo los ensayos de capacidad de adsorción de H_2O y CO_2 . El procedimiento experimental seguido se divide en 4 etapas principales, las cuales se representan en la Figura 17:

- ♦ **Deshidratación:** consistía en un calentamiento inicial con un flujo de N_2 de 30 lN/h hasta una determinada temperatura para eliminar la humedad adsorbida en la zeolita durante su manejo y carga en la TGA. La temperatura de

calentamiento optimizó estudiándose tres posibilidades (i.e. 300-400-550 °C) para un tiempo determinado de 60 min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se comprobó que una temperatura de 400 °C era suficiente para garantizar la deshidratación completa de la zeolita y, por lo tanto, maximizar la capacidad de adsorción de H₂O en la etapa posterior.

- ♦ **Enfriamiento:** tras el calentamiento, el sistema se enfría en un flujo de N₂ puro (caudal total: 30 lN/h) hasta la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción de adsorción (150-300 °C). En base a la temperatura de adsorción que se desea estudiar, la duración de esta etapa de enfriamiento varía entre 40-60 min.
- ♦ **Adsorción:** en el sistema se introdujo la mezcla de reacción, H₂O/N₂ o CO₂/N₂, a la temperatura de interés. El contenido de H₂O ó CO₂ se modificó en un rango de 2.5-30 %vol. en N₂ manteniendo un flujo total de 30 lN/h. Las condiciones de adsorción se mantuvieron constantes durante 60 min a pesar de que las condiciones de peso se estabilizaron mucho antes.
- ♦ **Regeneración:** en esta última etapa se pretendía restaurar la capacidad de adsorción del sorbente con el fin de utilizarlo cíclicamente en el proceso. A pesar de que las propuestas de regeneración más estudiadas en la literatura para este tipo de materiales incluían cambios en la presión o temperatura. En esta instalación se procedió a través de cambios en la temperatura ya que únicamente era posible operar a presión atmosférica. La temperatura de regeneración se optimizó o para cada caso en concreto ya que depende significativamente de las condiciones de adsorción. Se buscó la temperatura necesaria para regenerar completamente la zeolita en un tiempo de 30 min y un flujo constante de N₂ de 30 lN/h, ya que se consideró que es un tiempo razonable para llevar a cabo la regeneración a través de oscilaciones en la temperatura y poder operar cíclicamente. Para ello, se evaluaron temperaturas en un rango entre 350–550 °C.

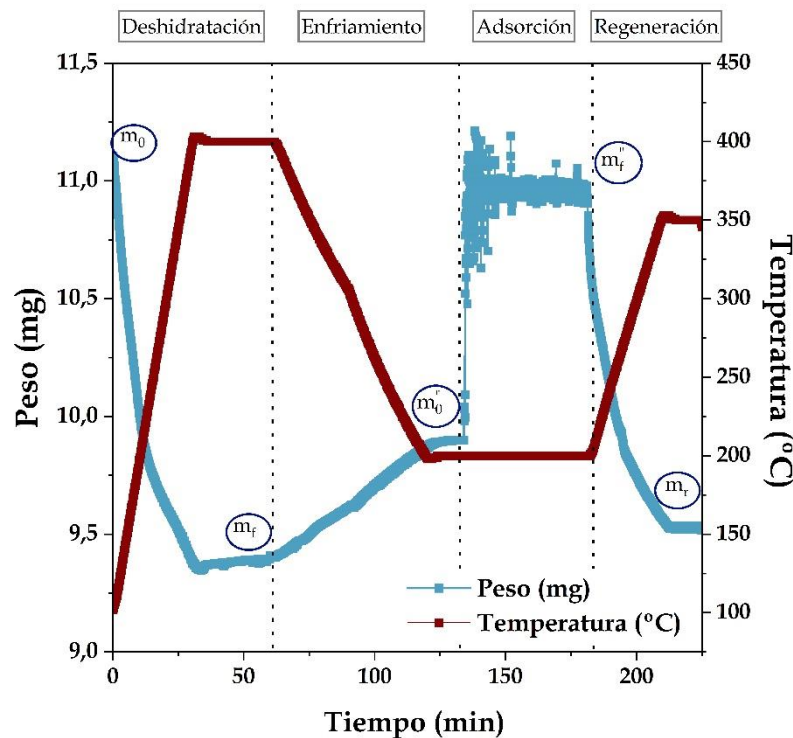


Figura 17: Ejemplo de las etapas generales de un experimento de adsorción de H₂O en la TGA. Deshidratación a 400 °C con N₂ puro, Adsorción a 200 °C con un 20 % vol. de H₂O/N₂ y regeneración a 400 °C con N₂ puro.

Para calcular la capacidad de adsorción de H₂O ó CO₂ en las zeolitas se utilizaron las fórmulas que se detallan a continuación (Ec. 10-13), en donde m_x hace referencia al peso de la muestra en diferentes etapas del proceso (se indican en la Figura 17) y Δ blanco a las variaciones de peso propias del sistema sin la muestra:

$$\% \text{ Pérdida de peso real} = \frac{m_o - m_f - \Delta \text{blanco}}{m_o} \times 100 \quad \text{Ec. 10}$$

$$\% \text{ Capacidad de adsorción} = \frac{m_f'' - m_o'' - \Delta \text{blanco}}{m_{m.\text{real}} \times (1 - \text{Pérd. peso})} \times 100 \quad \text{Ec. 11}$$

$$\% \text{ Regeneración} = \frac{m_f'' - m_r - \Delta \text{blanco}}{m_f'' - m_o'' - \Delta \text{blanco}} \times 100 \quad \text{Ec. 12}$$

$$\% \text{ Capacidad de regeneración} = \frac{\Delta m \text{ regeneración}}{\Delta m \text{ adsorción}} \times 100 \quad \text{Ec. 13}$$

3.2.2 Reactor de lecho fijo escala laboratorio

La actividad catalítica de los catalizadores, así como el funcionamiento en SEM de las mezclas catalizador/zeolita se han evaluado en un micro-reactor de lecho fijo a escala laboratorio acoplado a un espectrómetro de masas, como se muestra en la Figura 18. El sistema está constituido por un reactor tubular de acero de 300 mm de longitud con un diámetro interno de 6.8 mm. El reactor está localizado en el interior de un horno cilíndrico calentado eléctricamente cuya temperatura se controla a través de un controlador PID y un termopar situado en el interior o parte superior del lecho. Las distintas proporciones zeolita/catalizador probadas en el reactor han dado lugar a lechos totales comprendidos entre 30-60 mm. La mezcla de gases alimentada al reactor se genera mediante un conjunto de controladores de flujo másicos calibrados para CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , O_2 , H_2O y Ar. Antes de cada experimento, las mezclas reactivas se han estabilizado en una línea secundaria rodeando al reactor. La presión del sistema se mide a través de dos sensores de presión situados antes y después del reactor. Finalmente, se realiza un análisis online de pequeñas alícuotas de la corriente de salida del gas a través de un espectrómetro de masas quadropolo (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) con el que se monitorizan las siguientes masas: $m/z = 2$ para el H_2 , $m/z = 15$ para el CH_4 , $m/z = 18$ para el H_2O , $m/z = 28$ para el CO , $m/z = 32$ para el O_2 , $m/z = 40$ para el Ar y $m/z = 28$ como $m/z = 44$ para el CO_2 .

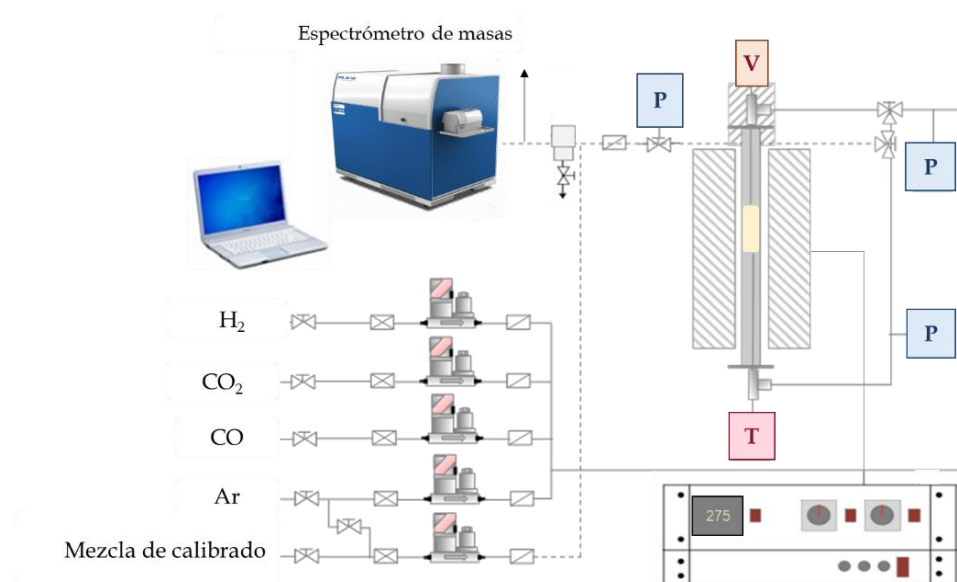




Figura 18: Esquema (arriba) y fotografía (abajo) de la instalación experimental de micro-reactor de lecho fijo utilizado en este trabajo

3.2.2.1 Procedimiento experimental general de en el micro-reactor de lecho fijo

A la hora de realizar los experimentos en el micro-reactor cabe destacar que se llevaron a cabo tanto experimentos de metanación convencional (ausencia de zeolita) como de SEM. En los experimentos de metanación convencional se combinaba el catalizador deseado con carburo de silicio (CSi, VWR Chemicals BDH Prolabo) a través de una mezcla física con una proporción másica 1/5 (catalizador/CSi) para reducir el gradiente de temperatura y compensar la ausencia del adsorbente. En los experimentos SEM el CSi fue sustituido por zeolitas. El tamaño de partícula utilizado en todos los experimentos fue 100-200 μm para los catalizadores y alrededor de 200-300 μm para los adsorbentes.

La rutina experimental se iba modificando dependiendo de si se trataba de un experimento de metanación convencional o de SEM. Además, las etapas de acondicionamiento del catalizador antes de iniciar la reacción se adaptaban a las necesidades de cada catalizador. En primer lugar, cuando se quería descomponer el coque formado en una etapa anterior, se llevaba a cabo una etapa de oxidación en la que el sistema se calentaba desde la temperatura ambiente hasta 300 °C con una mezcla de 10 %vol. O_2/Ar (flujo total de gas: 30 mlN/min). A continuación, se procedía a una etapa de reducción con una corriente formada por 10 %vol. H_2/Ar (flujo total de gas: 30 mlN/min). La temperatura de esta etapa dependía de los resultados obtenidos en el TPR para el catalizador objeto de estudio, variando desde los 300 °C hasta los 750 °C. Seguidamente, el sistema se enfriaba en Ar puro hasta la temperatura de reacción, la cual variaba en un rango entre 200 °C y 300 °C para iniciar la reacción. Una vez alcanzada la temperatura deseada la mezcla de gases de alimentación se estabilizaban en una línea secundaria o bypass antes de pasar a través del lecho catalítico para proceder con la reacción de metanación o SEM. La composición y caudal del gas alimentado al reactor

variaba en función del experimento desarrollado, como se explicará en el apartado de la discusión, aunque, en general, se trabajaba en un rango de velocidades espaciales que oscilaban entre 0.3-3.0 kg_C/kg_{cat}·h. La duración de esta etapa se extendía hasta que las concentraciones de los productos permanecían constantes. En los casos en los que se llevaba a cabo el proceso SEM, una vez acabada la reacción, era necesario regenerar el adsorbente. Por ello, debido a que en este sistema únicamente se podía operar a presión atmosférica, esta etapa de regeneración consistía en un calentamiento del sistema desde la temperatura de reacción hasta 400 °C en Ar puro (flujo total de gas: 30 mlN/min) hasta que la señal de H₂O no se detectaba en el espectrómetro de masas.

Para evaluar el funcionamiento tanto del catalizador como de la mezcla zeolita/catalizador se han calculado los siguientes parámetros en todos los experimentos llevados a cabo: conversión del CO (X_{CO}), conversión del CO₂ (X_{CO_2}), conversión del H₂ (X_{H_2}), selectividad hacia CH₄ (S_{CH_4}) y rendimiento del CH₄ (Y_{CH_4}) de acuerdo con las ecuaciones 14-19, donde F^{in} y F^{out} representan el caudal molar a la entrada y salida del reactor en mol/min. La referencia “CO → CH₄” o “CO₂ → CH₄” hace alusión al cálculo del indicador determinado según se utilice en la reacción mezclas H₂/CO o H₂/CO₂ como reactivos, respectivamente:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{F_{CO}^{in}} \times 100 \quad \text{Ec. 14}$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad \text{Ec. 15}$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{in} - F_{H_2}^{out}}{F_{H_2}^{in}} \times 100 \quad \text{Ec. 16}$$

$$S_{CH_4|CO \rightarrow CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO_2}^{out}} \times 100 \quad \text{Ec. 17}$$

$$S_{CH_4|CO_2 \rightarrow CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO}^{out}} \times 100 \quad \text{Ec. 18}$$

$$Y_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO_2}^{out} + F_{CO}^{out}} \times 100 \quad \text{Ec. 19}$$

A su vez se calcularon los balances molares para las especies de carbono e hidrógeno tanto para los experimentos de metanación convencional como para los experimentos de SEM. De esta manera, se verificaba la validez de los resultados obtenidos. En los experimentos de metanación, se calcularon los balances molares de carbono e hidrógeno

de acuerdo con las ecuaciones proporcionadas en la Tabla 6, donde F_{in} y F_{out} se refieren al flujo molar a la entrada y salida del reactor durante los experimentos. Para los experimentos de SEM, el balance molar de carbono se ha calculado utilizando las mismas ecuaciones que en metanación convencional. Sin embargo, era necesario una definición alternativa para el balance de hidrógeno (ver Tabla 6), ya que la zeolita adsorbía parte del agua formada a través de la reacción de metanación. Según esta definición, los moles de H_2 que no salían como H_2 , CH_4 y H_2O en el gas de producto correspondían a los moles de H_2O que quedaban adsorbidos por la zeolita durante este período de tiempo (es decir, $F_{H_2O}^{ADS}$). Para los experimentos de SEM, el balance de hidrógeno se ha calculado para calcular la cantidad de H_2O adsorbida por la zeolita y, consecuentemente, la capacidad de adsorción de H_2O de la zeolita expresada en gramos de H_2O adsorbido por gramos de material.

tabla 6: Balances de carbono e hidrógeno para los experimentos de metanación convencional y SEM

Balance molar del Carbono en metanación convencional y SEM			
	Reactivos	Productos	Balance
CO	CO^{in}	$CO^{out}, CH_4^{out}, CO_2^{out}$	$F_{CO}^{in} = F_{CO}^{out} + F_{CO_2}^{out} + F_{CH_4}^{out}$
metanación			
CO ₂	CO_2^{in}	$CO^{out}, CH_4^{out}, CO_2^{out}$	$F_{CO_2}^{in} = F_{CO}^{out} + F_{CO_2}^{out} + F_{CH_4}^{out}$
metanación			
CO/CO ₂	CO^{in}, CO_2^{in}	$CO^{out}, CH_4^{out}, CO_2^{out}$	$F_{CO}^{in} + F_{CO_2}^{in} = F_{CO}^{out} + F_{CO_2}^{out} + F_{CH_4}^{out}$
metanación			
Balance molar del Hidrógeno en metanación convencional			
	Reactivos	Productos	Balance
CO	H_2^{in}	H_2, H_2O, CH_4	$F_{H_2}^{in} = F_{H_2}^{out} + 3 \cdot F_{CH_4}^{out}$
metanación			
CO ₂	H_2^{in}	H_2, H_2O, CH_4	$F_{H_2}^{in} = F_{H_2}^{out} + 4 \cdot F_{CH_4}^{out}$
metanación			
CO/CO ₂	H_2^{in}	H_2, H_2O, CH_4	$F_{H_2}^{in} = F_{H_2}^{out} + 2 \cdot F_{CH_4}^{out} + F_{H_2O}^{out}$
metanación			
Balance molar del Hidrógeno en el proceso SEM			
	Reactivos	Productos	Balance
CO/CO ₂	H_2^{in}	H_2, H_2O, CH_4	$F_{H_2}^{in} = F_{H_2}^{out} + 2 \cdot F_{CH_4}^{out} + NF_{H_2O}^{out}$
metanación			$+ F_{H_2O}^{ADS}$

Para aclarar en mayor detalle estas definiciones, en las Figuras 19 y 20 se muestran a modo de ejemplo el perfil del gas producto obtenido bajo condiciones de metanación convencional (Figura 19) y bajo condiciones SEM (Figura 20). En la Figura 19 se muestran los perfiles de la composición del gas producto para un experimento de metanación convencional llevado a cabo con un catalizador de Rh diluido con CSi para una mezcla

estequiométrica H_2/CO_2 en un rango de temperaturas entre 200-300 °C. Como se puede observar, las concentraciones de cada gas alcanzaban un estado estacionario para cada una de las temperaturas estudiadas.

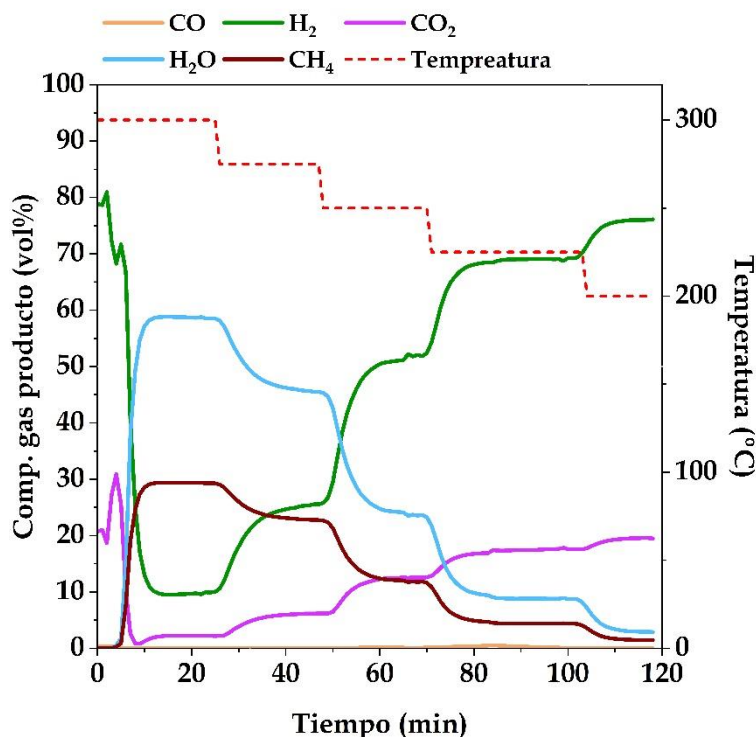


Figura 19: Ejemplo de la composición de gas producto obtenido durante un experimento de metanación convencional utilizando un catalizador de Rh operando en un rango de temperaturas entre 200-300 °C para una mezcla H_2/CO_2 en proporciones estequiométricas

Sin embargo, cuando se operaba en condiciones SEM, el perfil de concentración de gases a la salida del reactor resulta similar al que se muestra en la Figura 20, que se ha obtenido para una temperatura determinada (250 °C) y una mezcla estequiométrica H_2/CO_2 . Como se puede ver en la Figura 21 es posible distinguir tres periodos diferentes que se alcanzan durante el experimento. Al inicio del experimento SEM, hay un período conocido como **pre-breakthrough** en el que la zeolita está retirando del medio de reacción el H_2O que se forma a través de la reacción de metanación y, por lo tanto, desplazando los equilibrios hacia la producción de CH_4 . Durante este periodo, el contenido de CH_4 que se alcanza en el gas de salida es máximo y no se detecta H_2O en el producto. Seguidamente, aparece un periodo de ruptura o transición conocido como **breakthrough** en el que el adsorbente alcanza su máxima capacidad de adsorción y la producción de CH_4 empieza a disminuir. En ese momento, el H_2 , CO y CO_2 empiezan a aparecer en el gas producto debido a una reducción en la conversión de los reactivos hacia CH_4 y, a continuación, aparece el H_2O que ya no queda adsorbida en el adsorbente.

Finalmente, cuando el adsorbente está completamente saturado y no es capaz de adsorber más H_2O , tiene lugar un proceso de metanación puramente convencional en el que se alcanza la misma composición de gas que en condiciones en las que no se utiliza ningún adsorbente. Este periodo se denomina **post-breakthrough**.

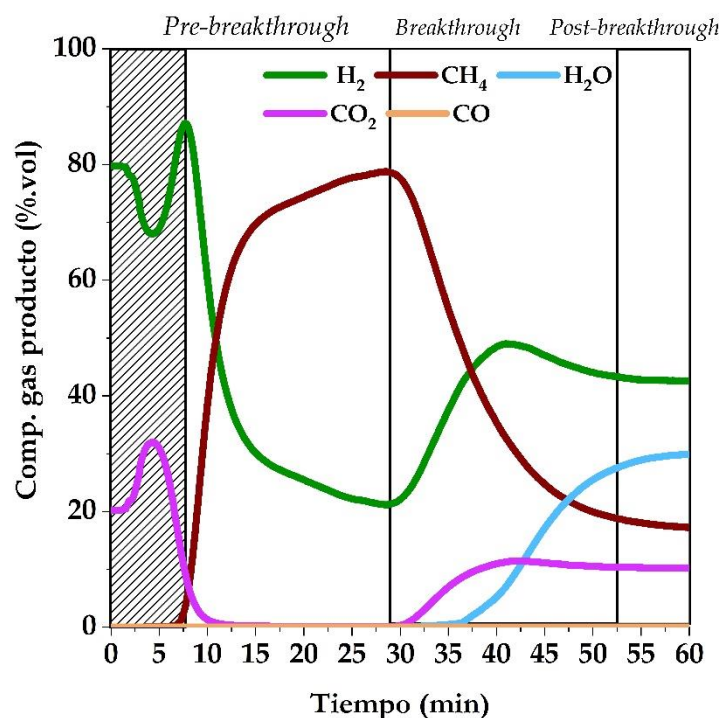


Figura 20: Ejemplo de la composición de gas producto obtenido durante un experimento de SEM utilizando un catalizador de Rh junto con una zeolita a 250 °C para una mezcla H_2/CO_2 en proporciones estequiométricas

3.2.3 Instalación experimental para experimentos FTIR *in-situ*

La tecnología espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier *in-situ* (*in-situ* FTIR) es adecuada para estudios fundamentales ya que permite estudiar las interacciones entre los adsorbentes y las fases activas de los catalizadores, monitorizando los cambios en los grupos funcionales de los materiales en función de la temperatura para así determinar los intermediarios que intervienen en las reacciones. La instalación experimental en la que se han realizado los experimentos FTIR *in-situ* está compuesta por cuatro partes principales: el espectrómetro infrarrojo, el reactor celda, el montaje de flujo de gases y los analizadores, las cuales pueden observarse en la Figura 21. El fundamento de esta técnica se basa en la incidencia de la radiación infrarroja sobre la superficie de los materiales a estudiar. El reflejo de esta radiación da lugar a unos espectros que se recogen en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 67010, equipado por un detector MCT. Las mediciones se llevan a cabo en un rango de longitudes de onda entre 4000-400 cm^{-1} ,

con una resolución óptica de 4 cm^{-1} con 64 barridos por espectro, lo que permite determinar con alta precisión las bandas asociadas a las diferentes especies adsorbidas en la superficie del catalizador. La introducción de gases de alimentación en el reactor-celda se lleva a cabo mediante unos controladores de flujo másico que permiten la entrada de los mismos por dos líneas diferentes: denominadas flujo de activación y flujo de reacción. La concentración de las especies en fase gas se obtiene a través de un espectrómetro de masas.



Figura 21: Fotografía de la instalación experimental utilizada en los experimentos FTIR in-situ Operando

El reactor celda IR, conocido comúnmente como “sándwich”, consiste en un cilindro de acero inoxidable en cuyo interior se coloca un portamuestras toroidal con la muestra a analizar en forma de pastilla con un área aproximada de $8\text{-}9\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($D=18\text{ mm}$) y un espesor despreciable. Para ello, unos 20 mg del material a estudiar se añadían y extendían homogéneamente en un molde, el cual, tras la aplicación de presión con una prensa, daba lugar a pastillas con las dimensiones específicas necesarias para ensamblarlas en el portamuestras del sándwich. El sistema posee un sistema térmico que permite alcanzar una temperatura máxima en la muestra de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que, en los extremos de la celda, hay un sistema de refrigeración que limita la temperatura por debajo de los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para mantener estanco el sistema se colocan unas juntas de Karlez entre los terminales de CaF_2 y los extremos de la celda. El resto del espacio se rellena con unas ventanas de KBr limitando el volumen muerto a 0.12 cm^3 , quedando un pequeño

espacio residual de 0.02 cm entre cada cara de la muestra y las ventanas de KBr. Dado que el volumen muerto es insignificante, el gas que llega a la muestra lo hace en condiciones experimentales muy similares a las de una fase activa en un monolito. En la Figura 22 se muestran las partes principales que constituyen el reactor-celda.

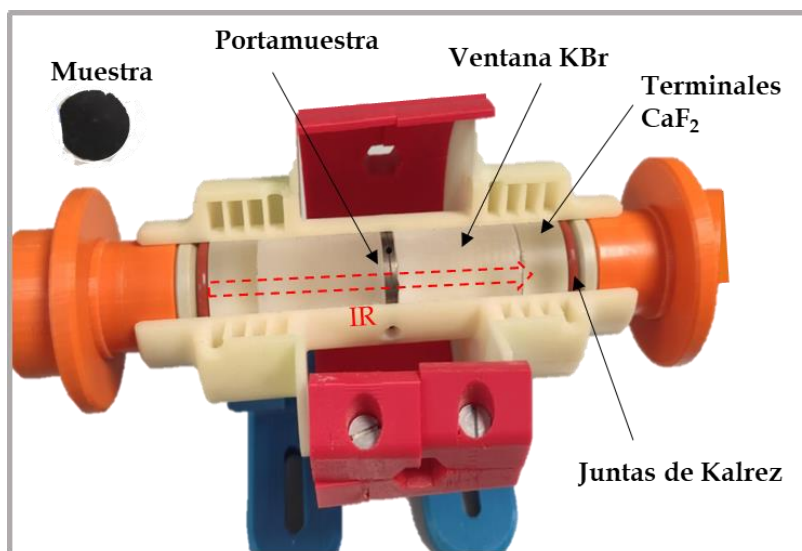


Figura 22: Esquema de las partes principales del reactor-celda, conocido comúnmente como "sándwich"

3.2.3.1 Procedimiento experimental general en el sistema FTIR in-situ

Antes de introducir la muestra en el equipo se hacía un blanco del sistema utilizando únicamente el portamuestras vacío. La rutina experimental seguida en estos experimentos tiene un procedimiento similar a la del micro-reactor en lecho fijo. En todos los casos el ensayo se inició con una etapa de activación del material en la que el reactor se calentó desde la temperatura ambiente hasta 400 °C durante 1 hora con una rampa de 3 °C/min y una corriente de gas del 10 %vol. H₂/Ar (Flujo total de gas 15 mL/min). Seguidamente, el sistema se enfrió en Ar puro hasta la temperatura deseada para proceder con la reacción de metanación. La mezcla reactiva estaba formada por CO₂/H₂/Ar en las proporciones 3.3/13.2/83.5, respectivamente para un flujo total de 15 mL/min (WHSV = 1500 mL/g_{cat}·h) en un rango de temperaturas entre 200-300 °C (incrementos de 25 °C). Para cada temperatura, se mantuvieron constantes las condiciones de operación durante 30 min.

Es necesario puntualizar que, durante los experimentos de SEM, la pastilla se preparó mezclando el catalizador con la zeolita en una proporción en peso de 1:1 ($m_{\text{total}}=20$ mg). En este caso, el procedimiento experimental comenzó con la misma etapa de activación que la metanación convencional. A continuación, el sistema se enfrió hasta 250 o 275 °C

con Ar puro para llevar a cabo el proceso SEM. Una vez que la mezcla de H_2/CO_2 se había estabilizado en el bypass en proporciones estequiométricas pasaba a través del lecho catalítico con una velocidad espacial del gas de $3000 \text{ mlN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. La duración de esta etapa se extendía hasta que la concentración de los productos se mantenía constante (alrededor de 30 min). Tras la reacción, se inició una etapa de regeneración de los materiales para estudiar las especies adsorbidas en ellos durante la reacción. Esta etapa consistía en un calentamiento desde la temperatura de reacción hasta 400°C (3°C/min) en Ar puro y, una vez alcanzada la temperatura de regeneración, se mantenía constante durante 1 hora.

Durante los experimentos realizados se obtuvieron espectros simultáneamente tanto de la fase gaseosa como de la superficie de los materiales. Estos espectros fueron recogidos y tratados con el software OMNICTM, mientras que la deconvolución de los picos se llevó a cabo empleando la función gaussiana en el software OriginPro. Los compuestos detectados en los picos del espectro se identificaban y asignaban mediante una revisión bibliográfica.

3.2.4 Reactor de lecho fijo a escala TRL-3

El reactor de lecho fijo a escala TRL-3 utilizado en este estudio se muestra en la Figura 23. Se trata de un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 0.018 m y una longitud total de 0.75 m calentado externamente con dos cintas eléctricas. Se trata de un reactor experimental en el que, durante los experimentos SEM, se operaba sin aislante térmico con el fin de evacuar el calor generado durante el proceso de la forma más eficiente posible, y así conseguir una operación lo más isoterma posible. A lo largo del reactor hay 15 termopares (tipo K), ubicados horizontalmente y sumergidos 5 mm en el lecho y con un espacio entre ellos de 2.5 cm, que permiten monitorizar la temperatura mientras tiene lugar la reacción. La máxima longitud del lecho que cuenta con termopares para el seguimiento de la temperatura es de 32.5 cm. El termopar de control está ubicado justo encima de la placa porosa (es decir, en la parte inferior del lecho). El sistema incluye una válvula de contrapresión, ubicada aguas abajo del condensador, que permite la operación a presión, así como dos sensores de presión diferencial que miden la caída presión el lecho. Para determinados experimentos (descritos en la **publicación V**), se ha colocado una bomba de vacío aguas abajo del reactor para poder operar en condiciones de vacío.

La composición del gas de alimentación del reactor se ajusta mediante un conjunto de controladores de flujo másico del gas (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 y $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$) mientras que un controlador de flujo másico de líquido introduce agua en el sistema, que se evapora en un horno secundario. Los gases se introducen por la parte superior del reactor y descienden reaccionando al entrar en contacto con los materiales del lecho catalítico. El gas producto a la salida del reactor pasa a través de un condensador para retirar la posible humedad remanente y, finalmente, una alícuota de los mismos es analizada en un micro cromatógrafo (Varian CP-4900) que previamente se ha calibrado para medir los gases involucrados en las reacciones. Como estándar interno en el equipo se introduce un flujo volumétrico de 5 lN/h de N_2 para poder estimar el caudal producido de cada uno de los gases.

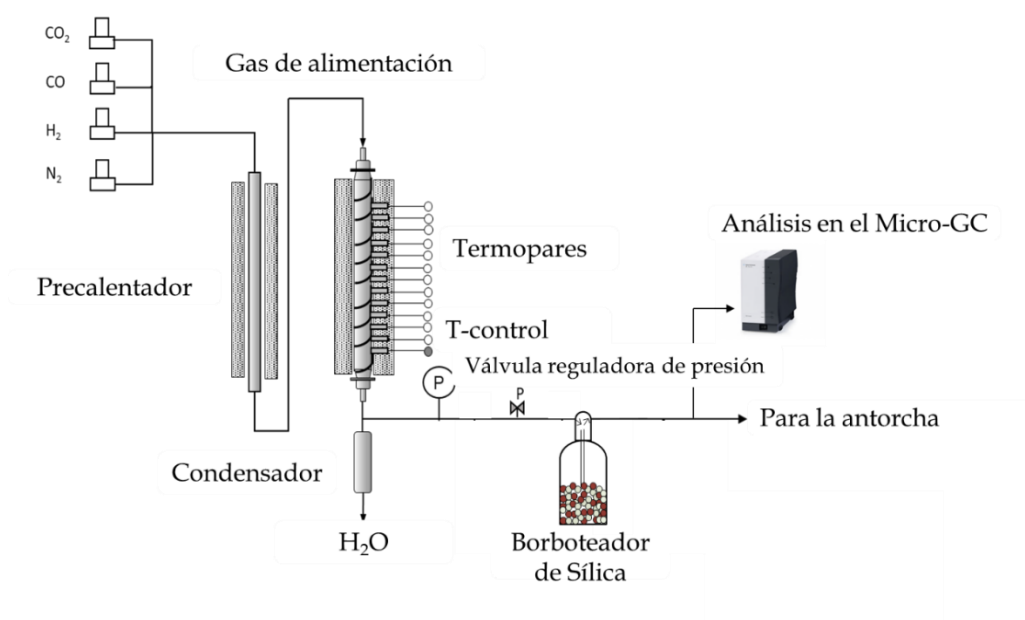


Figura 23: Esquema (arriba) y fotografía (abajo) de la instalación experimental del reactor de lecho fijo TRL-3 utilizado en este trabajo

3.2.4.1 Procedimiento experimental seguido en el reactor de lecho fijo a escala TRL-3

En esta instalación experimental se llevaron a cabo tanto experimentos de metanación convencional como de SEM. En las campañas experimentales se utilizaron diferentes gases de alimentación al reactor (mezclas H_2/CO_2 , $H_2/CO/CO_2$, $H_2/CO/CO_2/CH_4$, etc). En líneas generales, la temperatura del evaporador se mantuvo a 600 °C mientras que las resistencias a 600 °C y 375 °C, respectivamente. El procedimiento experimental que se siguió en esta instalación experimental fue, en general, bastante similar al descrito en el micro-reactor de lecho fijo (sección 3.2.2.1). En primer lugar, se llevó a cabo una etapa de acondicionamiento del material, la cual, generalmente, consistía en una oxidación (utilizando una mezcla 10 %vol, O_2/N_2) o reducción (10 %vol, H_2/N_2) del catalizador a temperaturas entre 300-400 °C con un flujo total de 100 lN/h. Posteriormente, el sistema se enfriaba en N_2 puro hasta alcanzar la temperatura de reacción, se estabilizaba la mezcla de reacción en una línea secundaria y después ésta se hacía pasar a través del lecho catalítico. Las condiciones específicas de operación y la composición de las corrientes de alimentación se detallan en las **publicaciones V y VI**.

Cuando se llevaban a cabo experimentos SEM en esta instalación, una vez saturada la zeolita, se iniciaba una etapa de regeneración en la que se liberaban los compuestos adsorbidos en la zeolita (CO_2 y H_2O). El CO_2 liberado en esta etapa se cuantificaba en el microGC y permitía calcular la cantidad de CO_2 adsorbido en la zeolita. Para el caso del H_2O , como se muestra en la Figura 24, aguas abajo del reactor hay un borboteador relleno de sílica gel cuya función es adsorber el H_2O generada y, por diferencia de peso, es posible estimar la cantidad de H_2O adsorbida por la zeolita.

4. Resultados y discusión

Como se ha explicado en la introducción de la Tesis, el proceso SEM requiere la combinación de dos materiales funcionales, i.e. un catalizador y un material adsorbente, con el fin de maximizar la pureza del CH_4 producido. Ambos materiales funcionales deben de cumplir ciertos requisitos para garantizar una operación adecuada del proceso SEM. Por un lado, el catalizador debe tener una actividad catalítica suficiente para las reacciones de metanación tanto de CO como de CO_2 a bajas temperaturas. En cuanto al material adsorbente de H_2O , es necesario que posean una elevada capacidad de adsorción de H_2O en el mismo rango de temperatura en el que funciona el catalizador, mientras la afinidad por los otros compuestos involucrados en la reacción de metanación (e.g. CO_2) sea mínima. En esta Tesis Doctoral, se han estudiado zeolitas como materiales adsorbentes de H_2O para el proceso. Como se describe en este apartado, primeramente, se ha realizado un estudio de los materiales (catalizador y zeolita) por separado con el objetivo de conocer su funcionamiento. Una vez estudiados por separado, se han combinado, a escala de laboratorio, para llevar a cabo las primeras pruebas del proceso SEM. Paralelamente, las mejores combinaciones catalizador/zeolita han sido estudiadas a través de la técnica FTIR *in-situ* validándose así, los resultados obtenidos en el micro-reactor. Tras evaluar el rendimiento del proceso SEM utilizando diferentes materiales y distintas condiciones de operación, se ha seleccionado la combinación más prometedora para proceder al escalado del proceso SEM en un reactor lecho fijo a escala TRL-3. En esta escala se han optimizado las etapas del proceso para poder operar cíclicamente y la versatilidad del mismo para diferentes gases de alimentación. Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de las prestaciones del proceso SEM respecto a la metanación convencional.

4.1 Caracterización y rendimiento de los materiales adsorbentes

Las principales características que deben tener las zeolitas cuando se utilizan como adsorbentes de H_2O en un proceso de metanación asistida o SEM son: una gran área superficial, elevada selectividad y capacidad de adsorción de H_2O , una cinética de adsorción rápida, naturaleza hidrofílica, facilidad en la regeneración y alta estabilidad térmica. Además, una de las características más importantes de las zeolitas, cuando se utilizan como tamiz molecular, es su estructura porosa. Las zeolitas están formadas por tetraedros de óxido de silicio y aluminio conectados entre sí a través de átomos de oxígeno que están equilibrados por cationes metálicos mono/divalentes. La flexibilidad

del ángulo Si-O-Al da lugar a diferentes disposiciones espaciales, que generan un gran número de estructuras porosas (C. Wang et al., 2021). Cada estructura recibe un código de 3 letras y se registra en la Base de Datos de Estructuras de Zeolitas en donde se proporciona una descripción estructural y cristalográfica detallada (Pérez-Botella et al., 2022). En esta Tesis Doctoral se han seleccionado como materiales adsorbentes zeolitas de las familias Linde Type A (LTA) y Faujasitas (FAU) ya que, como se ha descrito en la introducción, son las más utilizadas como adsorbentes de H₂O en el proceso SEM. Como se observa en la Figura 24, la estructura de las mismas está formada por unidades de sodalita (β) compuestas por anillos dobles de cuatro tetraedros (D4Rs) en el caso de las LTA y por anillos dobles de seis tetraedros (D6Rs) en el caso de las FAU, formando cavidades (α) o prismas hexagonales (Zhan et al., 2013).

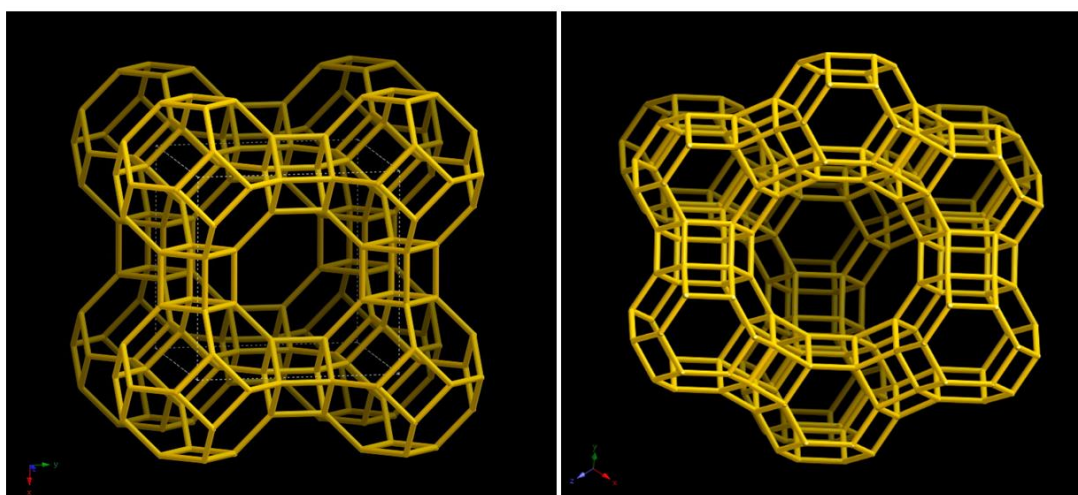


Figura 24: Estructura de las unidades que forman las zeolitas con estructura LTA (izquierda) y FAU (derecha) (IZA, 2017).

Concretamente, en esta Tesis se utilizaron cuatro zeolitas comerciales, i.e. 3A, 4A y 5A de la familia LTA y 13X de la familia FAU ya que son las más estudiadas en procesos de adsorción así como las más utilizadas en procesos industriales de separación, debido a su disponibilidad comercial y su relativamente bajo coste de producción (Milton, 1953, 1959). Además, estos adsorbentes ya han demostrado tener un buen rendimiento en la eliminación de H₂O en otros procesos de mejora por adsorción de H₂O a bajas temperaturas como la síntesis de dimetiléter, metanol, metano o glicerol (Delmelle et al., 2016; Iliuta et al., 2011; Vu et al., 2021; Walspurger, Elzinga, et al., 2014b). Las zeolitas 3A, 5A y 13X han sido suministradas por la empresa Supelco Sigma-Aldrich, mientras que la zeolita 4A por Thermo Fischer Scientific-Alfa Aesar, cuyas fórmulas químicas se describen a continuación:

- Zeolita 3A: $K_nNa_{12-n}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}) \cdot xH_2O$
- Zeolita 4A: $Na_2O-Al_2O_{3,2}SiO_2 \cdot xH_2O$
- Zeolita 5A: $Ca/_nNa_{12-2n}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}) \cdot xH_2O$
- Zeolita 13X: $Na_{86}((AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}) \cdot xH_2O$

Generalmente, la capacidad de adsorción de las zeolitas depende principalmente de la estructura y la composición química de las mismas. La estructura de la zeolita depende del tipo de entramado, es decir, porosidad, tamaño del poro y área superficial, mientras que la composición química hace referencia principalmente a la relación Si/Al y la forma iónica de la misma. Por ello, en esta sección, se va a describir la caracterización estructural y físico-química realizada a las zeolitas.

En primer lugar, se realizó un análisis XRD de todas las zeolitas tras ser calcinadas previamente. Como se aprecia en la Figura 25 todas las zeolitas presentan una estructura altamente cristalina, la cual genera una distribución de tamaño de poro estrecha (Corona et al., 2009). Las zeolitas 3A, 4A y 5A pertenecen a la misma familia (LTA) por lo que en los análisis XRD aparecen los mismos picos en las mismas posiciones. Sin embargo, la zeolita 13X, al ser de naturaleza FAU, conserva algunos picos en común con la estructura LTA pero posee otros propios de la familia FAU, como se observa en el desplazamiento del primer pico (Zhan et al., 2013). Como se indicó anteriormente, una de las principales diferencias entre las zeolitas LTA hace referencia al tamaño de poro, el cual está altamente influenciado por el catión que se utiliza para compensar las cargas negativas de la estructura. En la zeolita 4A, la carga negativa está compensada por cationes de Na^+ . Cuando el 50-70% de los iones Na^+ se intercambian por iones Ca^{2+} se obtiene la zeolita 5A, y, de manera análoga, el intercambio de Na^+ por el K^+ produce la 3A (Zhan et al., 2013). A pesar de que la presencia de estos cationes no se detectó en los análisis XRD, las zeolitas 3A, 4A y 5A, mantienen una estructura cristalina característica de las zeolitas LTA cuyas señales de difracción se encuentran en las posiciones: $2\theta = 7^\circ, 10^\circ, 12.5^\circ, 22^\circ, 23.5^\circ, 27^\circ, 30^\circ$ y 34° (Chudasama et al., 2005). En el caso de la zeolita 13X las señales de difracción características se encuentran en las posiciones $2\theta = 6.2^\circ, 15.4^\circ, 20.1^\circ, 23.3^\circ, 26.7^\circ$ y 31° (Ramakrishna et al., 2016). Para ambos tipos de zeolitas las señales de difracción descritas en la literatura coincidieron con las detectadas en los patrones de difracción representados en la Figura 25. Adicionalmente, se obtuvieron los tamaños de cristal, siendo 75.6 nm, 206.1 nm, 147.3 nm y 274.7 nm para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X respectivamente, y los parámetros de red, en los que el valor de la longitud de los lados

de la celda unitaria (conocido como el parámetro “a”) fue alrededor de 25 Å para todas las zeolitas a excepción de la 4A, para la que el valor resultante fue de 12.3 Å. En este caso, un menor parámetro de red indica un mayor contenido de silicio, el cual se ha verificado a través del análisis Si/Al (Thomas et al., 2020).

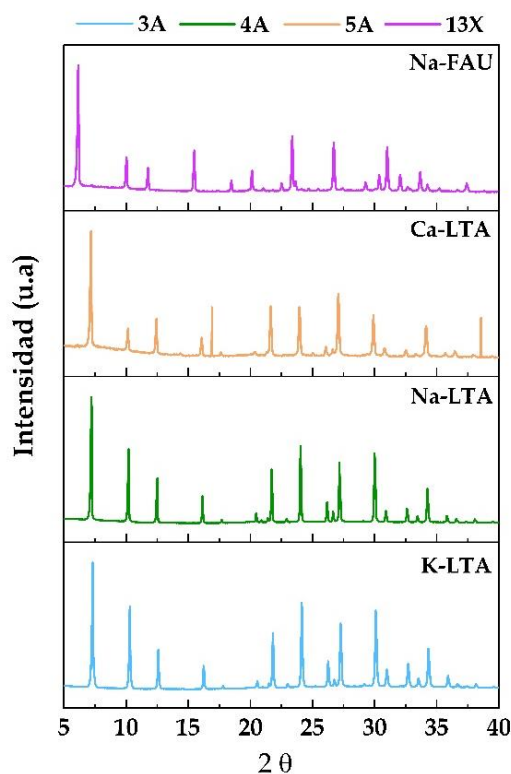


Figura 25: Análisis XRD de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizadas

Además de la estructura cristalina de las zeolitas, la descripción estructural de las mismas depende del tamaño, la conectividad, la tipología y la geometría del sistema de poros. Por un lado, los adsorbentes necesitan poseer una elevada superficie específica ya que la capacidad máxima de adsorción de las moléculas dependerá de dicha área. Por otro lado, los poros hacen referencia a los espacios vacíos dentro del entramado, es decir, los espacios que no están ocupados por átomos. Estos poros pueden ser accesibles o inaccesibles para moléculas de un determinado tamaño dependiendo de cómo estén conectados y el tamaño de sus canales. La porosidad en la zeolita se clasifica comúnmente como: porosidad primaria, para referirse a las cavidades y canales que constituyen el entramado de las zeolitas, y porosidad secundaria, para referirse a la macroporosidad ($dp < 500\text{Å}$) y mesoporosidad ($20\text{Å} < dp < 500\text{Å}$) desarrollada entre los cristales de la zeolita. La adsorción en la porosidad primaria es la que tiene lugar a través del llenado del espacio volumétrico de los microporos en lugar de capa a capa (Roque-Malherbe, 2000).

La porosidad de las zeolitas se estudió a través de las isothermas de adsorción con N_2 , cuya metodología está descrita en el capítulo 3. Como se muestra en la Figura 26 para todas las zeolitas se ha obtenido una isoterma de tipo I según la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), la cual hace referencia a sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas. A bajas presiones aparece una pendiente pronunciada que corresponde a la cantidad de adsorbato adsorbido a través de interacciones fuertes en los poros estrechos de la zeolita. Cuanto más pronunciada sea esta región, más fuertes son las interacciones. A partir de cierta presión, se alcanza una asíntota horizontal que indica la saturación del adsorbente, ya que el espacio microporoso es limitado, y alcanzado dicho momento, el sólido no puede admitir más moléculas. Por último, a presiones cercanas a la presión de condensación se observa otro incremento de la pendiente que se debe a la condensación capilar del adsorbato fuera de los microporos (Pérez-Botella et al., 2022). Una de las propiedades más relevantes de las zeolitas es su selectividad que viene definida por su estructura microporosa, es decir, las zeolitas son capaces de discriminar entre las diferentes moléculas en función de su tamaño y forma. Como se indica en la Figura 26, en las zeolitas 4A, 5A y 13X hay un mayor volumen de N_2 adsorbido que en la zeolita 3A a presiones relativamente bajas, lo que evidencia una estructura microporosa predominante en las zeolitas 4A, 5A y 13X. En el caso de la zeolita 3A, es posible que su estructura sea también microporosa pero, no se pudo detectar a través de la isoterma de N_2 debido a restricciones de tamaño entre el N_2 y el poro de la zeolita.

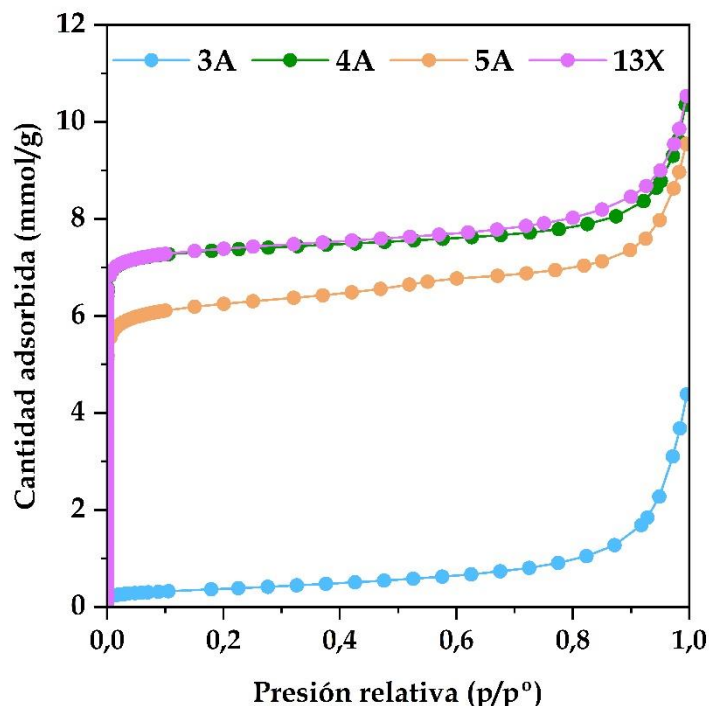


Figura 26: Isoterma de adsorción de N₂ de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X usadas en este trabajo.

A partir del análisis de las isoterma de N₂ se calculó la superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaños de poro. La superficie específica de adsorción se calculó mediante el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) ya que, en sólidos microporosos, hace referencia a la cantidad de gas adsorbida para rellenar los microporos y cubrir la superficie externa con una monocapa. El volumen total de poros se calculó a partir de la cantidad adsorbida a una presión relativa de 0.995, el cual incluye tanto al conjunto del volumen de los microporos como al de los mesoporos. Por último, el tamaño de los microporos se estimó a través de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Los parámetros texturales obtenidos se recogen en la Tabla 7. El orden creciente de S_{BET} y S_{MICRO} en las zeolitas coincidió con la cantidad de N₂ adsorbido en la isoterma (Figura 27), siendo el siguiente: 3A < 5A < 13X < 4A. En las zeolitas con mayor S_{BET} y S_{MICRO} (4A, 5A y 13X) el volumen de microporos fue mayor que el de mesoporos. Sin embargo, en la zeolita 3A la superficie BET calculada fue considerablemente menor que en el resto de zeolitas. Este resultado coincidió con una menor capacidad de adsorción de N₂ (Figura 26).

Tabla 7: Resultados obtenidos de la caracterización textural y físico-química de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X

Zeolita	S_{BET} (m²/g)	S_{MICRO} (m²/g)	V_{MICRO} (cm³/g)^a	V_{MESO} (cm³/g)	Tamaño poro (Å)	Si/Al (ratio másico)
3A	30	2	0.001	0.150	--	1.38
4A	678	623	0.219	0.132	3.7	1.58
5A	562	485	0.185	0.146	5.1	1.38
13X	677	617	0.229	0.135	7.2	1.50

Respecto al tamaño de poro, cabe destacar que en la zeolita 3A no se pudo determinar el tamaño del poro ya que el diámetro de la molécula de N₂ es mayor (3.6 Å) que el del poro de la zeolita. En el resto de zeolitas, los tamaños de poro definidos en la Tabla 7 coincidían con los establecidos en la literatura, i.e. 3.6 Å en la zeolita 4A (Baninaam et al., 2020), 5.1 Å en la 5A (Cheung & Hedin, 2014) y 7.2 Å en la 13X (Sowunmi et al., 2018). En base a los tamaños de poro de las zeolitas es importante destacar que todos los compuestos involucrados en las reacciones de metanación podrían entrar en los poros de las zeolitas 5A y 13X teniendo en cuenta únicamente las restricciones selectivas de forma entre el tamaño de poro de la zeolita y el diámetro de las moléculas implicadas, ya que la molécula de H₂O posee un diámetro de 2.6 Å (Mollo-Varillas et al., 2022), el H₂ de 2.8 Å (Krklijus et al., 2013), el CO₂ de 3.3 Å (Mollo-Varillas et al., 2022), el CO de 3.8 Å (C. H. Lee et al., 2023) y el CH₄ de 3.8 Å (Shang et al., 2019). Por ello, posteriormente se ha estudiado la afinidad de las zeolitas por estas moléculas.

Según la relación Si/Al, las zeolitas se suelen clasificar en zeolitas de baja sílice (Si/Al < 2, altamente polares), sílice media (Si/Al entre 2 y 5, polaridad intermedia) y de alta sílice (Si/Al > 5) (Flangien et al., 2010). Como se indica en la Tabla 7, en todas las zeolitas estudiadas, la relación Si/Al calculada fue menor que 2 por lo que se consideraban altamente polares, favoreciéndose así una interacción fuerte con las moléculas polares como el H₂O. En las zeolitas LTA (3A, 4A y 5A) se observó una pequeña diferencia en las proporciones Si/Al. En el caso de la zeolita 4A la proporción Si/Al fue ligeramente superior al de las otras zeolitas. Esto indicaba una menor cantidad de átomos con carga negativa (Al⁻) en los tetraedros de Si-Al, lo que a su vez resultó en una menor presencia de cationes Na⁺ para compensar dichas cargas negativas. Esta menor presencia de cargas negativas dio lugar a un mayor espacio libre en la zeolita 4A, favoreciéndose así la adsorción de H₂O, a pesar de que el radio iónico del Na⁺ (1.9 Å) sea mayor que el del Ca²⁺ (0.99 Å, presente en la Z5A). Las diferencias observadas anteriormente en la caracterización textural de las zeolitas dieron lugar a distintas afinidades y

selectividades hacia el CO, H₂, CO₂ y H₂O. En trabajos previos se había demostrado una afinidad mínima del CO y el H₂ por parte de las zeolitas (Agueda et al., 2015; Lopes et al., 2009). Por ello, en este trabajo primeramente se estudió la capacidad de adsorción de CO a través de la técnica TPD utilizando una mezcla de reacción de 10 %vol. CO/He en un rango de temperaturas entre 45-450 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 27. En todos los casos se observó un pico de consumo de CO alrededor de 150 °C. La capacidad de adsorción de CO en las zeolitas se obtuvo integrando el consumo de CO para cada caso en particular. En todos los casos, se mostró una afinidad marginal hacia el CO adsorbiéndose 0.019, 0.069, 0.058 y 0.037 g_{CO}/g_{zeolita} en las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X, respectivamente, durante todo el rango de temperaturas estudiado (45-450 °C). De igual manera que para el CO, se llevaron a cabo los mismos ensayos para una mezcla de 10 vol% H₂/ Ar en el mismo rango de temperaturas (45-450 °C). Tal y como se observa en la Figura 28, ninguna de las zeolitas mostró afinidad para el H₂ en el rango de temperatura estudiado.

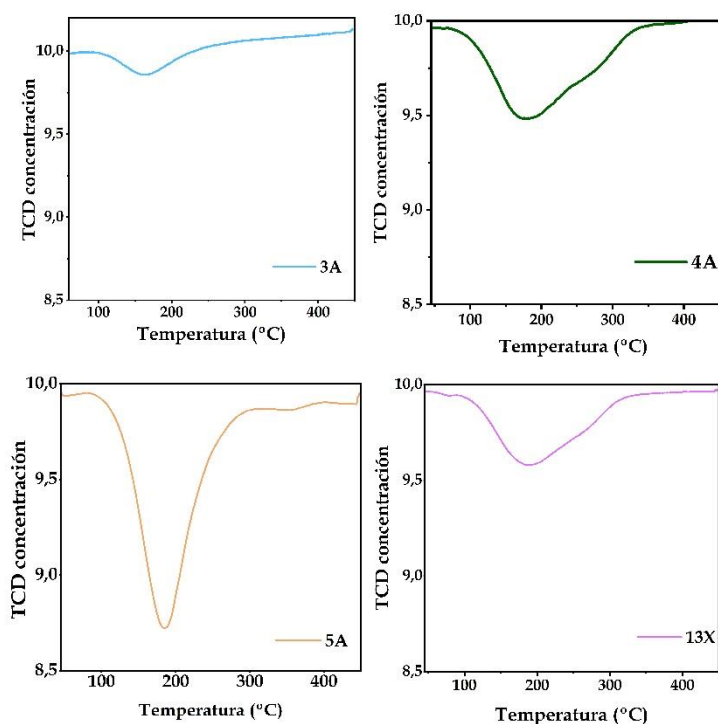


Figura 27: Resultado de TPD para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizando una mezcla de gases 10 %vol. CO/He en un rango de temperaturas de 45-450 °C

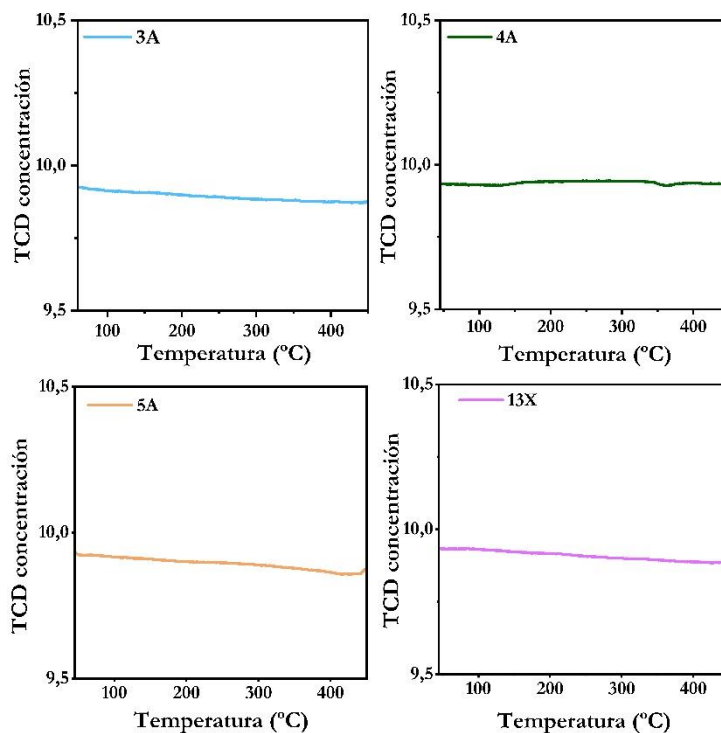


Figura 28: Resultado de TPR para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizando una mezcla de gases 10 %vol. H_2 /Ar en un rango de temperaturas de 45-450 °C

En el caso del H_2O y del CO_2 , la capacidad de adsorción de las zeolitas para ambos compuestos por separado se calculó mediante un estudio en TGA, cuyos resultados se muestran en la Figura 29. La capacidad de adsorción tanto para el H_2O como para el CO_2 se evaluó en un rango de temperatura de 200 °C a 350 °C, utilizándose como mezcla de alimentación una corriente con un 20 %vol. H_2O en N_2 o un 20 %vol CO_2 en N_2 . Tal y como se observa, la cantidad adsorbida del compuesto de interés disminuyó al aumentar la temperatura, lo que reflejó la exotermicidad del proceso de adsorción. Si se analiza la Figura 30 (gráfica izquierda), la zeolita 4A fue la que presentó una mayor capacidad de adsorción de H_2O en el rango de temperaturas estudiado, resultando en un valor de 0.186 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$ a la temperatura más baja probada (200 °C). En el lado opuesto, las menores capacidades de adsorción de H_2O se observaron para la zeolita 3A, que adsorbió 0.065 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$ a 200 °C. En general, para todas las zeolitas, las capacidades de adsorción de H_2O disminuyeron significativamente cuando la temperatura de adsorción se incrementó hasta 300 °C, resultando en un valor de 0.065 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$ para las zeolitas 4A y 13X y de 0.018 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$ para la zeolita 3A. Al comparar las capacidades de adsorción de H_2O con los resultados de caracterización textural aportados en la Tabla 6, se observó una clara relación entre la S_{BET} y la capacidad de adsorción, resultando en una mayor capacidad de adsorción de H_2O en aquellas zeolitas

con valores más altos de S_{BET} y V_{micro} , lo cual coincide con los resultados obtenidos a través de las isotermas de N_2 (Banat et al., 2004).

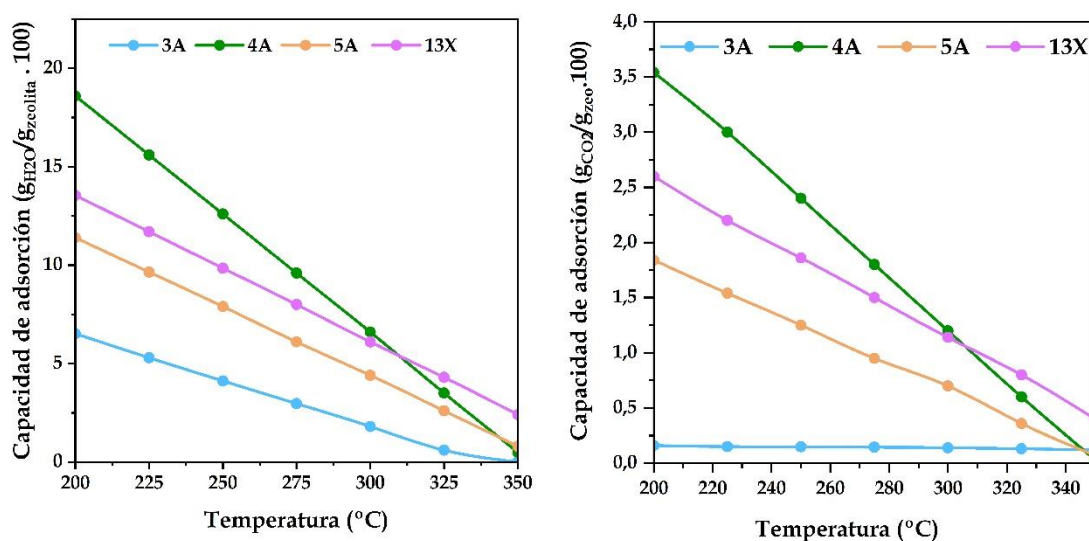


Figura 29: Capacidad de adsorción de H_2O (izquierda) y CO_2 (derecha) de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X utilizadas en esta Tesis a diferentes temperaturas (20 %vol. H_2O en N_2 o 20 %vol. CO_2 en N_2)

Al igual que para el H_2O también se estudió la capacidad de adsorción para el CO_2 en el mismo rango de temperaturas (200-350 °C). Los resultados de afinidad hacia el CO_2 por parte de las zeolitas se ilustran en la Figura 29 (derecha). Para todas las zeolitas estudiadas se observó claramente una adsorción preferencial por el H_2O que por el CO_2 . Esto se debe al menor diámetro de la molécula de H_2O en comparación con la del CO_2 , lo que resulta decisivo a la hora de tener en cuenta las prestaciones de las zeolitas como tamices moleculares (Ashraf Talesh et al., 2010; Kentish et al., 2010). La tendencia de la capacidad de adsorción de CO_2 con la temperatura para las zeolitas 4A, 5A y 13X fue la misma que la encontrada para el H_2O , es decir, disminuyeron con el incremento de la temperatura. Las capacidades de adsorción de CO_2 para las zeolitas 4A y 13X en el rango de temperatura estudiado fueron bastante similares lo que sugiere que ambas zeolitas podrían tener una fuerza de campo eléctrico similar inducido por los cationes presentes en las cavidades (Mollo-Varillas et al., 2022). Si se compara la capacidad de adsorción de CO_2 entre la zeolita 5A y 4A, se observó una menor afinidad en la zeolita 5A debido a la presencia de cationes Ca^{2+} en lugar de Na^+ (Bonenfant et al., 2008). En el caso de la zeolita 3A, se observó una línea plana indicando que la capacidad de adsorción de CO_2 fue prácticamente inapreciable independientemente de la temperatura. Esto se debe a que el CO_2 posee un diámetro de molécula mayor que el tamaño de poro de la zeolita 3A por

lo que su acceso al interior está restringido. Sin embargo, el resto de zeolitas estudiadas pueden adsorber fácilmente tanto H₂O como CO₂. La mayor afinidad por el H₂O que por el CO₂ en todas las zeolitas fue en concordancia con los bajos ratios Si/ Al descritos en la Tabla 7.

Una manera de comparar la selectividad hacia cada componente es a través del índice de selectividad por tamaño descrito en la ecuación 20, en la que S_{H_2O} y S_{CO_2} hacen referencia a la cantidad de H₂O y CO₂ adsorbidos por la zeolita, respectivamente (Lalik et al., 2006). Dicho índice se calculó únicamente para las zeolitas 4A, 5A y 13X en un rango de temperaturas de 200°C a 350 °C ya que la zeolita 3A prácticamente no adsorbió CO₂. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 30. Como se observa, cuando se estudia la afinidad de las zeolitas para cada molécula por separado en las mismas condiciones de operación, la afinidad por el H₂O resulta ser alrededor de 5 veces mayor que por el CO₂. Sin embargo, en la zeolita 4A, a una temperatura de 350 °C se detecta un incremento significativo en este valor ya que la adsorción de CO₂ es mínima. Cabe recalcar que estas selectividades varían cuando ambas moléculas se encuentran presentes al mismo tiempo en el medio de reacción y se produce la co-adsorción de ambas en la zeolita, a pesar de que la interacción de las zeolitas por las moléculas de H₂O fue más fuerte que por el CO₂ dado la polaridad de la molécula de H₂O. La interacción entre el H₂O y la zeolita bloqueaba los sitios de adsorción del CO₂, reduciendo el campo electrostático y disminuyendo así su adsorción en las zeolitas (Brandani & Ruthven, 2004; Mollo-Varillas et al., 2022; Polisi et al., 2020)

$$SSI = \frac{S_{H_2O}}{S_{CO_2}} \quad \text{Ec. 20}$$

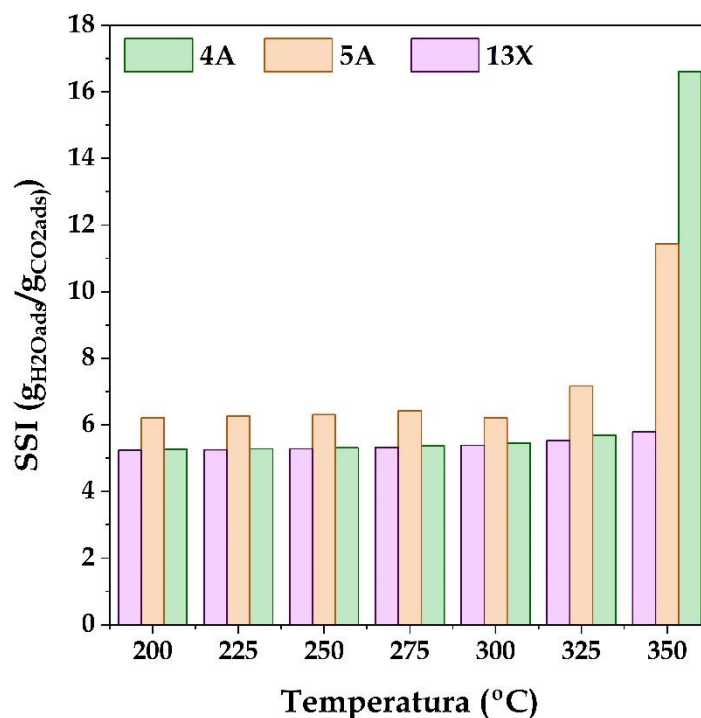


Figura 30: Afinidad del H₂O sobre el CO₂ al estudiar la adsorción por separado de cada molécula en un rango de temperaturas de 200-350 °C para las zeolitas 4A, 5A y 13X

Como se explicó en la introducción, la capacidad de adsorción de las zeolitas es finita por lo que la regeneración de las mismas es una etapa inherente del proceso con el fin de asegurar su uso prolongado a lo largo de numerosos ciclos de adsorción/desorción. La regeneración consiste en restaurar la capacidad de adsorción del adsorbente mediante cambios en la presión o temperatura (o combinación de ambos) con respecto de las condiciones utilizadas durante la etapa de adsorción (van Kampen et al., 2019). En esta Tesis, la regeneración de las zeolitas en la TGA se estudió únicamente a través de cambios en la temperatura debido a las características del propio sistema experimental, que opera a presión atmosférica modificando la temperatura. La eficiencia de regeneración indica la relación entre la cantidad de H₂O desorbida en la etapa de calentamiento con la cantidad de H₂O que se retenía en la etapa de adsorción. Según la temperatura de adsorción estudiada, se necesitaron diferentes temperaturas de regeneración o tiempos en esta etapa para obtener una regeneración completa. Por ello, para los estudios en TGA llevados a cabo en esta Tesis, se determinó la temperatura de regeneración necesaria para cada una de las temperaturas de adsorción estudiadas, limitando el tiempo de esta etapa de regeneración a 30 min. Ese tiempo de regeneración se consideró razonable para poder operar de manera cíclica, si se tiene en cuenta la duración del periodo de adsorción. Este estudio se muestra a modo de ejemplo en la

Figura 31. Para este caso en concreto, se determinaron las temperaturas de regeneración necesarias para alcanzar una regeneración completa para diferentes temperaturas de adsorción en la zeolita 5A. Como se aprecia, a medida que disminuye la temperatura de adsorción, la zeolita es capaz de adsorber más H_2O por lo que se necesita una mayor temperatura de regeneración. Por ejemplo, cuando la adsorción ocurría a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, la zeolita retenía alrededor de $0.080\text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolita}$ y se necesitó una temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la etapa de desorción en N_2 para regenerar completamente la zeolita en 30 min. Sin embargo, cuando la adsorción tuvo lugar a $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, la desorción total del agua adsorbida se alcanzó a $375\text{ }^{\circ}\text{C}$. En base a este estudio se fijó una temperatura de regeneración alrededor de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en todos los casos para lograr la regeneración completa de la zeolita. A su vez, esta temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitía una desorción completa del CO_2 adsorbido en la zeolita tal y como se describe en la literatura (Tlili et al., 2009).

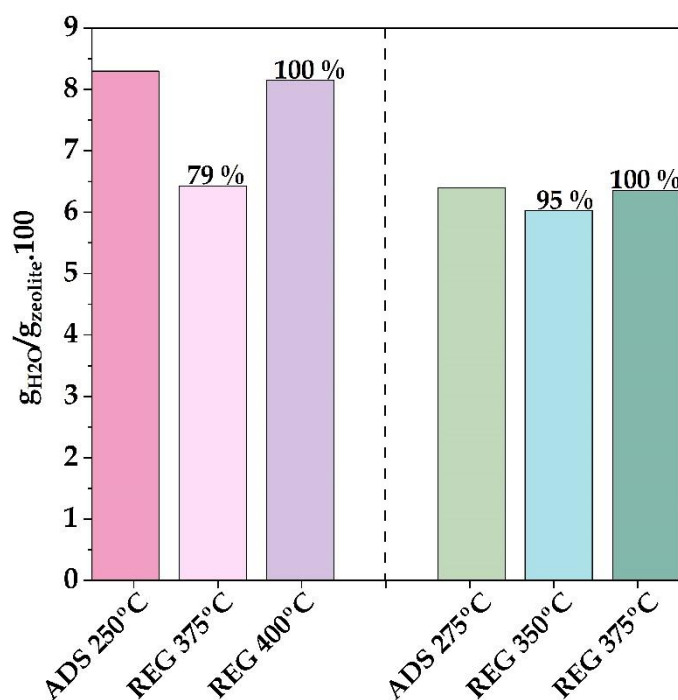


Figura 31: Influencia de la temperatura en la eficiencia de regeneración de la zeolita 5A para dos temperaturas diferentes de adsorción (Condiciones de adsorción 20 %vol. H_2O/N_2)

Una vez estudiada la temperatura de regeneración, se evaluó la estabilidad de las zeolitas 4A, 5A y 13X a través de múltiples ciclos de adsorción/regeneración. En este estudio y los estudios posteriores no se incluyó la zeolita 3A debido a su baja capacidad de adsorción de H_2O . La estabilidad de los materiales se evaluó en todas las zeolitas manteniendo un contenido en vapor del 20 %vol. H_2O/N_2 durante la etapa de adsorción y una temperatura de regeneración de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en N_2 puro durante 30 min. Como se

muestra en la Figura 32, la capacidad de adsorción de H_2O de las diferentes zeolitas fue muy similar independientemente de la zeolita utilizada. Esto se debe a que las temperaturas de adsorción fueron diferentes: 290°C en el caso de la zeolita 4A, 260°C en la 5A y 275°C la 13X. Como se puede apreciar en la Figura 32, en todos los casos se mantuvo constante la capacidad de adsorción de H_2O durante los ciclos. De esta manera se corroboró la reversibilidad de la adsorción de H_2O y la estabilidad de las zeolitas bajo las condiciones de operación descritas anteriormente.

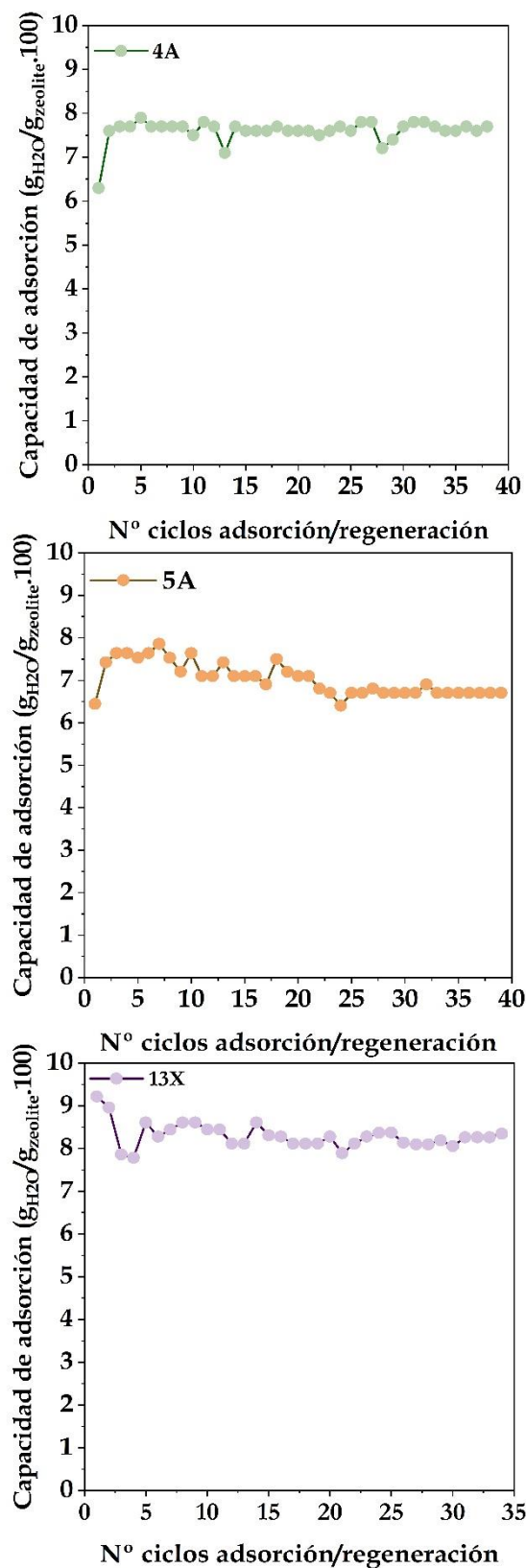


Figura 32: Estabilidad de las zeolitas 4A, 5A y 13X a través de múltiples ciclos de adsorción/regeneración en la TGA para diferentes condiciones de operación: 4A (condiciones de adsorción 290 °C y 20 %vol. H_2O/N_2), 5A (condiciones de adsorción 260 °C y 20 %vol. H_2O/N_2) y 13X (condiciones de adsorción 275 °C y 20 %vol. H_2O/N_2). Condiciones de desorción 400 °C en N_2

Con el objetivo de estimar hasta qué temperatura se mantenía la estabilidad térmica de la zeolita, se realizaron múltiples ciclos de adsorción/regeneración utilizando la zeolita 4A en los que las condiciones de adsorción se mantuvieron constantes (290 °C en 20 %vol. H₂O/N₂) pero se incrementó la temperatura durante la etapa de regeneración hasta 500 °C y 700 °C en N₂ puro. Como se observa en la figura 33, a 500 °C la zeolita mantuvo su capacidad de adsorción de H₂O constante durante 10 ciclos consecutivos. Sin embargo, a 700°C se observó un descenso significativo de la capacidad de adsorción de H₂O desde aproximadamente 0.080 g_{H2O}/g_{zeolita} en el primer ciclo hasta 0.055 g_{H2O}/g_{zeolita} en el ciclo número 6.

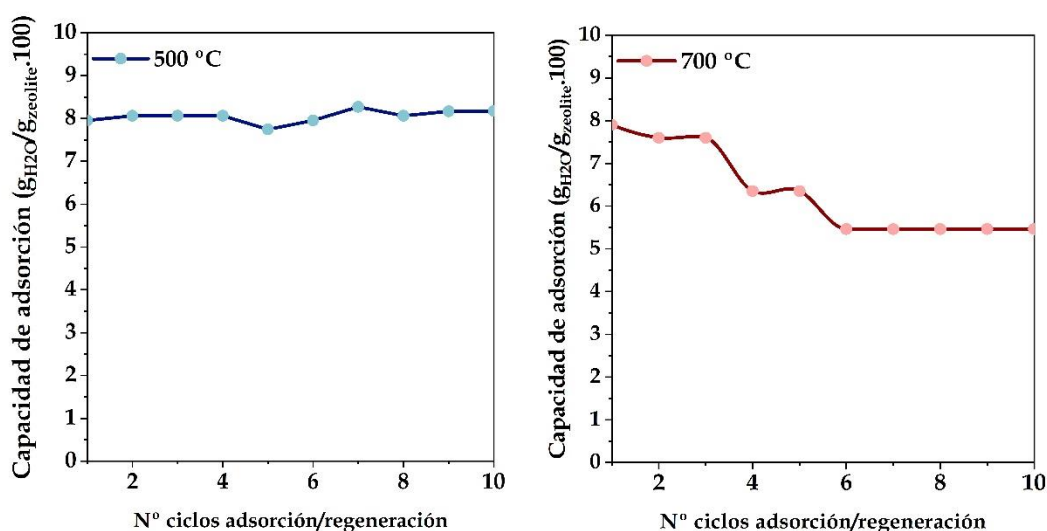


Figura 33: Estabilidad de las zeolitas 4A a través de múltiples ciclos de adsorción/regeneración en la TGA para diferentes temperaturas de regeneración. Condiciones de adsorción 290 °C y 20 %vol. H₂O/N₂. Condiciones de desorción 500 °C (izquierda) y 700 °C (derecha) en N₂ puro.

Por último, se obtuvieron experimentalmente las isothermas de adsorción de H₂O para las zeolitas 4A, 5A y 13X a distintas temperaturas entre 200 °C y 280 °C y diferentes presiones parciales de H₂O en N₂ (2.5-20 %vol H₂O/N₂). La Figura 34 muestra las isothermas obtenidas para las zeolitas 4A, 5A y 13X a diferentes temperaturas, i.e. 200, 240 y 280°C en la zeolita 4A y 240, 260 y 280 °C para las zeolitas 5A y 13X. En todos los casos se obtuvieron isothermas de tipo I a pesar de que en las isothermas a 200 °C y 240°C en la zeolita 4A no llegaron a alcanzar la asíntota horizontal ya que no se completó el llenado del volumen de los microporos. Como era de esperar, en todo el rango de temperaturas estudiado, la zeolita que mostró tener una mayor capacidad de adsorción de H₂O fue la 4A seguida de la 13A y la 5A.

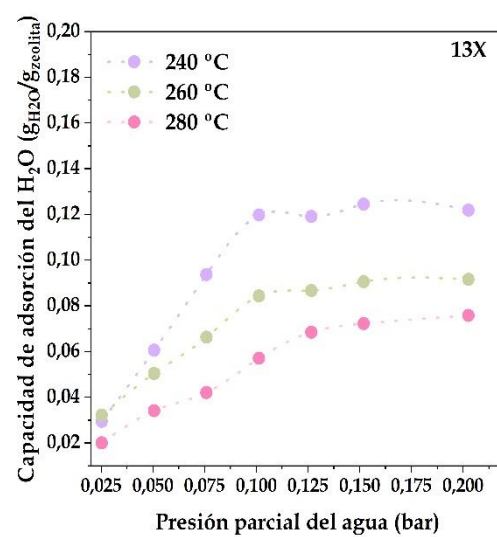
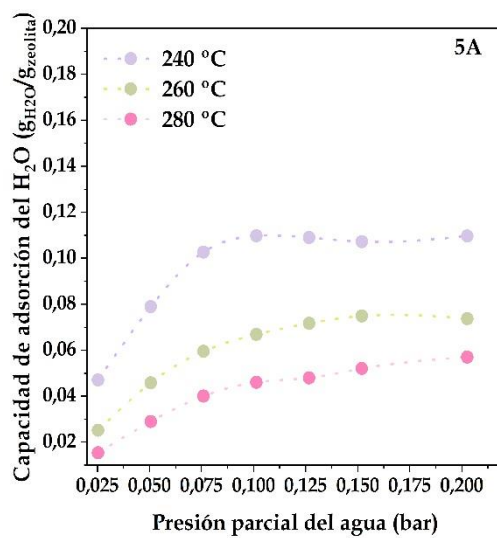
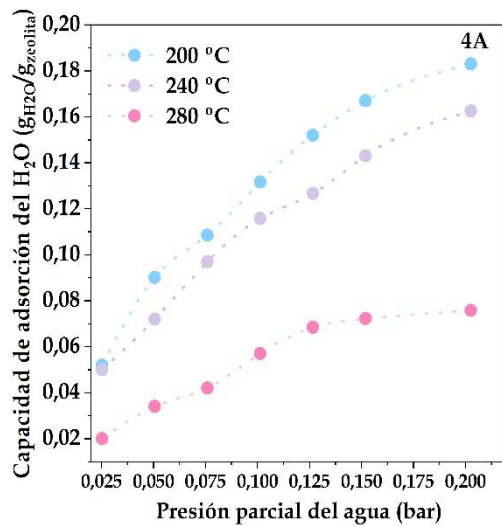


Figura 34: Isotermas de adsorción de H_2O calculadas experimentalmente en TGA para diferentes presiones parciales (2,5-20 % vol. H_2O/N_2) en un rango de temperatura de 200-280 °C para las zeolitas 4A, 5A y 13X.

En vista de los resultados obtenidos en este apartado, se pudo afirmar que las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X elegidas como adsorbentes para estudiar el proceso SEM son materiales microporosos con diferentes propiedades texturales y estructurales. A pesar de que todas las zeolitas revelaron tener una relación Si/Al baja, favoreciéndose así la interacción con moléculas polares como el H₂O, las diferencias entre las capacidades de adsorción de H₂O estaban relacionadas con la S_{BET} y el volumen de microporos. Las zeolitas 4A y 13X contaron con una mayor S_{BET} y cantidad de microporos por lo que, bajo las mismas condiciones de adsorción, demostraron tener mayor afinidad por el H₂O que las zeolitas 5A y 3A. Ninguna de las zeolitas mostró tener afinidad por el H₂ y la afinidad por el CO fue prácticamente despreciable a las temperaturas de interés (200-300 °C). En el caso del CO₂, se detectó adsorción del mismo en todas las zeolitas, pero con menor afinidad que el H₂O. Por último, se comprobó la reversibilidad del proceso de adsorción de H₂O y estabilidad térmica de las mismas a través de múltiples ciclos adsorción/regeneración.

4.2 Estudio del comportamiento de los catalizadores en metanación convencional

En esta Tesis Doctoral se ha evaluado la actividad catalítica de diferentes catalizadores operando bajo condiciones de metanación de CO, CO₂ y mezclas CO/CO₂ a baja temperatura. Se han utilizado catalizadores comerciales suministrados por las compañías Haldor Topse, Johnson Matthey y Heraeus Precious Metal con diferentes cargas de metales nobles como fases activas (Ru-, Rh-, Ni-), características de los catalizadores de metanación. Es necesario remarcar que la mayoría de los catalizadores utilizados no son típicos de metanación, sino que han sido diseñados para otras aplicaciones como el reformado de CH₄ con vapor. Además, no es posible dar datos de caracterización de los catalizadores puesto que se firmó un acuerdo de confidencialidad con las empresas proveedoras de los mismos. Por este motivo, no se han podido comparar la actividad catalítica de los catalizadores en función de la cantidad de fase activa y esta comparación se ha tenido que hacer en función de la cantidad de catalizador utilizada.

El estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en las reacciones de metanación se llevó a cabo en el micro-reactor de lecho fijo descrito en el apartado 3.2.2. En todos los casos, obtener una cantidad suficiente de una fracción de 100-200 μm . A la hora de llevar a cabo los experimentos, los catalizadores se diluyeron en CSi en una proporción másica catalizador/CSi de 1/5, por similitud a la proporción catalizador/zeolita utilizada posteriormente en los experimentos de SEM. Se utilizó una cantidad total de sólido de 2g para que el lecho se situara en la zona más isoterma del reactor disminuyendo así el gradiente de temperatura. Previamente al estudio de actividad catalítica de los materiales, se llevó a cabo un experimento sin catalizador (blanco) con el que se verificó la ausencia de actividad catalítica del CSi hacia las reacciones de metanación.

La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en un rango de temperaturas relativamente bajo (200-300 °C) operando a presión atmosférica y empleando velocidades espaciales bajas para compensar la baja temperatura de reacción. Se investigó la actividad catalítica de los catalizadores tanto en metanación de CO como de CO₂, utilizando mezclas H₂/CO e H₂/CO₂ en proporciones estequiométricas y en un rango de velocidades espaciales entre 0.3-1 kg_C/kgcat·h. En la Figura 35, se muestran las conversiones alcanzadas por los diferentes catalizadores utilizando como gas de alimentación mezclas H₂/CO (izquierda) o H₂/CO₂ (derecha). Como se observa, para

todos los catalizadores, los valores calculados de X_{CO} y X_{CO_2} aumentaron con la temperatura del lecho catalítico para una velocidad superficial del gas constante.

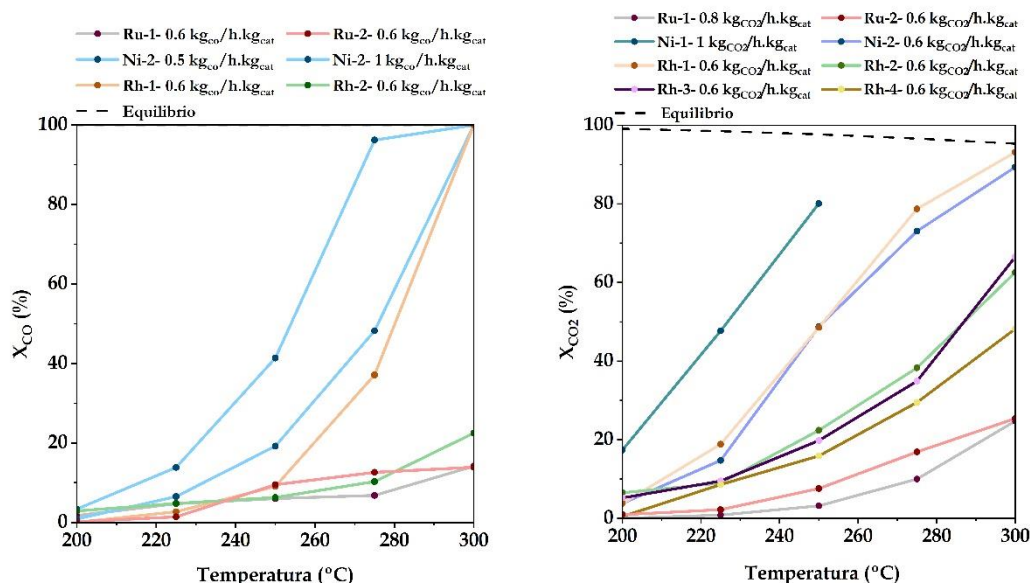


Figura 35: Conversiones de CO (izquierda) y CO_2 (derecha) alcanzadas en las reacciones de metanación convencional a diferentes temperaturas utilizando mezclas H_2/CO o H_2/CO_2 en proporciones estequiométricas como gases de alimentación para diferentes catalizadores. Las líneas discontinúan representan las conversiones correspondientes al equilibrio termodinámico.

Entre todos los catalizadores estudiados, los catalizadores de Ni demostraron ser los más activos tanto para la metanación de CO como de CO_2 , mientras que los catalizadores de Ru tuvieron una menor actividad en todo el rango de temperaturas estudiado. Como se muestra en la Figura 35, el catalizador Ni-2 alcanzó el equilibrio termodinámico operando en condiciones de metanación con CO a 300 °C y una velocidad espacial de 0.5 $kg_{CO}/kg_{cat}\cdot h$. Bajo estas condiciones, se obtuvo una conversión completa de CO y una pureza de CH_4 del 42.7 % vol. en el gas producto. Para el caso de la metanación con CO_2 , el catalizador Ni-1 demostró ser el más activo ya que permitió alcanzar una X_{CO_2} del 80.1 % con una pureza de CH_4 del 23.3 % vol. a una temperatura de 250 °C y una velocidad espacial de 1 $kg_{CO_2}/kg_{cat}\cdot h$. La conversión más alta de CO_2 se alcanzó a 300 °C utilizando el catalizador Rh-1 con una velocidad espacial de 0.58 $kg_{CO}/kg_{cat}\cdot h$, resultando en un valor del 92 %.

Los resultados obtenidos en la Figura 35 mostraron la influencia de la temperatura en la cinética de la reacción, observándose conversiones prácticamente nulas a bajas temperaturas (200 °C). Por el contrario, a temperaturas de 300 °C, la reacción de metanación dejó de estar controlada por la cinética y pasó a estar limitada por el equilibrio termodinámico. Por ello, a pesar de que tanto en la metanación de CO como

de CO₂ se alcanzaron valores de X_{CO} y X_{CO2} cercanos al equilibrio a 300°C, la pureza de CH₄ estuvo limitada termodinámicamente a valores del 49.03 %vol. y el 32.8 %vol. para las reacciones de metanación de CO y CO₂, respectivamente, utilizando las mezclas de alimentación en proporciones estequiométricas.

A pesar de que se analizó la actividad catalítica de los catalizadores descritos anteriormente, únicamente se seleccionaron algunos de ellos para llevar a cabo una investigación más detallada o para probarlos en combinación a una zeolita en condiciones SEM. En la Tabla 8 se muestra, a modo de ejemplo, la composición del gas producto alcanzada a la salida del reactor para los catalizadores que se utilizaron en los trabajos propuestos, así como la publicación en la que se han utilizado. Se ha seleccionado una temperatura de 250 °C y/o 275 °C para todos los escenarios y mezclas estequiométricas H₂/CO o H₂/CO₂. Para facilitar la comparación se ha indicado el máximo contenido de CH₄ que es posible obtener en condiciones de equilibrio termodinámico calculadas con el software HSC Chemistry (v-5.1). Respecto a la selectividad hacia CH₄, como se observa en la Tabla 8, ha sido relativamente alta en todo el rango de temperaturas estudiado (200-300 °C). Sin embargo, tanto la reacción de desplazamiento del H₂O ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) como la reacción inversa de desplazamiento del H₂O dieron lugar a la producción de CO y CO₂ como subproductos. La aparición de estas reacciones ocasionó una reducción de la selectividad a CH₄ desde el 100 % hasta aproximadamente el 60 % bajo condiciones de operación específicas, las cuales se explicarán en detalle en los artículos anexados.

Tabla 8: Composición del gas producto alcanzada en reacciones de metanación de CO y CO₂ para diferentes catalizadores. Con un asterisco se muestra la composición del gas producto obtenida en condiciones de equilibrio termodinámico

<i>*Composición del gas producto en el equilibrio (%vol.)</i>										
<i>Metanación de CO</i>						<i>Metanación de CO₂</i>				
T(°C)	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
250	48.2	3.6	47.7	0.0	0.51	32.0	3.2	64.0	0.0	0.8
275	47.5	5.0	46.7	0.0	0.85	31.5	4.6	62.9	0.0	1.1

<i>Valores experimentales en la metanación de CO</i>								
Cat.	T (°C)	V.esp (kg _{CO} /h·kg _{cat})	Composición del gas producto (%vol.)					Public.
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	
Rh-1	250	0.58	1.3	74.5	0.7	23.1	0.6	I
Rh-1	275	0.58	7.2	68.3	4.0	17.3	3.2	I
Ni-2	275	0.58	35.5	26.4	35.5	1.5	1.2	VI

<i>Valores experimentales en la metanación de CO₂</i>								
Cat.	T (°C)	V.esp (kg _{CO2} /h·kg _{cat})	Composición del gas producto (%vol.)					Public.
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	
Rh-1	250	0.58	12.1	51.1	24.2	0.0	12.6	I
Rh-1	275	0.58	22.9	25.3	45.7	0.0	6.1	I
Rh-2	275	0.58	8.3	59.9	16.5	0.0	15.3	II
Ru-2	250	0.58	1.6	88.1	3.2	0.0	7.1	III
Rh-3	250	0.58	3.0	72.6	6.5	0.8	17.1	III
Ni-1	250	1.0	23.3	24.2	46.6	0.0	5.9	III, IV, V
Ni-2	275	0.60	20.0	31.0	40.0	1.7	7.3	VI

Cabe destacar que, no todos los catalizadores estaban disponibles al mismo tiempo por lo que, la selección de un catalizador determinado para los diferentes ensayos dependía tanto de la disponibilidad como de las prestaciones del mismo ya que, las primeras investigaciones llevadas a cabo se utilizaron para conocer el rendimiento del proceso SEM y las limitaciones del mismo respecto a la temperatura, dado que no había ningún sistema de evacuación del calor generado durante las reacciones en las instalaciones utilizadas. En este contexto, es relevante señalar el caso del catalizador Ni-2 ya que, a pesar de resultar altamente activo para la metanación de CO, su etapa de reducción requería temperaturas cercanas a 700 °C. Ésta elevada temperatura dificultaba su utilización en el proceso SEM ya que, como se mostró en la Figura 34, temperaturas por encima de 500 °C afectaban gravemente a la estructura cristalina de las zeolitas dando lugar a una notable reducción en la capacidad de adsorción. Sin embargo, catalizadores que contenían otros metales como fases activas, tales como Ru y Rh, requerían temperaturas de reducción más bajas, típicamente por debajo de 400 °C, para lograr una activación completa. Además, es necesario remarcar que, el catalizador Ni-1 fue específicamente diseñado para la reacción de metanación a baja temperatura por lo que presenta restricciones en cuanto a la temperatura máxima a la que puede ser sometido, tolerando una temperatura máxima de 400 °C.

Una vez estudiada la influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica, se analizó el efecto de la velocidad espacial y de las proporciones H₂/CO₂ en condiciones de metanación de CO₂ utilizando el catalizador Rh-2 (este estudio forma parte de la **publicación II**). Para ello, primeramente, se evaluó la actividad catalítica del Rh-2 en un rango de temperaturas entre 200-300 °C y velocidades espaciales de 0.45-0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}·h (230-300 mlN_{CO2}/g_{cat}·h, respectivamente) para una mezcla H₂/CO₂ en proporciones estequiométricas como alimentación, cuyos resultados se muestran en la Figura 36 (izquierda). Como se observa, las mayores X_{CO2} se obtuvieron a la menor

velocidad espacial y temperatura más elevada. Operando a 300 °C, al reducir la velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h a 0.45 kg_{CO2}/kg_{cat} h, la X_{CO_2} , X_{H_2} y pureza de CH₄ aumentaron del 62.8 % al 70.4 %, del 61.4 % al 69.4 % y del 16.0 % vol. al 18.8 % vol., respectivamente. Por lo que, se corroboró una mejora de la actividad catalítica al reducir la velocidad espacial. Por último, cabe destacar que en todos los casos se obtuvo una selectividad hacia CH₄ del 100 % ya que no se detectó CO en el gas producto y, bajo todas las condiciones de operación, se logró una proporción H₂O/CH₄ de 2/1, tal y como predice la estequiometría de la reacción de metanación de CO₂ (Ec. 3).

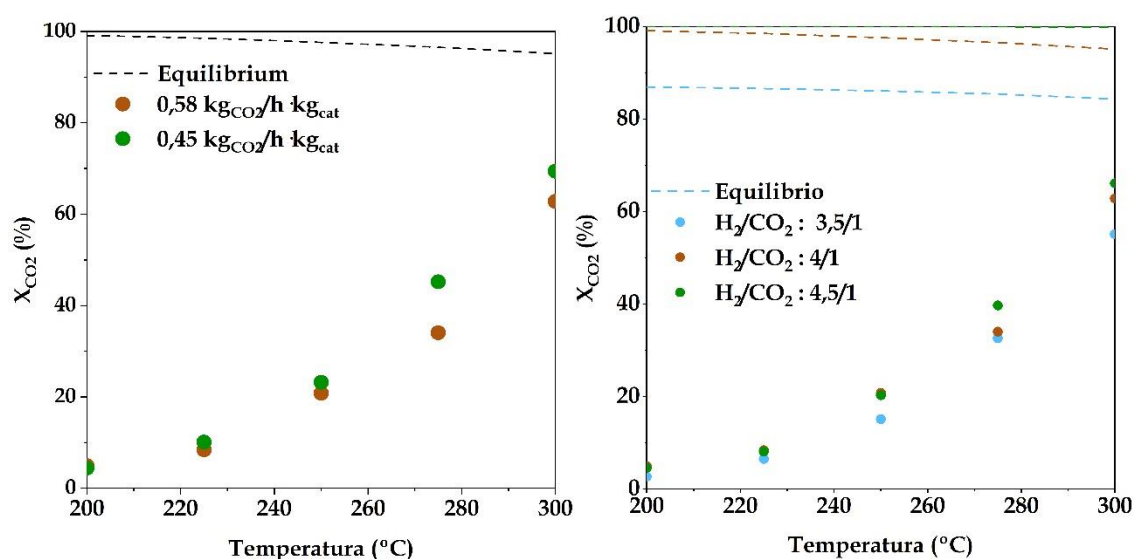


Figura 36: Conversiones de CO₂ en metanación convencional a diferentes temperaturas y velocidades espaciales (mezclas H₂/CO₂ estequiométricas, izquierda) y para una velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h y diferentes ratios H₂/CO₂ (derecha).

En la Figura 36 (derecha), se analiza el efecto de las proporciones H₂/CO₂ (3.5/1, 4/1, 4.5/1) en el gas de alimentación a diferentes temperaturas. A temperaturas entre 200-225 °C, la actividad del catalizador fue casi inapreciable por lo que no se detectaron diferencias significativas al modificar la proporción H₂/CO₂. Sin embargo, a partir de 250 °C las diferencias detectadas fueron más relevantes. Operando con una relación H₂/CO₂ de 4/1 y una velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h se alcanzó una X_{CO_2} del 62.8 % a 300 °C (conversión en el equilibrio: 95 %). Al disminuir la relación H₂/CO₂ a proporciones subestequiométricas (3.5/1) la X_{CO_2} disminuyó a 55.1 %, sin embargo, al incrementar la relación H₂/CO₂ a 4.5/1, la X_{CO_2} aumentó ligeramente hasta 66.1 %. En los tres casos a 300 °C se alcanzó una pureza de CH₄ muy similar (alrededor del 16 % vol.). Esto fue debido a que el ligero incremento en la X_{CO_2} se compensó con el exceso de H₂ que quedó sin convertir en el gas producto a las mayores proporciones H₂/CO₂.

Las tendencias seguidas por la conversión de H_2 y el rendimiento a CH_4 fueron las mismas que para la X_{CO_2} con la proporción H_2/CO_2 . Además, en todos los casos el balance de carbono cerró por encima del 95 % por lo que se descartó la deposición de coque. Estos resultados confirmaron que la relación H_2/CO_2 utilizada en la alimentación

En base a los metales más utilizados en los catalizadores de metanación descritos en la Introducción, en esta Tesis se ha evaluado la actividad catalítica de diferentes catalizadores comerciales con Ni-, Ru-, y Rh- como fases activas en un rango de temperaturas entre 200-300 °C. Tras un análisis comparativo se ha comprobado que los catalizadores de Ni-, utilizados en esta Tesis, presentar una actividad catalítica superior que los de Rh- y Ru- al ser evaluados en condiciones de operación determinadas. Además, para el catalizador Rh-2 se ha optimizado la relación H_2/CO_2 en el gas de alimentación y la influencia de la velocidad espacial con la temperatura, obteniéndose los mejores resultados para proporciones H_2/CO_2 estequiométricas y, mayores X_{CO_2} a menores velocidades espaciales.

4.3 Prueba de concepto SEM a escala laboratorio

Una vez analizados en profundidad los materiales por separado se llevaron a cabo las primeras pruebas SEM combinando el catalizador comercial (Rh-1) junto con la zeolita 5A. Este estudio forma parte de la **Publicación I**. Estos materiales fueron elegidos en base a la elevada capacidad de adsorción de H_2O en la zeolita y la buena actividad catalítica del catalizador, tal y como fue descrito en las secciones anteriores 4.1 y 4.2. A pesar de que el catalizador Rh-1 mostró una buena actividad catalítica operando bajo condiciones de metanación convencional (Figura 35), había margen de mejora al combinarlo con la zeolita para llevar a cabo el proceso SEM.

Los experimentos SEM se realizaron en el micro-reactor de lecho fijo que se utilizó en el estudio de la metanación convencional pero, en este caso, se combinó el catalizador con la zeolita en una proporción másica 1/5 (catalizador/zeolita). La rutina experimental seguida comenzó con un periodo de calentamiento hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando una mezcla de 10 %vol. H_2 /Ar. Seguidamente, el sistema se enfrió hasta la temperatura de reacción con Ar puro para, a continuación, introducir la mezcla de reacción. En este estudio se llevó a cabo el SEM contemplando tres mezclas diferentes como alimentación al reactor: H_2/CO , H_2/CO_2 e $H_2/CO/CO_2$. Una vez finalizada la etapa de SEM se llevó a cabo la regeneración de la zeolita a través de un calentamiento en Ar puro hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuya temperatura se mantuvo constante hasta que la señal de H_2O había desaparecido por completo del espectrómetro de masas. Para seleccionar la temperatura de reacción durante el SEM era necesario tener en cuenta que, por un lado, la capacidad de adsorción de las zeolitas se veía favorecida a temperaturas bajas mientras que, por otro lado, la actividad catalítica de los catalizadores se potenciaba a temperaturas mayores. Por ello, se buscó un rango de temperaturas en el que ambos materiales funcionales pudiesen operar adecuadamente. En este trabajo se seleccionó el rango de temperaturas de $250\text{--}275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya que había suficiente margen de mejora para demostrar la intensificación del proceso SEM respecto a la metanación convencional. Para estas condiciones de operación, la zeolita 5A exhibió una capacidad de adsorción de H_2O de 0.079 y $0.064\text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolita}$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente, mientras que la actividad catalítica del catalizador se resume en la Tabla 9. Como se observa, para las mismas condiciones de temperatura y velocidad espacial, el catalizador Rh-1 mostró ser más activo para la metanación de CO_2 que de CO ya que, para una temperatura de $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ y velocidad espacial de $0.58\text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{h}$, se alcanzó una X_{CO_2} y de X_{CO} de 78.7% y 42.9% ,

respectivamente. En lo referente a la S_{CH_4} , en las reacciones de metanación de CO, se detectó CO_2 como subproducto en todo el rango de temperaturas estudiado, tal y como predecía el equilibrio termodinámico (Tabla 8), por lo que la S_{CH_4} fue del 68 % aproximadamente. No obstante, en los casos de metanación de CO_2 la S_{CH_4} se incrementó hasta el 100 % ya que únicamente se detectó CH_4 como producto, lo cual corroboró que únicamente tenía lugar a reacción de metanación de CO_2 . Por lo tanto, aunque el proceso SEM fue probado con varias mezclas de gases (H_2/CO , H_2/CO_2 y $H_2/CO/CO_2$) como se detalla en la **Publicación I**, este compendio se centrará en los resultados más significativos, específicamente aquellos correspondientes a las mezclas con H_2/CO_2 como gases de alimentación.

Tabla 9: Resultado de los rendimientos obtenidos en los experimentos de metanación convencional de CO y CO_2 y de SEM a diferentes temperaturas y velocidades superficiales del gas para mezclas estequiométricas H_2/CO o H_2/CO_2

	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh/5A	Rh/5A	Rh/5A
Reactivos	H_2/CO_2	H_2/CO_2	H_2/CO	H_2/CO	H_2/CO_2	H_2/CO_2	H_2/CO_2
T (°C)	250	275	250	275	275	250	275
$kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	1.1
g_{H_2O}/g_{zeo}	---	---	---	--	0.14	0.09	0.11
X_{CO_2}/X_{CO} (%)	48.6	78.7	9.3	42.9	100.0	92.0	98.0
CH_4 (%vol.)	12.1	22.9	1.3	7.2	100.0	79.0	93.0
S_{CH_4} (%)	100.0	100.0	68.4	69.4	100.0	100.0	100.0

Como se observa en la Tabla 9, el SEM se probó en diferentes condiciones de temperatura (250 °C - 275 °C) y velocidad espacial (0.5–1.1 $kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$) con el objetivo de explorar diferentes condiciones de operación para optimizar la pureza del CH_4 e incrementar las conversiones alcanzadas. Cabe señalar que, antes de los experimentos SEM, se llevó a cabo un experimento sin catalizador para confirmar la ausencia de actividad catalítica de la zeolita 5A. Como se aprecia en la Tabla 9, los mejores resultados se obtuvieron al operar a 275 °C con una velocidad espacial de 0.58 $kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$. Bajo estas condiciones, se alcanzó una conversión completa de CO_2 e H_2 dando lugar a una corriente de CH_4 puro durante el periodo de pre-breakthrough, el cual se extendió alrededor de 7 min aproximadamente. En la Figura 37, se muestra el perfil del producto gaseoso obtenido a lo largo del experimento. Como se observa, durante el pre-breakthrough la S_{CH_4} se mantuvo al 100 %, pero el contenido de CH_4 se incrementó desde un 22.9 %vol. en condiciones de metanación convencional hasta un 100 %vol. bajo condiciones SEM, lo

cual dio lugar a un incremento en la productividad de CH_4 desde $0.15 \text{ kg}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ hasta $0.22 \text{ kg}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$, respectivamente, bajo las mismas condiciones de operación.

Durante el tiempo que la pureza de CH_4 fue máxima, la zeolita adsorbía el H_2O generada, resultando en un valor final de capacidad de adsorción de H_2O de $0.14 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, la cual se calculó resolviendo el balance de hidrógeno a lo largo del proceso SEM. Esta capacidad de adsorción fue mayor que la que se estimó en los experimentos llevados a la cabo en la TGA a la misma temperatura de 275°C (Figura 29), cuyo valor resultó ser de $0.06 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. Este hecho es debido a que la presión parcial de H_2O alcanzada durante el experimento SEM fue mayor que la utilizada en los ensayos en la TGA (0.2 bar), por lo que la cantidad de H_2O adsorbida en condiciones SEM fue mayor. Una vez que la zeolita se saturó y no fue capaz de adsorber más H_2O , la concentración del gas producto evolucionó hasta alcanzar la siguiente composición: 24.3 %vol. CH_4 , 44.6 %vol. H_2O , 6.4 %vol. CO_2 y 24.7 %vol. H_2 , que coincidió con la alcanzada en los experimentos de metanación convencional (en ausencia de zeolita).

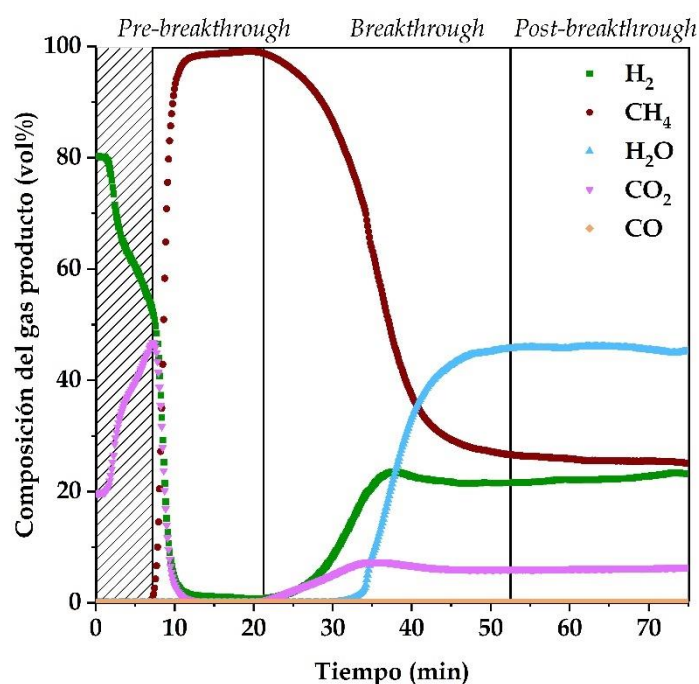


Figura 37: Perfil de la concentración del gas producto a la salida del reactor durante el experimento SEM a 275°C , con una mezcla H_2/CO_2 como reactivos y manteniendo la velocidad espacial en $0.58 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ para la combinación Rh-1/5A

En base a los resultados obtenidos del experimento SEM explicado anteriormente, se estudiaron otras condiciones de operación para evaluar las prestaciones de la combinación Rh-1/5A en condiciones SEM. En este caso, como se indica en la Tabla 9,

se estudió el SEM de CO₂ a una menor temperatura (250 °C) y una mayor velocidad espacial (1.1 kg_{CO2}/kg_{cat} h). En ninguno de los escenarios propuestos se alcanzó una conversión completa de CO₂ e H₂ durante el período de pre-breakthrough. El máximo contenido de CH₄ obtenido fue del 93.0% vol. a 275 °C y 1.1 kg_{CO2}/kg_{cat} h y del 79 % vol. a 250 °C y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h. Cabe destacar que, en ambos casos, el único producto que se detectó junto al CH₄ fue el H₂, éste H₂ presente en la salida del reactor, hacía referencia al H₂ que no había reaccionado durante la reacción de metanación por lo que, debería haber estado acompañado por el correspondiente CO₂ que tampoco habría reaccionado, ya que la proporción H₂/CO₂ en el gas de alimentación se mantuvo constante en una relación 4/1. Sin embargo, no se detectó CO₂ en la salida, lo cual indicó que el CO₂ que no había reaccionado había sido adsorbido por la zeolita junto con el H₂O que se iba generando durante la reacción. En consecuencia, mediante la ecuación 21, se calculó la cantidad de CO₂ que debería haber presente en el gas de salida si no hubiera ocurrido la adsorción del mismo. En base a este análisis, se determinó que la cantidad de CO₂ adsorbida por la zeolita fue de 0.001 g_{CO2}/g_{zeolita} y 0.004 g_{CO2}/g_{zeolita} para las condiciones de operación de 275 °C y 1.1 kg_{CO2}/kg_{cat} h y 250 °C y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h, respectivamente.

$$F_{CO_2}^{*out} = F_{CO_2}^{in} - (F_{H_2}^{in} - F_{H_2}^{out}/4) \quad \text{Ec. 21}$$

Comparando los experimentos de SEM llevados a cabo a la misma velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h y diferentes temperaturas (250-275 °C), se observó que la duración del pre-breakthrough se extendía de 7 a 22 min al reducir la temperatura ya que la adsorción de H₂O en las zeolitas se favorecía a temperaturas más bajas. No obstante, esta mejora no se vio reflejada con un incremento en la cantidad de H₂O adsorbida en la zeolita ya que a 250 °C la X_{CO2} fue menor debido a la adsorción simultánea de CO₂ y H₂O, lo que se tradujo en una menor cantidad de H₂O formada y en una capacidad de adsorción de H₂O de 0.09 g_{H2O}/g_{zeolita}. La relación entre la X_{CO2} obtenida y la cantidad de H₂O adsorbida también se observó en el experimento realizado a 275 °C y 1.1 kg_{CO2}/kg_{cat} h. En este caso se estimó una retirada de H₂O de 0.11 g_{H2O}/g_{zeolita}. Ambos valores se encuentran por debajo de 0.14 g_{H2O}/g_{zeolita}, el cual se alcanzó para las condiciones de operación óptimas (275 °C y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h).

El experimento SEM representado en la Figura 37, se repitió durante tres ciclos consecutivos SEM/regeneración para un gas de alimentación H₂/CO₂ en proporciones estequiométricas a 275 °C y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h para verificar la estabilidad y repetibilidad del sistema. Durante todos los ciclos se obtuvo una pureza de CH₄ constante. La

regeneración de la zeolita se llevó a cabo mediante un aumento en la temperatura de operación hasta 400 °C en Ar puro para desorber el H₂O y CO₂ atrapados en la zeolita. Estas condiciones de regeneración se mantuvieron constantes hasta que dejó de detectarse H₂O en el gas producto. La figura 38 ilustra la X_{H_2} , el contenido de CH₄ en el gas producto y la cantidad de H₂O adsorbida por la zeolita en el período de pre-breakthrough para estos tres ciclos consecutivos. Como se muestra, la X_{H_2} y el contenido de CH₄ obtenidos durante el período de pre-breakthrough fueron prácticamente constantes durante los ciclos, lo cual indicó una regeneración completa del adsorbente bajo las condiciones seleccionadas. La cantidad de H₂O adsorbida por la zeolita durante los ciclos se estimó en un valor cercano a 0.13 g_{H2O}/g_{zeolita} ya que se apreciaron pequeñas fluctuaciones que podrían deberse a ligeras diferencias en las proporciones H₂/CO₂ en el gas de alimentación utilizado en cada ciclo. Sin embargo, estas pequeñas fluctuaciones en la cantidad de H₂O adsorbida no afectaron ni a la pureza del CH₄ ni a la conversión del H₂.

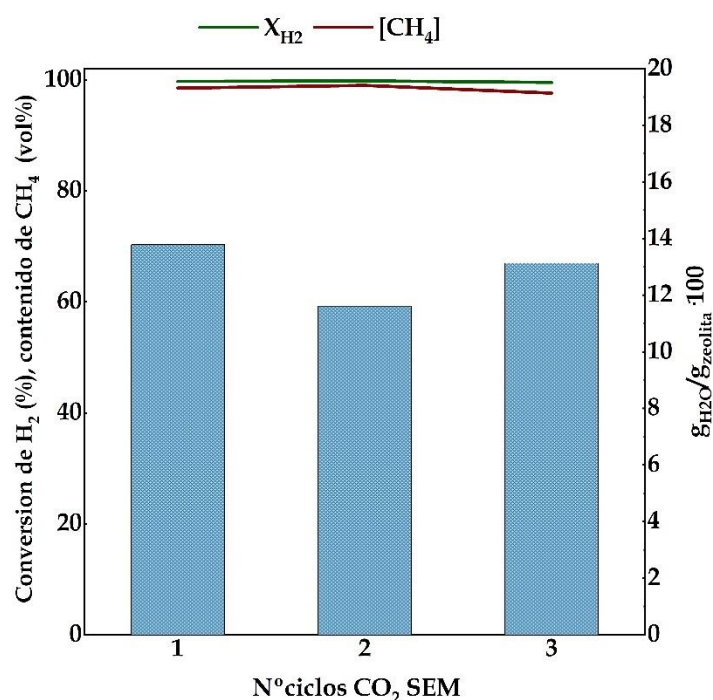


Figura 38: X_{H_2} , contenido de CH₄ en el gas producto y H₂O adsorbida por la zeolita durante el periodo de pre-breakthrough den tres ciclos consecutivos de SEM/regeneración. (SEM: 275 °C, 0.58 kgCO₂/kg_{cat}·h y regeneración a 400 °C)

Las prestaciones obtenidas para la combinación Rh-1/5A bajo condiciones SEM de CO₂ a 275 °C se compararon con los resultados publicados en la literatura sobre SEM (se muestran en la Tabla 4 de la **Publicación I**). Tras esta comparativa, se constataron los

prometedores resultados obtenidos en este trabajo ya que se obtuvo una conversión completa de los reactivos en condiciones de operación semejantes a las utilizadas en otros trabajos pero a una temperatura de reacción ligeramente menor (Delmelle et al., 2016; Wei, Azad, et al., 2021b)

Una vez demostrado el potencial SEM para mezclas H_2/CO_2 , se estudió el SEM para mezclas $H_2/CO/CO_2$ en el gas de alimentación por primera vez en la literatura. Para esta mezcla de reactivos se seleccionó una temperatura de reacción de $275\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad espacial de $0.58\text{ kg}_{C_x}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{h}$ tanto para el CO como para el CO_2 mientras que el caudal de H_2 se ajustó para mantener una relación molar $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ de 3. Bajo las condiciones de operación descritas anteriormente, se obtuvo un contenido de CH_4 del 59.4 %vol. durante el pre-breakthrough, junto con H_2 como la principal impureza detectada y un 0.9 %vol. de CO. Durante la etapa de regeneración se corroboró que la zeolita había adsorbido tanto CO_2 como H_2O durante el SEM, resultando en unas capacidades de adsorción de $0.01\text{ g}_{CO_2}/\text{g}_{zeolita}$ y $0.07\text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolita}$, respectivamente. Al igual que en el caso anterior, se calculó una X_{CO_2} teórica teniendo en cuenta el CO_2 que debería de estar presente en el gas en ausencia de la adsorción de CO_2 en la zeolita, calculado mediante la ecuación 22. De esta forma se estimó una X_{CO} , X_{CO_2} , y X_{H_2} del 98 %, 80 % y 86 % respectivamente. En este caso en particular, la rápida cinética del catalizador por la reacción de metanación de CO favoreció la adsorción de CO_2 no convertido en la zeolita, incrementando la cantidad de CO_2 adsorbido en la zeolita y reduciendo la X_{CO_2} alcanzada, en comparación con el experimento efectuado únicamente con CO_2 como reactivo. Aunque el contenido de CH_4 aumentó del 5.3 %vol. en metanación convencional al 59.4 %vol. bajo condiciones SEM, se podrían haber logrado mayores purezas de CH_4 que las obtenidas en este trabajo operando bajo condiciones de menor velocidad espacial para CO y CO_2 .

$$F_{CO_2}^{*out} = F_{CO_2}^{in} - (F_{H_2}^{in} - F_{CO}^{in} \cdot X_{CO} \cdot 3 - F_{H_2}^{out}/4) \quad \text{Ec. 22}$$

En base a los resultados obtenidos en esta investigación, se demostró el potencial de los materiales funcionales estudiados (catalizador Rh-1 y zeolita 5A) para la metanación mejorada por adsorción de H_2O tanto para el CO como para el CO_2 . La producción de CH_4 puro fue posible operando a $275\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica bajo condiciones SEM de CO_2 con una velocidad espacial de $0.58\text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{h}$. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo revelaron la necesidad de explorar nuevos escenarios

operativos que involucrasen diferentes combinaciones de materiales funcionales (catalizador/adsorbente) y diferentes condiciones de operación para optimizar el rendimiento de este proceso,

4.4 Selección del adsorbente para SEM

Una vez demostrado el potencial del proceso SEM respecto a la metanación convencional para diferentes mezclas de gases de alimentación, se evaluaron las prestaciones de las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X para utilizarlas como adsorbentes de H₂O bajo condiciones SEM. El principal objetivo de esta investigación fue seleccionar la mejor combinación zeolita para desarrollar el SEM. Para este trabajo, descrito en la **Publicación II**, se seleccionó el catalizador Rh-2 el cual fue examinado tanto en condiciones de metanación convencional como de SEM. Aunque los valores concretos de conversión, composición de gas y/o capacidad de adsorción pueden verse afectados por el catalizador utilizado, las tendencias observadas y conclusiones obtenidas en cuanto a la selección de la zeolita deberían de mantenerse.

Este apartado se centra en los resultados obtenidos en el proceso SEM ya que los resultados de metanación convencional han sido descritos anteriormente en el capítulo 4.1. Durante los experimentos SEM realizados se utilizó como gas de alimentación una mezcla H₂/CO₂ en proporciones estequiométricas, operando a presión atmosférica, una temperatura de 275 °C y una velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}·h. Estas condiciones de operación fueron seleccionadas en base a los resultados obtenidos tras analizar a los materiales por separado, favoreciendo el rendimiento tanto del catalizador como de las zeolitas. Operando a 275 °C y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}·h, el catalizador Rh-2 alcanzó una X_{CO2} y X_{H2} de 38.4 % y 35.9 %, respectivamente, y una composición del gas a la salida de 8.3 %vol. CH₄, 59.9 %vol. H₂, 16.5 %vol. H₂O y 15.3 %vol. CO₂. En lo que respecta a las zeolitas, en la TGA se estimaron unas capacidades de adsorción de H₂O a 275 °C de 0.029 g_{H2O}/g_{zeolita}, 0.096 g_{H2O}/g_{zeolita}, 0.061 g_{H2O}/g_{zeolita} y 0.08 g_{H2O}/g_{zeolita} para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X, respectivamente. Bajo estas condiciones de operación, ambos materiales tenían un rendimiento adecuado al actuar por separado y se esperaba que su comportamiento en condiciones SEM se viera significativamente mejorado.

El rendimiento de los materiales en conjunto se analizó en el micro-reactor de lecho fijo combinando las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X junto con el catalizador Rh-2 en una proporción másica (catalizador/zeolita) de 1/5. Uno de los principales efectos a analizar fue la adsorción tanto de H₂O como de CO₂ en las zeolitas ya que, como se había descrito en la sección 4.1, todas las zeolitas adsorbían ambos compuestos, aunque se había evidenciado una mayor preferencia por el H₂O. En base a otros estudios descritos en la literatura se esperaba un desplazamiento del CO₂ adsorbido en la zeolita por el H₂O

adsorbida debido a una interacción más fuerte H₂O-zeolita que CO₂-zeolita. La mayor o menor interacción entre los compuestos y las zeolitas iba asociada a cambios en las entalpías de adsorción y energía libre de Gibbs en función de la presión parcial de cada compuesto a lo largo del proceso SEM. Esta competencia entre el H₂O y el CO₂ por los sitios activos en la zeolita influenciaba notablemente la pureza máxima de CH₄ que se podía alcanzar durante el pre-breakthrough. Por ello, como se muestra en la Tabla 10, al llevar a cabo el SEM a 275 °C para mezclas estequiométricas H₂/CO₂ y una velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h, la pureza del CH₄ se incrementó desde el 8.3 %vol. en metanación convencional hasta el 70 %vol., aproximadamente, para todas las zeolitas probadas bajo condiciones SEM. Consecuentemente la X_{CO2} aumentó desde el 38.4 % hasta alrededor del 90.2 % al incorporar la zeolita al proceso, al igual que la productividad hacia CH₄, como se resume en la Tabla 10. Estos resultados corroboraron que la presencia de un adsorbente favorece significativamente las reacciones de metanación.

Tabla 10: Resultados de los rendimientos obtenidos en los experimentos de metanación convencional y SEM a 275 °C, presión atmosférica y velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h y 0.45 kg_{CO2}/kg_{cat} h

Velocidad espacial de 0.58 kg _{CO2} /kg _{cat} h						
Sólido	X _{CO2} (%)	CH ₄ (%vol.)	kg _{CH4} /kg _{cat} h	g _{H2O} /g _{zeolita}	g _{CO2} /g _{zeolita}	SSI
Rh-2/CSi	38.4	8.3	0.072	---	---	--
Rh-2/3A	87.8	65.6	0.163	0.058	0.0007	82.9
Rh-2/4A	91.6	73.8	0.178	0.093	0.0027	34.8
Rh-2/5A	92.9	74.2	0.181	0.089	0.0012	74.2
Rh-2/13X	88.6	69.0	0.184	0.094	0.0037	25.4
Velocidad espacial de 0.45 kg _{CO2} /kg _{cat} h						
Sólido	X _{CO2} (%)	CH ₄ (%vol.)	kg _{CH4} /kg _{cat} h	g _{H2O} /g _{zeolita}	g _{CO2} /g _{zeolita}	SSI
Rh-2/CSI	45.2	10.6	0.069	---	---	--
Rh-2/4A	94.54	85	0.14	0.142	0.0017	83.5
Rh-2/13X	89.4	75.4	0.15	0.098	0.0035	28

Tal y como se observa en la tabla, el contenido en CH₄ en el gas producto aumentó significativamente en condiciones de SEM con respecto al obtenido en condiciones de metanación convencional con la combinación Rh-2/CSi. Para discernir qué zeolita era la más adecuada para el proceso se analizó la duración del pre-breakthrough durante la etapa de SEM. Estos resultados se representan en la Figura 39. Tal y como se aprecia, a pesar de que se alcanzó un contenido de CH₄ entre el 65-75 %vol., durante el pre-breakthrough, en todas las combinaciones catalizador/zeolita, los tiempos en los que se

mantuvieron estas purzas fueron significativamente diferentes con duraciones de 2.8, 17.3, 7 y 16.2 min para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X, respectivamente. Al ordenar la duración del pre-breakthrough (3A<5A<13X<4A) se obtuvo la misma secuencia que al clasificar las zeolitas en base a la capacidad de adsorción de H₂O calculada en la Figura 29. Paralelamente se estimó la cantidad de H₂O y CO₂ adsorbida por la zeolita durante la etapa de SEM. La adsorción de H₂O resultó ser superior a la del CO₂ en todos los casos, obteniéndose valores de adsorción de H₂O de 0.058 g_{H2O}/g_{zeolita}, 0.093 g_{H2O}/g_{zeolita}, 0.089 g_{H2O}/g_{zeolita}, 0.094 g_{H2O}/g_{zeolita} para las zeolitas 3A, 4A, 5A y 13X, respectivamente. Como se muestra en la Tabla 10, las zeolitas 3A y 5A prácticamente no adsorbieron CO₂ por lo que el SSI fue mayor que en las zeolitas 4A y 13X. Comparando la capacidad de adsorción de H₂O de las zeolitas y el tiempo en el que la pureza de CH₄ alcanzada fue máxima se verificó que las zeolitas 3A y 5A resultaron en una menor duración del pre-breakthrough y, consecuentemente, en una menor cantidad de H₂O adsorbida. Por el contrario, las zeolitas 4A y 13X fueron capaces de mantener la pureza de CH₄ durante un tiempo mucho mayor por lo que, desde una perspectiva de rendimiento del proceso SEM, ambas zeolitas fueron seleccionadas para la siguiente campaña experimental en la que se estudió la influencia de las principales variables de operación del proceso.

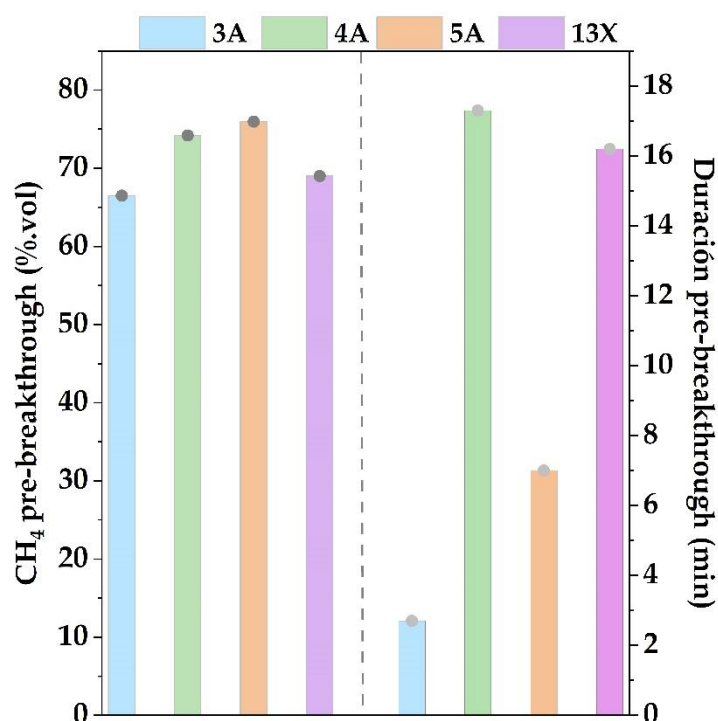


Figura 39: Duración y contenido de CH₄ obtenido en el pre-breakthrough operando a 275 °C y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}·h para las combinaciones catalizador/zeolita estudiadas (Rh-2/3A, Rh-2/4A, Rh-2/5A y Rh-2/13X)

Para seleccionar la combinación óptima entre Rh-2/4A y Rh-2/13X, se llevaron a cabo experimentos SEM a una menor velocidad espacial con el objetivo de observar diferencias más significativas en el comportamiento de las zeolitas. Los resultados obtenidos operando en condiciones de metanación convencional y condiciones SEM a una menor velocidad espacial se muestran en la Tabla 10. Concretamente, operando a 275 °C y 0.45 kg_{CO2}/kg_{cat}·h, la X_{CO_2} aumentó desde un 45.2 %, en metanación convencional hasta un 94.5 % y 89.4 % para las zeolitas 4A y 13X, respectivamente. De igual manera, el contenido de CH₄ obtenido en el pre-breakthrough y la capacidad de adsorción de H₂O fue mayor en el caso de la zeolita 4A que de la 13X, con valores de 85 %vol. y 0.142 g_{H2O}/g_{zeolita} y 75.4 %vol. y 0.098 g_{H2O}/g_{zeolita}, respectivamente. A pesar de estas diferencias, la productividad de CH₄ para ambas zeolitas fue la misma dando lugar a una extensión del pre-breakthrough muy similar de alrededor de 22 min. Por lo tanto, para poder comprender mejor estas diferencias se estudió la afinidad de las zeolitas para el CO₂ y H₂O. En este caso, la zeolita 4A adsorbió una menor cantidad de CO₂ que la 13X, 0.0017 g_{CO2}/g_{zeolita} respecto a 0.0035 g_{CO2}/g_{zeolita}, y la mayor preferencia por el H₂O en la zeolita 4A dio lugar a un SSI más elevado. Al comparar la cantidad de CO₂ adsorbido por las zeolitas 4A y 13X a ambas velocidades especiales (0.58 y 0.45 kg_{CO2}/kg_{cat}·h) se observó que, al disminuir la velocidad espacial, la cantidad de CO₂ adsorbido en la zeolita 4A también disminuyó desde un valor de 0.0027 g_{CO2}/g_{zeolita} a un valor de 0.0017 g_{CO2}/g_{zeolita}. Sin embargo, en el caso de la zeolita 13X, se adsorbió la misma cantidad de CO₂ para ambas condiciones de velocidad espacial. Este hecho se atribuyó a la quimisorción de parte de CO₂ utilizado como reactivo en la zeolita 13X. Este CO₂ adsorbido no se desplazó de los sitios activos de la zeolita en presencia de H₂O, lo cual repercutió negativamente a la X_{CO_2} y el contenido de CH₄ registrado. Esta hipótesis estaba respaldada por otros estudios encontrados en la literatura, cuyos autores habían estudiado la co-adsorción de CO₂ y H₂O en la zeolita 13X sugiriendo la formación de bicarbonatos que interaccionan fuertemente con la zeolita 13X impidiendo su sustitución por las moléculas de H₂O (Montanari et al., 2011). Tras este análisis se concluyó con que la mejor combinación catalizador/ zeolita para desarrollar el SEM bajo las condiciones de operación descritas anteriormente era la Rh-2/ zeolita 4A, por lo que los siguientes estudios se realizaron con dichos materiales.

Al igual que en la sección 4.2, se estudió la influencia de la proporción H₂/CO₂ en el gas de alimentación al reactor, pero en este caso operando bajo condiciones SEM. Para este análisis se escogieron las proporciones H₂/CO₂ de 3/1, 4/1 y 5/1 operando a 275 °C y

0.45 kg_{CO2}/kg_{cat}·h. Al igual que ocurría en metanación convencional, a medida que la proporción H₂/CO₂ aumentó de 3/1 a 5/1, la X_{CO2} y productividad hacia CH₄ aumentaron desde un 66.5 % y 0.13 kg_{CH4}/kg_{cat}·h hasta un 98.7 % y 0.18 kg_{CH4}/kg_{cat}·h, respectivamente. La Figura 40 representa la X_{CO2} y el contenido de CH₄ alcanzados a diferentes ratios, así como las capacidades de adsorción de H₂O y CO₂ calculadas. Tal y como se observa, a pesar de que con proporciones H₂/CO₂ de 4/1 y 5/1 la X_{CO2} obtenida fue muy similar, la pureza de CH₄ obtenida para ratios estequiométricos H₂/CO₂ resultó ser mayor que en el caso de trabajar con una relación mayor H₂/CO₂ (i.e. 85 %vol. vs. 42.6 %vol.) debido al efecto de dilución por parte del H₂ en exceso añadido. En lo que respecta a la duración del pre-breakthrough, éste se extendió desde 3 min a proporciones subestequiométricas hasta alrededor de 22 min para las proporciones de 4/1 y 5/1. Durante este tiempo, se observó una mayor afinidad por el H₂O que por el CO₂ en todas las proporciones evaluadas, tal y como se indica en la Figura 40. Sin embargo, cabe señalar que con una relación H₂/CO₂ de 3/1 la selectividad hacia el H₂O fue menor ya que al haber una X_{CO2} menor se generó menos H₂O durante la reacción de metanación y, consecuentemente, hubo más CO₂ adsorbido en la zeolita que para las relaciones H₂/CO₂ mayores. En estos casos, los valores de conversión fueron significativamente más elevados, se produjo más H₂O y se adsorbió menor cantidad de CO₂. Estos resultados corroboraron que, al igual que en metanación convencional, la proporción H₂/CO₂ óptima para llevar a cabo el SEM era la estequiométrica ya que favorecía una X_{CO2} y un contenido de CH₄ más elevado, así como una menor cantidad de CO₂ adsorbido en la zeolita.

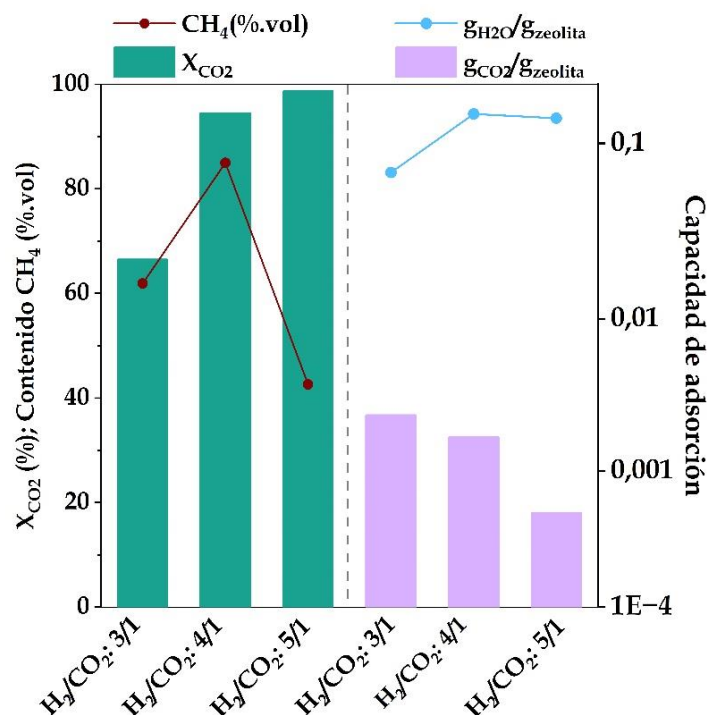


Figura 40: X_{CO_2} , contenido de CH_4 y cantidad de CO_2 y H_2O adsorbidos en la zeolita para diferentes ratios H_2/CO_2 para la combinación Rh-2/Z4A operando a 275 °C y 0.45 $kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$

Dado que en los experimentos SEM se combinaba el catalizador y la zeolita a través de una mezcla física, se evaluó la influencia de la proporción másica catalizador/zeolita para los valores de 1/3, 1/4/1 y 1/5. Por un lado, operando con una cantidad de zeolita reducida se vería afectada la duración del periodo de pre-breakthrough ya que, la cantidad de H_2O adsorbida en la zeolita sería menor. Por otro lado, una cantidad insuficiente de catalizador limitaría cinéticamente al proceso reduciendo la X_{CO_2} y productividad de CH_4 . En la Figura 41 se representan los resultados obtenidos al operar a 275 °C y 0.45 $kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$ con una mezcla H_2/CO_2 en proporciones estequiométricas. Como se indica se obtuvo un contenido en CH_4 constante del 85.2 %vol para todas las proporciones catalizador/zeolita estudiadas. Sin embargo, la duración del pre-breakthrough aumentó de 5 a 13 min al incrementar dicha proporción de 1/3 a 1/5. Esta extensión del pre-breakthrough estaba asociada a una mayor cantidad de H_2O adsorbida en la zeolita, cuya capacidad de adsorción se incrementó desde 0.10 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$ a 0.144 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$ al incrementar la cantidad de zeolita de la proporción 1/3 a 1/5, respectivamente. Cabe señalar que, en todos los casos estudiados, la cantidad de CO_2 adsorbido en la zeolita fue muy similar, alrededor de 0.0018 $g_{CO_2}/g_{zeolita}$.

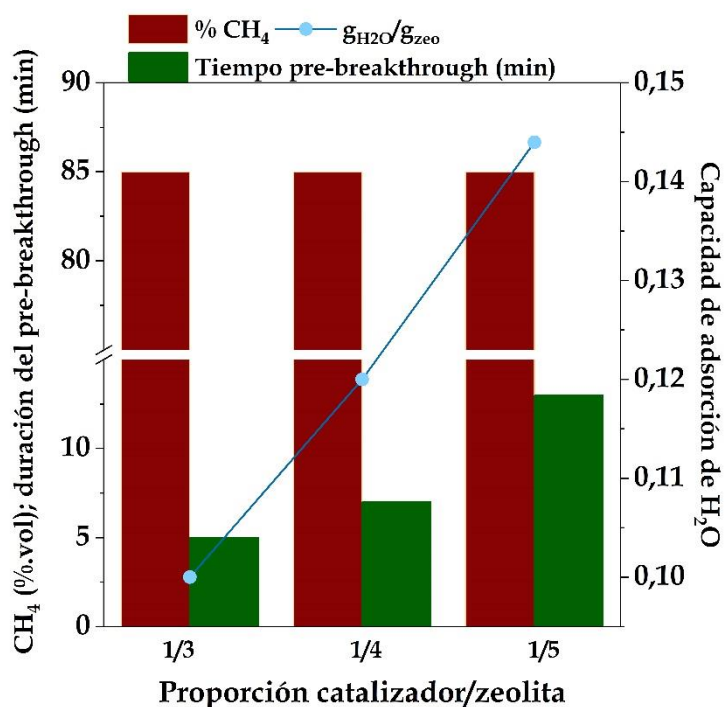


Figura 41: Contenido de CH₄, duración del pre-breakthrough y capacidad de adsorción de H₂O para diferentes ratios zeolita/catalizador operando a 275 °C y 0.45 kgCO₂/kgcat·h

Finalmente, se llevaron a cabo múltiples ciclos SEM/regeneración para evaluar la estabilidad de los materiales Rh-2/4A operando a 275 °C, mezclas estequiométricas H₂/CO₂ y una velocidad espacial de 0.45 kgCO₂/kgcat·h y una proporción catalizador/zeolita de 1/4. Para asegurar que los materiales estaban bajo condiciones óptimas para ser utilizados en múltiples ciclos, tras la etapa de adsorción se incluyó una etapa de regeneración a 400 °C en Ar puro y, seguidamente, una etapa de reducción a la misma temperatura con una corriente con un 10 %vol. H₂/Ar. La Figura 42 muestra la estabilidad de la combinación Rh-2/4A a lo largo de 10 ciclos SEM/regeneración consecutivos. Los valores de X_{CO₂}, X_{H₂}, contenido de CH₄ en el gas producto y cantidad de H₂O adsorbida en la zeolita se mantuvieron prácticamente constantes a través de los ciclos, lo cual indicó que las condiciones de regeneración propuestas anteriormente eran adecuadas para los materiales seleccionados. Los valores promedio de los indicadores que se evaluaron a lo largo de los ciclos fueron $92.2 \pm 3.8\%$ para la X_{CO₂}, $95.6 \pm 1.6\%$ para la X_{H₂}, $88.1 \pm 3.3\%$ %vol. para el contenido de CH₄ y una capacidad de adsorción de H₂O de 0.100 ± 0.007 gH₂O/gzeolita. Paralelamente se calculó una adsorción de CO₂ de 0.0019 gCO₂/gzeolita y una productividad de CH₄ de 0.15 kgCH₄/kgcat·h. Estos valores se mantuvieron constantes en la etapa de pre-breakthrough, la cual tuvo una duración alrededor de 11.8 min. En base a los resultados obtenidos se demostró que la

combinación Rh-2/4A permitía operar el proceso SEM de forma cíclica durante al menos 10 ciclos consecutivos bajo las condiciones de operación propuestas.

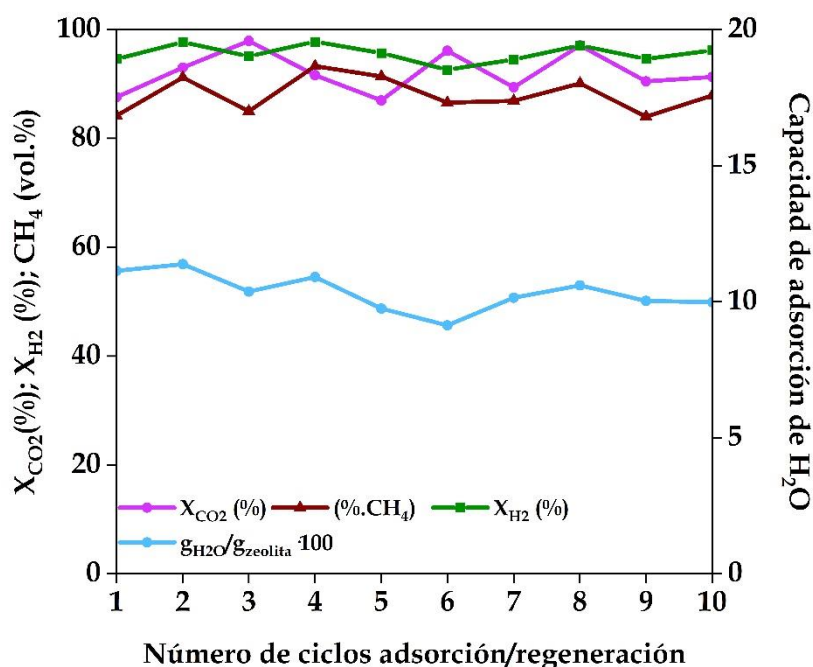


Figura 42: conversión de CO_2 , H_2 , contenido de CH_4 y capacidad de adsorción de H_2O obtenidos durante múltiples ciclos SEM/regeneración operando a $275^\circ C$ y $0.45 \text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{cat} \cdot h$

Esta investigación sirvió para demostrar la mejora de las prestaciones de un catalizador de Rh al añadir un adsorbente de H_2O operando bajo condiciones de metanación de CO_2 . Se examinó la influencia de diferentes zeolitas comerciales (i.e. 3A, 4A, 5A, 13X) en el proceso SEM. La zeolita 4A resultó ser la más eficiente para utilizarla como adsorbente de H_2O debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad hacia el H_2O . Por ello, se evaluó la influencia de diferentes proporciones H_2/CO_2 y zeolita/catalizador para la combinación Rh/4A con el objetivo de, maximizar la pureza de CH_4 alcanzada y la duración en la que el contenido de CH_4 era máximo. Estos resultados fueron altamente reproducibles durante 10 ciclos consecutivos SEM/regeneración, demostrando la estabilidad de los materiales utilizados (i.e. catalizador y zeolita) y facilitando el camino hacia el escalado del proceso SEM.

4.5 Análisis FTIR *in-situ* de los materiales utilizados tanto en condiciones de metanación convencional como en condiciones SEM

Para seguir profundizando en los resultados experimentales obtenidos tanto en condiciones de metanación convencional como en condiciones SEM descritos en las secciones previas, se estudiaron los mecanismos de reacción, así como los compuestos intermedios formados, que tienen lugar tanto en condiciones de metanación convencional como en condiciones de SEM. De esta manera, se consiguió recabar información relevante para comprender las diferencias observadas en relación a la actividad catalítica de los catalizadores y las prestaciones de las zeolitas utilizadas en esta Tesis. Para ello, se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) *in-situ* operando bajo calentamiento térmico. Se investigó la actividad catalítica de tres catalizadores comerciales (Ni-1, Ru-2 y Rh-3) con Ni, Ru y Rh como fases activas en condiciones de metanación convencional y, en base a los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador más prometedor para evaluarlo bajo condiciones SEM utilizando como adsorbentes las zeolitas 4A y 13X. Este estudio se encuentra detallado en la **Publicación III**.

En primer lugar, se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores seleccionados bajo condiciones de metanación convencional de CO₂ en el micro-reactor de lecho fijo utilizado en las secciones anteriores. Cada catalizador fue estudiado a diferentes temperaturas (200-300 °C) y una velocidad espacial de 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}·h en los catalizadores Ru-2 y Rh-3 y de 1 kg_{CO2}/kg_{cat}·h para el de Ni-1, utilizando como gases de alimentación mezclas estequiométricas H₂/CO₂. La Figura 43 (izquierda) muestra los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica de estos catalizadores. Como se observa, el catalizador Ru-2 resultó ser el menos activo en todo el rango de temperatura, obteniéndose X_{CO2} inferiores a 23% en todo el rango de temperatura estudiado. El catalizador Rh-3 experimentó un aumento sustancial de la X_{CO2} con la temperatura, obteniendo una X_{CO2} del 62.8 % a 300 °C, mientras que el catalizador Ni-1 resultó ser el más activo con una X_{CO2} del 80 % a una temperatura de 250 °C. Al analizar el contenido de CH₄ en el gas producto a 250 °C para los tres catalizadores seleccionados, se obtuvo una pureza de CH₄ menor del 5 %vol. para los catalizadores Ru-2 y Rh-3 y del 23.3 %vol. para el catalizador Ni-1. En base a estos resultados, se seleccionó al catalizador Ni-1 para combinarlo con la zeolita 4A en una proporción másica de 1/4 (catalizador/zeolita) y llevar a cabo el proceso SEM en las mismas condiciones de

operación que las estudiadas en metanación convencional. En la Figura 44 (derecha) se muestra la composición del gas producto obtenida tanto en condiciones de metanación convencional como en condiciones SEM (i.e. a 250 °C, 1 kgCO₂/kg_{cat}·h y mezcla estequiométrica H₂/CO₂). Como se esperaba, X_{CO₂}, X_{H₂} y el contenido de CH₄ aumentaron desde el 80.1 %, 80.5 % y 23.3 %vol. en metanación convencional hasta el 99.8 %, 99.7 % y 98.1 %vol. en SEM, respectivamente. Esta mejora se debía al buen funcionamiento de la zeolita a 250 °C. El H₂O y CO₂ adsorbidos en la zeolita durante la etapa SEM resultaron en valores de 0.19 gH₂O/g_{zeolita} y 0.004 gCO₂/g_{zeolita}, respectivamente. Dichos resultados fueron reproducibles durante más de tres ciclos consecutivos SEM/regeneración demostrando la estabilidad de los materiales propuestos.

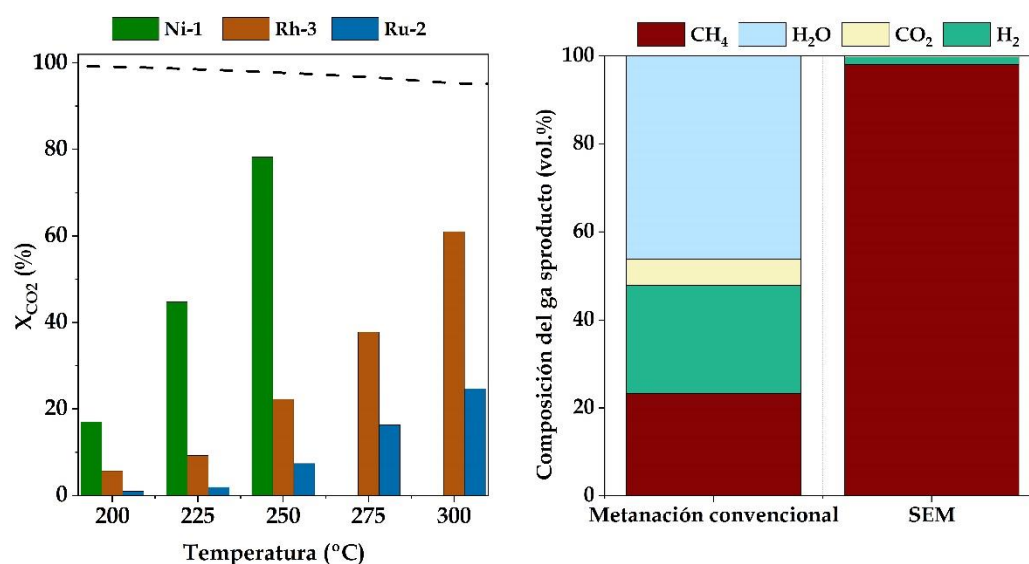


Figura 43: Conversión de CO₂ para los catalizadores Ni-1, Rh-3 y Ru-2 en condiciones de metanación convencional de CO₂ con una mezcla H₂/CO₂ estequiométrica como gas de alimentación (izquierda) y composición del gas producto obtenida en condiciones de metanación convencional y de SEM para la combinación Ni-1/4A a 250 °C (derecha).

Una vez concluido el estudio de actividad catalítica en el micro-reactor de lecho fijo, se estudió el mecanismo de reacción de los mismos mediante experimentos de FTIR *in-situ*. En estos experimentos se obtenían espectros en un rango de número de onda comprendido entre 400-4000 cm⁻¹ tanto de los compuestos que se detectaba en la fase gas, como de los intermedios producidos a lo largo de la reacción que interaccionaban con la superficie del catalizador o combinación zeolita/catalizador. Cada banda o conjunto de bandas eran características de un compuesto determinado cuya identificación se llevaba a cabo en base a la información reportada en la literatura. En la fase gas se detectaron los siguientes compuestos cuyas bandas de identificación se indican en el interior de los paréntesis: CO₂ (3727/3703 cm⁻¹, 3627/3603 cm⁻¹ y 2362-

2345 cm^{-1}), H_2O (múltiples bandas alrededor de 1600 y 3600 cm^{-1}), CO (2165 y 2120 cm^{-1}) y CH_4 (3017-1036 cm^{-1}). En la Figura 44, se muestran los espectros adquiridos en la fase gas para los catalizadores Ni-1, Ru-2 y Rh-3 durante la reacción de metanación, operando a temperaturas de 200-250-275 $^{\circ}\text{C}$ y mezclas de alimentación H_2/CO_2 en proporciones estequiométricas. Independientemente del catalizador empleado en la reacción, a medida que aumentó la temperatura de reacción se incrementaron las señales de CH_4 y H_2O mientras que las del CO_2 disminuyeron. Como se aprecia en la Figura 45, a 200 $^{\circ}\text{C}$ se detectó una débil señal de CH_4 y H_2O , y una señal de CO_2 más fuerte, especialmente en el catalizador de Ru, confirmando que la metanación a dicha temperatura estaba poco favorecida. Al igual que en los resultados de los experimentos realizados en el micro-reactor, el catalizador de Ni fue el que presentó una mayor actividad catalítica.

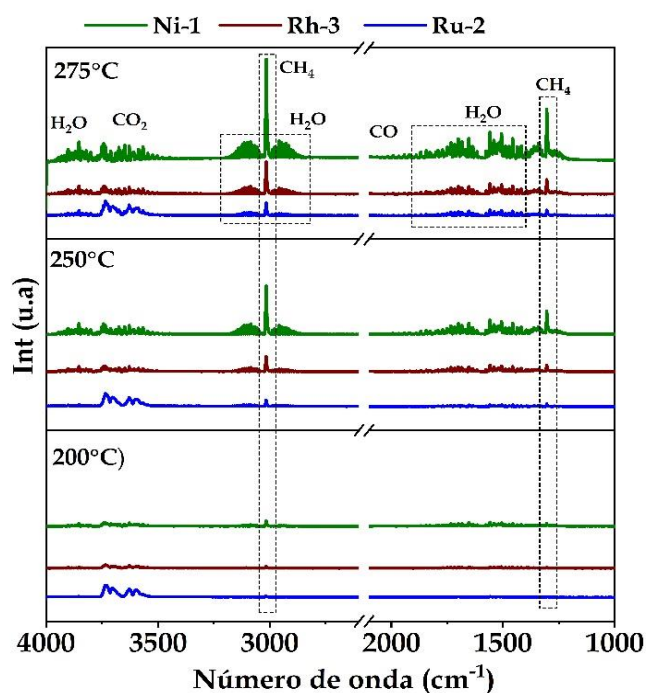


Figura 44: Espectros adquiridos en la fase gas durante los experimentos de metanación convencional de CO_2 a diferentes temperaturas para los catalizadores Ni-1, Rh-3 y Ru-2.

Paralelamente se adquirirían espectros que reflejaban lo que ocurría en la superficie de los catalizadores. En este caso, las intensidades y posiciones de las bandas iban variando en base a la adsorción o desorción de los intermedios de la reacción. Este comportamiento se observó en las diferentes etapas del proceso tanto de metanación convencional como de SEM: activación, reacción y regeneración (en el caso de SEM). El primer paso a seguir durante los experimentos fue llevar a cabo una etapa de activación de las muestras a través de un calentamiento hasta 450 $^{\circ}\text{C}$ con una mezcla de 10 %vol. de H_2/Ar . En esta

fase, inicialmente, se detectaron especies pre-adsorbidas correspondientes a carbonatos y H_2O cuyas señales aparecían en un intervalo de número de onda entre $950\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$ y entre $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Al acabar la etapa de activación, la intensidad de estos picos disminuía significativamente poniendo de manifiesto la desorción de estos compuestos. A modo general, en la etapa de reacción, se detectaron una variedad de especies de carbonatos con bandas asociadas a un rango de número de onda entre $1250\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, se detectaron grupos formiatos adsorbidos en los metales de los catalizadores con señales en 1373 , 1394 y 1594 cm^{-1} , grupos CH_x en 2905 cm^{-1} y CH_4 en el número de onda 3016 cm^{-1} . A modo de ejemplo, la Figura 45 muestra los espectros FTIR *in-situ* obtenidos para los tres catalizadores operando en reacciones de metanación convencional a una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$. La dirección de las flechas hace referencia al incremento o reducción de la especie adsorbida al incrementar la temperatura.

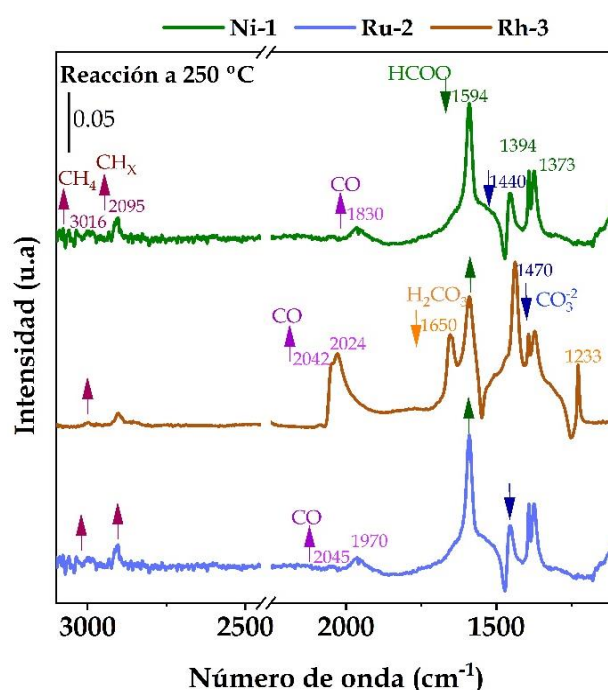


Figura 45: Espectros FTIR *in-situ* obtenidos en la superficie de los catalizadores durante la reacción de metanación convencional de CO_2 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ para los catalizadores Ni-1, Rh-3 y Ru-2 con una mezcla estequiométrica de H_2/CO_2 como gas de alimentación.

Con el fin de comparar cualitativamente la actividad catalítica de todos los catalizadores, se realizó la deconvolución de todos los picos detectados tanto en la fase gas como en la superficie de los catalizadores a las distintas temperaturas probadas, cuyos resultados se muestran en la Figura 46. Como se observa, para cada catalizador, los intermedios que se formaron durante la reacción siguieron diferentes tendencias. Sin embargo, en todos los casos, el principal intermedio en el proceso de formación de CH_4 fue el formiato

(HCOO⁻). Para los catalizadores basados en Rh y Ru, la adsorción de carbonatos e hidrógenocarbonatos (HCO₃⁻) se favoreció a bajas temperaturas. A medida que la temperatura aumentó, la concentración de ambos disminuyó debido a su descomposición en especies de formiato, las cuales posteriormente se hidrogenaron a especies CH_x con el incremento de la temperatura. Por contraposición, el catalizador Ni-1 (Figura 46) mostró una tendencia completamente diferente. A 200 °C, se registró el máximo de especies de formiato adsorbidos en la superficie del catalizador. A medida que la temperatura aumentó, la cantidad de formiatos se redujo, mientras que la concentración superficial de carbonilos y CO en la fase gas aumentó. Este comportamiento se atribuyó a la elevada conversión del CO₂ en CH₄ y CO. En términos de actividad catalítica, los catalizadores basados en Ru y Rh fueron los menos activos, ya que la cantidad de especies de formiato formadas aumentaban con la temperatura, mientras que la cantidad de CO y CH₄ que aparecía en la fase gaseosa seguía siendo mínima. El catalizador de Ni (Ni-1), al igual que en los experimentos realizados en el micro-reactor, resultó ser el más activo.

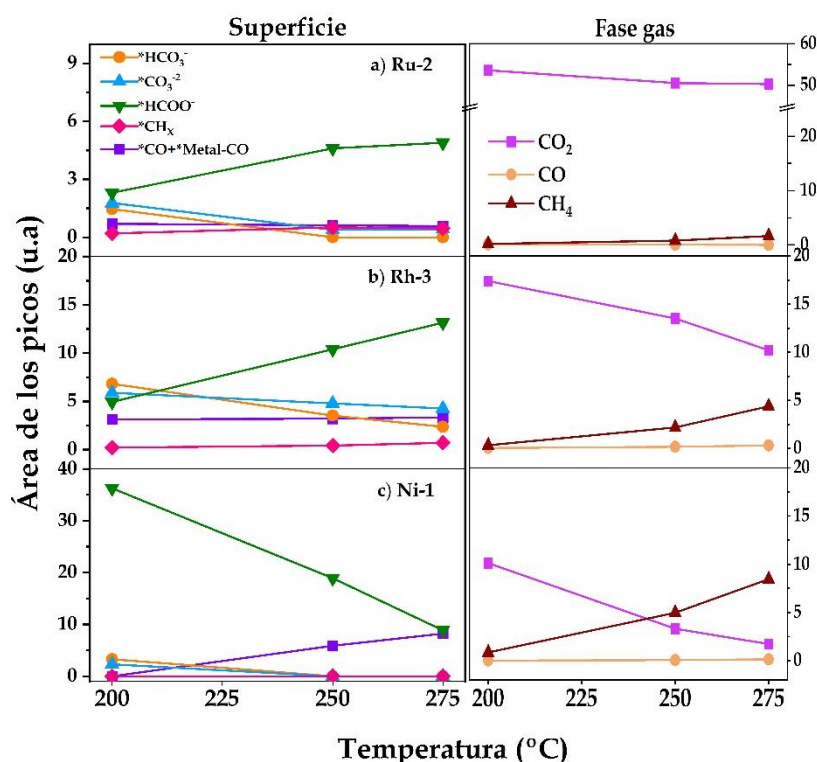


Figura 46: Espectros FTIR in-situ obtenidos para los catalizadores Ru-2, Rh-3 y Ni-1, operando bajo condiciones de metanación convencional de CO₂ a diferentes temperaturas y una proporción estequiométrica H₂/CO₂. Los intermedios detectados en la superficie del catalizador se muestran en el gráfico de la izquierda y los compuestos detectados en la fase gas se muestran en el de la derecha.

A partir de los resultados obtenidos en la Figura 46 se propuso el mecanismo de reacción que se ilustra en la Figura 47 para los tres catalizadores estudiados. Este mecanismo sugiere que el CO_2 reacciona con el $^*\text{H}$ para producir $^*\text{HCOO}$ como intermedio. El $^*\text{HCOO}$ se descompone en una molécula de $^*\text{CO}$ y otra de H_2O . Dicho $^*\text{CO}$ se divide en un átomo de $^*\text{C}$ y otro de $^*\text{O}$. Por un lado, el $^*\text{C}$ se hidrogena con átomos de $^*\text{H}$ gradualmente formando especies $^*\text{CH}$ hasta, finalmente, dar lugar al $^*\text{CH}_4$. Por otro lado, el $^*\text{O}$ reacciona con $^*\text{H}$ para producir otra molécula de H_2O . Cabe destacar que los compuestos descritos anteriormente con un asterisco (*) hacen referencia a las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

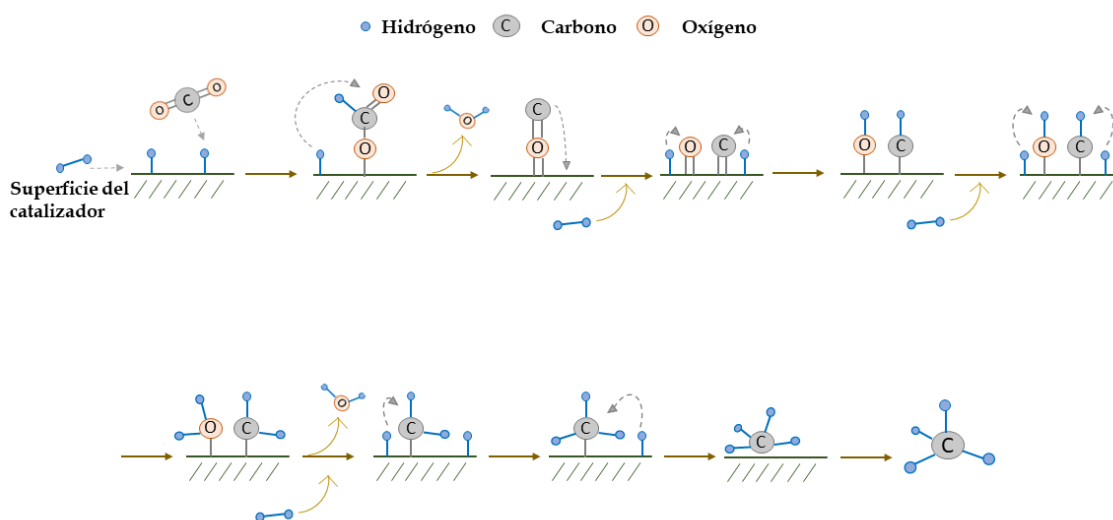


Figura 47: Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la metanación convencional de CO_2 . La longitud de las flechas hace referencia a la vía preferencial durante la reacción

Tras confirmar que el catalizador Ni-1 era el más activo, se procedió a probarlo bajo condiciones SEM con las zeolitas 4A y 13X en una proporción másica catalizador/zeolita de 1/1, utilizando el mismo montaje experimental *in-situ* FTIR que el empleado en metanación convencional. Antes de la reacción, se llevó a cabo una etapa de activación a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con 10 %vol. H_2/Ar para eliminar las especies pre-adsorbidas en la zeolita. No obstante, tras esta etapa, en la zeolita 4A permanecieron adsorbidas una pequeña agrupación de moléculas de H_2O , cuya banda característica se observó en el número de onda de 1650 cm^{-1} . Por el contrario, en la zeolita 13X se detectó una banda residual en 1440 cm^{-1} correspondiente a iones carbonato, que hacía referencia a la presencia de CO_2 quimiadsorbido en la zeolita. En ambos casos, el área inicial de las especies preadsorbidas antes de la etapa de activación era alrededor de 200 u.a y, al finalizar dicha fase, el área se redujo hasta 4.4 y 16.3 u.a para las zeolitas 4A y 13X, respectivamente.

Tras la etapa de activación, se llevaron a cabo los experimentos SEM con mezclas estequiométricas H_2/CO_2 como gas de alimentación a temperaturas de 250 y 275 °C. La Figura 48 representa la evolución de las bandas de los compuestos detectados en la fase gas durante los experimentos SEM en función del tiempo, operando a una temperatura de 275 °C y mezclas H_2/CO_2 estequiométricas. Como se observa, para la combinación Ni-1/4A (izquierda) los componentes del gas que inicialmente se detectaron en la fase gas fueron el CH_4 y una pequeña proporción de CO_2 . Minutos después de comenzar la reacción, se detectó la presencia de H_2O , esta secuencia en la aparición de los compuestos era igual a la obtenida en los experimentos SEM realizados en el micro-reactor. La aparición tardía del H_2O aludía a la previa adsorción de la misma en la zeolita. Una vez que la zeolita estaba saturada, empezaba a detectarse H_2O en la fase gas alcanzándose un equilibrio estable de todos los compuestos involucrados (CO_2 , CO , H_2O y CH_4). En el caso de la combinación Ni-1/13X (derecha) no fue posible distinguir estas etapas, posiblemente debido a que parte del CO_2 ya estaba adsorbido en la zeolita antes de que comenzara la reacción.

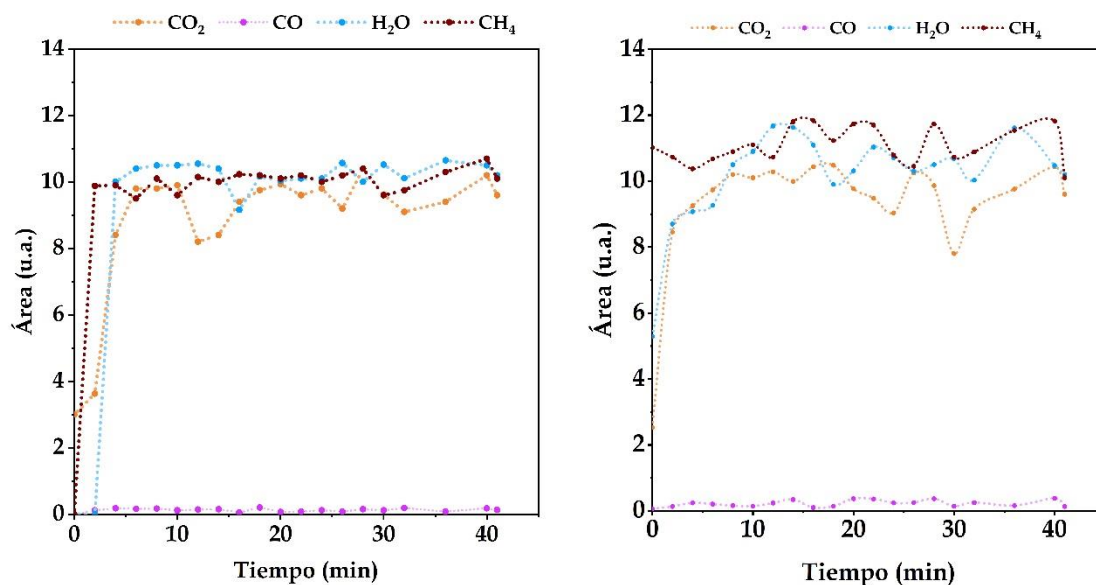


Figura 48: Evolución de las áreas de los compuestos detectados en la fase gas con el tiempo operando bajo condiciones SEM a 275 °C con mezclas estequiométricas $\text{H}_2:\text{CO}_2$ para las combinaciones Ni-1/4A (izquierda) y Ni-1/13X (derecha).

Paralelamente, se analizaron los intermedios formados en la superficie del conjunto zeolita/catalizador. En ambos casos el pico más pronunciado se detectó en 1650 cm^{-1} , que era característico del H_2O y que se atribuyó al H_2O adsorbida en la zeolita. El resto de intermedios que aparecieron durante la reacción de SEM fueron los mismos que en

el caso de metanación convencional, sugiriendo que el mecanismo de reacción en ambas configuraciones era análogo. Aunque, bajo condiciones SEM se detectó una mayor formación de especies carbonatadas e hidrogenocarbonatadas debido a la adsorción tanto de H_2O como de CO_2 en la zeolita.

Una vez finalizada la etapa de adsorción se procedió a la regeneración de las zeolitas, siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en los experimentos realizados en el micro-reactor. Este protocolo implicó un incremento de la temperatura del sistema (TSA) desde la temperatura de reacción (250-275 °C) hasta 400 °C en Ar puro, manteniéndose constante el sistema a 400 °C durante 1h. Durante esta etapa, se recogieron los espectros adquiridos en la superficie de la combinación zeolita/catalizador, cuyos resultados se muestran en la Figura 49. En ella, se representan las especies adsorbidas y desorbidas durante la etapa de regeneración. Como se observa en el gráfico, en el caso de la zeolita 4A (izquierda), las especies de formiato y CO_2 se encontraban débilmente unidas a la zeolita y tras 30 min de operación desde que se empezó a incrementar la temperatura, desaparecieron las señales de estos compuestos alcanzándose una línea horizontal. Este comportamiento indicaba la elevada eficacia en la regeneración de la zeolita 4A mediante este aumento controlado de temperatura. Contrariamente, en el caso de la zeolita 13X (derecha), tras 120 min de regeneración, se detectaron las especies de carbonatos, formiatos y CO_2 en la superficie de la combinación catalizador/zeolita con señales vinculadas en un rango de números de onda entre 1200-1600 cm^{-1} . La presencia de estas bandas indicaba una fuerte interacción entre la zeolita 13X y el CO_2 o determinadas especies, sugiriendo la necesidad de otros métodos alternativos de regeneración como temperaturas mayores o cambios de presión. La incompleta regeneración de la zeolita 13X mediante un aumento de temperatura hasta 400 °C dificultaba su utilización a través de múltiples ciclos, corroborando el rendimiento superior de la zeolita 4A respecto a la 13X

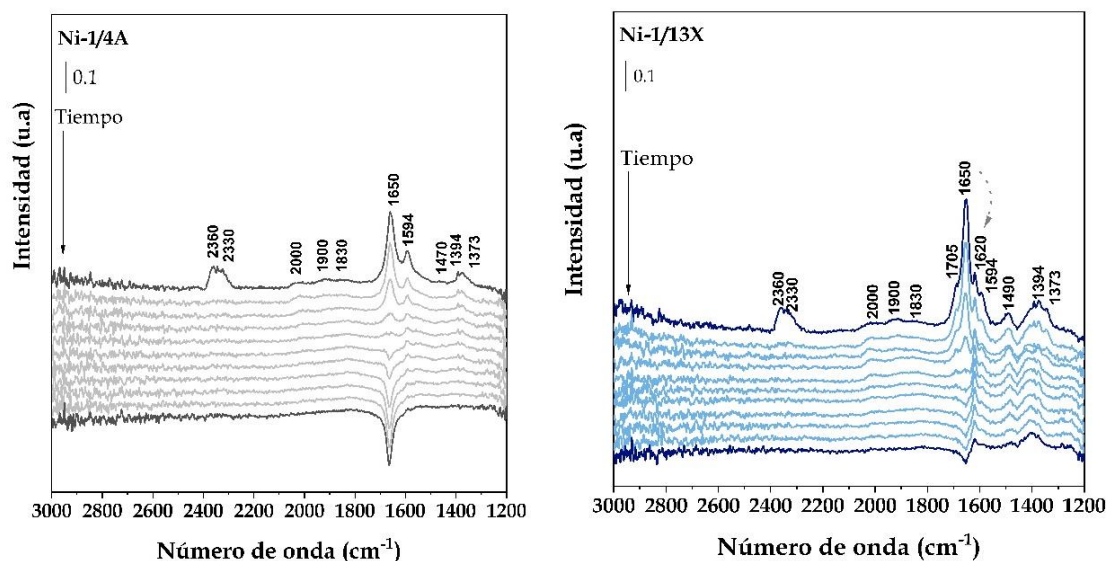


Figura 49: Espectros FTIR *in-situ* adquiridos en la superficie de la combinación catalizador/zeolita durante la etapa de regeneración para las combinaciones Ni-1/13X (izquierda) y Ni-1/4A (derecha).

De acuerdo con los resultados obtenidos utilizando la espectroscopía *in-situ* FTIR operando bajo calentamiento térmico cabe recalcar que, en primer lugar, se determinaron los mecanismos de reacción para tres catalizadores comerciales (Ru-2, Rh-3 y Ni-1) en condiciones de metanación de CO₂ convencional. El catalizador de Ni-1 resultó ser el más activo tanto en los experimentos desarrollados en el micro-reactor de lecho fijo como en los FTIR *in-situ*. Por ello, se escogió para llevar a cabo el proceso SEM combinándolo con las zeolitas 4A y 13X, se observó que en la zeolita 13X se quedaba permanecía quimisorbido una cantidad considerable del CO₂ utilizado como reactivo, el cual no se eliminaba tras la etapa de regeneración dificultado su utilización a lo largo de múltiples ciclos SEM/regeneración. Sin embargo, en la zeolita 4A, se obtuvo una regeneración completa al incrementar la temperatura del sistema hasta 400 °C, demostrando la reversibilidad de adsorción de H₂O y CO₂ en esta zeolita. Estos resultados sugirieron la selección de los materiales Ni-1/4A como los más prometedores para escalar el proceso SEM.

4.6 Escalado del proceso SEM en un reactor lecho fijo TRL-3

4.6.1 Optimización de un ciclo completo de operación para mezclas $H_2/CO/CO_2$

En base a los resultados obtenidos a escala de laboratorio, la combinación catalizador/zeolita más prometedora para evaluar el rendimiento del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 resultó ser la mezcla Ni-1/4A. Este estudio tenía como objetivo implementar el proceso SEM para la producción de GNS teniendo en cuenta dos propósitos principalmente. Por un lado, estudiar la mejora de la conversión de CO y CO_2 al retirar el H_2O del medio de reacción por su adsorción en la zeolita 4A. Por otro lado, evaluar diferentes estrategias de regeneración de la zeolita. Este trabajo, que se encuentra descrito en la **publicación IV**, proporcionó una prueba de concepto del proceso SEM para la producción de GNS a una escala tecnológica relevante por primera vez en la literatura.

Para poder estudiar el proceso SEM en esta instalación experimental y operarlo de manera cíclica, se llevaron a cabo de forma consecutiva las cuatro etapas que se muestran en la Figura 50. Estas etapas fueron: **i)** Etapa SEM, en la que se lleva a cabo la producción de GNS de alta pureza utilizando como gas de alimentación mezclas $H_2/CO/CO_2$ operando a 230 °C y una velocidad espacial de 0.58 kg/kg_{cat} h, **ii)** Etapa de acondicionamiento para alcanzar en el reactor las condiciones de operación necesarias en la regeneración de la zeolita, **iii)** Etapa de regeneración en la que se retira el H_2O adsorbido en la zeolita utilizando una corriente de H_2/N_2 a través de cambios en la temperatura y/o presión del reactor, y **iv)** Etapa final de acondicionamiento para restaurar las condiciones de operación necesarias en la etapa SEM y comenzar así un nuevo ciclo. En la mayoría de los casos, el experimento SEM se ha llevado a cabo a presión por lo que las etapas de acondicionamiento han consistido en una despresurización o presurización del sistema en N_2 puro.

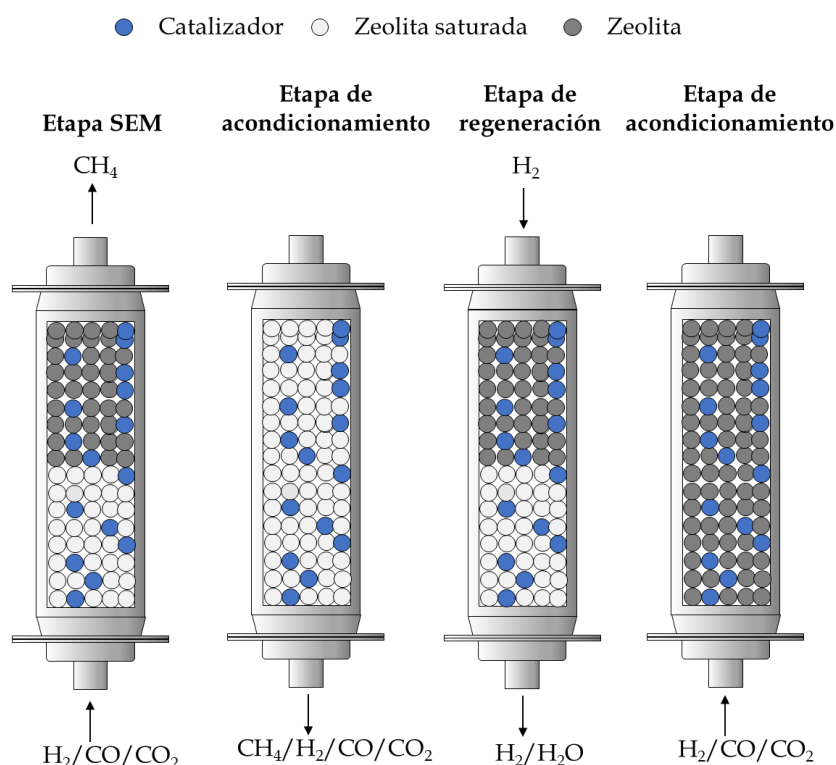


Figura 50: Esquema de las diferentes etapas consideradas durante los experimentos SEM para operar cíclicamente

En primer lugar, dado que esta instalación permitía operar a presión, se analizó el efecto de esta variable durante la etapa SEM modificándola entre 1 y 10 bar. Debido a la reducción del número de moles en las reacciones de metanación de CO y CO₂, el incremento de la presión favorece la producción de CH₄ y H₂O en el proceso. Este incremento en la X_{CO} y X_{CO_2} ocasionó un aumento de la presión parcial del vapor de H₂O en el sistema, favoreciendo la cantidad de H₂O adsorbida por la zeolita. La Figura 51 muestra la máxima cantidad de CH₄ obtenida durante el pre-breakthrough de la etapa SEM a diferentes presiones de operación. En todos los casos se utilizó como gas de alimentación mezclas H₂/CO/CO₂ operando a 230 °C (temperatura promedio del lecho de 250 °C) y una velocidad espacial para el CO y CO₂ de 0.58 kg_{CO}/kg_{cat} h y 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat} h, respectivamente. Como se observa en la Figura 51, a medida que aumentó la presión de trabajo la pureza de CH₄ alcanzada también se incrementó, manteniéndose constante durante un mayor periodo de tiempo. Concretamente, operando a 1 bar, se consiguió una pureza del CH₄ del 93.4 %vol. durante 6 min. Cuando la presión de operación se incrementó a 5 bar se obtuvo una corriente de CH₄ puro durante 18 min, que se extendió a 25 min para la presión máxima probada (10 bar). Este aumento en la duración del período de pre-breakthrough estaba relacionado con un incremento de la capacidad de adsorción de H₂O en la zeolita, alcanzando un valor

máximo de $0.144 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ durante la etapa SEM. A modo de conclusión se puede afirmar que el aumento de la capacidad de adsorción de H_2O de la zeolita debido al incremento de la presión de operación resultó en una extensión del período de pre-breakthrough y en la mejora de la pureza del CH_4 producido. Independientemente de la presión utilizada durante el SEM, la selectividad hacia el CH_4 fue mayor del 99.5 % en todos los casos estudiados, detectándose una deposición de coque menor del 0.5 %.

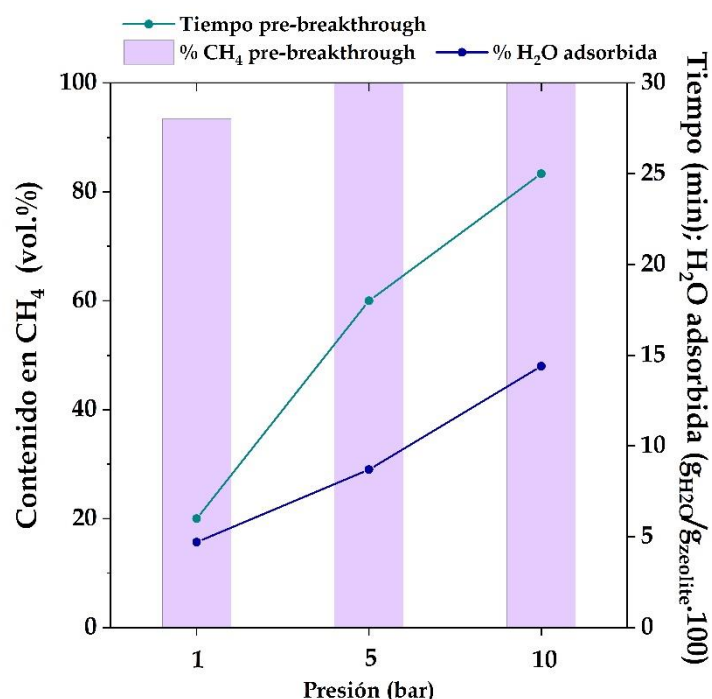


Figura 51: Máxima pureza de CH_4 alcanzada y duración del periodo de pre-breakthrough en la etapa SEM en función de la presión de operación

En cuanto a la selectividad alcanzada durante los experimentos a diferente presión, cabe destacar que a 1 bar se alcanzó una selectividad de carbono en forma de CH_4 del 93.8 % (siendo el CO_2 sin convertir y el C formado el resto de especies implicadas). Este valor aumentó hasta un 99.8 % y 99.9 % a 5 y 10 bar, respectivamente. En estas condiciones de operación, la cantidad de residuo carbonoso formado fue insignificante, situándose por debajo del 0.08 % a 10 bar y por debajo del 0.5 % a 1 bar. Esta formación mínima de carbono estuvo altamente influenciada por la baja temperatura empleada durante la reacción SEM.

Una vez seleccionada la presión de 10 bar como la óptima para desarrollar el SEM en esta instalación experimental, se llevó a cabo un estudio en el que se probaron diferentes condiciones de operación durante la etapa de regeneración de la zeolita. Este análisis tuvo como objetivo determinar la influencia de las diferentes condiciones de

regeneración tanto en el catalizador como en la zeolita para seleccionar aquellas que permitiesen operar el proceso de manera cíclica. Por un lado, se buscó mantener constante la actividad catalítica del Ni-1 durante los ciclos en términos de conversión de los reactivos. Por otro lado, interesaba que la zeolita estuviese regenerada en la mayor medida posible y de la forma más adecuada con el fin de mantener la capacidad de adsorción de H_2O , y así la duración del pre-breakthrough, durante el mayor número de ciclos posible. En lo que respecta al catalizador, se exploraron diferentes métodos para eliminar el coque formado durante la etapa de metanación, incluyendo la oxidación y la gasificación del residuo carbonoso. Sin embargo, se observó que estas etapas de acondicionamiento del catalizador eran innecesarias ya que, como se explicó anteriormente, la formación de coque durante la etapa SEM era prácticamente insignificante. En lo que respecta a la zeolita, se evaluaron diferentes métodos de regeneración variando las condiciones de temperatura, presión o ambos parámetros durante el proceso. Los experimentos en los que se llevaron a cabo cambios tanto en la temperatura como en la presión se conocen como procesos VPTSA (por cambios en la temperatura y presión) y en los casos en los que se modificó únicamente la presión se conocen como procesos PSA (por cambios en la presión). Para evaluar las condiciones de VPTSA se realizaron variaciones de temperatura entre 200 y 400 °C y de presión entre 0.5 bar (vacío) y 1 bar mientras que, para las condiciones de PSA, se evaluó la variación de presión de 10 a 1 bar.

En primer lugar, se analizó la eficiencia de regeneración mediante cambios en la presión y la temperatura. Para verificar si las condiciones de operación probadas eran adecuadas, se realizaron diferentes ciclos consecutivos SEM/regeneración en los que se comprobó si los indicadores de $X_{\text{CO}}/X_{\text{CO}_2}$, S_{CH_4} , pureza del CH_4 y duración del pre-breakthrough permanecían estables durante los ciclos. Al aplicar distintos grados de vacío y temperaturas durante la etapa VPTSA se observó que la duración del pre-breakthrough se acortaba significativamente después de varios ciclos a pesar de que el resto de parámetros se mantenían constantes. Esta reducción del tiempo del pre-breakthrough estaba asociada a una notable disminución en la capacidad de adsorción de H_2O de la zeolita, la cual se redujo de $0.087 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ a $0.027 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ al aplicar -0.7 bar de vacío durante 30 min a 300 °C. Estas variaciones se atribuyeron a la destrucción de la estructura cristalina de la zeolita, lo cual se confirmó a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD). Por este motivo, se descartó implementar condiciones de

vacío durante la etapa de regeneración con el fin de preservar la integridad de la zeolita y así mantener su capacidad de adsorción.

De acuerdo con los resultados descritos anteriormente, se evaluaron unas nuevas condiciones TPSA en las que, en lugar de aplicar vacío en la etapa de regeneración, se llevó a cabo simultáneamente una despresurización desde la presión de reacción hasta presión atmosférica, junto con un incremento de temperatura desde la temperatura de reacción (230 °C) hasta 375 °C. Aplicando estas condiciones de regeneración para una presión de operación de 5 bar durante la etapa SEM, se obtuvieron una X_{CO_2} , X_{H_2} , capacidad de adsorción de H_2O y duración del pre-breakthrough constantes del 90.5 ± 3.1 %, 100 %, 0.087 ± 0.007 g $_{H_2O}$ /g $_{zeolita}$ y 18.1 ± 1.4 min, respectivamente, durante 10 ciclos consecutivos. Además, a través del XRD se confirmó que la estructura cristalina de la zeolita no se vio afectada tras aplicar estas condiciones de regeneración. No obstante, a pesar de que estas condiciones de regeneración permitieron mantener las prestaciones de los materiales a lo largo de los ciclos, desde la perspectiva del escalado del proceso se descartó utilizar incremento de la temperatura durante la etapa de regeneración ya que las etapas intermedias de calentamiento y enfriamiento incrementaban sustancialmente el tiempo total de ciclos, lo cual perjudicaba la productividad del proceso (Van Kampen, Boon, et al., 2020a).

Por esta razón, se llevó a cabo una etapa de regeneración aplicando únicamente variaciones en la presión (PSA). Esta etapa consistía en una despresurización desde la presión de reacción hasta presión atmosférica, manteniendo la temperatura constante durante 1h con una mezcla de gas 10 %vol. H_2/N_2 (Flujo total: 200 lN/h). Aplicando estas condiciones de regeneración, para una presión de operación de 10 bar y una temperatura de 230°C durante la etapa SEM, se mantuvieron una X_{CO_2} , X_{H_2} , capacidad de adsorción de H_2O y duración del pre-breakthrough constantes del 92.5 ± 0.3 %, 100 %, 0.0109 ± 0.014 g $_{H_2O}$ /g $_{zeolita}$ y 23.7 ± 0.8 min, respectivamente, durante 10 ciclos consecutivos. Al igual que en el caso anterior (TPSA sin aplicar vacío), la zeolita mantuvo su estructura cristalina a lo largo de los ciclos. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionaron las condiciones de regeneración PSA para evaluar el rendimiento del proceso cíclico del SEM ya que, de esta manera, era posible acortar los tiempos de acondicionamiento aumentando así la productividad del proceso.

En base a este estudio, se consideró que un ciclo SEM completo estaba formado por las siguientes etapas: **i)** etapa SEM utilizando como gases de alimentación mezclas

H₂/CO/CO₂ a 230 °C, 10 bar y una velocidad espacial del gas de 0.58 kg_{Cx}/kg_{cat} h, en la que se obtuvo una corriente de CH₄ puro durante 25 min **ii**) etapa de despresurización en N₂ hasta alcanzar la presión atmosférica, **iii**) etapa de regeneración durante 1h a 230 °C con un 10 %vol. H₂/N₂ y **iv**) etapa de presurización en N₂ hasta 10 bar. Es necesario recalcar que la duración de la etapa de regeneración no se optimizó en este estudio ya que no era el objetivo de este trabajo, y se mantuvo un caudal de 200 lN/h de H₂/N₂ en todos los casos. La figura 52 muestra la composición del producto a la salida del reactor durante un ciclo SEM completo en estas condiciones. Tal y como se observa, en las etapas de despresurización (DP) se detecta una composición del gas transitoria en la que los productos de reacción van disminuyendo y la concentración de N₂ va aumentando. La etapa de presurización (RP) se llevó a cabo incrementando la presión con N₂ y, una vez alcanzada la presión de reacción, se cambió el gas de alimentación a la siguiente composición: 76.85 %vol. H₂, 14.6 %vol. CO y 8.7 %vol. CO₂.

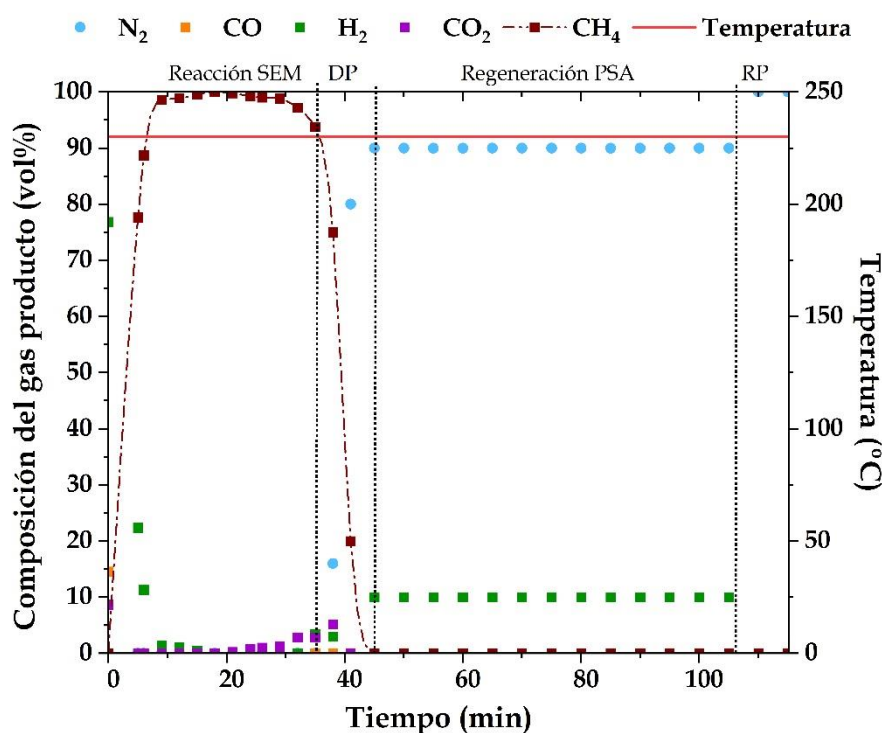


Figura 52: Composición del gas producto a la salida del reactor TRL-3 durante las diferentes etapas de un ciclo SEM completo

Como se observa en la Figura 52, el proceso de regeneración tiene una duración mayor que la etapa de SEM. Por ello, para obtener una operación continua del proceso con un flujo constante de CH₄ se necesitarían varios reactores operando en paralelo. De esta manera, como se muestra en la Figura 53, mientras un reactor es alimentado por un gas de síntesis en operación SEM, los otros reactores se encuentran en condiciones de

regeneración. De esta forma, siempre estaría un reactor operando en condiciones SEM y produciendo un flujo constante de CH_4 . Operando en las condiciones de operación descritas anteriormente ($230\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar y $0.58\text{ kg}_{\text{C}_x}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$) se calculó que serían necesarios 4 reactores trabajando en paralelo para obtener un flujo continuo de CH_4 , resultando en una productividad del proceso de $6.69\times 10^{-4}\text{ mol}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$. Es importante mencionar que en estas estimaciones no se tuvo en cuenta la duración de las etapas de RP y DP ya que los tiempos descritos en la Figura 52 son característicos de esta instalación. Con el objetivo de incrementar la productividad del proceso, se llevó a cabo el SEM operando a 10 bar, $200\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura promedio del lecho de $225\text{ }^\circ\text{C}$) y con una velocidad espacial del gas de $1\text{ kg}_{\text{C}_x}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. En este caso, la etapa de regeneración se llevó a cabo a la misma temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo un flujo constante de 10 vol% H_2/N_2 durante 1h (200 lN/h). Bajo estas condiciones de operación se obtuvo una corriente de CH_4 puro durante más de 10 ciclos consecutivos SEM/regeneración en los que se alcanzó un periodo de pre-breakthrough medio de $12.5 \pm 1.1\text{ min}$ y una capacidad de adsorción de H_2O media de $0.122 \pm 0.013\text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. En este caso, la cantidad de H_2O adsorbida por la zeolita fue mayor que a $230\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la baja temperatura de reacción. Como se indica en la Figura 53, para estas condiciones experimentales se estimó que, para obtener un flujo continuo de CH_4 eran necesarios 5 reactores operando en paralelo, un reactor más que en el caso anterior debido a la menor duración de la etapa SEM, obteniéndose una productividad del proceso de $8.00\times 10^{-4}\text{ mol}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$.

R1	SEM	PSA		
R2	PSA	SEM	PSA	
R3	PSA			SEM
R4	SEM	PSA		

R1	SEM	PSA		
R2	PSA	SEM	PSA	
R3	PSA		SEM	PSA
R4	PSA			SEM
R5	PSA			

Figura 53: Estimación del número de reactores necesarios para obtener un flujo continuo de CH_4 en distintas condiciones de operación. Arriba ($230\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar, $0.58\text{ kg}_{\text{C}_x}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$). Abajo ($200\text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar, $1\text{ kg}_{\text{C}_x}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se confirmó que la combinación catalizadora Ni-1/zeolita 4A mantiene sus prestaciones durante más de 20 ciclos consecutivos SEM/regeneración en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3. Además, se

corroboró que la regeneración mediante cambios en la presión permitía mantener las condiciones de pureza de CH_4 y duración de la etapa SEM durante ciclos. Operando la etapa SEM a 10 bar y una temperatura promedio del sólido de 250°C para una mezcla $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ como gas de alimentación se obtuvo una corriente pura de CH_4 durante 25 min.

4.6.2 Estudio paramétrico del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 utilizando diferentes mezclas de gases como reactivos

Una vez establecidas unas condiciones de operación que permitían un adecuado funcionamiento de la combinación Ni-1/4A durante múltiples ciclos SEM/regeneración, se llevó a cabo un análisis paramétrico de las principales variables que afectan al proceso. Entre ellas, se estudió el efecto de la temperatura y la composición del gas a la entrada de a la etapa SEM, incluyendo la presencia de otros compuestos como CH_4 , C_2H_4 e hidrocarburos superiores para un gas de alimentación formado tanto por mezclas H_2/CO_2 como por mezclas $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$. El objetivo de este trabajo fue evaluar el rendimiento del SEM bajo unas condiciones de operación más realistas, las cuales se encuentran ampliamente detalladas en la **publicación V**. Para cada variable objeto de estudio se evaluó su influencia tanto en el rendimiento del catalizador, como en el de la zeolita. Al igual que anteriormente, el rendimiento del catalizador se evaluó a través de la X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} y la composición del gas producto, mientras que, la duración del pre-breakthrough y las capacidades de adsorción de H_2O y CO_2 , se utilizaron para evaluar el rendimiento de la zeolita.

En primer lugar, se analizó el efecto de la proporción H_2/CO_2 en el gas de alimentación a la etapa SEM, modificándola entre los valores de 3/1, 4/1 y 5/1. En este caso, la presión de operación se mantuvo en 10 bar, la temperatura promedio del sólido en 250 °C y la velocidad espacial de CO_2 en 1.4 $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. De igual modo que en el estudio del SEM realizado a escala de laboratorio (sección 4.4), los mejores resultados se obtuvieron para la proporción estequiométrica H_2/CO_2 de 4/1. Tal y como se muestra en la Figura 54, para estas condiciones se maximizó la pureza hacia CH_4 disminuyendo tanto la adsorción de CO_2 en la zeolita como la formación de coque. Como se esperaba, a medida que aumentaba la proporción H_2/CO_2 de 3/1 a 5/1, también lo hacía la X_{CO_2} incrementándose desde un 79.4 % al 94.8 %, respectivamente, como se apreciaba en la Figura 54. A bajas proporciones H_2/CO_2 , la presión parcial de CO_2 se incrementó fomentándose la adsorción del mismo en la zeolita (Figura 54). Esta preferencia por el CO_2 en los sitios activos de la zeolita, redujo drásticamente la capacidad de adsorción de H_2O , resultando en unas capacidades de adsorción de CO_2 y H_2O de 0.024 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ y 0.084 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, respectivamente, y, en una menor duración del pre-breakthrough (3 min). A medida que se incrementó la proporción H_2/CO_2 (4/1 y 5/1), se redujo la afinidad de la zeolita por el CO_2 y, se incrementó la afinidad por el H_2O . Sin embargo, la

mayor cantidad de H_2O adsorbida en la zeolita se obtuvo para una proporción estequiométrica H_2/CO_2 de 4/1., para la que se calculó un valor de $0.15 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. Para la mayor de las proporciones estudiadas (5/1), el exceso de H_2 introducido se tradujo en una reducción de la presión parcial del H_2O producida, lo que resultó en una capacidad de adsorción de H_2O de $0.10 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. Cuando se utilizó un gas de alimentación con proporciones estequiométricas, se alcanzó una X_{CO_2} de 87.2 % con una pureza de CH_4 del 84 % que se mantuvo constante durante 27 min. Adicionalmente, aunque la formación de depósitos de coque fue prácticamente insignificante en los diferentes escenarios estudiados, se obtuvieron mayores valores de deposición de coque a menores proporciones H_2/CO_2 , como se muestra en la Figura 54.

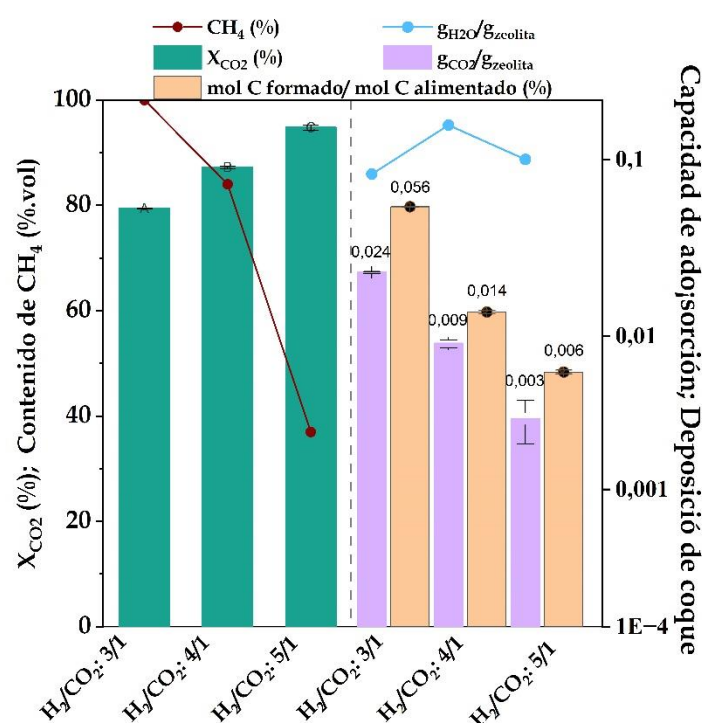


Figura 54: X_{CO_2} , contenido de CH_4 , formación de coque y capacidades de adsorción del H_2O y CO_2 en la zeolita para diferentes proporciones H_2/CO_2 en el gas de alimentación

En los estudios descritos previamente (sección 4.6.1) se había demostrado que, llevando a cabo el proceso SEM a una temperatura inicial de 230°C , ambos materiales funcionales operaban correctamente. Sin embargo, dado que la capacidad de adsorción de H_2O de la zeolita se incrementaba a menores temperaturas, en este caso se estudió una menor temperatura durante la etapa SEM (i.e. 200°C (temperatura promedio del lecho de 225°C)). A dicha temperatura, se obtuvieron los mismos valores de X_{CO_2} , X_{H_2} y contenido de CH_4 que a 230°C , resultando en valores promedios de $86.5 \pm 0.9\%$, $85.4 \pm 0.7\%$ y 58% vol., operando con una proporción H_2/CO_2 ligeramente superior a la

estequiométrica (4.2/1) y una velocidad espacial del gas de $1.4 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. La reducción en la temperatura de reacción no afectó a la actividad catalítica del catalizador y potenció ligeramente la adsorción de H_2O y CO_2 en la zeolita. La capacidad de adsorción se incrementó desde el $0.110 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ a $0.125 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, en el caso del H_2O , y de $0.0027 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ a $0.0180 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ en el caso del CO_2 al disminuir la temperatura de 230°C a 200°C . Estas variaciones en la capacidad de adsorción dieron lugar a una extensión del periodo del pre-breakthrough de 39 a 48 min, respectivamente. La evolución de las temperaturas a lo largo del reactor en estos dos experimentos a diferente temperatura se muestra en la Figura 55. Tal y como se observa, a medida que el gas pasa a través del reactor, tienen lugar simultáneamente tanto la reacción de metanación como la de adsorción de H_2O en la zeolita, dando lugar a un pico de temperatura o frente de intercambio de calor que se desplaza a lo largo del reactor a medida que avanzan ambas reacciones. A pesar de que el máximo de temperatura alcanzado fue mayor con una temperatura promedio inicial del sólido de 250°C que de 225°C , en ambos casos, se obtuvo un perfil de temperaturas moderado a lo largo del reactor.

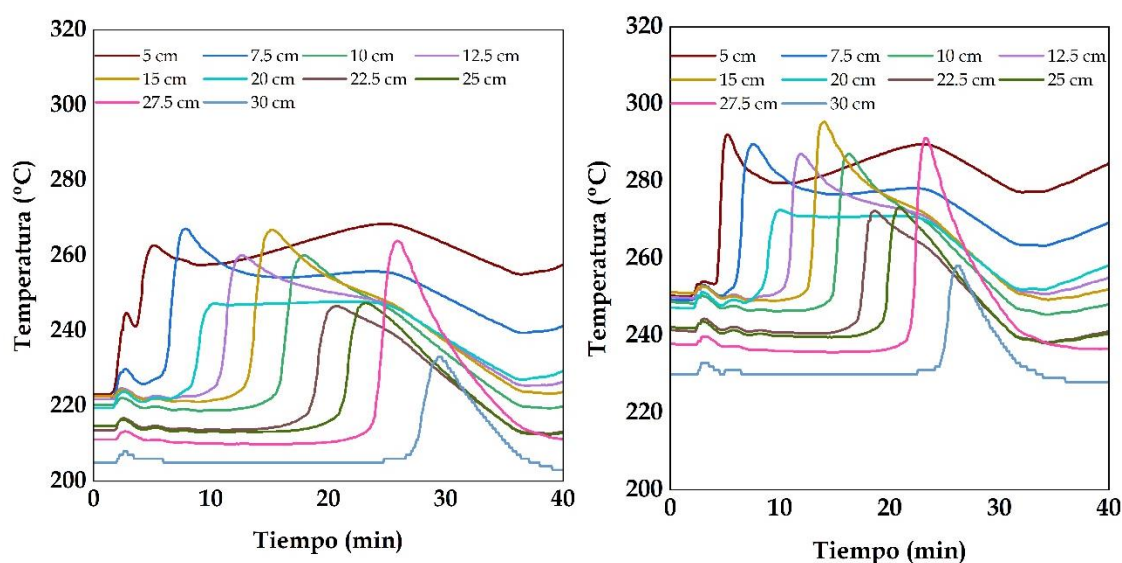


Figura 55: Evolución del perfil de temperatura en el lecho del reactor durante los experimentos SEM a 10 bar y una temperatura promedio inicial del sólido de 225°C (izquierda) y 250°C (derecha).

En segundo lugar, se llevaron a cabo experimentos SEM para mezclas $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ como gas de alimentación. A esta mezcla, se le fueron añadiendo otros hidrocarburos ligeros para analizar la influencia de los mismos hasta finalmente alimentar el sistema con una réplica de gas de síntesis artificial. Al igual que en estudios anteriores, se estudió el efecto de diferentes módulos M a la entrada del reactor, entendiéndose por módulo M la relación $(\text{H}_2\text{-CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$. Si se tiene en cuenta la estequiometría de las reacciones

de metanación de CO y de CO₂ y la de desplazamiento de agua, es posible calcular el módulo M estequiométrico, que se corresponde con un valor de 3. Se seleccionaron las mismas condiciones de operación que con mezclas H₂/CO₂, siendo éstas una presión de 10 bar, una temperatura de 230 °C y una velocidad espacial para el CO y CO₂ de 0.6 kg_{CO}/kg_{cat} h y kg_{CO2}/kg_{cat} h, respectivamente. De forma análoga a los resultados obtenidos en anteriores estudios sobre la influencia de la proporción H₂/CO₂/CO en el gas de alimentación, como se muestra en la Figura 56, los resultados óptimos se lograron con un módulo M estequiométrico. Bajo estas condiciones de operación se lograron una X_{CO}, X_{CO2}, X_{H2} completas y una pureza de CH₄ del 100 % durante 25 min. Las tendencias de adsorción de H₂O y CO₂ en la zeolita fueron las mismas que las obtenidas para mezclas H₂/CO₂, obteniéndose unos valores de adsorción de H₂O y CO₂ de 0.109 g_{H2O}/g_{zeolita} y 0.0018 g_{CO2}/g_{zeolita}, respectivamente, para el módulo-M de 3.

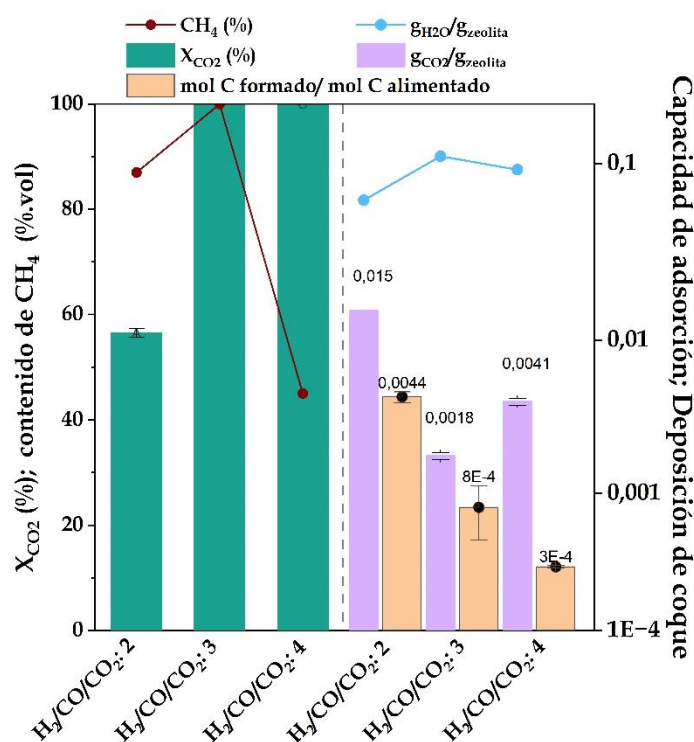


Figura 56: X_{CO2}, contenido de CH₄, formación de coque y capacidades de adsorción del H₂O y CO₂ en la zeolita para diferentes proporciones H₂/CO/CO₂ en el gas de alimentación

Una vez seleccionada la proporción estequiométrica del gas de alimentación, se estudió el efecto de la adición de CH₄. Para ello, se agregó alrededor de un 10 % vol de CH₄ al gas de alimentación original (mezcla H₂/CO₂/CO) mientras que, el resto de condiciones de operación se mantuvieron constantes (10 bar, 230 °C, 1.2 kg_C/kg_{cat} h). Este valor de contenido en CH₄ es típico de procesos de gasificación asistidos mediante absorción con CaO de biomasa (Martínez et al., 2022). A pesar de que otros autores sugerían un efecto

negativo en la actividad catalítica del catalizador tras la adición de CH_4 (J. Gao et al., 2012; Stangeland et al., 2017), bajo las condiciones de operación descritas anteriormente no se detectaron diferencias en términos de cinéticas de la reacción de metanación (X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2}) ni de duración del pre-breakthrough respecto a los experimentos sin CH_4 . Esta uniformidad en los resultados obtenidos, podría deberse a la baja concentración de CH_4 introducida en el gas de alimentación. No obstante, como se muestra en la Figura 57, hubo una ligera disminución en la cantidad de CO_2 y H_2O adsorbido en la zeolita, reduciéndose desde $0.0018 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ y $0.109 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, en ausencia de CH_4 , a $0.00027 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ y $0.09 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ en presencia de CH_4 . Esta reducción se atribuyó al efecto de dilución causado por la adición de CH_4 , el cual dio lugar a una menor presión parcial de CO_2 y H_2O en la corriente de alimentación desfavoreciéndose su adsorción en la zeolita. En cuanto a la formación de coque, se detectó un ligero aumento de la formación de depósitos de C, el cual aumentó de 0.08 a 0.12 % (respecto del carbono introducido) cuando se agregó CH_4 en el gas de alimentación.

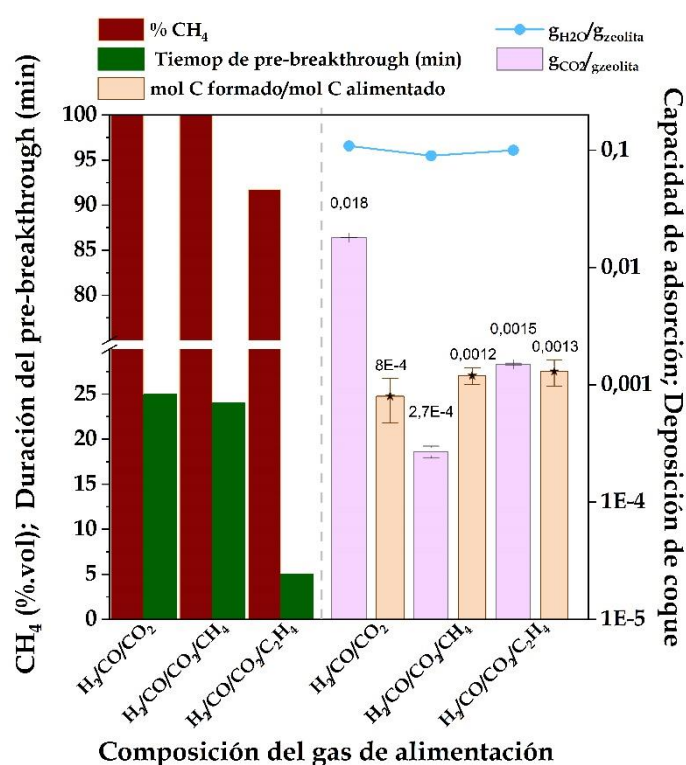


Figura 57: Contenido de CH_4 , duración del pre-breakthrough (min), formación de coque y capacidades de adsorción del H_2O y CO_2 en la zeolita para diferentes gases de alimentación: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$

Similarmente a la adición del CH_4 , se probó el efecto de la adición de C_2H_4 al gas de alimentación $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ ya que éste compuesto representa el hidrocarburo ligero más abundante en el gas producto obtenido en procesos de gasificación de biomasa. Para este

estudio se incorporó un 2.8 %vol. de C_2H_4 a la mezcla original operando a 10 bar, 230 °C y una velocidad espacial total de 1.2 $kg_C/kg_{cat} \cdot h$. Bajo estas condiciones de operación, como se muestra en la Figura 57, se obtuvo una conversión completa de H_2 , CO y C_2H_4 . Sin embargo, para el CO_2 se alcanzó un valor de conversión del 72.7 %, quedando un 8.3 %vol. de CO_2 sin convertir junto al CH_4 formado en el gas producto. Esa conversión incompleta del CO_2 ocurrió por un déficit de H_2 en el gas de alimentación, ya que parte del mismo se utilizó en la reacción de hidrogenación del C_2H_4 al CH_4 ($C_2H_4 + 2 H_2 \leftrightarrow 2 CH_4$) en lugar de en la reacción de metanación de CO_2 a CH_4 . En este caso la zeolita adsorbió 0.0015 $g_{CO_2}/g_{zeolita}$, dando lugar a un acortamiento del tiempo de pre-breakthrough de 24 min (en la mezcla $H_2/CO/CO_2/CH_4$) a 5 minutos (en la mezcla $H_2/CO/CO_2/C_2H_4$).

Una vez estudiada la influencia de la presencia de hidrocarburos ligeros en el gas de alimentación, se probó la alimentación de un gas de síntesis sintético como reactivo. Dicho gas estaba formado tanto por hidrocarburos ligeros (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6) como por alquitranes (utilizándose el tolueno como compuesto modelo), dando lugar a una composición de 10 %vol. CO_2 , 63 %vol. H_2 , 5.1 %vol. CO, 7.6 %vol. C_2H_4 , 10 %vol. CH_4 , 3.4 %vol. C_2H_6 , 0.5 %vol. C_3H_6 y 0.09 %vol. $C_6H_5CH_3$. Esta composición representaba la composición de gas de síntesis típica obtenida en el proceso de gasificación asistido con CaO de pellets de madera (Martínez et al., 2022). Para el gas de alimentación descrito, se llevaron a cabo experimentos operando a 10 bar, 230 °C y una velocidad espacial para el CO_2 y el CO de 0.6 $kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$ y 0.2 $kg_{CO}/kg_{cat} \cdot h$, respectivamente. Bajo estas condiciones de operación, al igual que en el caso de la adición de C_2H_4 , se obtuvo una conversión incompleta del CO_2 de 71.4 %, la cual se atribuyó a la prevalencia de las reacciones de hidrogenación de los hidrocarburos a CH_4 sobre la reacción de metanación del CO_2 . Por ello, con el fin de conseguir convertir completamente el CO_2 y evitar que quedase CO_2 sin reaccionar en el gas producto, se incrementó la cantidad de H_2 en el gas de alimentación hasta ajustar el número estequiométrico SN en 1 (definido en la Ec. 22), dando lugar a un módulo-M a la entrada del reactor de 4. De esta manera se garantizaba que se disponía de suficiente H_2 para que tuviesen lugar todas las reacciones de hidrogenación de las especies de carbono hacia CH_4 así como las de metanación de CO y CO_2 . Una vez adaptados estos parámetros, como se muestra en la Figura 58, se obtuvo una pureza de CH_4 del 100 % a la salida del reactor durante 33 min, alcanzándose una X_{H_2} , X_{CO} , $X_{C_2H_4}$, $X_{C_2H_6}$, $X_{C_3H_6}$ y X_{CO_2} cercanas al 100 %. En este escenario, las capacidades de adsorción de H_2O y CO_2 en la zeolita resultaron ser de 0.06 $H_2O/g_{zeolita}$ y

0.00014 g_{H₂O}/g_{zeolita}, respectivamente. Si se compara la capacidad de adsorción de H₂O obtenida bajo estas condiciones experimentales con la alcanzada en los experimentos realizados con mezclas H₂/CO/CO₂, se observa una reducción significativa desde 0.12 g_{H₂O}/g_{zeolita} (mezclas H₂/CO/CO₂) hasta 0.06 g_{H₂O}/g_{zeolita} (gas de síntesis sintético). Esta disparidad podría atribuirse a la ausencia de H₂O como subproducto en las reacciones de hidrogenación de los hidrocarburos hacia CH₄ (Faramawy et al., 2016)

$$SN = \frac{N_{H_2}^{in}}{3 \cdot N_{CO}^{in} + 4 \cdot N_{CO_2}^{in} + 2 \cdot N_{C_2H_4}^{in} + N_{C_2H_6}^{in} + 3 \cdot N_{C_3H_6}^{in}} \quad \text{Ec. 22}$$

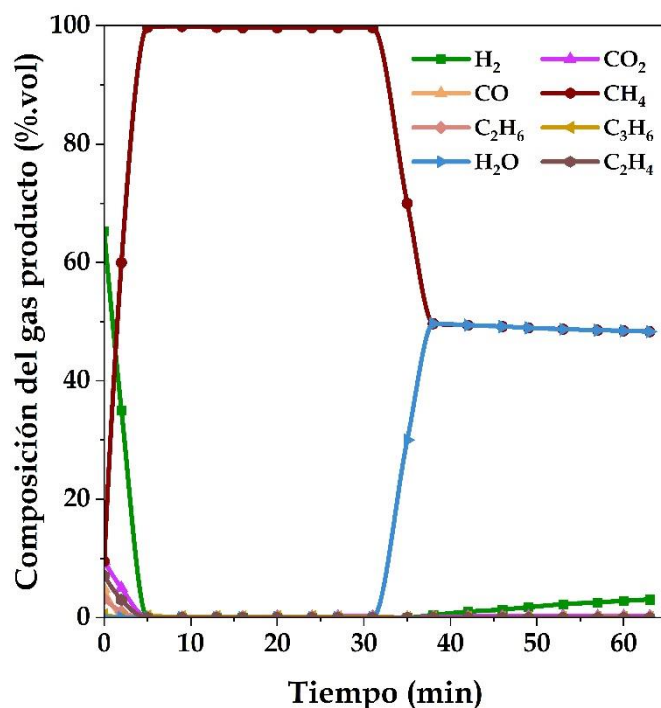


Figura 58: Perfil de concentración del gas producto a la salida del reactor durante los experimentos SEM a 230 °C y 10 bar usando como alimentación un gas de síntesis sintético e H₂ adicional hasta alcanzar un módulo-M de 4.

Finalmente, con el objetivo de incrementar la producción hacia CH₄ y simular unas condiciones de operación más realistas, se llevó a cabo el SEM con el mismo gas de alimentación que el descrito anteriormente, pero operando a 10 bar, 200 °C (temperatura promedio inicial del sólido: 225 °C) y una velocidad espacial de CO₂ y CO de 1.1 kg_{CO2}/kg_{cat}·h y 0.3 kg_{CO}/kg_{cat}·h, respectivamente. Al aumentar las velocidades espaciales de CO y CO₂, se logró una conversión casi completa de todas las especies

carbonosas utilizadas como reactivos, alcanzándose una corriente de CH_4 puro durante 16 min. Durante este periodo de tiempo, la zeolita adsorbió $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. Este aumento de la capacidad de adsorción de H_2O respecto al experimento realizado a 230°C ($0.06 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$) se debió a la disminución en la temperatura de reacción de 230°C a 200°C ya que, menores temperaturas favorecían la adsorción de H_2O y CO_2 en la zeolita.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo, se demostró la viabilidad del proceso SEM para diferentes mezclas de gases de alimentación y condiciones de operación en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3. Se obtuvieron corrientes con altas purezas de CH_4 utilizando mezclas $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ como gas de alimentación operando a 230°C , 10 bar y una velocidad espacial de $1.2 \text{ kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. En este contexto, se estudió el rendimiento del SEM en condiciones de operación más cercanas a las presentes en un sistema conectado a un proceso de gasificación de biomasa, y se analizó la influencia de la presencia de hidrocarburos (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) en la alimentación. Para este caso, se obtuvo CH_4 puro como gas producto operando tanto a 230°C y $0.8 \text{ kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ como a 200°C y $1.4 \text{ kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$, durante un periodo de tiempo de 30 y 16 min respectivamente.

Con este estudio se demostró la viabilidad del proceso SEM para diferentes mezclas de gases de alimentación. Se evaluó la influencia de la temperatura y la relación H_2/CO_2 en el rendimiento del SEM de CO_2 , logrando una pureza del 87% de CH_4 en el gas producto. Esta pureza aumentó al 100% cuando se realizaron experimentos SEM utilizando mezclas de $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ como gas de alimentación, debido a que se adsorbió menos CO_2 en la zeolita, aumentando así la X_{CO_2} . Para esta composición, se evaluó el efecto del módulo M y la adición de hidrocarburos ligeros como CH_4 y C_2H_4 . Finalmente, se llevaron a cabo experimentos SEM con gas de síntesis sintético. En este caso, se requirió H_2 adicional para asegurar una conversión completa de todos los compuestos de carbono en CH_4 . Este estudio confirmó el potencial del proceso SEM para la producción de SNG de alta calidad a partir de gas de síntesis derivado de la gasificación de biomasa, así como de mezclas de gases de H_2 y CO_2 renovables.

4.6.3 Estudio comparativo del rendimiento del proceso SEM respecto al proceso de metanación convencional para mezclas $H_2/CO/CO_2$ como gas de alimentación

En esta sección se comparan las prestaciones del proceso de metanación convencional con las del proceso SEM, cuyos resultados han sido previamente descritos en las secciones 4.6.1 y 4.6.2. En ambos casos, se utilizó como gas de alimentación mezclas $H_2/CO/CO_2$, las cuales son representativas de un gas de síntesis obtenido en un proceso de gasificación asistida con CaO (SEG) de biomasa. Además, todos los experimentos se llevaron a cabo en la misma instalación experimental descrita en la sección 3.2.4, i.e. el reactor de lecho fijo a escala TRL-3. De esta manera, fue posible comparar las principales diferencias entre ambos procesos en lo que respecta a las condiciones de operación (temperatura, presión, composición del gas a la entrada) como al producto obtenido (pureza de CH_4 obtenida). A pesar de que esta comparativa se ha incorporado al final de la Tesis, cabe destacar que los experimentos de metanación convencional realizados en esta instalación se llevaron a cabo al inicio de la Tesis, antes de los experimentos SEM. El motivo de esta cronología temporal fue conocer el funcionamiento y las limitaciones del reactor de lecho fijo a escala TRL-3 con un proceso muy conocido como es la metanación convencional. Por ello, algunas de las variables (presión, temperatura, composición en el gas de alimentación) analizadas en ambos procesos se han evaluado bajo diferentes condiciones de operación. Los resultados obtenidos en el estudio de la metanación convencional se encuentran recogidos en la **publicación VI**.

Como se explicó en la introducción, el proceso de metanación convencional, generalmente, se lleva a cabo a altas temperaturas debido a la baja cinética de las reacciones de metanación y a la naturaleza fuertemente exotérmica de las mismas que propician que la temperatura se incremente dentro de los reactores en los que se lleva a cabo el proceso. Por ello, en este estudio se seleccionó el catalizador Ni-2, ya que presentó alta actividad catalítica en el rango de temperaturas estudiado (200-300 °C) y no poseía ninguna limitación en cuanto a la temperatura máxima de operación, como es el caso del catalizador Ni-1 utilizado en los experimentos de SEM, cuya temperatura máxima de operación proporcionada por el fabricante era de 400 °C. Inicialmente, se estudiaron las prestaciones del catalizador Ni-2 bajo condiciones de metanación convencional en el micro-reactor de lecho fijo descrito en la sección 3.2.2. Para ello, se diluyó el catalizador con CSi en una proporción másica Ni-2/CSi de 1/5 y se estudiaron las reacciones de metanación tanto de CO como de CO_2 . Como gases de alimentación se utilizaron mezclas

H_2/CO o H_2/CO_2 en proporciones estequiométricas operando con diferentes velocidades espaciales, 0.29–1.88 $kg_{CO}/kg_{cat} \cdot h$ en el caso del CO y 0.29–0.62 $kg_{CO_2}/kg_{cat} \cdot h$ en el caso del CO_2 . Para ambas mezclas de gases, operando a 300 °C y 0.29 $kg_C/kg_{cat} \cdot h$, se alcanzó el equilibrio termodinámico obteniéndose una X_{CO} y X_{CO_2} completas. Sin embargo, a medida que disminuía la temperatura o se incrementaba la velocidad espacial, se obtuvieron valores experimentales más alejados del equilibrio.

Una vez estudiada la actividad del catalizador en esta instalación, se estudió el proceso de metanación convencional en el reactor de lecho fijo a escala TRL-3. En este caso el lecho catalítico consistió en una mezcla Ni-2 /CSi con una longitud de 0.1 m. La rutina experimental seguida durante los experimentos de metanación convencional difería de la seguida durante los experimentos SEM de acuerdo a las características del catalizador utilizado. Por un lado, el catalizador Ni-2 necesitaba una etapa de reducción a una temperatura de 700 °C para asegurar que estuviese en las condiciones adecuadas para su uso. Por otro lado, se consideró necesario eliminar el posible coque que se hubiese depositado sobre la superficie del catalizador en el anterior experimento, para lo cual se necesitaba alimentar vapor de H_2O al reactor y así gasificar el coque. Por todo ello, la etapa de reducción/acondicionamiento del catalizador se llevó a cabo a 700°C alimentando una mezcla 10 %vol. H_2 /20 %vol. H_2O / N_2 (flujo total 100 lN/h), con el objetivo de reducir el catalizador y gasificar el coque en una única etapa. En los experimentos de SEM, la descomposición del coque formado durante la reacción tenía lugar en la etapa de regeneración gracias al H_2O adsorbida por la zeolita que se liberaba en esta etapa, que era suficiente para gasificar los depósitos de carbono formados. Una vez acondicionado el catalizador, se llevaban a cabo los experimentos de metanación convencional utilizando el mismo procedimiento que en los experimentos SEM.

En primer lugar, se corroboró que los resultados obtenidos tanto en el micro-reactor a escala de laboratorio como en el lecho fijo a escala TRL-3 eran válidos. Para ello, se realizó el mismo experimento de metanación convencional de CO en ambas instalaciones utilizando una mezcla H_2/CO en proporciones estequiométricas como gas de alimentación y operando a presión atmosférica, una temperatura inicial promedio del sólido de 275 °C y una velocidad espacial de 1.9 $kg_{CO}/kg_{cat} \cdot h$. En el caso del micro-reactor de lecho fijo, se obtuvieron una X_{CO} alrededor del 30 % y del 80 % a temperaturas del lecho de 275 °C y 300 °C, respectivamente. A esta pequeña escala el control de la temperatura durante la reacción es muy preciso por lo que es posible obtener

conversiones más exactas a una temperatura determinada. Sin embargo, cuando este experimento se realizó en el reactor TRL-3, se alcanzó una X_{CO} completa a una temperatura promedio inicial del lecho de 275 °C. Estas diferencias se deben a que, a pesar de que en el reactor TRL-3 se fijó una temperatura inicial promedio del lecho de 275 °C, el pico de temperatura máxima dentro del lecho alcanzó 550 °C a los 60 min de operación, tal y como se muestra en la Figura 59. Este incremento de temperatura a lo largo del tiempo dentro del reactor dio lugar a una temperatura promedio del lecho mayor de 275 °C, favoreciéndose de esta manera la conversión de CO. Estos resultados corroboraron que, debido al gradiente de temperatura obtenido en el lecho del reactor TRL-3 durante los experimentos de metanación convencional, era posible operar en un rango más amplio de condiciones de operación (temperatura y velocidades espaciales).

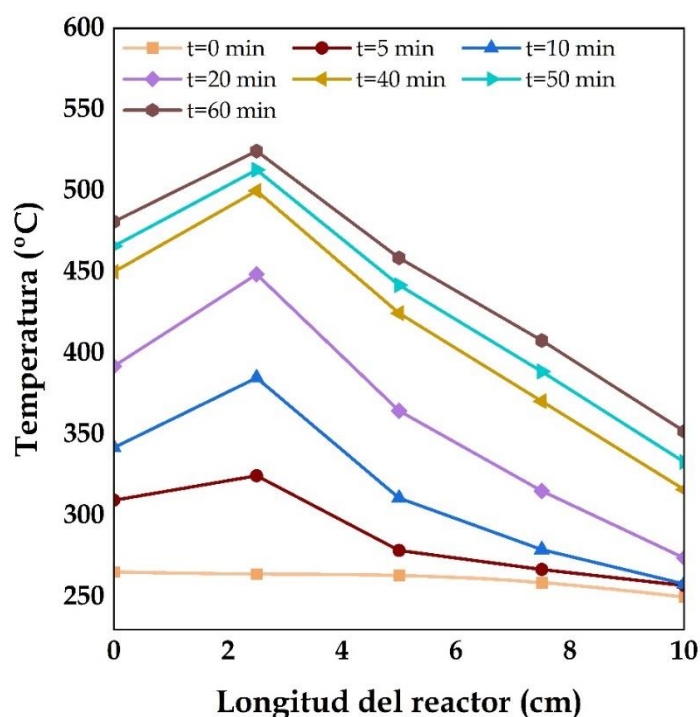


Figura 59: Evolución del perfil de temperaturas del lecho durante el proceso de metanación convencional de CO con una mezcla de gas H_2/CO en proporciones estequiométricas operando a presión atmosférica y una temperatura inicial promedio del lecho de 275 °C

Una de las principales diferencias al comparar el proceso de metanación convencional con el proceso SEM son los perfiles de temperatura que se alcanzan a lo largo del reactor durante el transcurso de la reacción. La Figura 60, muestra una comparación entre ambos perfiles de temperatura operando a una presión de 5 bar y una temperatura inicial promedio del lecho de 250 °C alimentando una mezcla $H_2/CO/CO_2$ en proporciones estequiométricas al reactor. Como se observa en la Figura 60, ambos procesos muestran

perfiles de temperatura totalmente diferentes. En el caso de la metanación convencional (Figura 60, izquierda), la temperatura del lecho empieza a aumentar a medida que avanza la reacción hasta alcanzar un estado estacionario (aproximadamente a los 60 min), que se mantendría constante hasta que se dejasen de alimentar los reactivos en el reactor. En el caso del SEM (Figura 60, derecha), se observa la presencia de un pico de temperatura que se desplaza a lo largo del reactor. Este pico se corresponde con el frente de reacción asociado a las reacciones de metanación y el proceso de adsorción de H₂O en la zeolita, ambos exotérmicos que hacen que la temperatura del lecho aumente. Como se observa en la Figura, a los 15 min aproximadamente, este frente de temperatura llega al final del lecho, indicando que la zeolita está saturada y que se debería comenzar una etapa de regeneración del adsorbente. Bajo condiciones SEM se obtuvo un perfil de temperaturas moderado lo que favoreció que las deposiciones de coque en el catalizador fuesen prácticamente despreciables. Asimismo, las conversiones de CO y CO₂ y la pureza de CH₄ alcanzada fueron mayores en condiciones SEM que en el proceso de metanación convencional gracias a la presencia de la zeolita en el lecho. En condiciones SEM se alcanzó una X_{CO} , X_{CO_2} y pureza de CH₄ del 100 %, 85.6 % y 100 %vol., respectivamente. Cabe destacar que, en el caso de la metanación convencional se utilizó una velocidad espacial 3 veces mayor que en el caso de las condiciones SEM por lo que, aunque la X_{CO} fue completa, la X_{CO_2} fue únicamente del 35.6 %, resultando en una pureza de CH₄ del 34.5 %vol. (b.s) y/o 25.5 %vol. (b.h). A pesar de que bajo condiciones de metanación convencional se llevaron a cabo estudios a una menor velocidad espacial (0.6 kgCO₂/k_{gcat} h) y una presión superior (4 bar), la X_{CO_2} máxima que se pudo alcanzar fue del 79.3 %, realizando el proceso de metanación en una sola etapa.

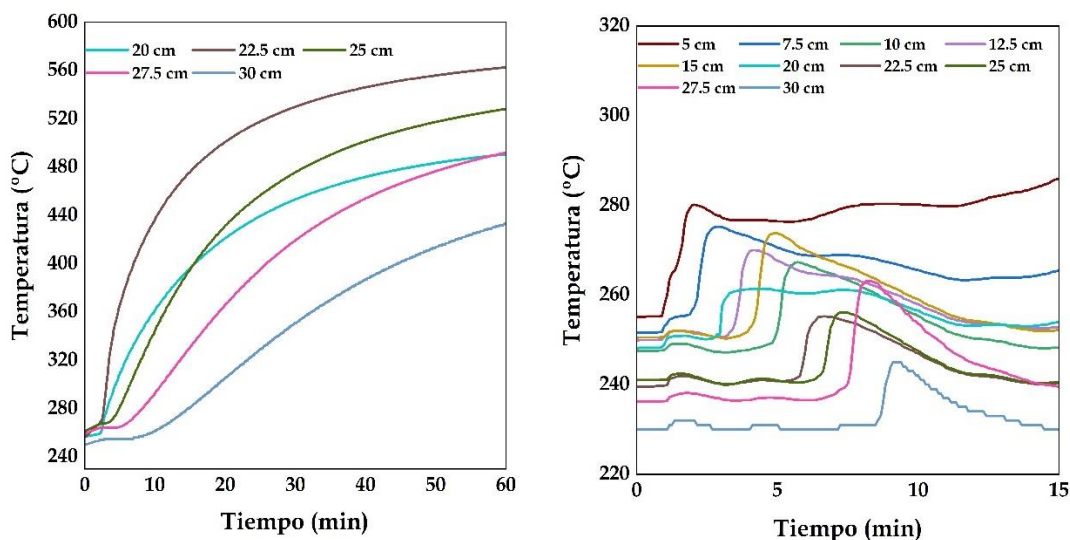


Figura 60: Evolución del perfil de temperaturas del lecho sólido durante el proceso de metanación convencional (izquierda) y condiciones SEM (derecha) operando a presión atmosférica para una mezcla $H_2/CO/CO_2$ en proporciones estequiométricas como gas de alimentación

Al igual que en las investigaciones llevadas a cabo con el proceso SEM, en el proceso de metanación convencional se evaluó la influencia de la proporción $H_2/CO/CO_2$ y la adición de CH_4 y otros hidrocarburos ligeros al gas de alimentación. Se ha de recalcar que las condiciones de operación utilizadas en metanación convencional y en condiciones SEM fueron diferentes, por lo que únicamente se van a comparar los principales resultados obtenidos y las tendencias de los mismos según la influencia de cada variable.

En el estudio del módulo M, se llevaron a cabo tres experimentos en los que se operaba a una presión de 4 bar, temperatura promedio inicial del lecho de 275 °C, una velocidad espacial del gas alrededor de 3 $kg_C/kg_{cat} \cdot h$ y un módulo-M de 1.6-3.0-3.3. Como era de esperar, al aumentar la cantidad de H_2 en el gas de alimentación también lo hizo la X_{CO_2} , la cual incrementó desde un 18.8 % para el módulo-M de 1.6 hasta un 70 % con el módulo-M de 3.3. En el caso del módulo-M ligeramente superior al estequiométrico (3.3), se detectó la presencia de H_2 y CO_2 sin convertir en proporciones estequiométricas, lo cual evidenciaba la necesidad de operar a una mayor presión o con un catalizador más activo a bajas temperaturas para incrementar la X_{CO_2} . No obstante, el mayor contenido de CH_4 en el gas producto se obtuvo en el caso de un módulo-M de 3, resultando en un valor de 67.4 % vol. (b.s) y/o 40.3 % vol. (b.h). Estas tendencias fueron las mismas que las obtenidas bajo condiciones SEM, alcanzándose corrientes de CH_4 pura para un módulo-M estequiométrico de 3.

Respecto a la influencia del CH_4 , se analizó el efecto de la adición de un 10 % CH_4 a una mezcla $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ como gas de alimentación. En este caso, se observó que el CH_4 podía tener un efecto limitante ya que la X_{CO} y la S_{CH_4} disminuyeron desde el 100 % y 69.2 % al 90.2 % y 58.5%, respectivamente, al utilizar un gas de alimentación con CH_4 . En el análisis de esta variable, la velocidad espacial del CO_2 fue diferente a la del experimento sin CH_4 , por lo que no se están comparando los parámetros que afectan al CO_2 . A pesar de que en ambos casos se utilizaba una temperatura inicial promedio del lecho de 275 °C, la temperatura máxima alcanzada fue de 565 °C y 488 °C para los experimentos sin y con CH_4 , respectivamente. Esta menor temperatura alcanzada al utilizar un gas de alimentación con CH_4 podría deberse a la menor conversión del CO_2 obtenida, lo cual también afectó a la obtención de una menor X_{CO} . Sin embargo, bajo condiciones SEM y para el mismo porcentaje de CH_4 en el gas de alimentación no se detectó ningún efecto inhibitorio por parte del CH_4 .

En el caso de la metanación convencional se estudió el efecto de la adición de vapor de H_2O al gas de alimentación. El estudio de esta variable se debe a que, generalmente, cuando la metanación tiene lugar a escala industrial, una manera de atenuar los gradientes de temperatura que se alcanzan durante las reacciones es realizar una recirculación de una parte del gas obtenido en el primero de los reactores de metanación de nuevo al mismo reactor, tras ser enfriado hasta la temperatura de alimentación. De esta manera, parte del H_2O generado en las reacciones de metanación entraría de nuevo al primero de los reactores lo que explicaría la presencia de H_2O y CH_4 en el gas alimentado. A la salida del primer reactor, tras haber separado la fracción de gas a recircular, el gas restante se enfriaría para ser alimentado al segundo de los reactores de metanación. En este contexto, se ha de tener en cuenta que el producto de las reacciones de metanación estará formado por CH_4 y H_2O y por los reactivos que no se hayan convertido. Para estudiar esta variable, se introdujo una proporción vapor de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ de 0.5 y 1 en el gas de alimentación. En ambos casos, se operó a 4 bar, temperatura promedio inicial del lecho de 275 °C y una velocidad espacial de 5.5 $\text{kg}_\text{C}/\text{kg}_\text{cat} \cdot \text{h}$. Los resultados obtenidos demostraron que a medida que se incrementaba la proporción vapor de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ de 0.5 a 1, la X_{CO} , X_{CO_2} y contenido de CH_4 se incrementaron ligeramente desde un 98 %, 14.3 % y 50.1 % vol. (b.s) a 100 %, 18.8 % y 52.7 % vol. (b.s), respectivamente. Estas pequeñas mejoras con la introducción de vapor de H_2O podrían deberse a la minimización del coque formado durante la reacción, debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan.

La influencia de la presencia de hidrocarburos ligeros, como el etileno, en el gas de alimentación se evaluó de manera similar tanto en metanación convencional como bajo condiciones SEM. Para ello, se agregó alrededor de un 2 vol% de C_2H_4 a la corriente de entrada al reactor (mezcla $H_2/CO/CO_2/CH_4/H_2O$) ya que es un valor razonable para el gas de síntesis producido a partir de un proceso SEG (Martínez et al., 2020). En este experimento, se fijó una presión de 4 bar, módulo-M de 3 y una velocidad espacial del gas de 2 $kg_C/kg_{cat} \cdot h$. Al igual que pasó en los experimentos SEM, el C_2H_4 y el CO_2 compitieron con el H_2 introducido para su conversión a CH_4 por lo que la X_{CO_2} disminuyó del 69 % (en ausencia de C_2H_4) al 14.9 % (en presencia de C_2H_4). No obstante, la X_{CO} y $X_{C_2H_4}$ obtenidas fueron del 100 %. Tanto en metanación convencional como en condiciones SEM se observó que al introducir hidrocarburos en el gas de alimentación era necesario trabajar con módulos-M superiores a 3. De esta manera se garantizaba que hubiese suficiente H_2 para todas las reacciones de hidrogenación de las especies de carbono.

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se determinó que en esta instalación experimental y utilizando el catalizador Ni-2 no era posible obtener conversiones completas de CO y CO_2 en un proceso de metanación convencional en una única etapa. La máxima X_{CO_2} alcanzada fue del 69.3 % con un contenido en CH_4 del 55.2 %vol. (b.s) y/o 34.2 %vol (b.h). Por ello, con el objetivo de incrementar tanto la X_{CO_2} como la pureza de CH_4 se propuso introducir una segunda etapa de metanación (que se llevó a cabo en el mismo reactor de lecho fijo, alimentando un gas con la misma composición y caudal al obtenido en la primera de las etapas), tal y como se ilustra en la Figura 61. Como se observa, se consideró como gas de alimentación un gas de síntesis con un módulo-M de 1.6. Dicho módulo-M se incrementó hasta 3 con la adición de H_2 renovable, antes de ser mezclado con el gas producto obtenido en la primera etapa de la metanación. Como condiciones de operación, se fijó que ambos reactores operasen a 4 bar y una temperatura inicial de 270 °C. La recirculación del producto del primer reactor fue del 47 %, definida como la relación entre el flujo molar del gas recirculado y la corriente producto obtenida en el primer reactor. Teniendo en cuenta esta recirculación, la composición del gas de alimentación a la entrada del primer reactor fue de 52.3 %vol. H_2 , 7.1 %vol. CO , 7.8 %vol. CO_2 , 20.5 %vol. CH_4 y 12.3 %vol. H_2O .

En el primer reactor se obtuvo una X_{CO} , X_{CO_2} y pureza de CH_4 del 100 %, 62.4 % y 67.4 %vol. (b.s) y/o 40.2 %vol. (b.h), respectivamente, operando con una velocidad

espacial del gas de $3 \text{ kg}_C/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. Dado que la X_{CO_2} no fue completa, se obtuvo una corriente producto formada por el CO_2 e H_2 sin convertir junto con el CH_4 y H_2O producidos. Parte de esta corriente de salida del primer reactor se volvió a recircular a la entrada del mismo, y la otra parte sobrante, se introdujo en un segundo reactor que operaba $0.4 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. En esta segunda etapa, se obtuvo una X_{CO_2} del 36.6 % que dio lugar a una pureza de CH_4 del 78.0 %vol. (b.s) y/o 43.8 %vol. (b.h). En este segundo reactor, el incremento de la temperatura a lo largo de la reacción fue únicamente de 21°C debido a la baja conversión del CO_2 y al efecto de la dilución causados por el CH_4 y vapor de H_2O introducidos. A pesar de que no se obtuvo una corriente de CH_4 puro llevando a cabo la metanación en dos etapas, la pureza de CH_4 alcanzada en este trabajo fue ligeramente superior a otros estudios encontrados en la literatura operando en condiciones muy similares, los cuales se describen en más detalle en la publicación VI.

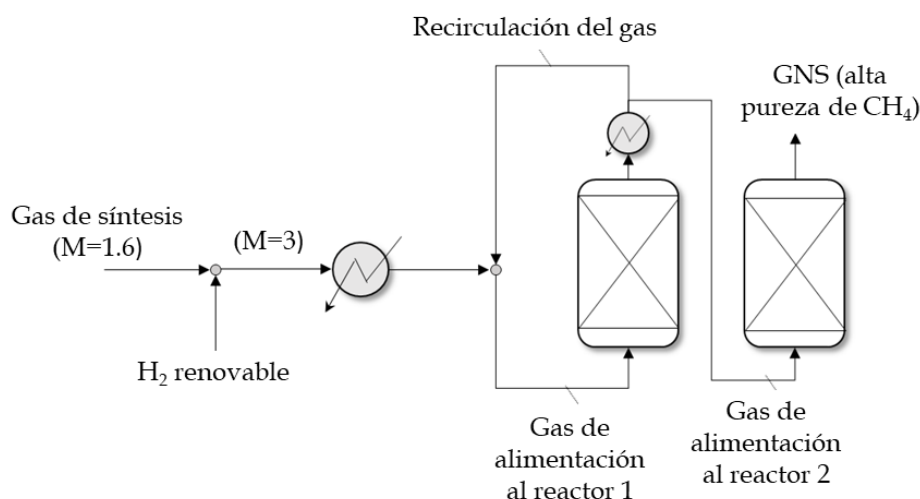


Figura 61: Esquema propuesto para la conversión de gas de síntesis a GNS en una configuración de la metanación convencional en dos etapas

Dado que para la inyección de GNS en la infraestructura actual de gas natural sería necesario lograr una pureza de CH_4 del 95 %vol., se proponen algunas soluciones para incrementar dicha pureza en la configuración planteada anteriormente de metanación en dos etapas. Una alternativa sería aumentar la presión de operación y/o modificar el esquema del proceso de metanación ya que, según los cálculos de equilibrio realizados por el software HSC, aumentar la presión de operación en el segundo reactor de metanación hasta 50 bar permitiría alcanzar una pureza de CH_4 del 95.5 %vol., mientras que la temperatura del lecho aumentaría de 275°C a 330°C debido a la reacción de metanación del CO_2 . Otra alternativa podría ser implementar la una etapa SEM en el segundo reactor ya que, como se ha demostrado a lo largo de esta Tesis Doctoral,

permitiría producir CH_4 puro bajo condiciones de temperatura y presión más moderadas.

5. Aportaciones a la comunidad científica

En las secciones anteriores se han descrito los resultados obtenidos a lo largo de la Tesis en relación con el proceso SEM. A continuación, se procede a comparar estos resultados con los previamente obtenidos por otros grupos de investigación en la literatura, poniendo de manifiesto la relevancia de estas investigaciones en lo que respecta a la aportación de conocimiento sobre el proceso SEM.

Una de las principales aportaciones de esta Tesis hace referencia a la utilización de dos materiales separados (catalizador y zeolita) a la hora de llevar a cabo el proceso SEM ya que, en la mayoría de estudios descritos en la literatura que estudian el SEM utilizan un único material, generalmente zeolitas dopadas con Ni. Sin embargo, en esta Tesis se ha evaluado el SEM para catalizadores de Rh y Ni, diversas zeolitas comerciales, así como diferentes gases de alimentación. En la Tabla 11 se muestran los principales resultados de estudios experimentales del proceso SEM en condiciones de temperatura, presión y velocidad espacial similares a las desarrollados en esta Tesis. Como se observa, a modo general, en la mayoría de investigaciones previas a esta Tesis se utilizaban como gases de alimentación mezclas H_2/CO_2 o $H_2/CO_2/CH_4$ (correspondientes a las etapas finales de un proceso de metanación convencional). No obstante, durante esta investigación se ha explorado la utilización de gas de alimentación tanto de mezclas H_2/CO_2 como de mezclas $H_2/CO/CO_2$ simulando un gas procedente de un proceso de gasificación. En lo que respecta a los experimentos realizados a escala de laboratorio, en la Tabla 11 se observa como la combinación Rh-1/5A presenta un rendimiento muy similar al de otros materiales funcionales descritos en la literatura, obteniéndose en ambos casos una conversión completa bajo condiciones de temperatura y velocidad espacial comparables.

En cuanto a la utilización de zeolitas como adsorbentes de H_2O bajo condiciones SEM, en esta Tesis se han seleccionado las más utilizadas en la literatura, pertenecientes a las familias LTA (3A, 4A, 5A) y FAU (13X). Con estas zeolitas se realizó un estudio comparativo con el objetivo de identificar la más adecuada para el proceso SEM, ya que, hasta el momento, no se habían evaluado las prestaciones de las diferentes zeolitas bajo condiciones de operación uniformes. En base al estudio realizado en la publicación II, se observó que la zeolita 4A resultó ser la más prometedora para desarrollar el SEM. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la proporción catalizador/zeolita y la estabilidad de los materiales bajo múltiples ciclos de adsorción/regeneración. En este caso, la regeneración de la zeolita se llevó a cabo con un calentamiento a 400 °C, esta temperatura se encontraba dentro del rango de temperaturas

utilizadas para la regeneración de la zeolita durante múltiples ciclos adsorción/regeneración (300 -500 °C) (Agirre et al., 2021; Delmelle et al., 2016).

Tabla 11: Comparación de los resultados obtenidos en esta Tesis con los más relevantes descritos en la literatura

Material	Gas de alimentación	T (°C)	P (atm)	X _{CO2} (%)	GHSV (mlN/g _{cat} h)	Referencia
5%Ni5A	9.9 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	260-320	1	100	357	Wei, Azad., 2021b
5%Ni13X	9.9 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	260-320	1	100	357	Wei, Azad., 2021b
6%Ni5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	170	1.2	100	231	Borgschulte., 2013
5%Ni5A	80.2 H ₂ , 19.8 CO ₂	300	1	100	494	Delmelle., 2016
5%Ni13X	80.2 H ₂ , 19.8 CO ₂	300	1	100	494	Delmelle., 2016
Ni + 4A	9.9 H ₂ , 2.5 CO ₂ , 81.6 CH ₄ , 6 N ₂	250	1	100	375	Walspurger., 2014
Ni/Fe+5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	350	1	80	1200	Mercader., 2024
Ni + 4A	80 H ₂ , 20 CO ₂	325	10	85	85028	Mannschreck., 2019
Ni + 4A	55 H ₂ , 17 CO ₂ , 28 N ₂	290	15	100	3883	Agirre., 2021
Resultados experimentales obtenidos en esta Tesis						
Rh-1+5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	275	1	100	300	Publicación I
Rh-1+5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	275	1	98	514	Publicación I
Rh-2+3A	80 H ₂ , 20 CO ₂	275	1	87.8	300	Publicación II
Rh-2+13X	80 H ₂ , 20 CO ₂	275	1	90.1	300	Publicación II
Ni-1+4A	80 H ₂ , 20 CO ₂	250	1	99.8	509	Publicación III
Ni-1+4A	73 H ₂ , 9 CO ₂ , 14 CO, 4 N ₂	230	10	100	1309	Publicación IV

Paralelamente, a través de la técnica FTIR *in-situ*, se propuso un mecanismo de reacción bajo condiciones de metanación de CO₂ para tres catalizadores comerciales con Rh, Ru y Ni como fases activas. En base a las especies formadas como intermedios de reacción tanto en la superficie del catalizador como las detectadas en la fase gas, se planteó un mecanismo híbrido que combinaba la formación tanto de CO como de formiatos como intermedios de reacción. Este mecanismo ya había sido propuesto por otros autores para la metanación de CO₂ utilizando catalizadores de Ni (Ren et al., 2015), zeolitas impregnadas con Ni (Westermann et al., 2015) y zeolitas impregnadas con Ru (Azzolinajury et al., 2023), entre otros. Estos resultados verificaron los obtenidos experimentalmente en el micro-reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, demostrando la mayor actividad del catalizador de Ni (Ni-1) en comparación con los de Rh (Rh-3) y Ru (Ru-2) seleccionados en este trabajo.

Una vez seleccionado el catalizador Ni-1, se combinó con las zeolitas 4A y 13X operando bajo condiciones SEM, y su comportamiento fue analizado a través de la técnica FTIR *in-situ*. El objetivo de esta investigación fue detectar las similitudes o diferencias en el mecanismo de reacción para la metanación de CO₂ bajo condiciones de metanación convencional (Ni-1) frente a condiciones SEM (Ni-1/4A; Ni-1/13X). Asimismo, se analizaron todas las etapas del proceso SEM (adsorción/regeneración) utilizando FTIR *in-situ* para ambas combinaciones zeolita/catalizador, ya que en la literatura únicamente se encontraba el trabajo de Borgschulte et al., (2013), quienes estudiaron solamente la etapa de adsorción del SEM a través de espectroscopía de infrarrojos para una zeolita 5A impregnada con Ni.

Los resultados obtenidos en esta Tesis corroboraron que el mecanismo de reacción propuesto para el catalizador de Ni era igualmente válido para la combinación Ni-1/zeolita. Además, al analizar las especies formadas tanto en la superficie del material como en la fase gas durante un ciclo completo SEM para ambas zeolitas, se observó que, en el caso de la zeolita 13X, parte del CO₂ utilizado como gas de alimentación permanecía quimiadsorbido en la zeolita al finalizar la etapa de regeneración (calentamiento hasta 400 °C). Esta mayor interacción entre el CO₂ y la zeolita 13X ya había sido reportada en estudios previos que investigaban su uso para la separación de CO₂ (Garshasbi et al., 2017). Por ello, en base a los resultados obtenidos en esta investigación, se puso de manifiesto la necesidad de utilizar otras condiciones de regeneración en el caso de llevar a cabo el proceso SEM con la zeolita 13X. Por esta razón, en esta Tesis se seleccionó la combinación Ni-1/4A como la más prometedora para operar bajo condiciones SEM.

Los resultados descritos anteriormente corresponden a investigaciones básicas realizadas a escala de laboratorio. Sin embargo, en esta Tesis se ha procedido al escalado del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 utilizando como materiales funcionales la combinación Ni-1/4A. En lo referente al escalado del proceso esta investigación ha sido pionera, ya que la mayoría de publicaciones experimentales existentes sobre el proceso SEM se limitaban a escala de laboratorio. No obstante, como se explicó en la sección 1.4.2, existen estudios teóricos que simulan el proceso SEM a mayor escala, para validar estos modelos teóricos se han realizado experimentos específicos en un reactor de lecho fijo con una longitud de lecho de 20 cm que operaba a 5 bar (Kiefer et al., 2022).

El escalado del SEM realizado en esta Tesis ha permitido estudiar otras variables de interés del proceso como el efecto de la presión, el método de regeneración y la versatilidad del proceso ante diferentes escenarios de gases de alimentación. Asimismo, cabe recalcar que el reactor utilizado en estos experimentos ha sido, junto con el de Kiefer et al., 2022, los reactores de mayor tamaño en los que se ha probado el SEM. En lo que respecta al estudio de la presión se obtuvo una conversión completa de CO y CO₂ al operar a 10 bar y 230 °C utilizando como gas de alimentación mezclas H₂/CO/CO₂ en proporciones estequiométricas. En estudios anteriores, se había estudiado el efecto de la presión a 10 bar y 15 bar para mezclas de alimentación H₂/CO₂ utilizando como materiales funcionales un catalizador de Ni y la zeolita 4A. En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos en ambas investigaciones, , como se observa, al operar a 10 bar no se obtuvo conversión completa del CO₂ alimentado al reactor (Mannschreck & Agirre, 2019) y, en el caso de mayor presión, se obtuvo conversión completa a una mayor temperatura (Agirre et al., 2021). No obstante, cabe destacar que, en ambas investigaciones, se utilizó una velocidad espacial mayor que la empleada en esta Tesis.

Con el objetivo de operar cíclicamente el proceso SEM, se optimizaron diferentes métodos de regeneración del adsorbente, incluyendo variaciones en la temperatura, presión o ambos parámetros simultáneamente. Anteriormente, en los experimentos realizados a escala de laboratorio, la regeneración de la zeolita se había llevado a cabo mediante un incremento de la temperatura. Sin embargo, la instalación a escala TRL-3 permitía operar con diferentes presiones de operación por lo que, en este caso, se llevó a cabo la regeneración de la zeolita a través de cambios en la presión y temperatura (TPSA) simultáneamente, o únicamente en la presión (PSA). En esta investigación se observó que era posible regenerar la zeolita a través de una despresurización desde la presión de reacción (10 bar) a presión atmosférica manteniéndose la temperatura constante a 230 °C. La efectividad de este método de regeneración se validó durante 10 ciclos adsorción/regeneración. Desde el conocimiento de la autora, esta investigación ha sido la primera en demostrar la validez de la regeneración del adsorbente a través de un proceso PSA en el SEM tanto a escala de laboratorio como a mayor escala. Sin embargo, es importante señalar que la regeneración de zeolitas a través de cambios en la presión había sido previamente investigada en otros procesos como se especificó en la sección 1.4.2 (Van Kampen, Boon, et al., 2020b; Van Kampen, Booneveld, et al., 2020).

Por último, se demostró la versatilidad del proceso SEM frente a diferentes escenarios de gases de alimentación, incluyendo mezclas H_2/CO_2 , $H_2/CO/CO_2$ y un gas de síntesis sintético. Hasta el momento, como se muestra en la Tabla 11, el SEM únicamente se había estudiado para mezclas H_2/CO_2 o $H_2/CO_2/CH_4$. En esta investigación, se evaluaron las diferentes necesidades de condiciones de operación requeridas para cada tipo de gas de alimentación de propuesto, demostrándose la posibilidad de obtener CH_4 puro en condiciones de operación más realistas. Se utilizó como gas de alimentación una mezcla de gases que incluía tanto hidrocarburos ligeros (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6) como tares, se obtuvieron resultados altamente reproducibles tras varios ciclos SEM/regeneración verificándose la estabilidad de los materiales utilizados.

Tras este análisis comparativo, queda demostrado que las investigaciones realizadas en esta Tesis Doctoral son relevantes en lo que respecta al proceso SEM. Además de corroborar los conocimientos previamente reportados en la literatura, se ha contribuido a ampliar el conocimiento existente acerca de este novedoso proceso a través de nuevos hallazgos que permiten profundizar y avanzar en su desarrollo. A través de la investigación realizada a escala de laboratorio, se han evaluado la influencia de diferentes variables de interés inherentes al proceso, mejorando así su comprensión e interpretación. En base a los prometedores resultados obtenidos a esta escala y ante la ausencia de experimentación del proceso SEM a una mayor escala, se han realizado las primeras pruebas experimentales del SEM a escala de TRL-3. Los resultados obtenidos a esta escala tienen un impacto significativo en la comunidad científica ya que, ofrecen la oportunidad de explorar nuevas vías de investigación y desarrollo en el proceso SEM, promoviendo su escalabilidad e implementación a nivel industrial.

6. Conclusiones

El trabajo realizado a lo largo de esta Tesis Doctoral ha permitido demostrar el potencial del proceso SEM para la producción de GNS de alta calidad, bajo condiciones menos estrictas de presión y temperatura que las utilizadas en el proceso de metanación convencional. En este proceso, es posible obtener corrientes con altas purzas de CH_4 retirando del medio de reacción el H_2O producida en las reacciones de metanación a través de la adición de un material adsorbente, concretamente zeolitas. Al tratarse de un proceso innovador y poco investigado hasta la fecha, primeramente, se ha llevado a cabo una investigación básica en un micro-reactor de lecho fijo a escala de laboratorio y, de acuerdo con los resultados obtenidos, se ha escalado el proceso a un reactor de lecho fijo a escala TRL-3. En esta investigación se ha demostrado la flexibilidad del proceso SEM ya que sus prestaciones han sido evaluadas en diferentes escenarios. Se han utilizado diferentes catalizadores comerciales (con Ru, Rh y Ni como fases activas), los cuales se han combinado con las zeolitas 3A, 4A, 5X y 13X, utilizando diferentes mezclas de gases como gases de alimentación. Como se ha presentado a lo largo de la Tesis, este trabajo se ha centrado principalmente en dos mezclas de alimentación. Por un lado, mezclas $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ obtenidas a partir de un proceso de gasificación asistida con CaO y, por otro lado, mezclas H_2/CO_2 en las que el H_2 se produciría mediante la electrólisis del H_2O y el CO_2 se obtendría mediante su captura en procesos industriales o directamente del aire.

A continuación, se destacan las conclusiones específicas obtenidas en las principales áreas que han sido objeto de estudio en los trabajos desarrollados en esta Tesis Doctoral, para ambos desarrollos tecnológicos (escala de laboratorio y escala TRL-3):

Estudio preliminar de los materiales funcionales a escala de laboratorio

- ~ Se han caracterizado estructuralmente y fisicoquímicamente las zeolitas comerciales 3A, 4A, 5X y 13X. Tras el análisis comparativo de todas las zeolitas, la zeolita 4A ha demostrado ser la más adecuada para el proceso SEM ya que, es la que posee una mayor área superficial (S_{BET}), favoreciéndose así la adsorción de H_2O . Adicionalmente, la zeolita 4A ha mostrado tener mayor afinidad por el H_2O que por el CO_2 .
- ~ En el micro-reactor de lecho fijo, se ha evaluado la actividad catalítica de diferentes catalizadores comerciales con Rh, Ru, y Ni como fases activas. El

funcionamiento de estos catalizadores ha sido investigado en condiciones de metanación convencional de CO (H_2/CO) y de CO_2 (H_2/CO_2), operando a presión atmosférica, en un rango de temperaturas entre 200-300 °C y una velocidad espacial de 0.3-2 $kg_C/h \cdot kg_{cat}$. Los catalizadores que han resultado ser más activos han sido los de Ni, seguidos por los de Rh y, finalmente los de Ru.

Prueba de concepto del proceso SEM en un micro-reactor de lecho fijo a escala laboratorio

- ~ Se ha demostrado que la adición de una zeolita a un catalizador de metanación a través de una mezcla física, mejora el rendimiento global del proceso (condiciones SEM) en comparación con la metanación convencional (solo catalizador).
- ~ Operando bajo condiciones SEM de CO_2 es posible obtener corrientes de CH_4 puro combinando la zeolita 5A con el catalizador Rh-1 operando a 275 °C, presión atmosférica y una velocidad espacial de 0.58 $kg_{CO_2}/h \cdot kg_{cat}$, utilizando mezclas H_2/CO_2 como gas de alimentación.
- ~ Se ha demostrado la reproducibilidad del proceso SEM para una mezcla $H_2/CO/CO_2$ como gas de alimentación durante tres ciclos SEM/regeneración consecutivos utilizando como materiales funcionales la combinación catalizador/zeolita Rh-1/5A. Para ello, previamente, se corroboró por análisis termogravimétrico, que era posible regenerar la zeolita incrementando la temperatura hasta 400 °C desde la temperatura de reacción.
- ~ Se ha llevado a cabo un estudio comparativo bajo condiciones SEM de las zeolitas 3A, 4A, 5X y 13X junto con el catalizador Rh-2. Los mejores resultados se han obtenido para la combinación catalizador/zeolita Rh-2/4A en cuanto a capacidad de adsorción de H_2O y duración del pre-breakthrough. Estos resultados van en concordancia con los obtenidos en el estudio preliminar sobre las prestaciones de las zeolitas. Para la combinación de materiales seleccionada, operando en condiciones SEM de CO_2 a 275 °C y una velocidad espacial de 0.45 $kg_{CO_2}/h \cdot kg_{cat}$, se ha obtenido una pureza de CH_4 del 85 % vol. durante 22 min.
- ~ Se ha estudiado el efecto de la proporción H_2/CO_2 y zeolita/catalizador bajo condiciones SEM para la combinación catalizador/zeolita Rh-2/4A. Se ha optimizado el proceso para las proporciones estequiométricas H_2/CO_2 y mayores proporciones zeolita/catalizador. A medida que se incrementa la

cantidad de zeolita, ésta es capaz de adsorber más H_2O y, consecuentemente, el máximo contenido de CH_4 alcanzado se mantiene constante durante más tiempo. Asimismo, se ha demostrado la estabilidad del sistema durante más de 10 ciclos consecutivos SEM/regeneración, cuyos resultados han sido altamente reproducibles.

Estudio del mecanismo de reacción para distintos catalizadores en condiciones de metanación convencional y SEM a través de la técnica FTIR in-situ

- ~ Se ha verificado que, bajo condiciones de metanación convencional de CO_2 , el catalizador de Ni-1 es el más activo, en comparación con los catalizadores Ru-2 y Rh-3 tanto en los experimentos realizados en el micro-reactor de lecho fijo como en los llevados a cabo a través de la tecnología FTIR *in-situ*.
- ~ En base a los compuestos intermedios formados durante la reacción, tanto los detectados en la superficie del catalizador como los de la fase gas, se ha propuesto un mecanismo de reacción para los catalizadores Ni-1, Ru-2 y Rh-3. Dicho mecanismo involucra la formación tanto de $^*\text{CO}$ como de especies $^*\text{HCOO}^-$ como intermediarios de reacción.
- ~ Dado que el catalizador Ni-1 ha sido el más activo, se ha combinado con las zeolitas 4A y 13X para llevar a cabo el proceso SEM de CO_2 . Se ha detectado que, tras completar la etapa de regeneración con un calentamiento hasta 400°C , parte del CO_2 permanecía quimiadsorbido en la zeolita 13X, por lo que se dificultaba su uso a través de múltiples ciclos consecutivos. Estos resultados confirmaron que la zeolita 4A era la más adecuada para el proceso SEM.

Prueba de concepto del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3

- ~ Se ha conseguido obtener una corriente de CH_4 pura durante 25 min, aproximadamente, operando bajo condiciones SEM con los materiales Ni-1/4A, a 10 bar, 230°C , una velocidad espacial de $1.2 \text{ kg}_\text{C}/\text{h} \cdot \text{kg}_\text{cat}$ y un gas de alimentación formado por $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ en proporciones estequiométricas.
- ~ Se ha estudiado la influencia de las variaciones de la temperatura y presión en la zeolita durante la etapa de regeneración. El método más efectivo para regenerar los materiales, sin dañar la estructura de la zeolita y manteniendo la actividad catalítica del catalizador, ha sido a través de cambios en la presión mientras que, en ambas etapas la temperatura se mantiene constante.

- ~ Se ha estimado que se necesitan 5 reactores en paralelo para obtener un flujo continuo de CH₄, cuando se opera la etapa SEM a 10 bar, 200 °C y una velocidad espacial de 2 kg_C/h·kg_{cat}. Bajo estas condiciones se ha obtenido una productividad hacia CH₄ de $8,00 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CH}_4}/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}$
- ~ Se ha demostrado que es posible obtener CH₄ puro tanto para la mezcla H₂/CO/CO₂ como para un gas de síntesis sintético como gases de alimentación. Previamente, se estudió la influencia de variables como la temperatura y la composición del gas a la entrada del reactor, sobre el rendimiento SEM.
- ~ Con los resultados obtenidos a esta escala tanto en condiciones de metanación convencional como bajo condiciones SEM, se ha hecho un estudio comparativo entre ambos procesos. Las principales diferencias entre ambos procesos radican en los perfiles de temperatura y la máxima pureza de CH₄ que es posible obtener. A pesar de que se llevó a cabo la metanación convencional en 2 etapas, la máxima pureza de CH₄ que se obtuvo en esta instalación fue de 78 %vol. (b.s).

De acuerdo con las conclusiones descritas anteriormente, los resultados obtenidos en esta Tesis han constituido un avance significativo en el estudio, diseño y escalado del proceso SEM, ya que han permitido demostrar la viabilidad del proceso SEM en diferentes escalas de desarrollo tecnológico y en diferentes escenarios de producción de GNS. El proceso SEM resulta cada vez más atractivo para la producción de GNS de alta calidad bajo condiciones de operación menos exigentes que las tecnologías convencionales. Desde un punto de vista de operación, la simplificación de proceso asociada al uso de zeolitas podría resultar en costes de capital y de operación menores que los procesos convencionales, lo que se traduciría en un menor coste final de GNS producido.

7. Conclusions

The work conducted in this thesis has demonstrated the potential of the SEM process for the production of high quality SNG under less stringent pressure and temperature conditions compared to the conventional methanation process. High CH_4 purities were obtained by removing the H_2O from the gas phase through the addition of a zeolite as an adsorbent material. As an innovative and relatively unexplored process, the investigation commenced at micro-fixed bed reactor and, based on the results obtained, was then scaled up to a TRL-3 fixed bed reactor. This investigation demonstrated the flexibility of the SEM process by evaluating its performance under different scenarios. Different catalysts (Rh, Ru, Ni as an active phase) and zeolites (3A, 4A, 5A and 13X) were examined using different feed gases. As presented through the Thesis, this work was focused mainly, this work was focused on two different feed gases, namely $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixtures obtained from a sorption enhanced gasification process, and H_2/CO_2 mixtures, in which the H_2 would be produced from water electrolysis and CO_2 source from an industrial process or captured from the air.

The main conclusions reached for the different works performed in this Thesis at the two different lab-scale demonstration levels in this work are summarised below:

Preliminary study of functional materials at laboratory scale

- ~ Commercial zeolites 3A, 4A, 5X and 13X are structurally and physiochemically characterised. Comparative analysis of these zeolites revealed that zeolite 4A is the most suitable for the SEM process due to its highest specific surface area (S_{BET}), which enhances H_2O adsorption. In addition, zeolite 4A shows a higher affinity for H_2O compared to CO_2 .
- ~ The catalytic activity of various commercial catalysts with Rh-, Ru- and Ni- as active phases is evaluated in a micro-fixed bed reactor. The performance of these catalysts is investigated under conventional methanation conditions for CO (H_2/CO) and CO_2 (H_2/CO_2), operating at atmospheric pressure, within a temperature range of 200-300 °C and with a gas space velocity around 0.3-2 $\text{kg}_\text{C}/\text{h}\cdot\text{kg}_\text{cat}$. The most catalytically active catalysts are those containing Ni-, followed by Rh-, with Ru- catalysts showing the least activity.

Proof of concept of the SEM process in a laboratory-scale micro-fixed bed reactor

- ~ The improved SEM performance compared to conventional methanation when adding a zeolite to a methanation catalyst has been demonstrated.
- ~ Under SEM conditions, pure CH₄ can be obtained by combining zeolite 5A with Rh-1 based catalyst, operating at 275 °C, atmospheric pressure, with a gas space velocity of 0.58 kg_{CO2}/h·kg_{cat}, under sorption-enhanced CO₂ methanation conditions.
- ~ The reproducibility of the SEM process for a H₂/CO/CO₂ feed mixture is demonstrated over three consecutive SEM/regeneration cycles using the Rh-1/5A catalyst/zeolite combination. Previously, thermogravimetric analysis confirmed that the zeolite could be regenerated by increasing the temperature from the reaction temperature to 400°C.
- ~ A comparative study under SEM conditions is carried out with zeolites 3A, 4A, 5X and 13X in combination with the Rh-2 based catalyst, obtaining the best outcomes for the Rh-2/4A catalyst/zeolite combination in terms of H₂O adsorption capacity and pre-breakthrough time. These results are consistent with the results of the zeolite performance study. For the selected material combination, operating under SEM conditions with CO₂ at 275 °C and with a gas space velocity of 0.45 kg_{CO2}/h kg_{cat}, a CH₄ purity of 85% is maintained for 22 min.
- ~ The effect of H₂/CO₂ ratio and zeolite/catalyst ratio under SEM conditions is studied for the Rh-2/4A combination. The process is optimised for stoichiometric H₂/CO₂ ratios and higher zeolite/catalyst ratios. As the amount of zeolite increases, it is able to adsorb more H₂O and consequently maintain the maximum CH₄ content for a longer period of time. The stability of the system is also demonstrated during more than 10 consecutive SEM/regeneration cycles, obtaining highly repeatable results.

Study of the reaction mechanism for different catalysts under conventional methanation and SEM conditions using in-situ FTIR technique

- ~ Ni-1 based catalyst is found to be the most active catalyst compared to Rh- and Ru- based catalysts under conventional H₂/CO₂ methanation in both the micro fixed bed reactor and *in-situ* FTIR technology.

- ~ The mechanism of CH₄ formation is proposed based on the intermediates detected on the surface of the catalysts and in the gas phase through *in-situ* FTIR technology for the three catalysts (Ru-2, Rh-3 and Ni-1) chosen. This mechanism involves the formation of *CO and *HCOO⁻ species as reaction intermediates.
- ~ As the Ni-1 catalyst showed the highest activity, it is combined with zeolites 4A and 13X to perform the SEM process for CO₂. Following the completion of the regeneration stage by heating to 400°C, a proportion of the CO₂ remained chemisorbed on zeolite 13X, rendering zeolite 4A the most suitable zeolite for cyclic operation.

Proof of concept of the SEM process to TRL-3 fixed bed reactor

- ~ Pure CH₄ is produced for approximately 25 min under SEM conditions using Ni-1/4A combination operating at 10 bar, 230 °C, 0.58 kg_C/h.kg_{cat} for a H₂/CO/CO₂ mixture as feed gas with stoichiometric proportions.
- ~ The influence of temperature and pressure variations during the regeneration of zeolite is analysed. The most effective method is a pressure swing operation, which allows for the catalyst and zeolite to be maintained at a constant activity level through a cyclic process.
- ~ An estimation of the number of reactors required to obtain a continuous flow of CH₄ is calculated. Five reactors are required in series, operating at 10 bar, 200 °C and with a gas space velocity of 2 kg_C/h.kg_{cat}. Under these conditions, a CH₄ productivity of 8.00 x 10⁻⁴ mol_{CH4}/s.kg_{cat} is achieved.
- ~ Pure CH₄ production is demonstrated with a H₂/CO/CO₂ mixtures and synthetic syngas as feed gases through the SEM process. The influence of variables such as temperature and feed gas composition at the reactor inlet on the SEM performance is also investigated.
- ~ Based on the results obtained on this scale, a comparative study is carried out between conventional methanation and SEM processes. The main differences are in the temperature profiles and the maximum CH₄ purity achievable. Although conventional methanation is carried out in two stages, the maximum CH₄ purity achieved in this setup is 78 %vol. (d.b).

According to the conclusions described above, the results obtained in this Thesis represent a significant advancement in the study, design and scaling of the SEM process, as they have demonstrated the feasibility of the SEM process at different stages of

technological development and in different GNS production scenarios. The SEM process is becoming increasingly attractive for the production of high quality GNS under less demanding operating conditions compared to conventional technologies. From an operational perspective, the process simplification associated with the use of zeolites could lead to lower capital and operating costs than conventional processes, resulting in a lower final cost for the GNS produced.

8. Notación empleada

Acrónimos

AIE	Agencia Internacional de la Energía
BET	Modelo Brunauer-Emmett-Teller
CCU	Captura y Utilización del Carbono
DAC	Captura Directa del Aire
DFB	Lecho Fluidizado Dual
DFT	Teoría Funcional de la Densidad
FAU	Zeolitas de la familia Faujasitas
ICP-OES	Espectroscopía de Emisión Atómica por acoplamiento inductivo de plasma
IPPC	Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (acrónimo del inglés <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (acrónimo del inglés <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
GEI	Gases de efecto invernadero
GN	Gas Natural
GNL	Gas Natural Licuado
GNS	Gas Natural Sintético
LTA	Zeolitas de la familia Linde Type A
SEG	Gasificación asistida con CaO (acrónimo del inglés <i>Sorption Enhanced Gasification</i>)
SEM	Metanación asistida o mejorada por adsorción de H ₂ O (acrónimo del inglés <i>Sorption Enhanced Methanation</i>)
toe	Toneladas equivalentes de petróleo
TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a Temperatura Programada
UE	Unión Europea
UNFCCC	Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
XRD	Difracción de Rayos X

Abreviaturas

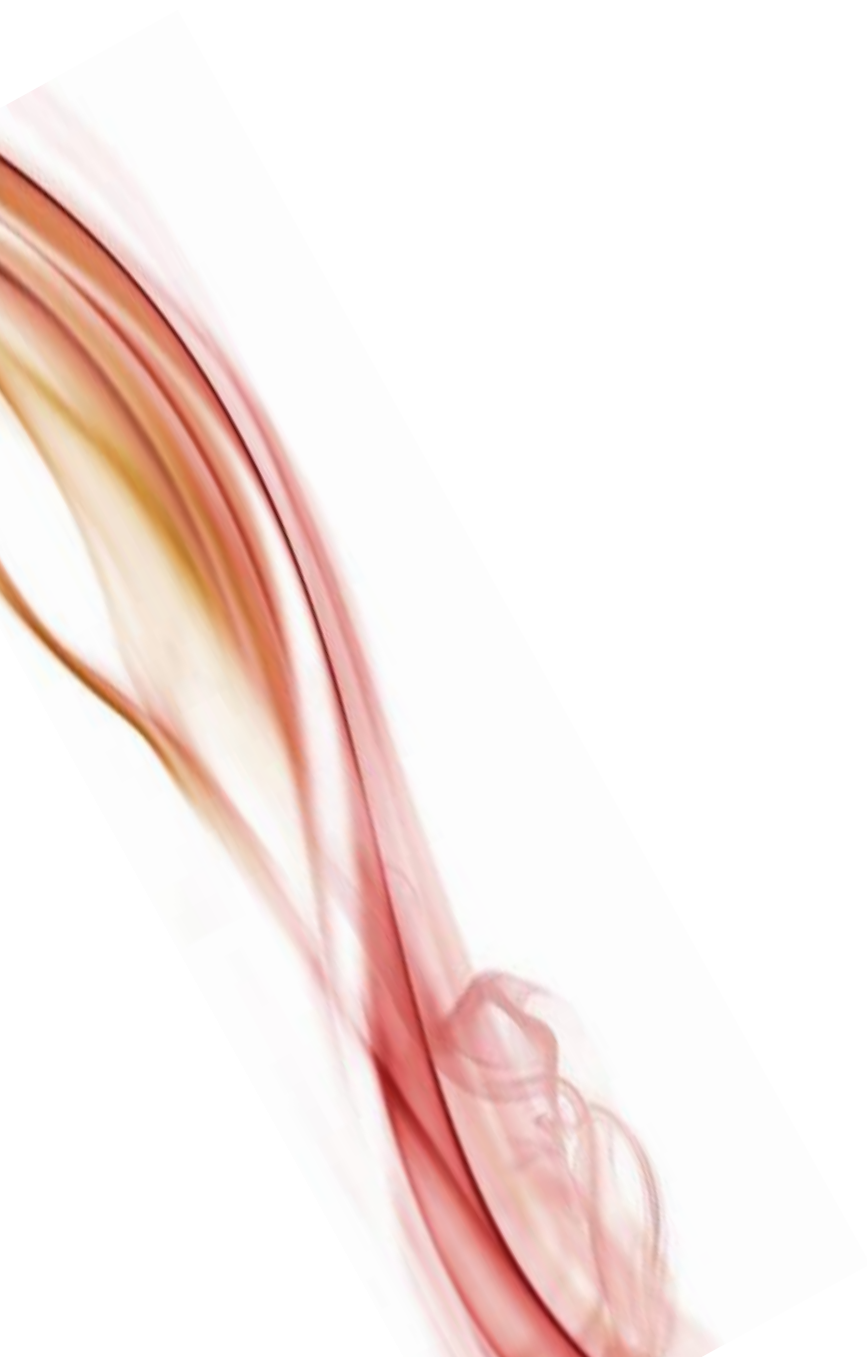
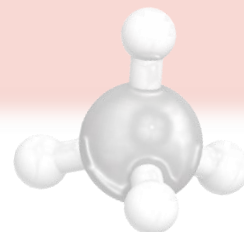
b.s	Base seca
F _{in}	Flujo molar a la entrada del sistema
F _{out}	Flujo molar a la salida del sistema
H _R	Entalpía de la reacción
K	Constante de equilibrio
min	Minutos
R	Constante de los gases
S _{H₂O}	Selectividad hacia el H ₂ O
S _{CH₄}	Selectividad hacia el CH ₄
S _{CO₂}	Selectividad hacia el CO ₂
SSI	Índice de selectividad
T	Temperatura
WHSV	Velocidad Espacial del Gas
X _{CO₂}	Conversión de CO ₂

X_{CO}	Conversión de CO
X_{H_2}	Conversión de H_2
Y_{CH_4}	Rendimiento a CH_4

9. Publicaciones

PUBLICACIÓN I

*Sorption-Enhanced CO and CO₂ Methanation (SEM) for the
Production of High Purity Methane*





Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane

Laura Gómez, Isabel Martínez^{*}, María V. Navarro, Tomás García, Ramón Murillo

Environmental Research group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), Miguel Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

CO/CO₂ methanation
Water adsorption
Zeolite 5A
SNG production

ABSTRACT

Sorption-enhanced methanation (SEM) is one of the solutions proposed for the production of high quality synthetic natural gas (SNG) under mild conditions of temperature and pressure. In this novel process, the methanation reaction is performed in the presence of an adsorbent that retains the water produced as by-product. The SEM potential of a Rh-based catalyst and a zeolite 5A adsorbent has been demonstrated for both CO and CO₂ hydrogenation. Pure CH₄ production was possible operating at 275 °C and atmospheric pressure under sorption-enhanced CO₂ methanation conditions for space velocities of up to 514 mlCO₂/g_{cat}/h. For sorption-enhanced CO methanation, CH₄ purities of 86 vol% were achieved under the same operating conditions but at lower space velocity (440 mlCO/g_{cat}/h). Finally, SEM/regeneration cycles were performed for a feed gas containing CO and CO₂, achieving stable performance throughout the cycles and a constant CH₄ purity of about 60 vol% for the operating conditions chosen.

1. Introduction

Despite the growing importance of renewable energies in the energy mix, fossil fuels still accounted for 71% of global energy demand in EU-27 in 2019 [1]. The CO₂ emissions resulting from this energy use for the same year came to 2.9 Gt in the same region [2] and almost 43 Gt worldwide [3]. Natural gas is the world's fastest-growing fossil fuel with an average growth rate of 1.6 percent per year since 2010 and with 80% of this growth concentrated in the United States, China and the countries of the Middle East [4]. Based on predictions by the International Energy Agency, natural gas consumption is expected to rebound in 2021 and is set to keep rising further if governments do not implement strong policies for the implementation of net-zero emission technologies by mid-century [5]. Renewable energies are key to reducing CO₂ emissions, particularly in the power sector, which is the largest source of these greenhouse gas emissions [5].

Synthetic natural gas (SNG) produced using renewable energy offers a potential solution for the transition to net-zero emissions for sectors that are reliant on natural gas, such as power generation, refining and other industries, and the household sector. This would allow renewable SNG to be injected into the well-developed natural gas infrastructure to replace fossil natural gas without any limitations while reducing fossil CO₂ emissions. Renewable SNG could be produced directly from

biomass through a biological fermentation process, or indirectly via a gasification process to produce a syngas containing H₂ and CO for subsequent use to deliver SNG through a methanation process. Moreover, renewable H₂ produced using renewable energy sources, such as solar or wind energy, could be combined with these biomass-to-SNG conversion routes to further reduce CO₂ emissions while avoiding the energy intensive CO₂ separation step in the biological conversion route [6]. The latter option becomes especially interesting when the biomass conversion process can be made flexible, enabling it to operate as a buffer in order to compensate for fluctuations in renewable hydrogen production [6,7]. A third option for producing renewable SNG is based on converting the CO₂ captured in industrial processes (e.g. refineries, cement plants, iron and steel industries) and power plants, and the renewable H₂ produced using electrolysis into SNG. Unlike the previously mentioned routes, the SNG manufactured in this way would not contribute to the abatement of CO₂ emissions but could be an option for the chemical storage of renewable energy. This option still requires significant development in carbon capture and storage infrastructure [6].

Existing methanation technologies aim to produce CH₄ from H₂ and carbon oxides (CO and CO₂). Historically, the catalytic methanation process has been used as an efficient method for the removal of carbon oxides traces from the feed gas in ammonia synthesis. However, there was growing interest in SNG production from coal gasification between

^{*} Corresponding author.

E-mail address: imartinez@icb.csic.es (I. Martínez).

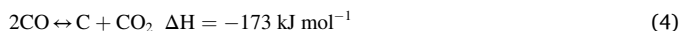
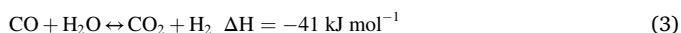
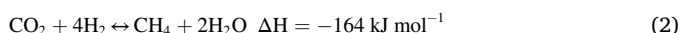
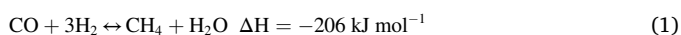
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842>

Received 7 November 2021; Received in revised form 19 January 2022; Accepted 13 March 2022

Available online 16 March 2022

1385-8947/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

the 1950s and the early 80s as a consequence of rising natural gas prices and the expected shortage of this fuel [8–10]. Unlike ammonia production, heat generation posed a problem for SNG production owing to the high amount of CO in the syngas. This led to a shift in focus to the development of reactor concepts with efficient heat removal in order to limit catalyst deactivation by thermal stress, as well as to reduce equilibrium limitations in high CH₄ yields. The commercial-scale methanation processes developed at that time were mainly based on a cascade of adiabatic reactors (usually fixed beds) with intermediate gas cooling stages and/or product gas recycling to keep the maximum temperature achieved under a limit [9]. These processes usually operated between 250 °C and 450 °C – up to about 700 °C for those relying on more robust catalysts – and at very high pressures (>20 bar). These conditions of low temperature and high pressure worked to favour the production of CH₄. In addition to CO and CO₂ hydrogenation reactions (Eqs. (1)–(1)), the water–gas shift reaction (Eq. (3)) occurred. Moreover, the Boudouard reaction (4) may have played an important role when high temperature was achieved since the carbon formed could lead to the deactivation of the catalyst through the formation of carbon deposits encapsulating the catalyst active sites [11].



The methanation concepts developed in the 70s and 80s focused on CO hydrogenation and proposed the removal of CO₂ prior to or after the methanation process. However, recent interest in the conversion of CO₂-containing streams into renewable SNG has brought increased attention to CO₂ methanation among researchers [10,12]. Ni-based catalysts are by far the most commonly used catalysts in commercial-scale methanation processes due to their relatively low price and high activity [8–10], having also demonstrated activity in CO₂ hydrogenation [12–14]. Other noble-metal-based catalysts have been also proposed for CO₂ methanation because of their stability and high conversion at low temperatures at which Ni-based catalysts usually show poorer performance [12]. Ru and Rh are the most widely investigated noble metals for CO₂ methanation since they are very active and selective to CH₄ [12–14], while also showing activity for CO methanation [15,16].

Given the outstanding progress made in catalyst development, it is reasonable to consider that the catalyst will not be the main barrier to the development of renewable SNG production. Extensive research efforts are therefore being directed towards overcoming heat transfer limitations due to the high exothermicity of CO and CO₂ methanation reactions, as well as into process intensification strategies for producing high SNG quality at reduced costs [6]. In equilibrium-limited reactions, intensification strategies based on the use of membrane reactors or reactive adsorption have demonstrated outstanding performance in terms of product quality and operating conditions [17–24]. These concepts are based on Le Chatelier's principle, according to which equilibrium reaction is greatly favoured to products when one of the products is selectively removed from the reaction medium. Membrane reactors have demonstrated great potential for high partial pressure applications (>1 bar) when the remaining permeate content in the product should not be restricted to very low levels [17]. However, reactive adsorption would be preferable when trace amounts of the permeate in the product are desired for low operational pressure applications, such as the biomass-to-SNG production route where significant compression work may be saved [25,26].

The latter intensification option is gaining attention for the production of renewable SNG. Specifically, the sorption-enhanced methanation

(SEM) process has emerged in recent years as a potential solution for the production of high quality SNG operating at significantly low operating pressures [25–29]. In this process, the steam generated by the methanation reaction is removed from the gas phase through the addition of an adsorbent material to the catalyst, or through the modification of an adsorbent to give it catalytic activity. By selectively adsorbing H₂O from the gas phase, the methanation reaction is pushed towards CH₄ formation, making it possible to achieve high CH₄ purities under less stringent conditions of pressure and temperature, and in a lower number of stages [25]. When scaling-up the process, several packed-bed reactors would be operating in parallel so that the regeneration of the adsorbent is performed while keeping on constant CH₄ production. Experimental evidence published in the literature for SEM has demonstrated the potential of this intensification route for CO₂ methanation [25,27–29]. Most of the published works in the literature propose the use of zeolites as water adsorbents for this SEM concept since alternative chemical adsorbents may suffer from poor stability during multiple adsorption/desorption cycles [30,31]. Walspurger et al. studied the performance of a Ni-based catalyst mixed with zeolite 4A for a feed gas containing 81.6 vol% CH₄, 9.9 vol% H₂ and 2.5 vol% CO₂, simulating the last of the reaction stages of a commercial-scale methanation process. Complete conversion of CO₂ was achieved when SEM was performed at 250 °C and atmospheric pressure for a CO₂ space velocity of 375 ml_{CO2}/g_{cat}·h [25]. Wei et al. also focused on the same CH₄-rich feed gas, but using different zeolites (5A, 13X, and L) impregnated with 5% Ni as bifunctional materials in this case (i.e. as both catalyst and water adsorbent) [29]. Complete conversion of the CO₂ was also achieved at 260–320 °C using a similar space velocity, but it was demonstrated that doping with Ce allowed the temperature range to be extended from 180 °C to 320 °C, while increasing the space velocity to 461 ml_{CO2}/g_{cat}·h [29]. SEM performance has been also successfully demonstrated at atmospheric pressure for pure H₂/CO₂ mixtures again using zeolite-based bifunctional materials [27,28]. Borgschulte et al. demonstrated that zeolite 5A doped with 6% Ni was capable of fully converting the CO₂ at 170 °C and at low space velocity conditions (231 ml_{CO2}/g_{cat}·h) [27], whereas Delmelle et al. did the same but at 300 °C and about 500 ml_{CO2}/g_{cat}·h using both zeolite 5A and 13X doped with 5% Ni [28]. A number of authors have studied the performance of SEM at higher pressures (10–15 bar) using zeolite 4A mixed with different Ni-based catalysts, but neither of these works reported complete conversion of the CO₂, probably due to the use of high space velocities [32,33].

This work demonstrates the feasibility of producing high purity CH₄ through SEM using a Rh-based catalyst and zeolite 5A adsorbent for both CO and CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure. The performance of this SEM stage is studied here for the first time in the literature for a syngas containing CO, CO₂ and H₂, which broadens the application of the functional materials proposed to include biomass-to-SNG routes based on biomass gasification. The operating conditions required for the production of pure CH₄ are discussed for both CO and CO₂ methanation reactions under SEM conditions using these materials. Moreover, the operating conditions needed for regenerating the zeolite in a subsequent stage and so perform multiple methanation/regeneration cycles are discussed, demonstrating the chemical stability of the zeolite 5A under these conditions over dozens of adsorption/desorption cycles.

2. Materials and methods

2.1. Description and characterisation of solid materials

A commercial Rh-based catalyst supplied by Johnson Matthey (PGM catalyst) was used for the experimental study in this work. For the conventional methanation experiments, the catalyst was mixed with SiC (VWR Chemicals BDH Prolabo) at a mass ratio of 1:5 (catalyst/SiC) in order to reduce the temperature gradients in the catalytic bed. Prior to the experiments, the catalyst was pre-treated with 10 vol% H₂ in Ar for 60 min at 300 °C. The particle sizes used were 100–200 µm for the Rh-

based catalyst and 200–300 μm for the SiC.

Zeolite 5A (Supelco Sigma-Aldrich) was used for the SEM experiments. The particle size of the zeolite used was in the 200–300 μm cut. For the SEM tests, the same mass ratio was used as for the conventional methanation tests (i.e. zeolite/catalyst mass ratio of 5:1), keeping the same amount of catalyst in both the conventional methanation and SEM experiments. In order to determine the optimum activation method for the zeolite 5A, different batches of this material were subjected to different activation methods before testing their adsorption capacity through thermogravimetric analysis. The first activation method consisted of a calcination step at 450 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h (heating rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) in a muffle oven. The second method was based on the same calcination step as the previous method and then followed by a degasification stage at 180 $^{\circ}\text{C}$ and 100 mbar of total pressure overnight to ensure the total dehydration of the zeolite. Bulk zeolite was also tested by thermogravimetric analysis for comparison purposes.

Both the bulk zeolite 5A and activated zeolites were texturally characterised by N_2 adsorption at -196°C . Surface area was calculated from N_2 adsorption isotherms using the BET equation (S_{BET}). Total micropore volume was calculated by applying the Dubinin-Radushkevich (DR) equation to the N_2 adsorption data at -196°C in a relative pressure range between 0 and 0.03. The activated zeolite used for the SEM experiments was also characterised in order to determine its adsorption capacity for H_2 , CO and CO_2 . For this purpose, temperature-programmed tests were performed using 10 vol% H_2/Ar and 10 vol% CO/He over a temperature range of 25–450 $^{\circ}\text{C}$. The CO_2 adsorption capacity of activated zeolite was determined in the thermogravimetric analyser (TGA) explained below. Finally, X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed on the freshly activated zeolite used for the SEM experiments as well as on the zeolite after undergoing >40 adsorption/desorption cycles in the TGA to determine whether the crystal size had changed noticeably.

2.2. Thermogravimetric analysis

A TGA (CI Electronics Ltd) was used in this work for the H_2O adsorption/desorption tests performed on the zeolite, as well as for determining the CO_2 adsorption capacity of the activated zeolite used in the SEM experiments. It consisted of two concentric quartz tubes located inside a furnace, as shown in Fig. 1. The solid sample was placed in the platinum basket located at the bottom of this apparatus. The gas mixture, consisting of $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ during adsorption tests and pure N_2 during desorption, was regulated through mass flow controllers and fed into the reactor through a lateral entrance. Once in the reactor, the gas mixture flowed down through the outer tube until it reached the solid sample, then exiting the reactor through the inner tube, as indicated in Fig. 1. The thermocouple measuring the temperature of the sample was located at the bottom of the outer quartz tube, as close as possible to the basket. Before proceeding with the adsorption/desorption tests, the optimum amount of solid to be used was determined for undergoing the experiments without diffusion limitations. Based on this analysis, 10 mg of solid was put into the basket for each test using a gas flow of 30 NL/h . As a protective measure, a continuous flow of 30 NL/h of N_2 was fed through the upper part of the TGA.

The experimental procedure conducted in the TGA for the H_2O adsorption tests commenced with a period in which the zeolite sample was heated in pure N_2 , followed by another period in N_2 in which the sample was cooled to the desired adsorption temperature. A gas mixture consisting of a desired content of H_2O in N_2 was subsequently introduced into the quartz tube to initiate the adsorption step. Adsorption conditions were kept stable for 60 min, although constant weight conditions had been achieved earlier. The aim of the initial heating period in N_2 was to desorb the moisture that might have been unavoidably trapped by the calcined zeolite during its handling between calcination in the muffle oven and TGA analysis. The final heating temperature was another variable to be optimised, and three different heating

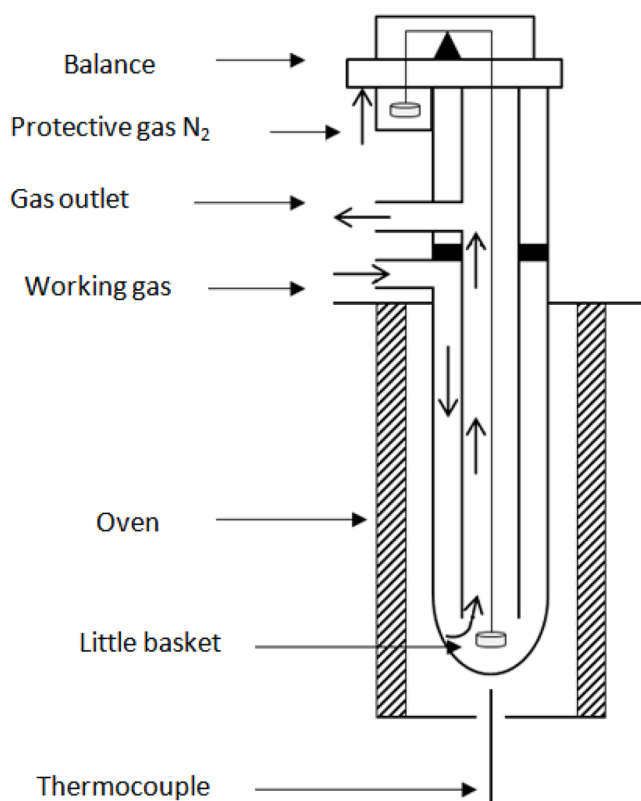


Fig. 1. TGA used for the adsorption/desorption tests.

temperatures (i.e. 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ and 550 $^{\circ}\text{C}$) were studied for this purpose. It was found that 400 $^{\circ}\text{C}$ was enough to ensure the complete dehydration of the zeolite and, therefore, maximum H_2O adsorption capacity during the consecutive adsorption step. For this reason, 400 $^{\circ}\text{C}$ was the temperature chosen for the heating period for all the H_2O adsorption tests performed in the TGA in this work.

As previously mentioned in section 2.1, the CO_2 adsorption capacity of the activated zeolite used for the SEM experiments was also determined in this TGA. A temperature-programmed test was first performed in a TGA coupled to a mass spectrometer (MS), which consisted of heating the zeolite from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 450 $^{\circ}\text{C}$ using a 10 vol% CO_2/N_2 mixture to determine whether or not the zeolite adsorbed CO_2 in such a temperature range. Then, in the TGA shown in Fig. 1, its CO_2 adsorption capacity was determined at different temperatures ranging from 180 $^{\circ}\text{C}$ to 300 $^{\circ}\text{C}$ using a 10 vol% CO_2/N_2 gas mixture.

2.3. Laboratory-scale micro fixed-bed reactor

Catalyst performance was evaluated in a laboratory-scale fixed-bed micro-reactor operating at atmospheric pressure (see Fig. 2). This was a 300-mm-long tubular stainless-steel reactor with an inner diameter of 6.8 mm. The methanation and SEM experiments used 0.35 g of the catalyst diluted with SiC (3210 kg/m^3) or zeolite (720 kg/m^3) in a mass ratio of 1:5 (catalyst/SiC or zeolite). The reactor was located in a cylindrical electrically heated oven whose temperature was controlled by a PID controller with a thermocouple placed at the top of the solid bed. The gas mixture fed into the reactor was generated by a set of mass flow controllers calibrated for CH_4 , H_2 , CO , CO_2 and Ar. H_2/CO and H_2/CO_2 in stoichiometric proportions were used as reactive mixtures in this work, depending on whether CO methanation or CO_2 methanation was to be evaluated. When evaluating SEM performance with CO and CO_2 , a reactive mixture containing H_2 , CO and CO_2 in a proportion of $(\text{H}_2/\text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ equal to 3 was used. These reactive mixtures were stabilised in a secondary line bypassing the reactor before each

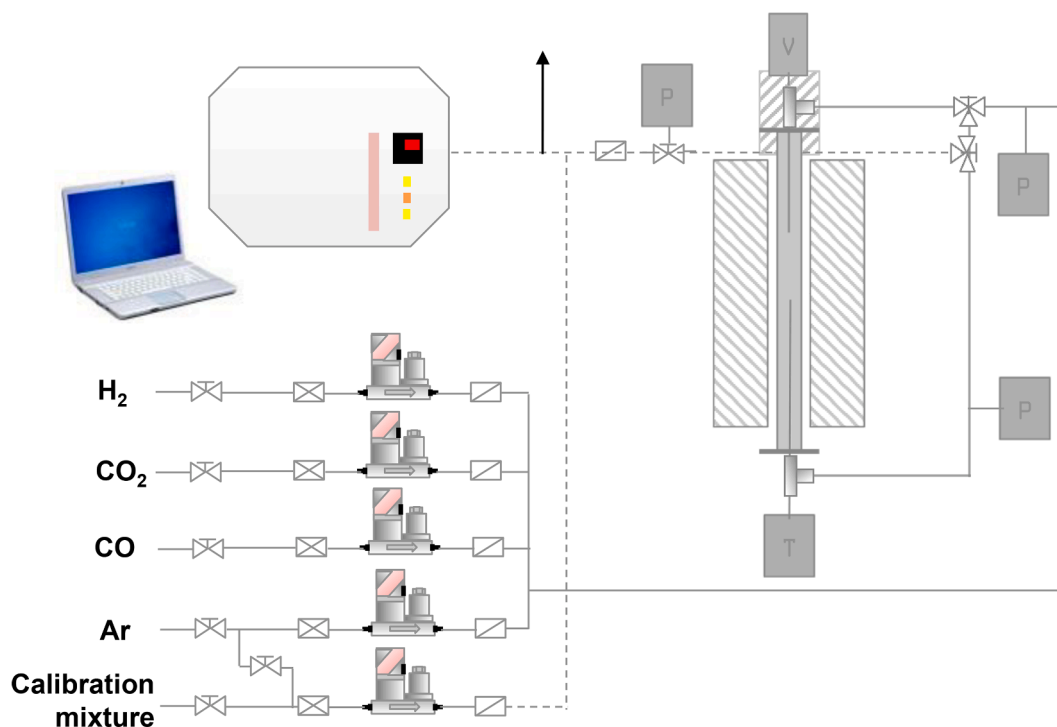


Fig. 2. Micro fixed-bed reactor used for the conventional methanation and SEM experiments.

experiment. Gas product composition was analysed online using a quadrupole mass spectrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum), monitoring the following masses: $m/z = 2$ for H_2 , $m/z = 15$ for CH_4 , $m/z = 18$ for H_2O , $m/z = 28$ for CO , $m/z = 40$ for Ar , and both $m/z = 28$ and 44 for CO_2 .

The experimental routine for the conventional methanation experiments commenced with a period in which the system was heated with a mixture of 10 vol% H_2/Ar (total gas flow of 30 Nml/min) from room temperature to the experiment temperature. The SEM experiments started with a heating period using a mixture of 10 vol% H_2/Ar for 60 min from room temperature to 400 °C (total flow 30 Nml/min). The system was subsequently cooled down to 250 °C or 275 °C with pure Ar and the test was performed. Once the mixture of CO/H_2 or CO_2/H_2 in stoichiometric proportions (i.e. 3:1 for CO methanation and 4:1 for CO_2 methanation) was stabilised through the reactor bypass, it was passed through the catalytic bed in order to proceed with the methanation or SEM process. The duration of this stage was extended until the concentrations of the products remained constant. It was necessary to regenerate the zeolite between SEM tests. This regeneration step consisted of heating in pure Ar up to 400 °C for a period until the water signal detected by the mass spectrometer disappeared.

First of all, conventional methanation tests (i.e. using the catalyst and SiC mixture) were performed to evaluate the methanation activity of the chosen commercial catalyst. The Rh-based catalyst was tested at different temperatures (200–225–250–275–300 °C) with stoichiometric mixtures of CO/H_2 or CO_2/H_2 as feed gas. The superficial gas velocity used for these tests was 0.58 kg/kg_{cat}·h for both CO and CO_2 methanation. Once the methanation tests were performed, the SEM experiments were conducted using zeolite 5A as H_2O sorbent at 250 °C and 275 °C for both mixtures of CO/H_2 and CO_2/H_2 as feed gas. The same superficial gas velocities as those of the methanation experiments were used in the SEM tests. To evaluate the performance of the catalyst and the catalyst/zeolite mixture, CO and CO_2 conversion (X_{CO} and X_{CO_2}), H_2 conversion (X_{H_2}) and selectivity to CH_4 (S_{CH_4}) were calculated according to equations (5)–(7), where F^{in} and F^{out} represent the inlet and outlet flow rate of the species in mol/min.

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{F_{CO}^{in}} \times 100; \quad (5)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \times 100$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{in} - F_{H_2}^{out}}{F_{H_2}^{in}} \times 100 \quad (6)$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO_2}^{out}} \times 100; \quad (7)$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO}^{out}} \times 100$$

Finally, molar balances to carbon and hydrogen species were calculated for both the methanation and SEM experiments to verify the suitability of the results obtained. In the methanation experiments, carbon and hydrogen molar balances were calculated according to the equations given in Table 1, where N_i^{in} and N_i^{out} refer to the molar flow

Table 1

Carbon and Hydrogen balances verified for the conventional methanation and SEM experiments.

Carbon molar balance in methanation and SEM			
	Inlet gas	Outlet gas	Balance
CO methanation	CO^{in}	$CO^{out}, CH_4^{out}, CO_2^{out}$	$N_{CO}^{in} = N_{CO}^{out} + N_{CO_2}^{out} + N_{CH_4}^{out}$
CO ₂ methanation	CO_2^{in}	$CO^{out}, CH_4^{out}, CO_2^{out}$	$N_{CO_2}^{in} = N_{CO}^{out} + N_{CO_2}^{out} + N_{CH_4}^{out}$
Hydrogen molar balance in methanation			
	Reactant	Products	Balance
CO/ CO ₂ methanation	H_2^{in}	$H_2^{out}, CH_4^{out}, H_2O^{out}$	$N_{H_2}^{in} = N_{H_2}^{out} + 2 \cdot N_{CH_4}^{out} + N_{H_2O}^{out}$
Hydrogen molar balance in SEM process			
	Reactant	Products	Balance
CO/CO ₂ methanation	H_2^{in}	$H_2^{out}, CH_4^{out}, H_2O^{out}$	$N_{H_2}^{in} = N_{H_2}^{out} + 2 \cdot N_{CH_4}^{out} + N_{H_2O}^{out} + N_{H_2O}^{ADS}$

rate of species, i , entering and exiting the reactor during the methanation experiment.

For the SEM experiments, the carbon molar balance was calculated by the same equations as those used for the pure methanation tests. However, an alternative definition for the hydrogen balance was needed (see Table 1) since the zeolite adsorbed part of the water formed during methanation. According to this definition, the moles of H_2 that did not exit as H_2 , CH_4 and H_2O with the product gas during the SEM experiments corresponded to the moles of H_2O that were adsorbed by the zeolite during this period of time (i.e. $N_{H_2O}^{ADS}$). For the SEM experiments, the hydrogen balance was used to calculate the amount of H_2O adsorbed by the zeolite during the SEM period, which was then used to calculate the H_2O adsorption capacity of the zeolite expressed as grams of H_2O adsorbed per gram of zeolite.

3. Results and discussion

3.1. Zeolite performance

The physical characterisation of bulk zeolite 5A and activated batches is summarised in Table 2. As can be appreciated from these results, there were no significant differences between these zeolites in terms of pore volume and BET surface area. In order to elucidate the most appropriate activation method for zeolite 5A to be used as a water adsorbent in SEM experiments, the performance of bulk zeolite 5A and activated batches when used as water adsorbents was compared in the TGA. The performance of these samples under given operating conditions is plotted in Fig. 3. According to these results, fresh zeolite adsorbed a little less water than the activated zeolites. However, no differences can be appreciated between the adsorption capacity of activated zeolite and that of the activated and degasified zeolite, with both samples adsorbing about $0.088 \text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolite}$. Based on this figure and for the sake of simplifying the activation procedure, a calcination stage lasting 6 h at 450°C in a muffle oven (heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$) was chosen as the activation method for the zeolite used in this work. According to the temperature programmed tests, it was determined that activated zeolite did not adsorb H_2 while showing marginal affinity towards CO. Based on the TGA adsorption test described in section 2.2, activated zeolite showed affinity towards CO_2 up to about 300°C , as previously observed in the literature for CO_2 temperature programmed desorption (TPD) tests for this zeolite [34]. The CO_2 adsorption capacity calculated at the different temperatures in the TGA is included in Fig. 4. As shown in this figure, activated zeolite adsorbed $0.03 \text{ g}_{CO_2}/\text{g}_{zeolite}$ at 185°C , whereas it only adsorbed $0.01 \text{ g}_{CO_2}/\text{g}_{zeolite}$ when the temperature was raised to 250°C for the conditions chosen in the TGA.

For use in an adsorption process like SEM, it is essential to assess the adsorption capacity of the selected adsorbent and its affinity towards the desired component. The variation in the H_2O adsorption capacity of zeolite 5A as a function of temperature was determined through thermogravimetric analysis, as shown in Fig. 4. In this analysis, a constant water content of 20 vol% in N_2 was maintained throughout the adsorption step. Adsorption capacity was tested for a temperature range

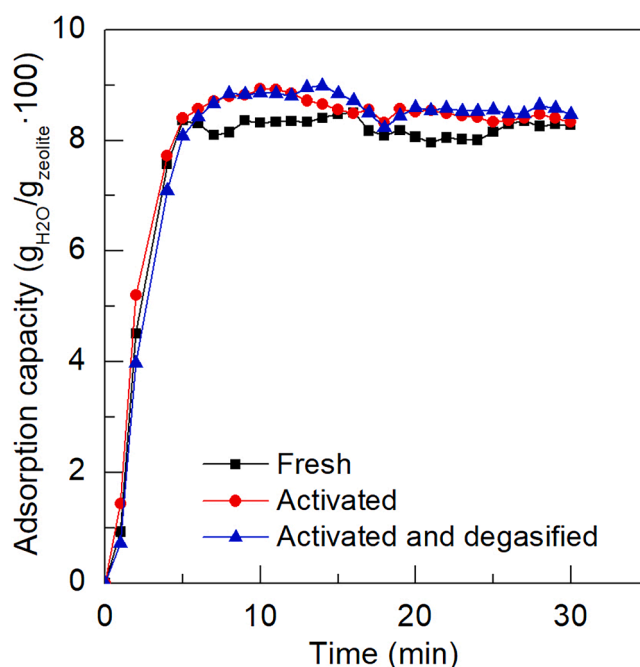


Fig. 3. Adsorption capacity of zeolite 5A at 235°C under 20 vol% of H_2O in N_2 after having undergone different activation methods.

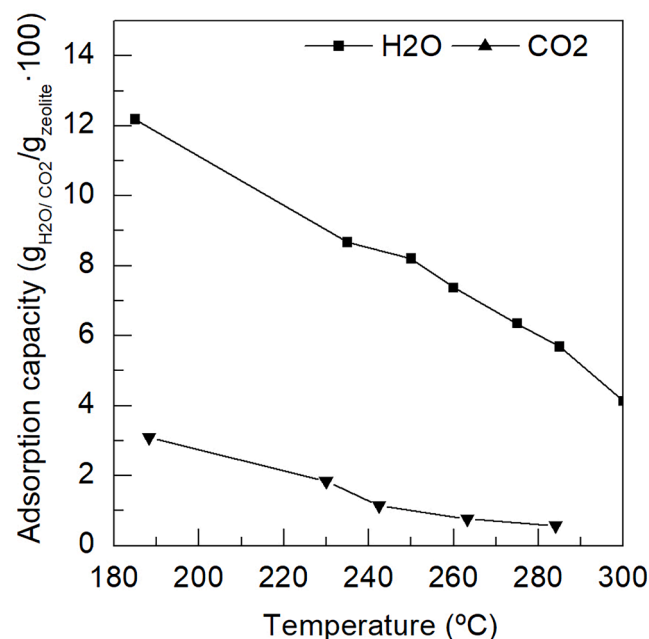


Fig. 4. H_2O and CO_2 adsorption capacities of zeolite 5A at different temperatures (gas mixture used for H_2O adsorption tests: 20 vol% H_2O in N_2 ; gas mixture used for CO_2 adsorption tests: 10 vol% CO_2 in N_2).

Table 2

Results obtained from the physicochemical characterisation of zeolite 5A.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{MICRO} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g) ^a	V_{meso} (cm^3/g)
Fresh zeolite	567	474	0.179	0.153
Activated zeolite ^b	562	485	0.185	0.146
Activated and degasified zeolite ^c	560	477	0.181	0.142

^a Volume of micropores (V_{micro}) calculated as $V_{pores} - V_{meso}$.

^b Activation conditions: 450°C during 6 h (heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

^c Zeolite was activated and then degasified at 180°C and 100 mbar of total pressure overnight.

of $185 - 300^\circ\text{C}$. Given the exothermic nature of any adsorption process, the adsorption capacity of the zeolite decreased with increasing adsorption temperature. Therefore, the highest H_2O adsorption capacity of the zeolite 5A was observed at 185°C , the lowest temperature tested, corresponding to $0.12 \text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolite}$. As observed in this figure, the H_2O adsorption capacity of the zeolite was significantly reduced when the adsorption temperature was raised, decreasing to $0.04 \text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolite}$ when the temperature was increased to 300°C .

The finite adsorption capacity of zeolites makes periodic regeneration inherent to this process. Regeneration restores the adsorption

capacity of the sorbent, making it an additional aspect to be optimised in an adsorption process [17]. Proposals for regeneration usually involve performing pressure swing or temperature swing (or a combination of both) of the conditions used during the adsorption step. With the aim of carrying out several consecutive SEM/regeneration cycles in the fixed-bed micro-reactor, zeolite was regenerated once the SEM stage was concluded by increasing temperature through a temperature swing adsorption (TSA) process. To do so, the regeneration temperature needed was estimated in the TGA as follows. Fig. 5 shows the regeneration efficiency achieved at different temperatures when undergoing adsorption at 250 °C and 275 °C in the TGA, which were the temperatures chosen for the SEM tests in this study (as explained below in section 3.3). The regeneration efficiency indicated in this figure was calculated as the ratio between the weight loss during the regeneration/heating stage in N₂ (i.e. the mass of desorbed H₂O) and the weight gained during the adsorption step, corresponding to the mass of adsorbed H₂O. Regeneration conditions were sustained for 30 min, which was considered a reasonable duration for this step in a TSA cycle. As shown in Fig. 5, the regeneration temperature needed to fully regenerate the zeolite increased as the adsorption temperature decreased. This behaviour was due to the increasing amount of H₂O being adsorbed as the temperature decreased, as explained in Fig. 4. When the adsorption step was performed at 250 °C, the zeolite retained 0.08 g_{H2O}/g_{zeolite}, and a temperature of 400 °C during the desorption step in N₂ was required to completely regenerate the zeolite in 30 min. However, when the adsorption occurred at 275 °C, the total desorption of the retained water was achieved at 375 °C since there was a lower amount of adsorbed water. According to this analysis, a regeneration temperature of 375 °C or 400 °C would be adequate to achieve the complete regeneration of the zeolite when undergoing adsorption at 250 °C or 275 °C, respectively, using 20 vol% H₂O. Based on this analysis, a regeneration temperature of 400 °C was selected for the SEM experiments performed in the micro reactor. Moreover, at this regeneration temperature, the zeolite 5A would fully desorb the CO₂ trapped during methanation [35].

Finally, the stability of the zeolite 5A was tested by subjecting it to multiple adsorption/desorption cycles in the TGA. During these cycles, steam content was maintained at 20 vol% during the adsorption step at

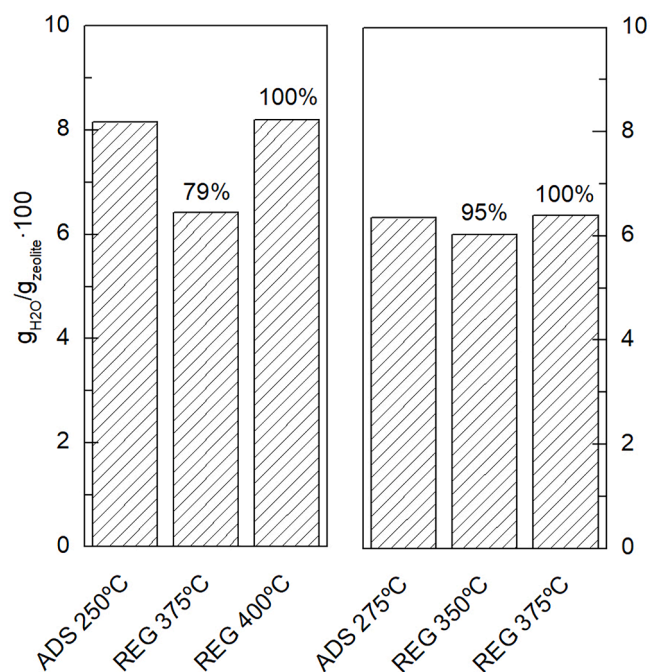


Fig. 5. Influence of temperature on the regeneration efficiency of zeolite 5A for two different adsorption temperatures (Adsorption conditions: 20 vol% H₂O in N₂).

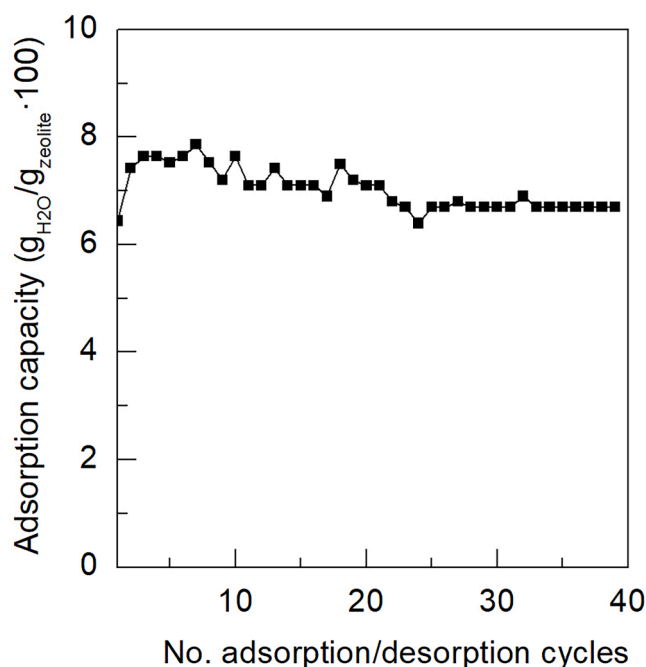


Fig. 6. Stability of zeolite 5A throughout multiple adsorption/desorption cycles in the TGA (adsorption conditions: 260 °C and 20 vol% H₂O in N₂; desorption conditions: 400 °C in N₂).

260 °C while regeneration was performed at 400 °C in pure N₂ for 30 min. Fig. 6 shows the adsorption capacity of the zeolite 5A throughout 40 adsorption/desorption cycles. As can be appreciated in the figure, the adsorption capacity of the zeolite was fairly constant throughout the multiple cycles at a value of about 0.07 g_{H2O}/g_{zeolite}. Moreover, according to the XRD results, the zeolite was not structurally affected during regeneration because its crystal size did not change significantly, only increasing from 147 nm for the freshly activated zeolite to 151 nm for the cycled zeolite.

3.2. Conventional CO and CO₂ methanation tests

As previously indicated, the methanation activity of the Rh-based catalyst chosen for this study was evaluated in the laboratory-scale fixed-bed micro reactor. For this purpose, CO and CO₂ methanation experiments were performed at different temperatures between 200 °C and 300 °C. The superficial gas velocity for CO and CO₂ used for these experiments was 0.58 kg/kg_{cat}·h, which corresponded to 440 mL_{CO}/g_{cat}·h for CO methanation and 300 mL_{CO2}/g_{cat}·h for CO₂ methanation. Fig. 7 shows the typical evolution of the product gas concentration at the micro fixed-bed reactor outlet during CO (top) and CO₂ methanation (bottom) experiments at 300 °C. The starting point in both figures corresponded to the moment that the reactant mixture started to flow through the packed bed of solids. In both cases, oscillations in the concentration of reactants took place for approximately 5 min due to flow stabilisation. After this initial period, the reactants could be seen to start decreasing at the same time CH₄ and H₂O appeared. As shown in this figure, a stable product composition was achieved after approximately 12–15 min. With regard to the performance of the catalyst for CO methanation, it can be observed in Fig. 7 (top) that outlet gas composition became stabilised in around 12 min at 40.3 vol% CH₄, 37.5 vol% H₂O, 2.8 vol% CO₂ and 19.2 vol% H₂. The CO introduced as the reactant was completely converted, and there was no CO detected in the outlet gas. Based on this composition, it was confirmed that together with the CO methanation reaction indicated in Eq. (1), the WGS reaction marginally occurred as explained by the presence of CO₂ and H₂ in the product gas (Eq. (3)). The coexistence of these two reactions had already

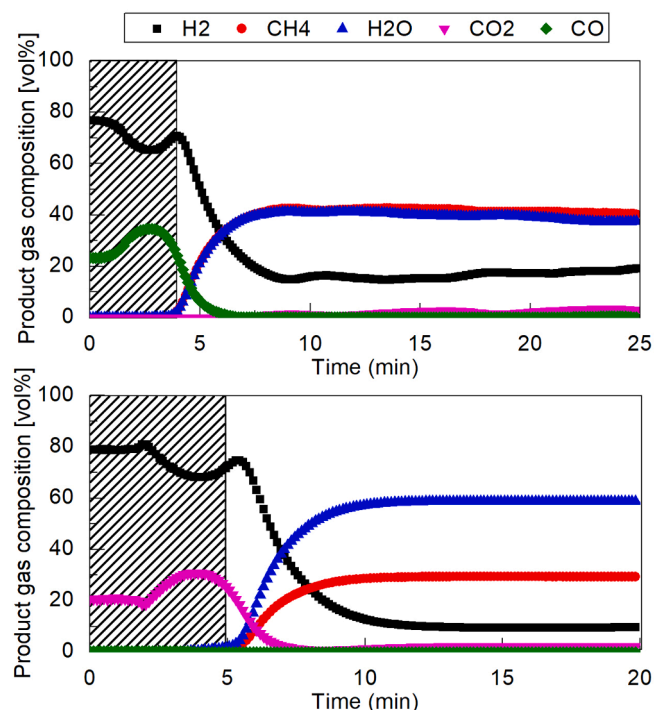


Fig. 7. Gas concentration profile at the reactor outlet during the CO (top) and CO₂ (bottom) methanation experiments performed at 300 °C with stoichiometric proportions of H₂/CO and H₂/CO₂ mixtures and a superficial gas velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h.

been predicted by equilibrium calculations, which indicated an outlet gas composition of 46.7 vol% CH₄, 45.4 vol% H₂O, 1.3 vol% CO₂ and 6.7 vol% H₂ at 300 °C for an inlet gas composition of 75 vol% H₂ and 25 vol% CO. Despite a H₂/CO ratio of 3:1 was desired at the reactor inlet for this methanation test, it was verified during the stabilisation period through the reactor bypass that the ratio was stabilised at 3.4:1. This excess of H₂ with respect to the stoichiometry of methanation reaction (1) caused a slight change in the equilibrium, resulting in 41.8 vol% CH₄, 41.8 vol% H₂O, 0.03 vol% CO₂ and 16.4 vol% H₂ at 300 °C in this case. Based on this equilibrium calculation, it was verified that equilibrium was achieved for the CO methanation test at 300 °C. Based on the outlet gas composition, the corresponding CH₄ purity obtained was about 64.5 vol%, whereas the H₂ content corresponded to nearly 30.7

vol% (both expressed on dry basis).

With regard to the performance of the Rh-based catalyst for CO₂ methanation, the product composition obtained at 300 °C was reached in about 15 min, corresponding to 29.4 vol% CH₄, 58.8 %vol·H₂O, 9.6 vol% H₂ and 2.2 vol% CO₂, as observed in Fig. 7 (bottom). The equilibrium composition calculated at the same operating temperature corresponded to 30.7 vol% CH₄, 61.4 vol% H₂O, 6.3 vol% H₂ and 1.6 vol% CO₂. According to this composition, it was confirmed that reverse WGS did not occur in this case since CO was not detected among the reaction products and the ratio of H₂O to CH₄ was 2:1, in accordance with the stoichiometry of CO₂ methanation reaction (2). Equilibrium was practically achieved for CO₂ methanation with this Rh-based catalyst for the CO₂ space velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h used in this case, with conversion equal to 92–93 % for both CO₂ and H₂. The calculated value for S_{CH₄} was about 97%, which was close to the theoretical S_{CH₄} value of 100% calculated under equilibrium conditions. The CH₄ content reached in this case was around 71 vol% calculated on dry basis.

Table 3 summarises the results obtained for the CO and CO₂ methanation experiments performed at the different temperatures between 200 °C and 300 °C. Equilibrium calculations are also included in this table by means of X_{CO} or X_{CO₂} and S_{CH₄} calculated using Equations (5) and (7) and CH₄ content in the product gas. As observed in this table, experimental values for X_{CO} and X_{CO₂} increased with the catalytic bed temperature between 200 °C and 300 °C for a constant superficial gas velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h. A similar temperature behaviour was reported in the literature for CO₂ methanation using a commercial Ni-based catalyst [25]. Consequently, as CO and CO₂ conversion increased, so did the CH₄ content achieved in the product gas. As previously mentioned, thermodynamic equilibrium was practically reached at 300 °C for CO and CO₂ methanation using this Rh-based catalyst and a superficial gas velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h. However, as indicated in Table 3, equilibrium was not reached at temperatures below 300 °C for either CO or CO₂ methanation, making it necessary to work under lower gas space velocity conditions in order to achieve such conditions (when desired). With regard to S_{CH₄}, it was found that, for CO methanation, there was CO₂ present in the product gas in addition to CH₄ throughout the temperature range studied for the superficial gas velocity chosen. In this case, S_{CH₄} increased with the reactor temperature, indicating that the CO conversion into CO₂ through the WGS was less favoured as temperature increased. However, for CO₂ methanation, CH₄ was the sole C-based product throughout the temperature range studied, even when the Rh-based catalyst was less active for methanation, reaching a S_{CH₄} of 100% for all the temperatures tested. At 200 °C, the catalytic activity of the Rh-based catalyst was insufficient, particularly for CO methanation,

Table 3

Performance results obtained for the conventional CO and CO₂ methanation experiments at different temperatures (CO and CO₂ superficial gas velocities were maintained at 0.58 kg/kg_{cat}·h).

CO methanation										Equilibrium values*		
Experimental values												
T [°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	S _{CH₄} [%]	Product gas composition [%]					X _{CO} [%]	S _{CH₄} [%]	CH ₄ content [%]	
				CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂				
200	–	–	–	–	74.5	–	25.3	–	100	99.8	49.2	
225	2.9	–	59.2	0.3	75.5	0.1	24	0.2	100	99.5	49.0	
250	9.3	5.5	68.4	1.3	74.5	0.7	23.1	0.6	100	99.0	48.2	
275	42.9	33.8	69.4	7.2	68.3	4.0	17.3	3.2	100	98.3	47.5	
300	100	87.1	92.4	40.3	19.2	37.5	0	2.8	100	97.3	46.7	
CO ₂ methanation												
T [°C]	X _{CO₂} [%]	X _{H₂} [%]	S _{CH₄} [%]	Gas product composition [%]					X _{CO₂} [%]	S _{CH₄} [%]	CH ₄ content [%]	
				CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂				
200	3.8	1.2	100	1.5	75.6	3	0	19.6	98.9	100	32.8	
225	18.9	15.1	100	4.4	69.1	8.9	0	17.5	98.4	100	32.4	
250	48.6	44.9	100	12.1	51.1	24.2	0	12.6	97.6	100	32	
275	78.7	76.7	100	22.9	25.3	45.7	0	6.1	96.5	100	31.4	
300	93.1	92.2	100	29.4	9.6	58.8	0	2.2	95.1	100	30.7	

*Equilibrium values calculated with HSC Chemistry software (v-5.1) and considering stoichiometric proportions for H₂/CO and H₂/CO₂ mixtures (i.e. H₂/CO of 3:1 and H₂/CO₂ of 4:1).

and CH₄ was scarcely discerned in the product gas.

3.3. SEM tests

The joint performance of the Rh-based catalyst and the zeolite 5A under SEM conditions was studied in the micro fixed-bed reactor described in section 2.3. As anticipated, 0.35 g of the reduced catalyst was mixed with 1.7 g of the zeolite in a mass ratio of 1:5 for all the SEM experiments. Based on these results obtained for the Rh-based catalyst (section 3.2) and considering the H₂O uptake capacity of the zeolite 5A in the same temperature range (discussed in section 3.1), an adequate temperature for testing the SEM stage with a feed gas containing either CO or CO₂ was found to be around 275 °C. This temperature offered a sufficient difference between the product gas composition achieved under methanation and full conversion into CH₄ so as to unambiguously demonstrate the sorption-enhanced effect of the zeolite. On the other hand, the H₂O adsorption capacity of the zeolite at this temperature gave a result of 0.064 g_{H2O}/g_{zeolite}, which was significant to appreciate the improvement in the CO and CO₂ conversions into CH₄.

Prior to the SEM experiments, a blank test was performed without catalyst in order to confirm the absence of catalytic activity of the adsorbent. Accordingly, Fig. 8 shows the evolution of the product gas composition for the SEM tests at 275 °C using H₂/CO (Fig. 8 (top)) and H₂/CO₂ as feed gas mixtures (Fig. 8 (bottom)). The spatial velocity used for CO and CO₂ in these tests was kept the same as for the pure methanation tests explained in section 3.2, 0.58 kg/kg_{cat}·h. In both cases, three different time periods were distinguished during the experiment. At the beginning of the SEM experiment, there was a pre-breakthrough period, where the zeolite was trapping the H₂O formed through the methanation reaction and the global reaction was therefore displaced towards CH₄ production. During this period, the content of CH₄ achieved in the outlet gas was maximised and no H₂O was detected in the product. This was followed by a breakthrough or transition period that started when the sorbent approached its maximum H₂O adsorption

capacity and CH₄ production decreased. At that moment, H₂, CO and CO₂ appeared in the product gas due to the reduced conversion of these reactants into CH₄, followed by non-adsorbed H₂O. Finally, when the adsorbent was no longer active and was unable to adsorb H₂O, a pure methanation gas composition was presumably achieved in the so-called post-breakthrough period. These periods are conceptually similar to those widely observed for sorption-enhanced reforming processes, where the conversion of CH₄ into H₂ is thermodynamically favoured in the presence of a CO₂ absorbent [23].

The sorption-enhanced CO methanation (CO SEM) results given in Fig. 8 (top) show that the CH₄ content in the outlet gas during the pre-breakthrough period reached a maximum value of 86 vol%, with H₂ as the only product gas impurity in this period. According to the gas profile shown in this figure, the pre-breakthrough period lasted about 11 min. Based on the results in Table 3, CH₄ purity was noticeably improved from 7.2 vol% for pure methanation up to 86 vol% when mixing zeolite 5A with the Rh-based catalyst under same temperature and CO space velocity conditions. In terms of hourly space CH₄ yield, 0.08 kg_{CH4}/kg_{cat}·h was produced for the pure methanation test whereas this number was raised by four (i.e. up to 0.31 kg_{CH4}/kg_{cat}·h) for SEM operation. Calculated X_{H2} during the pre-breakthrough period was 95 % when the maximum CH₄ content was obtained. Such a high X_{H2} value indicated that the CO methanation reaction became more favoured over the WGS reaction in SEM than in pure methanation conditions, causing the WGS reaction to be minimally promoted. According to Le Chatelier's principle, adsorption of the H₂O formed in the CO methanation reaction causes this reaction to favour CH₄ production, whereas the WGS reaction becomes disfavoured since there would be practically no H₂O to react with the CO. This fact was corroborated during the regeneration step at 400 °C, performed after the SEM experiment, since practically no CO₂ was detected by the mass spectrometer in the outlet gas, confirming that practically no CO₂ was formed during the pre-breakthrough period. Based on the amount of CO₂ measured during the regeneration stage at 400 °C, it was estimated that the zeolite adsorbed 0.001 g_{CO2}/g_{zeolite} during the pre-breakthrough period of the SEM experiment, which represented a conversion of CO into CO₂ of less than 0.001%. Based on the assumption that the WGS was completely abated under SEM conditions, the amount of CO that should be present in the outlet gas (N_{CO}^{out*}) was estimated using equation (8). This estimated value of N_{CO}^{out*} was used to calculate X_{CO}, which gave a result of about 98%. Unconverted CO was adsorbed by the zeolite together with the H₂O formed, resulting in a CO-free product gas during the pre-breakthrough period (as observed in Fig. 8 (top)).

$$N_{CO}^{out*} = N_{CO}^{in} - (N_{H2}^{in} - N_{H2}^{out})/3 \quad (8)$$

Once the zeolite was saturated and no longer adsorbed H₂O, the CH₄ content in the product gas decreased owing to the CO methanation reaction consequently becoming less favoured. H₂, CO and CO₂ appeared in the outlet gas, and the gas composition evolved as shown in Fig. 8 (top). By solving the H₂ balance indicated in Table 1 during the pre-breakthrough period, it was estimated that the zeolite adsorbed 0.09 g_{H2O}/g_{zeolite} in this SEM experiment. This adsorption capacity was above the H₂O uptake at 275 °C calculated from TGA tests in Fig. 4, which would be about 0.06 g_{H2O}/g_{zeolite}. This difference was due to the higher H₂O partial pressure achieved during the SEM experiment compared to the value of 0.2 bar H₂O partial pressure used for the results shown in Fig. 4.

The sorption-enhanced CO₂ methanation (CO₂ SEM) results in Fig. 8 (bottom) show that almost pure CH₄ was obtained over the entire pre-breakthrough period in this case, when operating at 275 °C and a CO₂ space velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h. Around 1 vol% of H₂ remained unconverted, indicating practically full conversion of the H₂ and CO₂ fed into the reactor. S_{CH4} did not change with respect to the pure methanation experiment performed under the same conditions of temperature and space velocity, which was equal to 100%. The hourly space CH₄

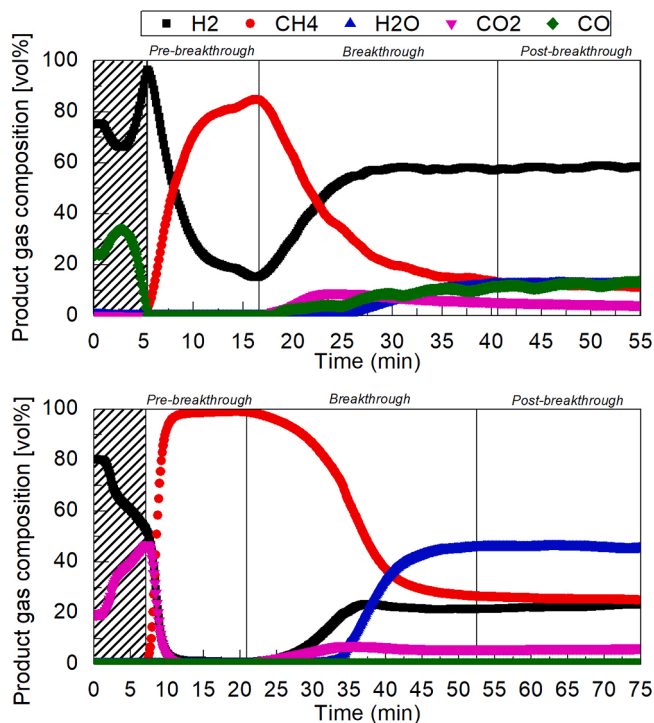


Fig. 8. Gas concentration profile at the reactor outlet during the SEM experiments at 275 °C with CO (top) and CO₂ (bottom) as reactants (stabilisation period of feed gas through the reactor corresponds to the first 5–7 min). Space velocity for CO and CO₂ was kept at 0.58 kg/kg_{cat}·h.

yield fulfilled in this case was $0.22 \text{ kg}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, whereas only $0.15 \text{ kg}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ were produced under pure methanation conditions at the same temperature and CO_2 space velocity. The amount of H_2O adsorbed by the zeolite in this case was estimated at $0.14 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolite}}$ using the H_2 balance in Table 1. Similar to what happened in CO SEM tests, breakthroughs of H_2 and CO_2 preceded that of H_2O in about 7 min. Axial dispersion maybe the reason for the decoupled breakthroughs for H_2 , CO_2 , CO and H_2O observed in the SEM tests. To verify this assumption, axial dispersion was estimated through the calculation of the $D/u\cdot L$ ratio from the Re and Sc numbers when laminar conditions are reached for gases in a fixed bed with sufficiently large L/D_{in} , as in this case [36]. Calculated Re and Sc for the system properties were 0.149 and 0.801, respectively, which allowed the estimation of a $D/u\cdot L$ ratio of 0.16, which indicated medium-to-high dispersion conditions in the experiments performed. Moreover, the H_2O uptake kinetics of the zeolite may influence the breakthroughs observed for H_2 , CO_2 , CO and H_2O , as previously observed in the literature for similar materials under SEM conditions [25]. The shape of the breakthrough curve for H_2O shows that the uptake kinetics for the zeolite were moderate, which could be due to slow mass transfer between the catalyst and the adsorbent particles that cause the H_2 , CO_2 and CO breakthroughs to occur prior to that of H_2O .

Remarkable behaviour was observed with regard to the gas composition achieved in the post-breakthrough period for the SEM tests shown in Fig. 8. The gas composition attained in the SEM experiment with H_2/CO as feed gas was 11.3 vol% CH_4 , 12.6 vol% H_2O , 13.3 vol% CO, 4.5 vol% CO_2 and 58.4 vol% H_2 . When compared to the values shown in Table 3, this composition did not correspond to that reached under pure CO methanation conditions at 275°C . The CH_4 content was higher than under pure methanation conditions when no zeolite was present, whereas the CO_2 content was lower. Calculated X_{H_2} and X_{CO} in the post-breakthrough period in this case were 43% and 62%, respectively. These results evidenced the favouring of the CO methanation reaction (Eq. (1)) in the presence of the zeolite over the WGS reaction, even though the zeolite was saturated in H_2O and did not adsorb the H_2O formed. On the other hand, in the SEM experiment performed with CO_2 as reactant, the gas composition attained in the post-breakthrough period was 24.3 vol% CH_4 , 44.6 vol% H_2O , 6.4 vol% CO_2 and 24.7 vol% H_2 . In this case, this product gas composition matched the composition achieved under pure methanation conditions at 275°C for the CO_2 hydrogenation indicated in Table 3. Based on this behaviour, it could be suggested that the presence of CO and/or CO_2 adsorbed in the zeolite 5A during the CO SEM experiment enhanced the H_2O adsorption capacity of the zeolite 5A. Thus, it caused the H_2O concentration on the zeolite surface to be reduced and, consequently, accelerated the methanation kinetics for the CO methanation reaction (Eq. (1)) in the catalyst particles, which resulted in a higher X_{CO} and higher CH_4 content. However, when no CO and/or CO_2 were adsorbed in the zeolite, as in the CO_2 SEM experiment, this effect was not observed and the composition at post-breakthrough matched that achieved in the absence of zeolite.

Based on the SEM performance of the Rh-based catalyst and zeolite 5A shown in Fig. 8, CO_2 SEM was studied under higher space velocity conditions to verify whether pure CH_4 was still feasible under these conditions. Fig. 9 shows the gas concentration profile of the CO_2 SEM test at 275°C and a CO_2 space velocity of $1.1 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ (i.e. $514 \text{ mL}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$). As can be observed, the maximum CH_4 content obtained during the pre-breakthrough period was around 93 vol%, with H_2 as the remaining product gas. Based on the previous discussions, the sole reaction occurring during CO_2 SEM corresponded to the CO_2 methanation reaction (2) for the functional materials studied in this work. Thus, the unreacted H_2 present in the outlet gas should be accompanied by the corresponding unreacted CO_2 since the H_2/CO_2 ratio in the feed gas was kept constant at 4:1. However, as appreciated in Fig. 9, no CO_2 was detected in the outlet gas, which indicated that the unreacted CO_2 was adsorbed by the zeolite together with the H_2O formed in the methanation reaction. Based on the molar flow of H_2 exiting the reactor, the

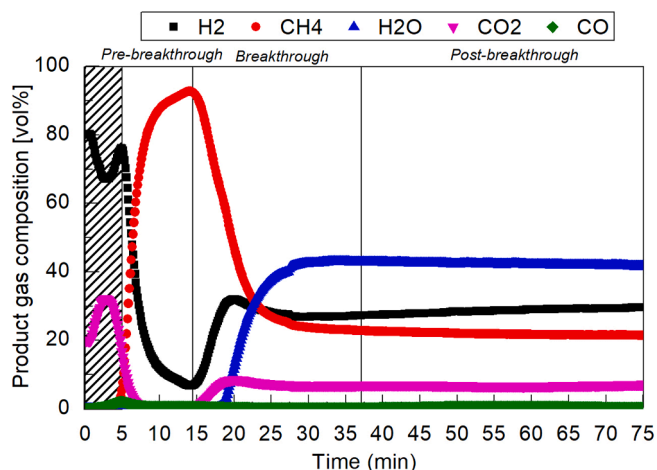


Fig. 9. Gas concentration profile at the reactor outlet during the SEM experiment at 275°C with CO_2 as reactant. Space velocity for CO_2 was kept at $1.1 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

amount of CO_2 that should be present in the outlet gas if no adsorption occurs ($N_{\text{CO}_2}^{\text{out}*}$) was estimated according to the following equation:

$$N_{\text{CO}_2}^{\text{out}*} = N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - (N_{\text{H}_2}^{\text{in}} - N_{\text{H}_2}^{\text{out}})/4 \quad (9)$$

Considering the calculated molar flow of CO_2 in the product gas during the pre-breakthrough period, the conversion of CO_2 obtained during this period was estimated according to Eq. (5), which corresponded to 98%. Based on this calculation, the CO_2 conversion obtained was almost complete when the CO_2 space velocity was doubled at 275°C under SEM conditions, establishing the upper limit of this operating variable at about $1.1 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ for the functional materials chosen in this work. Based on the fact that CO_2 was not detected in the outlet gas, the amount of CO_2 adsorbed by the zeolite during the pre-breakthrough period was also estimated from the calculated $N_{\text{CO}_2}^{\text{out}*}$, resulting in $0.001 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolite}}$. As for the H_2O adsorbed by the zeolite during the pre-breakthrough period in this case ($N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ADS}}$), $0.11 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolite}}$ was calculated according to the hydrogen balance indicated in Table 1.

The performance of the CO_2 SEM was also studied at a lower temperature to further define the operating limits of the functional materials studied in this work. Fig. 10 shows the evolution of the product gas composition from the CO_2 SEM experiment at 250°C and at a CO_2 space velocity of $0.58 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. The maximum CH_4 purity achieved in the pre-breakthrough period was 79 vol%, which was significantly higher

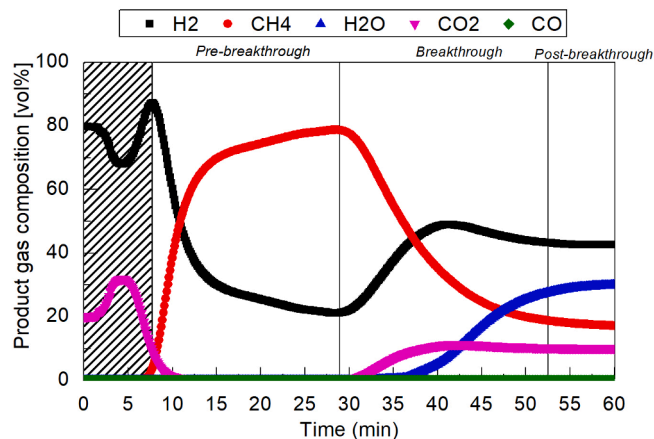


Fig. 10. Gas concentration profile at the reactor outlet during the SEM experiment at 250°C with CO_2 as reactant. Space velocity for CO_2 was kept at $0.58 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

than the purity of about 13 vol% reached when pure methanation was performed with the Rh-based catalyst under the same operating temperature and gas space velocity (Table 3). However, a noticeably high amount of unconverted H_2 remained in the product gas in this case (i.e. 21 vol%), which corresponded to a X_{H_2} of 91%. No CO was detected throughout the different periods of the SEM, which confirmed that the CO_2 methanation reaction (2) was still the only reaction taking place. Similar to the previously explained procedure, CO_2 conversion was estimated at 93% in the pre-breakthrough period, with the unconverted CO_2 being adsorbed by the zeolite and leaving the product gas free of CO_2 . The amount of CO_2 adsorbed by the zeolite during the pre-breakthrough period was calculated as previously explained, resulting in $0.004 \text{ g}_{CO_2}/\text{g}_{zeolite}$. Compared to the CO_2 conversion of 49% achieved under the pure methanation conditions shown in Table 3, the enhancing effect of introducing the zeolite was noticeable. However, full conversion of CO_2 and H_2 was not achieved. The water sorption effect of the zeolite in the SEM was limited and required certain activity by the methanation catalyst to enable methanation reactions to be driven to produce pure CH_4 . In this case, since the performance of the Rh-based catalyst for CO_2 methanation became poor at temperatures of 250°C and below, lower space velocities than $0.58 \text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{h}$ would have been needed for enhancing CO_2 methanation up to pure CH_4 production at such temperatures.

As seen in Fig. 10, the duration of the pre-breakthrough period was 22 min, which almost doubled that of the same period when operating at 275°C . The larger H_2O uptake capacity of the zeolite as well as the slower kinetics of the Rh-based catalyst for CO_2 methanation reaction at 250°C explained the longer pre-breakthrough period in this case. Based on the H_2 balance in Table 1, $N_{H_2O}^{ADS}$ for this SEM experiment resulted in $0.09 \text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolite}$. The gas composition achieved in the post-breakthrough period was 17.2 vol% CH_4 , 30.0 vol% H_2O , 10.3 vol% CO_2 and 42.6 vol% H_2 , which differed from the composition obtained under pure methanation conditions at 250°C when no zeolite was present in the reactor (Table 3). Calculated X_{H_2} and X_{CO} in the post-breakthrough period were 62% and 63%, respectively, which were higher than the values reached in the pure methanation test. As previously discussed, the presence of adsorbed CO_2 in the zeolite might influence the H_2O adsorption capacity of zeolite 5A and therefore the product composition achieved during the post-breakthrough period, promoting the CO_2 methanation reaction and resulting in a higher CH_4 content, as occurred in the SEM test in Fig. 8 (bottom).

The sorption-enhanced conditions shown in Fig. 8 were repeated in three consecutive cycles for both H_2/CO and H_2/CO_2 feed gas mixtures to verify the repeatability and stability of the system. Zeolite regeneration was performed through a TSA operation, with the reactor temperature increased to 400°C in pure Ar to desorb trapped H_2O . These regeneration conditions were sustained until no H_2O was detected in the product gas. Based on the adsorption-desorption cycles performed in the TGA for this zeolite (Fig. 6), these regeneration conditions were enough to completely desorb the adsorbed H_2O while keeping H_2O uptake stable throughout numerous cycles. Fig. 11 shows the H_2 conversion, CH_4 content in the product gas and amount of H_2O trapped by the zeolite in the pre-breakthrough period for the three consecutive SEM experiments performed for each feed gas mixture. As shown, the H_2 conversion and CH_4 content obtained during the pre-breakthrough period were practically constant during the cycles in both cases, indicating proper regeneration of the adsorbent under selected conditions. Small fluctuations in the calculated amount of H_2O adsorbed by the zeolite were appreciated during the cycles, which could be due to the differences in the H_2/CO and H_2/CO_2 ratios in the feed gas used in each cycle. However, these small fluctuations in the amount of adsorbed H_2O did not affect either CH_4 purity or H_2 conversion. The calculated amount of H_2O adsorbed by the zeolite was around $0.09 \text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolite}$ for the SEM experiments with H_2/CO as the feed gas, and around $0.13 \text{ g}_{H_2O}/\text{g}_{zeolite}$ when using H_2/CO_2 as the feed gas. The higher H_2O partial pressure achieved for CO_2

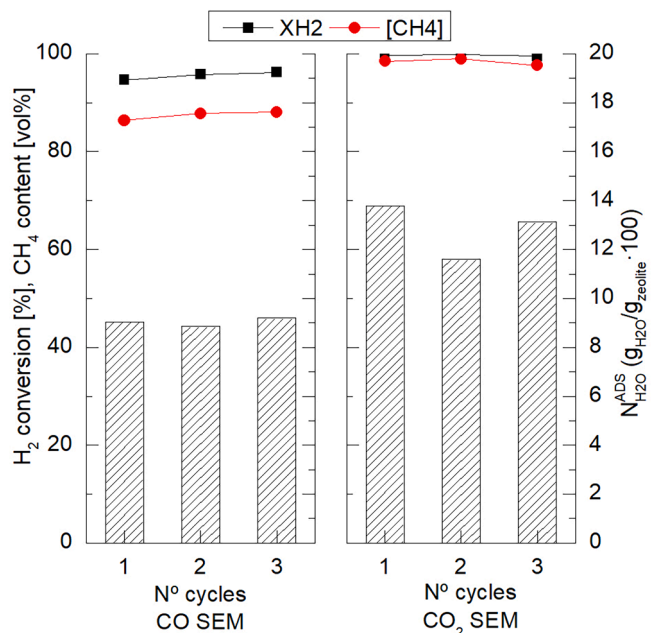


Fig. 11. H_2 conversion, CH_4 content in the product gas and H_2O uptake by the zeolite during the pre-breakthrough period throughout consecutive cycles for CO and CO_2 SEM experiments (275°C , $0.58 \text{ kg}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{h}$).

methanation as well as the absence of CO and CO_2 in the gas phase, which would hinder H_2O adsorption by the zeolite [25,37], explain the higher H_2O uptake capacity achieved under CO_2 SEM conditions in relation to CO SEM and to the H_2O uptake observed in TGA tests (Fig. 4).

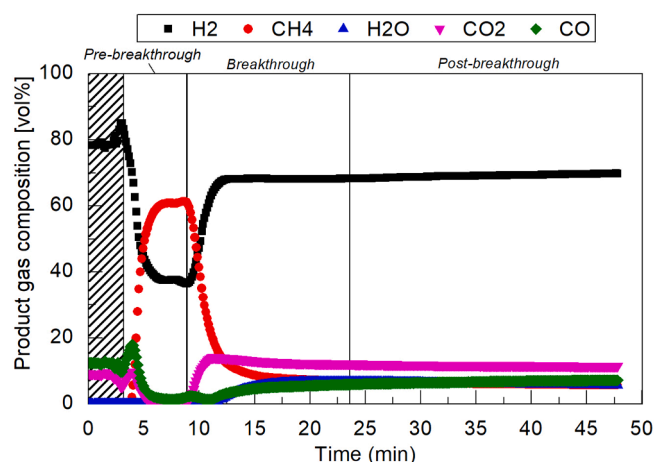
The performance of the Rh-based catalyst/zeolite 5A system under CO_2 SEM conditions at 275°C is compared with published data on the literature for SEM in Table 4. Based on the information in this table, it can be seen that SEM has been proposed exclusively for CO_2 hydrogenation, either for stoichiometric H_2/CO_2 gas mixtures or for a rich- CH_4 gas containing small quantities of CO_2 . The functional materials studied are seen to show promising performance for sorption-enhanced CO_2 methanation when compared to those materials found in the literature. Pure CH_4 production was achieved at atmospheric pressure and 275°C for CO_2 space velocities of up to about $300\text{--}514 \text{ mL}_{CO_2}/\text{g}_{cat}\cdot\text{h}$, which are of the same order of magnitude as those found in the literature for similar conditions of temperature and pressure (i.e. $357\text{--}494 \text{ mol}_{CO_2}/\text{g}_{cat}\cdot\text{h}$). Lower space velocities of $231 \text{ mL}_{CO_2}/\text{g}_{cat}\cdot\text{h}$ were needed according to Borgschulte et al. when using a zeolite 5A, supported with 5 wt% Ni when operating SEM at lower temperatures than those used in this work (i.e. 170°C) [27]. Moreover, SEM performance has been studied at higher space velocities, although the CO_2 conversion obtained was not complete despite raising the temperature to above 290°C and using higher pressure ranging from 10 to 15 bar [32,33].

Finally, the performance of the SEM was studied using a syngas mixture containing H_2 , CO and CO_2 . The CO and CO_2 space velocities were kept equal at $0.58 \text{ kg}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{h}$, whereas the H_2 flow rate was adjusted to sustain a $(H_2-CO_2)/(CO + CO_2)$ molar ratio of 3. Feed gas composition resulted in 13.1 vol% CO, 8.9 vol% CO_2 and 78.0 vol% H_2 . Three consecutive SEM/regeneration cycles were performed under these conditions, with a temperature of 275°C sustained during the SEM. Fig. 12 shows the evolution of the product gas composition obtained in this case for the first cycle performed. As seen, the CH_4 content achieved during the pre-breakthrough period corresponded to 59.4 vol%, with H_2 the main product impurity observed. The unconverted CO content of the product gas was 0.9 vol% during this period. Based on the products observed during the regeneration step at 400°C performed immediately after this SEM test, the zeolite adsorbed only H_2O and CO_2 in this SEM experiment since no CO was detected during regeneration. The amounts

Table 4

Performance of different functional materials found in the literature for SEM.

Functional materials	Feed gas	Zeolite/ catalyst ratio	GHSV (mL/N/g _{cat} /h)	P (bar)	T (°C)	X _{CO2}	T _{reg} (°C)	Reference
Ni/Al ₂ O ₃ + Zeolite 4A	9.9H ₂ , 2.5CO ₂ , 81.6CH ₄ , 6 N ₂	5:1	375 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	250	100	450	[25]
5%Ni5A	9.9H ₂ , 2.5CO ₂ , 81.6CH ₄ , 6 N ₂	–	357 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	260–320	100	450	[29]
5%Ni13X	9.9H ₂ , 2.5CO ₂ , 81.6CH ₄ , 6 N ₂	–	357 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	260–320	100	450	[29]
5%NiL	9.9H ₂ , 2.5CO ₂ , 81.6CH ₄ , 6 N ₂	–	357 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	260–320	98	450	[29]
5%Ni2.5%Ce13X	10H ₂ , 2.5CO ₂ , 81.6CH ₄ , 6 N ₂	–	461 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	180–320	100	300	[29]
6%Ni5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	–	231 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1.2	170	100	–	[27]
5%Ni/5A	80.2 H ₂ , 19.8 CO ₂	–	494 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	300	100	300	[28]
5%Ni/13X	80.2 H ₂ , 19.8 CO ₂	–	494 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	300	100	300	[28]
Ni/Al ₂ O ₃ + Zeolite 4A	80 H ₂ , 20 CO ₂	6:1	85,028 mL _{CO2} /g _{cat} /h	10	325	85	450	[32]
Ni/CaOAl ₂ O ₃ + Zeolite 4A	55 H ₂ , 17 CO ₂ , 28 N ₂	4:1	3883 mL _{CO2} /g _{cat} /h	15	290	92–94	500	[33]
Rh + Zeolite 5A	80 H ₂ , 20 CO ₂	5:1	300 mL _{CO2} /g _{cat} /h	1	250–275	92–100	400	This work
			514 mL _{CO2} /g _{cat} /h		275	98		

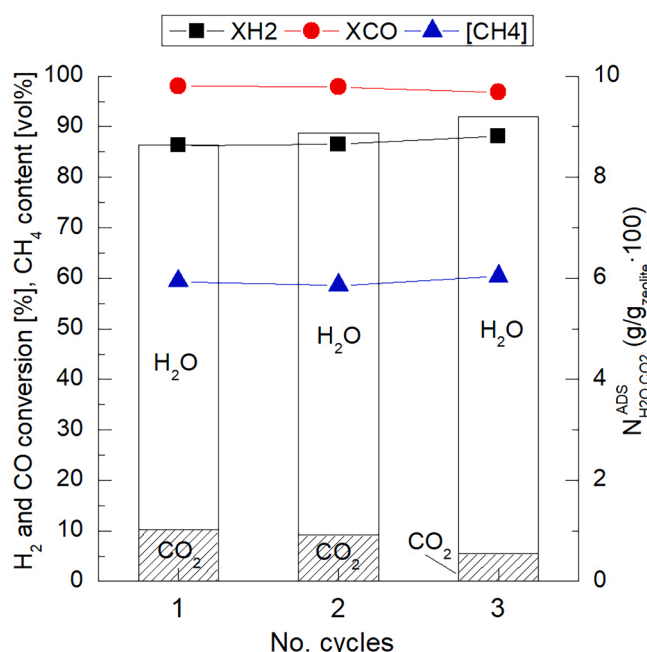
**Fig. 12.** Gas concentration profile at the reactor outlet during the SEM experiment at 275 °C with CO and CO₂ as reactants. Space velocity was kept at 0.58 kg/kg_{cat}·h for CO and CO₂.

of H₂O and CO₂ adsorbed by the zeolite in this case were 0.07 g_{H2O}/g_{zeolite} and 0.01 g_{CO2}/g_{zeolite}, respectively, which were calculated as previously described. Thus, the calculated X_{CO} value for the pre-breakthrough period was 98%. The CO₂ adsorbed by the zeolite in this case resulted in a lower conversion into CH₄ than in the SEM experiments in which CO₂ and CO were fed separately, as confirmed by the higher H₂ content in the product gas that corresponded to a X_{H2} of 86%. Moreover, the adsorption of a significant amount of CO₂ seemed to point to H₂O zeolite saturation taking place faster, causing the pre-breakthrough period to be shortened and the H₂O breakthrough to occur earlier with respect to the conditions shown in Fig. 7 when CO and CO₂ were fed separately. The fast kinetics of the catalyst for CO methanation would enhance the unconverted CO₂ to be adsorbed by the zeolite in this case, resulting in such a high amount of adsorbed CO₂ compared to the experiment performed with only CO₂ as reactant (Fig. 7).

Based on these facts, the unconverted H₂ in the product gas could be related to the amount of CO₂ that should be present in the outlet gas if no adsorption occurs ($N_{CO_2}^{out*}$) according to Equation (10). Considering this molar flow, calculated X_{CO2} was 80% during the pre-breakthrough period, which was significantly lower than the X_{CO2} previously achieved under SEM conditions using CO₂/H₂ as feed gas.

$$N_{CO_2}^{out*} = N_{CO_2}^{in} - (N_{H_2}^{in} - N_{CO}^{in} \cdot X_{CO} \cdot 3 - N_{H_2}^{out})/4 \quad (10)$$

Once the zeolite became saturated, the product gas evolved towards steady-state conditions in the post-breakthrough period, reaching a composition of 5.3 vol% CH₄, 5.5 vol% H₂O, 8.2 vol% CO, 10.6 vol% CO₂ and 70.3 vol% H₂. This composition suggested that CO methanation

**Fig. 13.** H₂ and CO conversions, CH₄ content in the product gas and H₂O and CO₂ uptakes by the zeolite during the pre-breakthrough period along consecutive cycles for SEM experiments with CO and CO₂ as reactants (275 °C, 0.58 kg/kg_{cat}·h).

and WGS reactions (Eqs. (1) and (3)) were the reactions taking place when the zeolite could no longer adsorb H₂O and CO₂. The CO₂ methanation reaction seemed to be hindered. Fig. 13 shows the H₂ conversion, CO conversion, CH₄ content in the product gas and amounts of H₂O and CO₂ trapped by the zeolite in the pre-breakthrough period for the three consecutive SEM experiments performed for a feed gas containing CO, CO₂ and H₂. Small fluctuations were appreciated in the calculated values of the H₂O and CO₂ adsorbed by the zeolite during the SEM tests, but these did not affect either the CH₄ purity achieved or reactant conversion. The average amount of H₂O adsorbed by the zeolite corresponded to 0.08 g_{H2O}/g_{zeolite} in this case, which was similar to that achieved when only CO was fed as the reactant in the feed gas. Based on the results obtained, it can be concluded that the functional materials studied in this work have demonstrated their potential for sorption-enhanced CO and CO₂ methanation, supporting their potential application for renewable SNG production routes to achieve pure CH₄. When applied to a syngas containing both CO and CO₂, higher CH₄ purities than those obtained in this work would be feasible by operating under lower space velocity conditions for CO and CO₂. Additionally, the use of alternative adsorbents that do not retain CO₂, and therefore maximise the conversion of CO₂ into CH₄, could be also postulated.

4. Conclusions

In this work, two commercially available materials were tested under SEM conditions at atmospheric pressure for stoichiometric H_2/CO and H_2/CO_2 gas mixtures, as well as for a syngas containing H_2 , CO and CO_2 under stoichiometric proportions (i.e. $(H_2-CO_2)/(CO + CO_2) = 3$). Concretely, a Rh-based catalyst that showed activity in CO and CO_2 methanation was used, which was mixed with a commercial zeolite 5A to act as an H_2O adsorbent. Small amounts of CO_2 were also adsorbed by the zeolite under SEM conditions without affecting overall performance. The sorption-enhancement effect of the zeolite 5A was demonstrated when compared with the performance achieved when working with the same catalyst under pure methanation conditions. Pure CH_4 production was possible when operating at $275^\circ C$ and atmospheric pressure under sorption-enhanced CO_2 methanation conditions for space velocities of up to $514\text{ mL}_{CO_2}/g_{cat}/h$. Under the same conditions of temperature and pressure, CH_4 purities of 86 vol% were obtained for sorption enhanced CO methanation with $440\text{ mL}_{CO}/g_{cat}/h$ of gas space velocity. Three SEM cycles were performed with both carbon oxides in the feed gas while keeping the CO_2 and CO space velocities at $514\text{ mL}_{CO_2}/g_{cat}/h$ and $440\text{ mL}_{CO}/g_{cat}/h$, respectively. Stable SEM performance was achieved in this case, obtaining a maximum CH_4 purity of about 60 vol%, which was lower than when CO and CO_2 were fed separately. Higher CH_4 purities would be feasible in this case by operating under lower space velocities for CO and CO_2 or by seeking alternative adsorbents that do not retain CO_2 , therefore allowing the conversion of CO_2 into CH_4 to be maximised.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors acknowledge the project RTI2018-095575-B-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ and "ERDF A way of making Europe" and the Regional Government of Aragon (DGA) under the research groups support programme. Laura Gómez also thanks the DGA for her pre-doctoral fellowship. Isabel Martínez thanks the grant RYC2019-026929-I funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and "ESF Investing in your future".f

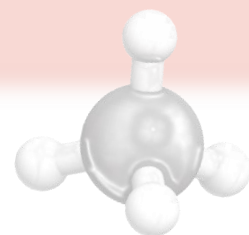
References

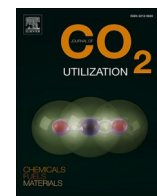
- [1] Eurostat, Share of fossil fuels in gross available energy, (n.d.). <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20210204-1> (accessed August 9, 2021).
- [2] Statista, Carbon dioxide (CO_2) emissions in the European Union from 1965 to 2020, (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/450017/co2-emissions-europe-urasia/> (accessed August 9, 2021).
- [3] Statista, Annual global CO_2 emissions from 2000 to 2019, (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/276629/global-co2-emissions/> (accessed August 9, 2021).
- [4] IEA, World Energy Outlook 2019, Paris, 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>.
- [5] IEA, Net Zero by 2050, Paris, 2021. <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.
- [6] S. Walspurger, W.G. Haije, B. Louis, CO_2 Reduction to Substitute Natural Gas: Toward a Global Low Carbon Energy System, *Isr. J. Chem.* 54 (2014) 1432–1442, <https://doi.org/10.1002/ijch.201300135>.
- [7] I. Martínez, M.C. Romano, Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production, *Energy* 113 (2016) 615–630, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.026>.
- [8] T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, eds., *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and power-to-gas applications*, Wiley, 2016.
- [9] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M. a Biollaz, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009, *Fuel* 89 (2010) 1763–1783. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>.
- [10] S. Rönisch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel* 166 (2016) 276–296, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [11] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368, <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [12] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, CO_2 methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects, *Green Chem.* 17 (2015) 2647–2663, <https://doi.org/10.1039/C5GC00119F>.
- [13] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, Supported Catalysts for CO_2 Methanation: A Review, *Catalysts* 7 (2017) 59, <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.
- [14] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi, A review of recent catalyst advances in CO_2 methanation processes, *Catal. Today* 356 (2020) 471–489, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>.
- [15] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, X. Vervikios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 470–478, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.012>.
- [16] S. Sharifian, N. Asasian-Kolur, Studies on COx hydrogenation to methane over Rh-based catalysts, *Inorg. Chem. Commun.* 118 (2020), 108021, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108021>.
- [17] J. van Kampen, J. Boon, F. van Berkel, J. Vente, M. van Sint Annaland, M. van Sint Annaland, Steam separation enhanced reactions: Review and outlook, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 1286–1303.
- [18] J.A.Z. Pieterse, G.D. Elzinga, S. Booneveld, J. van Kampen, J. Boon, Reactive Water Sorbents for the Sorption-Enhanced Reverse Water-Gas Shift, *Catal. Letters* 152 (2) (2022) 460–466.
- [19] S. Poto, F. Gallucci, M. Fernanda Neira d'Angelo, Direct conversion of CO_2 to dimethyl ether in a fixed bed membrane reactor: Influence of membrane properties and process conditions, *Fuel* 302 (2021) 121080. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121080>.
- [20] C.R. Behloul, J.M. Commenge, C. Castel, Influence of the synergy between reaction, heat exchange and membrane separation on the process intensification of the dimethyl ether direct synthesis from carbon dioxide and hydrogen, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 167 (2021), 108513, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108513>.
- [21] W.E. Waldron, J.R. Hufton, S. Sircar, Production of hydrogen by cyclic sorption enhanced reaction process, *AIChE J.* 47 (2001) 1477–1479, <https://doi.org/10.1002/aic.690470623>.
- [22] E.R. van Selow, P.D. Cobden, P.A. Verbraeken, J.R. Hufton, R.W. van den Brink, Carbon Capture by Sorption-Enhanced Water–Gas Shift Reaction Process using Hydrotalcite-Based Material, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4184–4193, <https://doi.org/10.1021/ie801713a>.
- [23] D.P. Harrison, Sorption-enhanced hydrogen production: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6486–6501, <https://doi.org/10.1021/ie800298z>.
- [24] V.M. Lebarbier, R.A. Dagle, L. Kovarik, K.O. Albrecht, X. Li, L. Li, C.E. Taylor, X. Bao, Y. Wang, Sorption-enhanced synthetic natural gas (SNG) production from syngas: A novel process combining CO methanation, water-gas shift, and CO_2 capture, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 223–232, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.034>.
- [25] S. Walspurger, G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Sarić, W.G. Haije, Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 379–386, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
- [26] A. Catarina Faria, C.V. Miguel, L.M. Madeira, Thermodynamic analysis of the CO_2 methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading, *J. CO₂ Util.* 26 (2018) 271–280, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.005>.
- [27] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel, Sorption enhanced CO_2 methanation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9620–9625, <https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>.
- [28] R. Delmelle, R.B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, A. Heel, Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO_2 methanation, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 20185–20191, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.045>.
- [29] L. Wei, H. Azad, W. Haije, H. Grenman, W. de Jong, Pure methane from CO_2 hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021), 120399, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399>.
- [30] A. Coppola, F. Massa, P. Salatino, F. Scala, Evaluation of two sorbents for the sorption-enhanced methanation in a dual fluidized bed system, *Biomass Convers. Biorefinery* 11 (2021) 111–119, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00829-4>.
- [31] A. Coppola, F. Massa, P. Salatino, F. Scala, Fluidized bed CaO hydration-dehydration cycles for application to sorption-enhanced methanation, *Combust. Sci. Technol.* 191 (2019) 1724–1733, <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1640689>.
- [32] R. Mannschreck, I. Agirre, Sorption Enhanced Methanation: A Study on Reactor Configuration and Sorption Effects on the Sabatier Process, *Nevada State Undergrad. Res. J.* 5 (2019) 40–45. https://doi.org/10.15629/6.7.8.7.5_1_S-2019.5.
- [33] I. Agirre, E. Acha, J. Cambra, V.L. Barrio, Water Sorption Enhanced CO_2 Methanation Process: Optimization Of Reaction Conditions And Study Of Various Sorbents, *Chem. Eng. Sci.* 237 (2021), 116546, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116546>.
- [34] L. Luo, Y. Guo, T. Zhu, Y. Zheng, Adsorption Species Distribution and Multicomponent Adsorption Mechanism of SO_2 , NO , and CO_2 on Commercial

- Adsorbents, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 11026–11033, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01422>.
- [35] N. Thili, G. Grévilot, C. Vallières, Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 3 (2009) 519–527, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.04.005>.
- [36] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas- Chemical reaction engineering* (3ªEdición-3rd Edition), Limusa Wiley, Mexico, 2004.
- [37] R. Delmelle, J. Terreni, A. Remhof, A. Heel, J. Proost, A. Borgschulte, Evolution of Water Diffusion in a Sorption-Enhanced Methanation Catalyst, *Catalysts*. 8 (2018) 341, <https://doi.org/10.3390/catal8090341>.

PUBLICACIÓN II

Selection and Optimisation of a Zeolite/Catalyst Mixture for Sorption-Enhanced CO₂ Methanation (SEM) Process





Selection and optimisation of a zeolite/catalyst mixture for sorption-enhanced CO₂ methanation (SEM) process

Laura Gómez, Isabel Martínez^{*}, María Victoria Navarro, Ramón Murillo

Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

CO₂ capture
CO₂ methanation
Water adsorption
Zeolite
Rhodium catalyst

ABSTRACT

The sorption-enhanced methanation (SEM) process has emerged as a promising technology to produce high quality synthetic natural gas (SNG) from renewable sources under milder conditions than conventional methanation technologies. During the SEM process developed in this paper, an H₂O adsorbent is combined with a Rhodium-based catalyst to remove the H₂O generated during the CO₂ methanation reaction, shifting the equilibrium towards CH₄ formation. In this work, several commercial zeolites (3A, 4A, 5A and 13X) were studied as H₂O adsorbents under SEM conditions. Based on the study performed, zeolite 4A demonstrated to be the most suitable zeolite which, combined with the proposed catalyst, allowed maximising the production and purity of the obtained CH₄. The influence of gas space velocity, H₂/CO₂ ratio in the feed gas, zeolite/catalyst proportion and cyclic stability were analysed and optimized to maximise CH₄ production. When the process was run under SEM conditions using zeolite 4A as sorbent at 275 °C and a gas space velocity of 230 Nml/h-g_{cat}, the CH₄ content increased from 10.6 vol% in conventional methanation up to 85 vol% in the SEM conditions. Thus, the enhanced performance of the SEM process was demonstrated.

1. Introduction

Worldwide carbon dioxide (CO₂) emissions have dramatically increased in recent years due to the still well-deployed use of fossil fuels as the main primary energy source, corresponding to 36.4 Gt of CO₂ in 2021 [1]. These emissions are one of the main causes of global warming and, based on the International Energy Agency (IEA) predictions, these CO₂ emissions will keep on increasing as demand for coal, oil and gas rebounds with the economy [2]. For this reason, a global energy transition is urgently needed. To overcome these challenges, the European Union (EU) has set out to transform today's economy into a modern, competitive and resource-efficient economy through the European Green Deal (EGD). The EU is implementing appropriate policies to reduce net greenhouse gas emissions by at least 55% by 2030 [3] and to achieve a carbon neutral society by 2050. The EGD involves, above all, reducing emissions, investing in green technologies and preserving the natural environment [4]. One of the main strategies that pursue the EGD is to reduce pollutants (mainly SO₂ and NO_x) and CO₂ produced in power generation from fossil fuels. To this purpose, the integration of renewable energy sources into the gas grid is being encouraged. The recognition of clean and renewable energy sources as a viable

alternative to replace fossil fuels is fundamental to reduce global carbon emissions [5]. However, there are CO₂ emissions that cannot be avoided, such as those from industrial plants. In these cases, some solutions can provide significant energy savings and CO₂ emission reductions, such as increasing self-sufficiency through flexible energy production [6] and/or implementing recovery solutions and recycling strategies [7] in manufacturing processes and enhancing energy flexibility from the combination of renewable energy sources and carbon capture and utilisation (CCU) technologies [8,9].

In line with the objectives of the EGD, the production of synthetic natural gas (SNG) emerges as a promising solution in the medium term for the transition to net zero emissions for sectors that are dependent on natural gas [2]. SNG can be produced using a wide range of technologies both renewable and non-renewable [10]. Injecting renewable SNG into the well-developed gas grid could contribute to replace the fossil natural gas without any limitations [11]. In recent years, the methanation of CO₂ (Eqs. 1–3), known as the Sabatier reaction, is gaining attention for the production of SNG. As can be seen from 2 the synthesis of renewable methane (CH₄), a renewable source of both H₂ and CO₂ is needed. Renewable H₂ can be produced by water electrolysis using renewable energy sources, such as solar or wind energy while CO₂ can be obtained

^{*} Corresponding author.

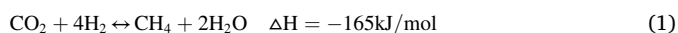
E-mail address: imartinez@icb.csic.es (I. Martínez).

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102611>

Received 1 September 2023; Received in revised form 18 October 2023; Accepted 20 October 2023

2212-9820/© 2023 Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

from biomass as a renewable source or captured directly from industrial processes or even air, revalorising CO₂ emissions that cannot be avoided into high value-added products. This work proposes to use CO₂ captured from industrial processes as a source of CO₂. The use of this captured CO₂ can play a role in achieving climate targets as a part of an “all technologies” approach. This CO₂ does not necessarily contribute to the reduction of CO₂ emissions, but it can bring climate benefits by using low-carbon energy and displacing a product with higher life cycle emissions such as fossil-based natural gas [12]. Moreover, the SNG produced using captured CO₂ would have great potential to be used as an energy carrier and storage of renewable energy [13,14]. In this way, the problem caused by intermittent renewable energies could be solved [15].



The CO₂ methanation is an exothermic reaction thermodynamically favoured at low temperatures and high pressures. It is well-known that CO₂ is a very stable and rather unreactive molecule. Therefore, although thermodynamic calculations predict that the methanation process can be performed, the conversion of CO₂ into CH₄ needs an efficient catalyst to improve the kinetics of the reaction. Depending on the catalyst used, the reaction can take place at temperatures between 200 and 500 °C [16]. Nickel-based catalysts are the most widely used catalysts in CO₂ methanation at high temperature due to their high activity and selectivity in addition to their relatively low cost compared to other metals [17,18]. However, due to the high reaction temperature required, the formation of coke (4), which deactivates the catalyst, is also favoured when using this kind of catalyst [19]. Therefore, to be able to operate at lower temperatures, there is a growing interest in catalysts with noble metals as active phases like Rhodium (Rh) [20–22] and Ruthenium (Ru) [23–25]. Ru-based catalysts are more active for methanation reaction than Rh-based catalysts, although their selectivity is poorer [26]. With the objective of operating at low temperatures and to avoid coke formation, a Rh-based catalyst has been selected in this work as it has an acceptable activity for the methanation process at lower temperatures, which favours the adsorption capacities of the zeolites for SEM process and avoid the coke formation. Moreover, it is demonstrated that Rh-containing catalysts have a good sulphur tolerance [27].

Since CO₂ methanation is a highly exothermic reaction, one of the main problems that presents is the temperature rise during the reaction which can deactivate the catalyst by sintering. Therefore, in recent years, intensive research is being carried out to overcome the limitations of heat transfer as well as process intensification approaches to produce high quality SNG at reduced costs [28]. Efforts are being made both to improve catalyst activity and to design reactors that could enhance heat transfer during the methanation reaction and allow for tight temperature control [29,30]. Over the last few years, the concept of sorption-enhanced methanation (SEM) has been proposed as a potential solution for the intensified production of high purity CH₄ under less stringent pressure and temperature conditions [31].

The SEM process is based on Le Chatelier's principle that states that the equilibrium of the reaction is strongly favoured to products when one of them is selectively removed from the reaction medium. In this process, the steam generated by the methanation reaction is removed from the gas phase by the addition of a sorbent material shifting the equilibrium to CH₄ production [32–34]. In recent years, little literature has been published on the SEM process following two different strategies: i) methanation active catalysts are combined with zeolites as adsorbent materials [35–37], or ii) zeolites with sufficient adsorption capacity are modified to include catalytic activity. In 1932 Mc Bain described the zeolites as “molecular sieves” with affinity for certain molecules during molecular adsorption [38]. The adsorption of

molecules takes place by diffusion mechanisms, which transport the adsorbates from the external surface to the internal porosity of an adsorbent particle [39]. Linde Type A (LTA) and Faujasite (FAU) zeolites have been widely used for water adsorption because they are hydrophilic, presenting a high-water adsorption capacity and high thermal stability [40]. Walspurger et al. was one of the first to study the SEM process [33]. In this study, a complete conversion of CO₂ was achieved during the methanation reaction, combining a commercial Ni-based catalyst with a zeolite 4A at 250 °C, atmospheric pressure, with a gas hourly space velocity of 375 Nml/h·g_{cat}, and a feed gas highly diluted in CH₄. Some years later, SEM experiments were carried out using zeolites 5A and 13X impregnated with Ni [36] operating under conditions very similar to those explained above. Complete conversion of CO₂ and 100% selectivity toward CH₄ was fulfilled in this case. For both cases, the CO₂ conversion improved from 70–80% during conventional methanation to 100% under SEM conditions. This work used other previous works as reference in which Ni was impregnated on zeolites 5A and 13X operating at temperatures of 300 °C [41] or 170 °C [11] using as reactants pure H₂/CO₂ streams in stoichiometric proportions with a gas space velocity of 494 Nml/h·g_{cat} and 231 Nml/h·g_{cat}, respectively. Once the potential of SEM process for high purity CH₄ production was demonstrated, SEM studies at higher pressure and gas space velocities close to industrial conditions started to be published. In this sense, theoretical articles were published studying fluid dynamics and transport limitations [31,39,42]. In the works in which higher pressures of either 10 bar [43] or 15 bar [32] were used, a Ni-based catalyst was combined with zeolite 4A and in any of the conditions tested complete conversion of CO₂ was fulfilled operating at temperatures close to 300 °C. In recent years, novel configurations for the SEM process based on two interconnected fluidized beds have been proposed using zeolite 3A as an adsorbent [35]. Recently, a simulation study of the SEM process has been published combining this zeolite 3A with a commercial Ni-based catalyst, in which operating conditions have been optimized to maximize reaction yield toward CH₄ while minimizing the compression work consumption [44]. Moreover, several works have been published on the development of detailed reactor models suitable for the SEM process, concluding in most of the cases that, the thermal design of the reactor is of utmost importance and that more sophisticated models are essential for an accurate description of the process. In this sense, Kiefer et al. provided a comprehensive understanding of the process and a guide for reactor engineering, assessing the interactions between the thermal behaviour and the resulting performance of fixed bed SEM reactors [13]. Bare-schino et al. developed a 2D heterogeneous and dynamic mathematical model for a packed bed reactor with external cooling to investigate the effect of main operating and design parameters such as reactor dimensions, distribution of adsorbents, external and internal mass transfer limitations, etc [45]. Based on this context, there is no consensus about the most promising zeolite for undergoing SEM process. Different zeolites have been studied in the literature under different operating conditions and catalysts that have been tuned for reaching maximum CO₂ conversion and CH₄ yields. Thus, the aim of this work is to assess the performance of the most studied zeolites in the literature (i.e. 3A, 4A, 5A and 13X) under similar SEM conditions and same methanation catalyst to determine the most promising adsorbent for SEM process. In this work, the SEM process is demonstrated through zeolite addition as a water adsorbent in the CO₂ methanation at atmospheric pressure to improve CH₄ yield. Firstly, the CH₄ purity obtained for the different combinations of zeolite/ catalyst are discussed when being operated under similar experimental conditions. Then, the effect of the gas space velocity on the CH₄ content reached is assessed. Once the best zeolite/catalyst combination is selected, the H₂/CO₂ ratio and zeolite/catalyst ratio are optimised. Finally, the stability of the process is evaluated through multiple methanation/regeneration cycles.

Table 1

Carbon and hydrogen molar balances for the conventional methanation and SEM experiments.

Inlet gas	Outlet gas	Balance
CO_2^{in}	$CO^{out}, CH_4^{out}, CO_2^{out}$	$N_{CO_2}^{in} = N_{CO}^{out} + N_{CO_2}^{out} + N_{CH_4}^{out}$
Hydrogen molar balance in methanation		
Reactant	Products	Balance
H_2^{in}	$H_2^{out}, CH_4^{out}, H_2O^{out}$	$N_{H_2}^{in} = N_{H_2}^{out} + 2 \cdot N_{CH_4}^{out} + N_{H_2O}^{out}$
Hydrogen molar balance in SEM process		
Reactant	Products	Balance
H_2^{in}	$H_2^{out}, CH_4^{out}, H_2O^{out}$	$N_{H_2}^{in} = N_{H_2}^{out} + 2 \cdot N_{CH_4}^{out} + N_{H_2O}^{out} + N_{H_2O}^{ADS}$

2. Materials and methods

2.1. Description and characterisation of solid materials

A commercial catalyst and four commercial adsorbents were selected to study the SEM process, leading to a final set of four adsorbent/catalyst combinations. The catalyst used was a commercial Rh-based catalyst (Johnson Matthey) which was used under both conventional methanation and SEM experimental conditions. For the conventional methanation tests, the catalyst was mixed with SiC (VWR Chemicals BDH Prolabo) in a mass ratio of 5/1 (SiC/catalyst) to reduce the temperature profile in the catalytic bed and compensate for the adsorbent absence. The particle sizes used were 100–200 μm for the Rh-based catalyst and 200–300 μm for the SiC. For SEM tests, four different types of zeolite were used as potential water adsorbents, namely Zeolite LTA 3A (3A) (Supelco Sigma-Aldrich), Zeolite LTA 4A (4A) (Thermo Fisher Scientific – Alfa Aesar), Zeolite LTA 5A (5A) (Supelco Sigma-Aldrich) and FAU 13X (13X) (Supelco Sigma-Aldrich). Zeolites 3A and 4A were sieved to 200–300 μm and zeolites 5A and 13X to 117–250 μm and then, physically mixed with the Rh-based catalyst that was crushed to the same size as in conventional methanation.

Zeolite samples were characterised by N_2 adsorption at -196°C using a Quantachrome apparatus. From these data, the surface area was calculated using the BET equation (S_{BET}) over a relative pressure range optimised through the Reuquerol method, total micropore volume (V_{MICRO}) was calculated by applying the Dubinin-Radushkevich equation and mesopore volume (V_{MESO}) was calculated from the difference between total pore volume at 0.99 relative pressure and V_{MICRO} . The Si/Al ratio was calculated by Inductively Coupled Plasma (ICP). In addition, since zeolites were going to be used under SEM process conditions, the H_2O , CO_2 , H_2 and CO adsorption capacities were studied. Temperature programmed tests were performed by using a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument equipped with a thermal conductivity detector to provide information on the CO and H_2 adsorption capacities. For this purpose, tests were carried out using 10 vol% CO/He and 10 vol% H_2/Ar , respectively, over a temperature range of 25°C – 450°C . On the other hand, the H_2O and CO_2 adsorption capacities were determined in a thermogravimetric analyser (TGA), which has been already described elsewhere [22]. These tests commenced with a heating period in N_2 to desorb the moisture trapped in the zeolite during its handling up to 400°C until no weight variation was registered (around 60 min), as explained in a previous work [22]. Solid sample was then cooled down in N_2 to the desired adsorption temperature, which was modified between 200°C and 350°C . Once cooled, the adsorption step was initiated when feeding a gas mixture of 20 vol% H_2O/N_2 or 20 vol% CO_2/N_2 , which was kept for 60 min although stable conditions were reached earlier.

2.2. Micro fixed-bed reactor experiments

Experiments performed in this work were carried out in a micro-fixed bed reactor coupled to Quadrupole mass spectrometer (OmniStar, Pfeiffer Vacuum) to analyse online the gas product composition monitoring the following masses: $m/z = 2$ for H_2 , $m/z = 15$ for CH_4 , $m/z = 18$

for H_2O , $m/z = 28$ for CO , $m/z = 40$ for Ar , and both $m/z = 28$ and 44 for CO_2 . Further information about this experimental setup has been recently described by the authors in [22]. In addition to SEM experiments, conventional methanation tests were performed using the same Rh-based catalyst mixed with SiC as benchmark. Before starting conventional methanation and SEM tests, the catalyst was reduced with a gas mixture of 10 vol% H_2/Ar (total gas flow 30 Nml/min) at 400°C for 60 min. Solids were then cooled down to the desired temperature in the same gas mixture. In the next step, the H_2/CO_2 mixtures were stabilised in a secondary line bypassing the reactor before making them flow through the catalytic bed to proceed with the conventional methanation or SEM stage. These conditions were maintained until the concentration of the products turned constant. Conventional methanation and SEM experiments were done using 350 mg of catalyst, which was mixed with SiC (in a SiC/catalyst mass ratio of 5/1) or zeolite with a bed length of 6 cm.

Conventional methanation experiments were done at different temperatures (200 – 225 – 250 – 275 – 300°C), different H_2/CO_2 ratios (3.5/1, 4/1, 4.5/1) in the feed gas and two gas space velocities (0.45 and 0.58 $\text{kg}_{CO_2}/\text{h} \cdot \text{kg}_{cat}$ or 230 – 300 Nml/h $\cdot\text{g}_{cat}$). SEM experiments were performed at 275°C for a stoichiometric mixture of H_2/CO_2 as a feed gas. The experiments were done with zeolites 3A, 4A, 5A and 13X at 275°C with different ratios H_2/CO_2 (3/1, 4/1, 5/1) as a feed gas for two gas space velocities of 0.45 and 0.58 $\text{kg}_{CO_2}/\text{h} \cdot \text{kg}_{cat}$. The effect of the catalyst/zeolite ratio was studied by performing tests at 1/3, 1/4, and 1/5 ratios and the stability of the mixture was analyzed during 10 SEM/regeneration cycles.

Several key metrics were defined to assess conventional methanation and SEM performances. CO_2 conversion (X_{CO_2}), H_2 conversion (X_{H_2}), selectivity to CH_4 (S_{CH_4}) and CH_4 yield (Y_{CH_4}) are defined according to Eqs. (4–7), where N^{in} and N^{out} indicate the inlet and outlet molar flow of the compounds in mol/min.

$$X_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}^{in} - N_{CO_2}^{out}}{N_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad (4)$$

$$X_{H_2} = \frac{N_{H_2}^{in} - N_{H_2}^{out}}{N_{H_2}^{in}} \times 100 \quad (5)$$

$$S_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}^{out}}{N_{CH_4}^{out} + N_{CO}^{out}} \times 100 \quad (6)$$

$$Y_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}^{out}}{N_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad (7)$$

Moreover, the carbon and hydrogen molar balances were calculated for the conventional methanation and SEM experiments to confirm the accuracy of the results obtained according to the equations shown in Table 1. For the SEM experiments, the hydrogen balance considered that part of the H_2O produced during the methanation reaction is adsorbed by the zeolite. For this reason, the moles of H_2O adsorbed (i.e. $N_{H_2O}^{ADS}$) by the zeolite during the SEM stage correspond to the moles of H_2 that did not come out in the form of H_2 , CH_4 or H_2O as product gas during this stage. Thus, for the SEM experiments, the hydrogen balance was used to

calculate the amount of H₂O adsorbed by the zeolite, which was then used to calculate the H₂O adsorption capacity of the zeolite as grams of H₂O adsorbed per gram of zeolite.

3. Results and discussion

3.1. Zeolites' performance

The zeolites studied in this work (3A, 4A, 5A, 13X) were activated with a calcination stage during 6 h at 450 °C in a muffle oven (heating rate of 5 °C/min) before being used. This activation method was used to convert the zeolite into the protonic form [46]. Such conditions were determined as the most appropriate for the zeolites when being used as water adsorbents in a previous work published by the authors [22]. N₂ adsorption isotherms for the activated zeolites are shown in Fig. 1. It can be observed that the zeolites exhibited a typical type I isotherm, according to IUPAC's classification [47]. Zeolites showed a high N₂ uptake at very low relative pressures, which is characteristic of microporous materials [48]. Textural parameters such as surface area and pore volume of the zeolites determined from N₂ adsorption isotherms are listed in Table 2. The pore size of zeolites was calculated with the N₂ adsorption isotherm, using the Density Functional Theory (DFT). However, it was not possible to calculate the pore size in the case of zeolite 3A because the diameter of the N₂ molecule is 3.6 Å, which is larger than the pore size of this zeolite.

Differences in the textural characterization of these zeolites could induce differences in H₂O, CO₂, H₂ and CO adsorption capacities. Temperature programmed tests were performed and it was concluded that none of the zeolites used in this work adsorbed H₂ while showing marginal affinity towards CO over the whole temperature range tested (i.e. 0.019, 0.069, 0.058, and 0.037 g_{CO}/g_{zeolite} was adsorbed by zeolite 3A, 4A, 5A and 13X respectively). The H₂O adsorption capacity of the zeolites in terms of temperature, which was determined through TGA measurements, is shown in Fig. 2.

Fig. 2 shows that the amount of H₂O adsorbed decreases with the increasing temperature, as expected, due to the exothermic nature of the adsorption process. The highest H₂O adsorption capacities along the temperature range studied were found for the zeolite 4A, which showed an adsorption capacity of 0.186 g_{H2O}/g_{zeolite} at the lowest temperature tested (i.e. 200 °C). Conversely, the lowest H₂O adsorption capacities were observed for the zeolite 3A, which adsorbed 0.065 g_{H2O}/g_{zeolite} at

200 °C. For all the zeolites, the H₂O adsorption capacities were significantly reduced when the adsorption temperature increased to 300 °C, decreasing to approximately 0.065 g_{H2O}/g_{zeolite} for the zeolites 4A and 13X and 0.018 g_{H2O}/g_{zeolite} for zeolite 3A. Considering the textural characterization results given in Table 2, it can be noticed that those zeolites with the highest S_{BET} and V_{MICRO} corresponded to those showing the highest H₂O adsorption capacities, which is in agreement with the result obtained by N₂ isotherms [49]. Regarding to CO₂ adsorption, Table 2 shows the H₂O and CO₂ adsorption capacities for the zeolites at 275 °C where preferential adsorption of H₂O can be observed due to the smaller kinetic diameter of H₂O (i.e. 2.7 Å) compared to that of the CO₂ (i.e. 3.3 Å), which is an important factor on the performance of all molecular sieves [50,51]. The size of the CO₂ molecule is larger than the pore diameter of the 3A molecular sieve but is lower than the pore diameter of zeolites 4A, 5A and 13X while the diameter of the H₂O molecule is lower than any of the four types of the molecular sieves used in this work. Therefore, all the zeolites can easily adsorb H₂O or CO₂, except for zeolite 3A, in which CO₂ adsorption is restricted showing a low CO₂ adsorption capacity. Zeolites can also be classified according to their Si/Al mass ratio since the affinity towards polar or non-polar molecules can change. A low ratio (Si/Al=1–2) renders the surface of the zeolite hydrophilic while a high ratio (Si/Al > 10) renders it hydrophobic [52]. A Si/Al ratio between 1.4 and 1.6 (see Table 2) was calculated for all zeolites studied in this work based on the results obtained from ICP analysis. This low Si/Al ratio indicates high hydrophilicity of the materials, thus favouring a strong interaction with polar molecules such as H₂O rather than non-polar ones such as CO₂. To compare the selectivity to each component the size-selectivity index (SSI) was calculated through 9.

$$SSI = S_{H_2O} / S_{CO_2} \quad (8)$$

where S_{H_2O} and S_{CO_2} are the amount of H₂O and CO₂ adsorbed by the zeolite [53]. S_{H_2O} was calculated applying the molar balance of hydrogen described in Table 2 and S_{CO_2} was estimated from the calculated $N_{CO_2}^{out}$ (7) and then, both values were corroborated experimentally during the regeneration step.

3.2. Catalyst performance

The methanation activity of the Rh-based catalyst was evaluated in the micro fixed-bed reactor to determine the temperature dependence of the CH₄ production at a given gas space velocity. Thus, CO₂ methanation experiments were performed at atmospheric pressure, in the same temperature range as the zeolite study, between 200 °C – 300 °C, with three reaction mixtures of H₂/CO₂ (i.e. molar ratios of 3.5/1 – 4/1 – 4.5/1) and two different gas space velocities 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}•h and 0.45 kg_{CO2}/kg_{cat}•h, which corresponded to 300 ml_{CO2}/kg_{cat}•h and 230 ml_{CO2}/kg_{cat}•h, respectively. The different H₂/CO₂ ratios studied were chosen based on the values proposed in the published literature for CO₂ methanation reaction [54], but considering the experimental limitations of the setup used in this study. Gas space velocities analysed (i.e. 230–300 Nml/h•g_{cat}) fell in the range of values found in the literature for SEM under similar conditions of temperature and pressure (i.e. 200–500 Nml/h•g_{cat}). This was done to be able to compare the performance of the SEM process to that of conventional methanation under the same experimental conditions.

The results obtained at different temperatures and H₂/CO₂ ratios for the conventional methanation are displayed in Fig. 3 (top). The equilibrium conversion of CO₂ for methanation reaction (2) was included in the figure for the sake of comparison. It can be observed that X_{CO2} gradually increased with the temperature up to 66% at 300 °C, still below the thermodynamic equilibrium (95.3%), whereas at the lowest temperatures studied in this work, X_{CO2} remained below 5% for all the conditions shown in Fig. 3 (down). Due to the exothermicity of the methanation reaction, it should be thermodynamically favoured at low

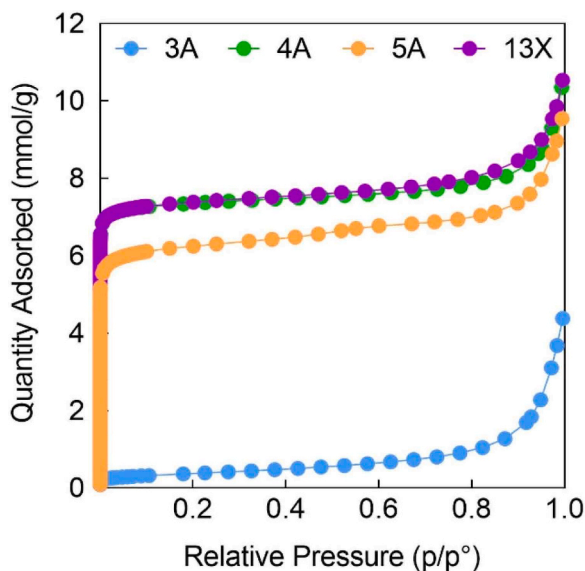


Fig. 1. N₂ adsorption isotherms of zeolites 3A, 4A, 5A and 13X used in this work.

Table 2

Results obtained from the textural and physical-chemical characterisation of zeolites 3A, 4A, 5A and 13X used in this work. H₂O and CO₂ adsorption capacities were calculated at 275 °C, 20 vol% H₂O in N₂ and 20 vol% CO₂ in N₂, respectively

	S _{BET} (m ² /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)	Pore size (Å)	Adsorption capacities		Si/Al (mass ratio)	SSI
					g _{H2O} /g _{zeolite} •100	g _{CO2} /g _{zeolite} •100		
3A	30	0.001	0.150	–	2.9	0.13	1.38	22.3
4A	678	0.219	0.132	3.7	9.6	1.8	1.58	5.3
5A	562	0.185	0.146	5.1	6.1	0.95	1.38	6.4
13X	677	0.229	0.135	7.2	8.0	1.5	1.5	5.3

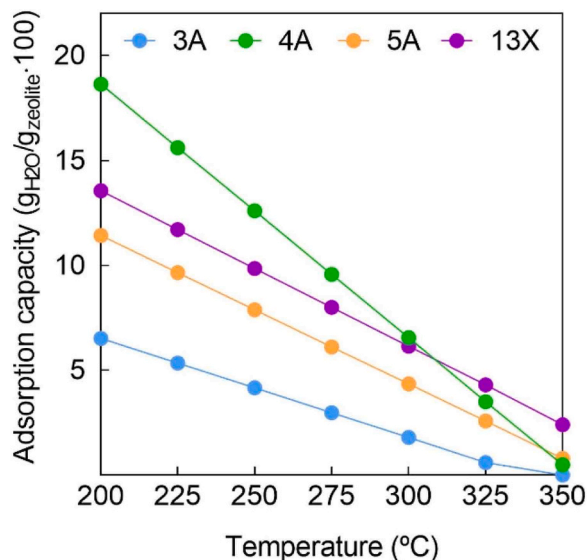


Fig. 2. H₂O adsorption capacities of zeolites 3A, 4A, 5A and 13X used in this work at different temperatures (20 vol% H₂O in N₂).

temperatures, but then reaction kinetics become the limiting factor. Hence, the methanation of CO₂ is a kinetically controlled reaction [25]. However, it is important to highlight that S_{CH₄} was 100% in all cases. According to the analysis of the product gas, it was confirmed that Reverse Water Gas Shift (3) did not occur since CO was not detected among the reaction products and the ratio of H₂O and CH₄ was 2:1, in agreement with the stoichiometry of CO₂ methanation reaction (2).

Table 3 summarises the results of X_{CO₂}, X_{H₂}, Y_{CH₄} and CH₄ content in the product gas obtained at different H₂/CO₂ ratios. It can be observed that the differences found at 200 °C – 225 °C were almost negligible since at these temperatures the catalyst showed low activity. At temperatures above 250 °C, experiments with a sub-stoichiometric H₂/CO₂ ratio showed the lowest X_{CO₂} and Y_{CH₄}. At higher H₂/CO₂ ratios, X_{CO₂} and Y_{CH₄} increased, whereas the content of CH₄ in the product gas remained almost constant. For example, at 300 °C, when the H₂/CO₂ ratio was increased from 3.5/1–4.5/1, X_{CO₂} and Y_{CH₄} increased from 55.1% to 66.1% and 53.2–62.4%, respectively, whereas the CH₄ content barely changed from 16.0 vol% to 15.4 vol%. The reason behind this fact is that the higher X_{CO₂} reached when increasing the H₂/CO₂ ratio in the feed gas compensates with the higher amount of H₂ in the gas, resulting in an almost constant value of CH₄ content at a given temperature.

Based on published data on CO₂ methanation, carbon deposition could be related to the H₂/CO₂ ratio in the feed gas since in the theoretical study performed by Gao et al. carbon deposition occurred at low H₂/CO₂ ratios at temperatures around 400 °C [54]. To elucidate this fact, it was calculated the carbon yield (Y_C) for each experiment in Table 3, and it was observed that, under the experimental conditions studied (3.5–4.5 H₂/CO₂, 200 °C – 300 °C with a gas space velocity of 0.58 kg_{CO₂}/h•kg_{cat}), Y_C was greater than 95% for all cases regardless of

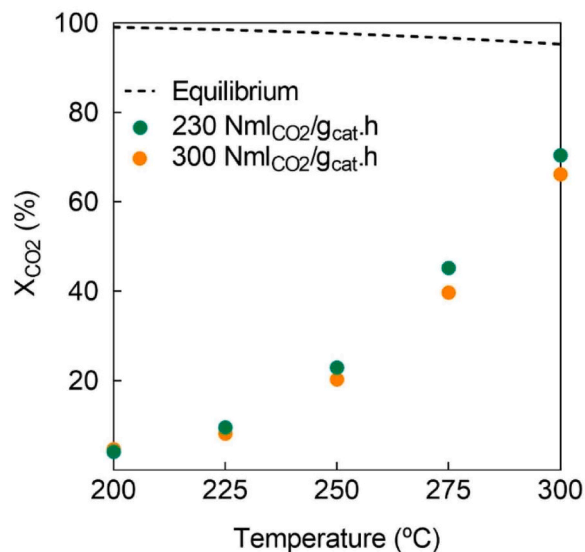
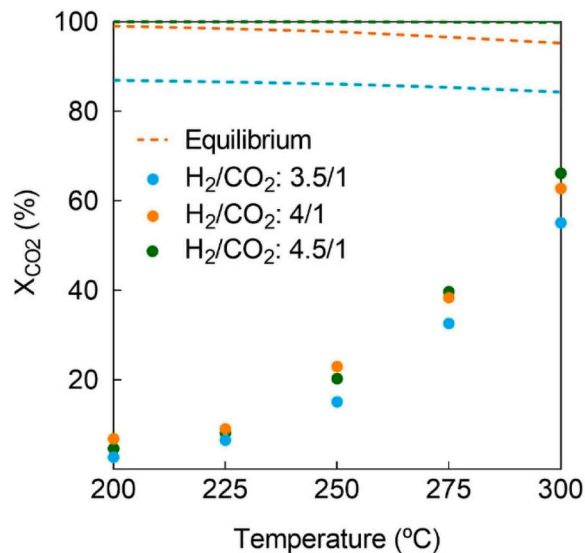


Fig. 3. CO₂ conversion for conventional CO₂ methanation at different temperatures and H₂/CO₂ ratios (Gas space velocity of 0.58 kg_{CO₂}/h•kg_{cat}) (top) and at different temperatures and gas space velocities (stoichiometric H₂/CO₂ ratio) (down).

the H₂/CO₂ ratio used.

After these analyses, it was concluded that the H₂/CO₂ ratio should not be less than 4 to obtain a good catalytic activity and the stoichiometric ratio has been selected for the rest of the experiments.

The influence of gas space velocity on the formation of CH₄ was investigated, modifying such variables between 300 Nml/g_{cat}•h and 230 Nml/g_{cat}•h for a constant H₂/CO₂ ratio of 4/1. Table 4 summarises the

Table 3Performance results obtained for conventional CO₂ methanation at different temperatures and H₂/CO₂ ratios (gas space velocity was kept constant at 300 Nml/g_{cat}·h).

H ₂ /CO ₂ : 3.5/1					H ₂ /CO ₂ : 4/1				H ₂ /CO ₂ : 4.5/1			
T [°C]	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Y _{CH4} [%]	CH ₄ [vol%]	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Y _{CH4} [%]	CH ₄ [vol%]	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Y _{CH4} [%]	CH ₄ [vol%]
200	2.7	5.2	2.4	0.5	6.8	5.2	3.7	0.8	4.6	4.9	3.3	0.7
225	6.5	9.9	6.6	1.5	9	8.8	8.2	1.8	8.1	8.1	8.1	1.5
250	15.1	20.3	16.0	3.9	22.9	16.6	16	3.6	20.3	16.7	18.2	3.6
275	32.6	39.2	31.6	8.4	38.4	35.9	34.3	8.3	39.7	33.4	36.7	8.0
300	55.1	64	53.2	16.0	62.8	61.4	57.6	16.0	66.1	57.7	62.4	15.4

Table 4Performance results obtained for conventional CO₂ methanation at different temperatures and gas space velocities (4/1 H₂/CO₂).

Equilibrium values*									
T [°C]	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Y _{CH4} [%]	Gas product composition [vol%]					
				CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	
200	99.1	98.9	99	32.8	1.4	65.5	0.0	0.3	
225	98.5	98.4	98.5	32.5	2.2	64.9	0.0	0.5	
250	97.7	97.6	97.7	32	3.2	64	0.0	0.8	
275	96.6	96.5	96.6	31.5	4.6	62.9	0.0	1.1	
300	95.3	95.1	95.3	30.7	6.3	61.5	0.0	1.5	
Experimental values (300 Nml/g _{cat} ·h)									
T [°C]	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Y _{CH4} [%]	Gas product composition [vol%]					
				CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	
200	6.8	5.2	3.6	0.8	77.8	1.5	0	19.9	
225	9	8.8	8.2	1.8	75.0	3.5	0	19.7	
250	22.9	16.6	16.8	3.5	71.9	7.1	0	17.5	
275	38.4	35.9	35.2	8.3	59.9	16.5	0	15.3	
300	62.8	61.4	60.5	16.0	41.4	32.1	0	10.5	
Experimental values (230 Nml/g _{cat} ·h)									
T [°C]	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Y _{CH4} [%]	Gas product composition [vol%]					
				CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	
200	4.0	4.4	3.8	0.8	78.0	1.6	0	19.6	
225	9.5	10.1	9.9	2.1	74.9	4.1	0	18.8	
250	22.9	23.5	22.5	4.9	68.2	9.9	0	17	
275	45.2	45.1	43.8	10.6	54.5	21.2	0	13.7	
300	70.4	69.4	68.8	18.8	35.0	37.6	0	8.5	

* Equilibrium values calculated with HSC Chemistry software (v-5.1) and considering stoichiometric proportions for H₂/CO₂ mixtures

X_{CO2}, X_{H2}, Y_{CH4} and CH₄ content results obtained. The correlation between the selectivity and gas space velocity has been reported by some authors in the literature [55–57], in most cases during the CO₂ methanation reaction, the S_{CH4} follows the same trend as the X_{CO2}. As explained above and as can be seen from Fig. 3, higher X_{CO2} was observed at higher temperatures and lower gas space velocities. This occurred because the reaction was operated below the thermodynamic equilibrium so, lower gas space velocity will result in higher X_{CO2} and S_{CH4}. However, for the Rh-based catalyst used in this work, in all cases, the selectivity towards CH₄ was 100%. Fig. 3 (down) shows the X_{CO2} obtained for the two different gas space velocities investigated when the temperature was modified. In Table 4, it is observed that, at 300 °C when the gas space velocity was decreased from 300 Nml/g_{cat}·h to 230 Nml/g_{cat}·h, X_{CO2} slightly increased from 62.8% to 70.4%, X_{H2} increased from 61.4% to 69.4% and the CH₄ vol% content increased from 16 vol% to 18.8 vol% respectively. As can be seen from the data in Table 4, a decrease in gas space velocity caused a mild enhancement of the catalytic activity. For both space velocities tested, it was observed that the selectivity to CH₄ was 100% as no CO was observed in the product gas and a stoichiometric H₂O/CH₄ ratio of the CO₂ methanation reaction (2) was always achieved (H₂O/CH₄: 2/1).

3.3. CO₂ SEM experiments

Based on the results obtained in the individual studies performed for the zeolites and the catalyst, the operational conditions for the CO₂ SEM study were chosen. Concretely, a zeolite/catalyst mass ratio of 5/1, 300 Nml/g_{cat}·h an H₂/CO₂ ratio of 4 in the feed gas and a temperature of 275 °C were used. The reaction temperature has to be balanced to benefit

both functional materials, i.e. zeolite and catalyst. On the one hand, the reaction temperature should be maintained as low as possible to enhance the H₂O adsorption capacity of zeolites but, on the other hand, it is important to consider that the catalyst has to operate under proper kinetic conditions [32]. Increasing the temperature allows working with faster kinetics for the catalyst but reduced the adsorption capacity of the zeolite [13]. For this reason, a temperature of 275 °C was chosen because this value ensured acceptable catalytic activity in CO₂

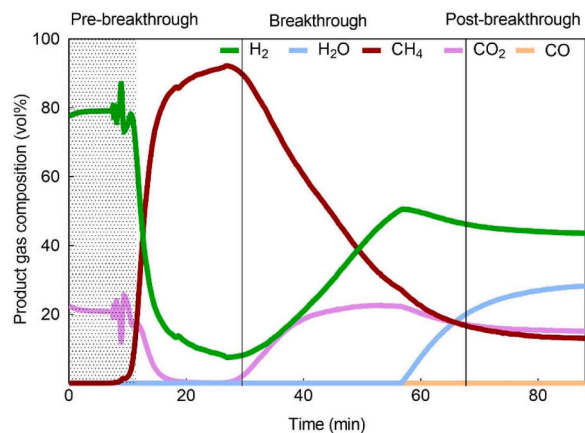


Fig. 4. Gas concentration profile at the reactor outlet during a SEM experiment at 275 °C with stoichiometric H₂/CO₂ mixture as feed gas (CO₂ space velocity was kept at 230 Nml/g_{cat}·h).

methanation (X_{CO_2} of 38.4% in Table 4) while there was still room for improvement to demonstrate the process enhancement due to the H₂O adsorption by the zeolites. At this temperature, the H₂O adsorption capacities determined in the TGA yielded 0.029 g_{H₂O}/g_{zeolite}, 0.096 g_{H₂O}/g_{zeolite}, 0.061 g_{H₂O}/g_{zeolite}, 0.080 g_{H₂O}/g_{zeolite} for zeolites 3A, 4A, 5A and 13X respectively, which were sufficiently high as to appreciate the improvement in the CO₂ conversion into CH₄. Fig. 4 shows the product gas composition reached at the outlet of the reactor during a SEM experiment using zeolite 4A operating at 275 °C with stoichiometric H₂/CO₂ mixture as a feed gas keeping a gas space velocity of 0.45 kg_{CO₂}/kg_{cat}·h. It can be observed that three characteristic stages can be identified during a typical SEM experiment [22]. The first minutes corresponded to a transient period in which the reactants start flowing through the reactor from the auxiliary gas bypass. Then the beginning of the SEM experiment takes place with a pre-breakthrough period, in which the H₂O produced in the methanation reaction is adsorbed inside the zeolite pores and so the reaction is favoured towards the production of CH₄. During this period, no H₂O was detected in the reactor outlet gas stream and the CH₄ content was maximised. The onset of the SEM breakthrough corresponded to the moment when the total amount of H₂O retained in the zeolite approaches its maximum adsorption capacity and the zeolite become saturated. At this moment, the content of CH₄ in the product gas decreases whereas the CO₂ and H₂ start to increase. Once the zeolite is no longer active and the H₂O adsorption equilibrium is reached, the post-breakthrough period starts, and conventional CO₂ methanation is presumably taking place [11,58].

As shown during the pre-breakthrough period in Fig. 4, the only product gas species observed corresponded to CH₄ and unreacted H₂. This behaviour had been noticed previously when a Rh-based catalyst with zeolite 5A was combined under SEM conditions [22]. This unreacted H₂ present in the product gas should be associated with unreacted CO₂ that was adsorbed by the zeolite together with the H₂O formed in the methanation reaction since the feed gas used contained H₂/CO₂ in stoichiometric proportions. This adsorption of CO₂ was confirmed during the desorption process performed when the SEM stage finished since the outlet gas composition monitored during the regeneration of the zeolite revealed the presence of CO₂. To be able to determine the real X_{CO_2} during the pre-breakthrough period of SEM, it was calculated the amount of CO₂ that should be present in the product gas if no CO₂ adsorption had taken place as indicated (10), which was used to calculate an appropriate X_{CO_2} [22]. Referencing the profile shown in Fig. 4, a theoretical X_{CO_2} of 92.15% was obtained.

$$N_{\text{CO}_2}^{\text{out}*} = N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - (N_{\text{H}_2}^{\text{in}} - N_{\text{H}_2}^{\text{out}})/4 \quad (9)$$

3.3.1. Effect of the zeolite

The performance of the zeolite in the presence of other components (mostly CO₂) may be affected as it was described in Section 3.1 where gas mixtures containing H₂O and N₂ were used. Also, in the literature, it has been reported that physisorbed CO₂ may be displaced by the presence of H₂O forming carbonates or that selectivity towards H₂O may be increased in the presence of CO₂ due to the strong interaction between H₂O molecules and cationic sites in the zeolite [59,60]. The differences between CO₂-H₂O competitive adsorption and its selectivity can be explained by thermodynamic properties. More specifically, due to the possible changes in the adsorption enthalpy of the molecules that reflect the adsorbate-adsorbent interaction, a more negative adsorption enthalpy value indicates a stronger interaction between adsorbate and adsorbent. The enthalpy of adsorption of pure CO₂ ranges from − 29 to − 35 kJ/mol. The enthalpy of adsorption of H₂O under low loadings is generally lower than that of CO₂, which is around − 20 kJ/mol. However, as H₂O approaches saturation, its adsorption enthalpy ranges from − 45 to − 75 kJ/mol. Hence, H₂O molecules can significantly affect CO₂ adsorption [61–63]. Considering the variations in the adsorption enthalpy, the Gibbs free adsorption energies (ΔG) can be estimated. Under conditions approaching saturation, the enthalpy of adsorption of

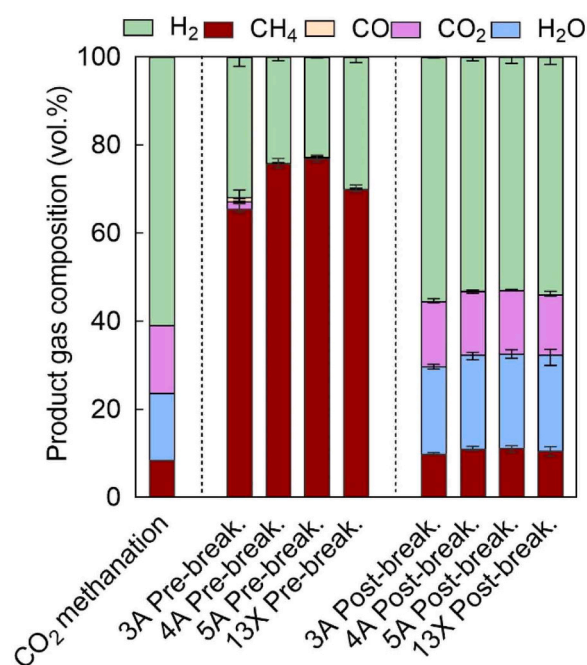


Fig. 5. Gas product composition reached during conventional CO₂ methanation and SEM experiments at 275 °C and 300 NmL/g_{cat}·h for the four adsorbent/catalyst combinations (3A/Rh, 4A/Rh, 5A/Rh and 13X/Rh).

H₂O becomes more negative and therefore, the ΔG also becomes more negative, indicating that the interaction between the H₂O molecules and the framework of the zeolite are stronger than those of the CO₂ molecules, and thus resulting in a greater preference for H₂O adsorption than for CO₂ [64].

Such behaviour may influence the performance of the SEM process in terms of CH₄ purity and yield fulfilled during the pre-breakthrough period or duration of the pre-breakthrough period. In these experiments, both CO₂ and H₂O compete for adsorption sites in the zeolite. Thus, firstly, it was necessary to study the influence of the type of zeolite used to perform SEM experiments. Fig. 5 shows the product gas composition reached both, under conventional methanation and under SEM conditions (pre-breakthrough and post-breakthrough periods) for the four adsorbent/catalyst combinations (i.e. 3A/Rh, 4A/Rh, 5A/Rh and 13X/Rh) under the same conditions of temperature and CO₂ gas space velocity. As appreciated, product gas composition reached under conventional methanation conditions was 8.3 vol% CH₄, 16.5 vol% H₂O, 15.3 vol% CO₂ and 59.9 vol% H₂ with a CH₄ production of 0.072 kg_{CH₄}/h·kg_{cat}. However, when the methanation reaction is performed in the presence of any of the zeolites under study, it was observed a clear enhancement of the CH₄ produced during the pre-breakthrough period, remaining above 65 vol% in all the cases regardless of the zeolite used (Fig. 5). Table 5 summarises the results obtained in the experiments shown in Fig. 5. The content of CH₄ reached during SEM experiments was approximately nine times higher than the content achieved under conventional methanation, increasing from 8.3 vol% to around 70 vol%, which means a CH₄ productivity rate of 0.163 kg_{CH₄}/h·kg_{cat}, 0.178 kg_{CH₄}/h·kg_{cat}, 0.181 kg_{CH₄}/h·kg_{cat} and 0.184 kg_{CH₄}/h·kg_{cat} for the zeolites 3A, 4A, 5A and 13X, respectively. Consequently, X_{CO_2} and X_{H_2} increased considerably from 38.4% and 35.8% up to approximately 90.2% and 90.8%, respectively, for all the zeolites tested. Although X_{CO_2} achieved was not complete, the SEM effect has been further enhanced than in other studies found in the literature that were performed under similar conditions to those used in this work but using other active phases as catalysts [33,36], since the range of improvement in X_{CO_2} fulfilled in this work was from ca. 38% under conventional methanation to 90% under SEM conditions. Once the zeolite reached its

Table 5

Results obtained for conventional methanation and SEM experiments at 275 °C and atmospheric pressure with a gas space velocity of 300 Nml/g_{cat}·h and H₂O and CO₂ adsorption capacities calculated for the SEM experiments shown in Fig. 5 and Fig. 6.

Solid	Pre-breakthrough									Post-breakthrough							
	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product composition [vol%]				g _{H2O} /g _{zeo}	g _{CO2} /g _{zeo}	SSI	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product composition [vol%]					
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂						CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂		
Rh/SiC	38.4	35.8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8.3	59.9	16.5	15.3		
Rh/3A	87.8	90.1	65.6	31.8	0	1.7	0.058	0.0007	82.9	43.1	45.3	9.7	54.6	21.6	14.1		
Rh/4A	91.6	92.1	73.8	26.1	0	0.1	0.093	0.0027	34.8	43.2	47.6	11.0	53.1	21.4	14.4		
Rh/5A	92.9	92.8	74.2	24.2	0	0.06	0.089	0.0012	74.2	45.3	50.1	11.2	52.7	21.9	14.2		
Rh/13X	88.6	90.1	69	29.9	0	0.07	0.094	0.0037	25.4	46.9	47.2	10.6	53.9	21.8	13.7		

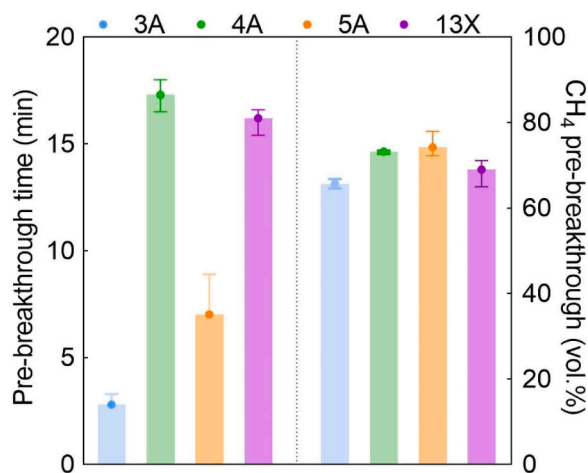


Fig. 6. Duration and CH₄ content obtained during the pre-breakthrough period of the SEM experiments performed for all the combinations of Rh-based catalyst - zeolites operating at 275 °C and 300 Nml/g_{cat}·h (each experiment was repeated three times, corresponding each experiment with each dot in this figure; bars correspond to average values).

maximum H₂O adsorption capacity (in the post-breakthrough period), product gas composition evolved towards very similar conventional methanation conditions (see Table 5). For all the zeolites tested, the content of CH₄ was slightly higher during the post-breakthrough period than under pure methanation conditions, when no zeolite was present, as previously noticed by the authors when testing SEM conditions with an alternative Rh-based catalyst and zeolite 5A [22]. The presence of the zeolite during SEM experiments enhanced the H₂O adsorption capacity of the zeolite and accelerated the kinetics for the CO₂ methanation reaction in the catalyst particle obtaining higher results during the post-breakthrough referred to X_{CO2} and X_{H2} and CH₄ content of 44.3 vol %, 47.6 vol% and 10.6 vol% CH₄, respectively.

Concerning the type of zeolite used, the main effect was observed in the duration of the SEM period in which the CH₄ purity reached at the reactor outlet was maximum (pre-breakthrough period). Fig. 6 shows the duration of the pre-breakthrough period and the CH₄ content reached at the reactor outlet during this period for all the combinations Rh-based catalyst/zeolite studied in this work. As appreciated in this figure, there were significant differences in the duration of the pre-breakthrough period depending on the zeolite used, whereas the CH₄ content reached fell in the range of 66–74 vol%. The shortest duration of the SEM period was 2.8 min, corresponding to the combination Rh/3A, whereas the longest period was 17.3 min for the Rh/4A combination. These values are in agreement with the H₂O adsorption performance observed in Fig. 2, which indicated the highest water adsorption capacity for zeolite 4A and the lowest one for zeolite 3A. The higher the adsorption capacity of the zeolite, the longer the period in which the material is adsorbing the H₂O formed in the methanation reaction and so pushing the reaction towards the production of CH₄, reaching in this

way a maximum CH₄ content in the outlet gas. Zeolites 4A and 13X resulted in similar pre-breakthrough periods (17.3 and 16.2 min, as indicated in Fig. 6) due to the pretty similar performance expected according to the results shown in Fig. 2 for the temperature conditions chosen in this study. Thus, the use of zeolites 4A and 13X allows to produce a highly concentrated CH₄ gas for a longer time than when using zeolites 3A and 5A.

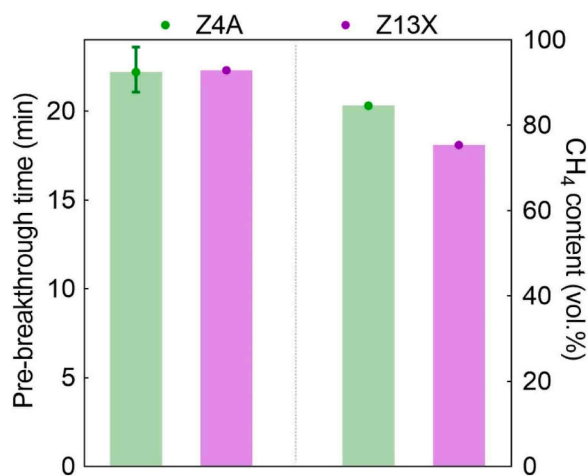
The amount of H₂O and CO₂ adsorbed during the experiments shown in Fig. 5 and Fig. 6 were calculated using the hydrogen molar balance from Table 1 to calculate adsorbed H₂O and 10 to calculate the adsorbed CO₂, obtaining the results shown in Table 5. The H₂O adsorption capacities shown in this table agree with the trend already observed in Fig. 6 since zeolites 3A and 5A presented the smallest adsorption capacities, and so the shorter pre-breakthrough periods, whereas zeolites 4A and 13X adsorbed more water than previous zeolites but their performance at the temperature of 275 °C of interest was similar. However, the adsorption capacities calculated for the SEM tests were above those calculated in the TGA system at 275 °C, which were included in Fig. 2. These differences were due to the higher partial pressure of H₂O reached during the SEM experiment in comparison with the 0.2 bar H₂O partial pressure used in the TGA when calculating the adsorption capacities indicated in Fig. 2. Similarly, the calculated values for the CO₂ adsorption capacities in the SEM experiments follow the same trend as the results obtained in the TGA study (Fig. 2) since zeolites 3A and 5A presented the lowest affinities towards CO₂ while zeolites 4A and 13X presented the highest. In all cases, the CO₂ adsorption capacity observed in the SEM experiments was below that calculated in the TGA system (Table 2) due to: i) differences in the partial pressure of CO₂ in the gas stream (i.e. CO₂ partial pressures below 0.2 bar that were used in the TGA) and/or ii) by the preferential adsorption of water that reduces the porosity accessible for CO₂ adsorption [61]. Zeolites 3A and 5A did not practically adsorb CO₂ during SEM experiments, resulting in a high SSI, whereas zeolites 4A and 13X adsorbed both H₂O and CO₂, resulting in a lower SSI. However, all the zeolites showed preferential adsorption for H₂O and the reduction of the adsorption porosity available for CO₂ when coexisting H₂O and CO₂ in the gas phase. [65]. From a SEM performance point of view, zeolites 4A and 13X resulted the preferred ones in terms of duration of the SEM period and maximum CH₄ purity reached, followed by zeolite 5A and then 3A.

3.3.2. Effect of gas space velocity

The effect of the gas space velocity was studied for the combinations Rh/4A and Rh/13X reporting the best SEM performance in the previous study. In order to observe more significant differences in the behaviour of both zeolites with the catalyst, three possible operating scenarios to increase the X_{CO2} were considered: i) operating at a lower temperature, ii) increasing the amount of zeolite to extend the duration of the pre-breakthrough period or iii) operating at lower gas space velocity. If the SEM experiment was carried out at a lower temperature it implied also decreasing the activity of the catalyst although the adsorption capacity of the zeolite was improved. In a previous study [22] this behaviour was reported and it was demonstrated that the X_{CO2} did not improve. Moreover, in the micro fixed-bed reactor experiments, the

Table 6Results obtained for conventional methanation and SEM experiments at 275 °C, atmospheric pressure and a gas space velocity of 230 Nml/g_{cat}·h.

Solid	Pre-breakthrough								Post-breakthrough							
	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product composition [vol%]				g _{H2O} /g _{zeo}	g _{CO2} /g _{zeo}	SSI	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product composition [vol%]				
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂						CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂	
Rh/SiC	45.2	45.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10.6	54.5	21.2	13.7	
Rh/4A	94.5	94.5	85	14.9	0	0.09	0.142	0.0017	83.5	55.9	53.1	13.1	47.8	26.2	12.8	
Rh/13X	89.4	92.7	75.4	24.1	0	0.5	0.098	0.0035	28	53.6	54.0	13.0	48.3	26.1	12.6	

**Fig. 7.** Duration and CH₄ content obtained during the pre-breakthrough of the SEM experiments for the combination Rh-based catalyst with zeolites 4A and 13X operating at 275 °C and 230 Nml/g_{cat}·h.

amount of adsorbent-catalyst was limited to fit in the isotherm volume of the reactor so, a lower gas space velocity was used to enhance the conversion to CH₄. In addition, the catalyst activity is favoured which allows discriminating the different behaviour of zeolites. To carry out this study at lower gas space velocity, the same amount of catalyst and zeolite as in Section 3.3.1 was kept and the CO₂ flow in the feed gas was decreased. Table 6 summarises the results obtained during the conventional CO₂ methanation and the SEM experiments operating at 275 °C and a lower gas space velocity than in the previous study (i.e. 230 Nml/g_{cat}·h). From the values compiled in the table, the productivity of CH₄ achieved during the pre-breakthrough of the SEM experiments was 0.15 kg_{CH4}/h·kg_{cat} and 0.14 kg_{CH4}/h·kg_{cat} for zeolites 4A and 13X respectively, whereas only 0.069 kg_{CH4}/h·kg_{cat} under pure methanation conditions was obtained at the same temperature and gas space velocity. This was due to an increase of X_{CO2} from 45.2% in conventional methanation to 94.5% for the zeolite 4A and 89.4% for the zeolite 13X under SEM conditions. During the post-breakthrough period, the X_{CO2} and X_{H2} decreased to values slightly higher than the ones of the conventional methanation as explained previously. Compared to the performance results obtained in the previous study, it can be noticed that decreasing the gas space velocity from 300 Nml/g_{cat}·h to 230 Nml/g_{cat}·h made the CH₄ productivity decrease from 0.18 kg_{CH4}/h·kg_{cat} to ca. 0.14–0.15 kg_{CH4}/h·kg_{cat} for both Rh/4A and Rh/13X combinations, although X_{CO2} slightly increased. The amount of CH₄ generated is proportional to the amount of H₂O produced. Thus, when reducing the CH₄ productivity, so does the amount of H₂O produced, the zeolite takes longer in becoming saturated, resulting in a longer duration of the pre-breakthrough period (e.g. 17 min at 300 Nml/g_{cat}·h and 22 min at 200 Nml/g_{cat}·h) [59].

Fig. 7 shows the duration and the CH₄ content reached during the SEM period (pre-breakthrough) of the experiments. As can be observed, the duration of the pre-breakthrough period remained the same for both Rh/4A and Rh/13X combinations, i.e. around 22 min, and slightly

higher than when using a larger gas space velocity of 300 Nml/g_{cat}·h. However, the maximum CH₄ content reached during this period changed noticeably from 85 vol% for Rh/4A combination to 75.4 vol% for Rh/13X.

To understand these differences, the affinity of the zeolites to each compound was studied and the results of these tests are illustrated in Table 6. The amount of H₂O and CO₂ adsorbed by the zeolites in these cases were estimated at 0.142 g_{H2O}/g_{zeolite} and 0.0017 g_{CO2}/g_{zeolite} for zeolite 4A and 0.098 g_{H2O}/g_{zeolite} and 0.0035 g_{CO2}/g_{zeolite} for zeolite 13X. Based on the SSI values, it can be observed that the affinity for H₂O of zeolite 4A compared to that for CO₂ increased noticeably when reducing the gas space velocity (i.e. SSI from 34 at 300 Nml/g_{cat}·h and 83.5 at 230 Nml/g_{cat}·h according to Tables 5–6), whereas for zeolite 13X the affinity for H₂O remained constant when modifying CO₂ space velocity. The reason behind this fact could be that part of the CO₂ fed as a reactive is chemisorbed on zeolite 13X and is not displaced in the presence of H₂O. Thus therefore, regardless of the gas space velocity used, the contribution of chemisorbed CO₂ results in a very similar SSI in both cases (SSI of 25.4 at 300 Nml/g_{cat}·h and 28 at 230 Nml/g_{cat}·h) [66, 67].

As a consequence of this fact, zeolite 13X kept on adsorbing a considerable amount of CO₂ when reducing the gas space velocity, which resulted in a lower X_{CO2}, and so in an increased H₂ content in the product gas that made the CH₄ content decrease [68,69]. Based on these results, it can be concluded that when coexisting H₂O and CO₂, the CO₂ adsorption capacity of zeolite 13X was enhanced with respect to that reached when only CO₂ was present in the gas phase (as already indicated in Table 2 for TGA tests), affecting in this way the CH₄ purity of the product gas. Some authors in the literature studied the co-adsorption of H₂O and CO₂ on zeolites 4A and 13X and already observed that the presence of H₂O changed the adsorption mode of CO₂ on zeolite 13X as indicated in this work [60]. In the absence of H₂O, CO₂ is adsorbed in the form of molecularly linear CO₂ and in form of different carbonate structures. However, in the presence of H₂O, CO₂ is adsorbed in the form of bicarbonate ions, interacting strongly with the H₂O co-adsorbed. On the contrary, the presence of H₂O did not increase the CO₂ adsorption capacity of zeolite 4A [60]. Based on this study, and even though both zeolites performed well, zeolite 4A allowed a substantial increment of CH₄ content for the CO₂ methanation in the sorption enhanced mode if compared to zeolite 13X when the adsorption of H₂O was raised. Based on the superior performance of zeolite 4A over 13X, zeolite 4A was chosen as the preferred adsorbent for the subsequent studies made in this work.

3.3.3. Effect of the H₂/CO₂ ratio

The effect of H₂/CO₂ ratio in the feed gas may affect the performance of the SEM process as already analysed for the conventional process in Section 3.2. In this study, SEM experiments were performed using the combination Rh/4A at 275 °C with a gas space velocity of 230 Nml/g_{cat}·h. Different H₂/CO₂ ratios in the feed gas were chosen (i.e. 3/1, 4/1, 5/1) by modifying the H₂ input flow rate. The results obtained are shown in Table 7. It can be seen that both in the pre-breakthrough and in the post-breakthrough periods, when the H₂/CO₂ ratio increased from 3/1–5/1, X_{CO2} increased from 66.5% to 98.7% and from 43.6% to 71.3%, respectively. Similarly, the CH₄ productivity during pre-

Table 7SEM experiments results under different H₂/CO₂ ratio in the feed gas (275 °C, atmospheric pressure, gas space velocity 230 Nml/g_{cat}·h).

H ₂ /CO ₂	Pre-breakthrough									Post-breakthrough						
	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product composition [vol%]				g _{H2O} / g _{zeo}	g _{CO2} / g _{zeo}	SSI	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product compo [vol%]				
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂						CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂	
3/1	66.5	93.4	61.9	15.8	0	22.3	0.07	0.0024	29.2	43.6	60.8	14.0	38.6	27.9	19.6	
4/1	94.5	94.5	85	14.9	0	0.09	0.142	0.0017	83.5	55.9	53.1	13.1	47.8	26.2	12.8	
5/1	98.7	76.2	42.6	56.8	0	0.3	0.135	0.0005	270	71.3	58.0	15.3	47.9	30.6	6.3	

breakthrough increased from 0.13 kg_{CH₄}/h·kg_{cat} to 0.18 kg_{CH₄}/h·kg_{cat} with the increase in the H₂/CO₂ ratio. These were the trends already observed for conventional methanation tests already explained in Section 3.2. Likewise, both X_{CO2} and the pre-breakthrough time were affected by the H₂/CO₂ ratio. For instance, for an H₂/CO₂ ratio of 3/1, the pre-breakthrough time was 3 min due to a X_{CO2} of 66.5%. However, when the H₂/CO₂ ratio was increased to 4/1 or 5/1, the duration of the pre-breakthrough achieved was 22 and 24 min, respectively, due to similar X_{CO2} attained for both conditions. The significant difference between the pre-breakthrough time using a H₂/CO₂ ratio of 3/1 or 4/1 – 5/1 could be explained as follows. As can be seen in H₂O–CO₂ co-adsorption studies on LTA zeolites [65], initially the zeolites have a higher adsorption preference for CO₂ than H₂O. However, in the presence of H₂O, CO₂ reaches its maximum and starts to desorb. In this case, when operating with a sub-stoichiometric ratio (i.e. H₂/CO₂ of 3), the methanation reaction is not as favoured as when operating at larger H₂/CO₂ ratios and so less H₂O is produced and more CO₂ may be adsorbed on the zeolite.

Despite the similarities in the X_{CO2} obtained at high H₂/CO₂ ratios, significant differences can be observed in the gas product composition (see Table 7) in which the highest CH₄ content during the pre-breakthrough was obtained for a stoichiometric H₂/CO₂ ratio. When the H₂/CO₂ ratio was 5/1, the content of CH₄ decreased to 42.6 vol% due to the excess of H₂. The variations in the affinity to CO₂ and H₂O depend on the H₂/CO₂ ratio. As noticed, with increasing in the H₂/CO₂ ratio, the H₂O affinity of zeolite was favoured while CO₂ affinity was reduced. A higher H₂O affinity was linked to a higher X_{CO2} and a higher SSI index. These results corroborated that the optimum H₂/CO₂ ratio for CO₂ methanation, as expected, was 4/1 or slightly higher to favour higher X_{CO2} and lower CO₂ adsorption on the zeolite, which corresponded to the stoichiometric one [55].

In order to elucidate any effect of the feed gas composition on the formation of coke, the carbon balance was solved (i.e. as the difference

between the C fed into the reactor and the C exiting the reactor during the pre-breakthrough and post-breakthrough periods). Based on these calculations, it was observed that for experiments with H₂/CO₂ ratios of 4 or 5, the carbon balance closure was above 95%, whereas when using the H₂/CO₂ ratio of 3, the carbon balance decreased to ca. 87%. This result may indicate the formation of coke and other gas species when operating under stoichiometric H₂/CO₂ ratio. To corroborate the formation of coke, the amount of C released in the form of CO₂ and CH₄ in the reduction step performed immediately after the SEM experiment was quantified. Based on this assumption, it was calculated that ca. 3% of the C introduced as CO₂ during the SEM stage using an H₂/CO₂ of 3 was deposited in the form of coke, whereas only 1% was calculated for the SEM experiments using an H₂/CO₂ ratio of 4 and 5 [54]. On the other hand, selectivity towards CH₄ could have been reduced at a low H₂/CO₂ ratio of 3 and other carbon species, that were not being tracked in the mass spectrometer, could have been formed [70].

3.3.4. Effect of the zeolite/catalyst ratio

In all sorption-enhanced processes, an optimum proportion between adsorbent and catalyst exists, which balances the reaction rate and the adsorption of the compounds (in this case CO₂ and H₂O) [71]. This ratio defines the amount of the zeolite and the methanation Rh-based catalyst that are homogeneously mixed and distributed throughout the reactor. Working with a limited amount of zeolite reduces the amount of water that can be removed whereas working with an insufficient amount of catalyst would limit kinetically the process, affecting the CO₂ conversion and so decreasing the CH₄ productivity. Fig. 8 shows the maximum CH₄ content reached during the pre-breakthrough period and the duration of such period for three different zeolite 4A/catalyst mass ratios, i.e. 3/1, 4/1 and 5/1, operating at 275 °C, with gas space velocity of 300 Nml/g_{cat}·h and using a stoichiometric H₂/CO₂ feed gas ratio. In these experiments, solid bed length was kept constant and the amounts of zeolite and catalyst were changed depending on the zeolite/catalyst ratio considered, adjusting the feed gas flow rate accordingly to keep the same CO₂ space velocity. As appreciated in this figure, the maximum CH₄ content reached in the outlet gas was kept constant at 85.2 vol% when modifying the zeolite/catalyst ratio between 3/1 and 5/1, being the remaining 0.5 vol% CO₂ and 14.4 vol% H₂.

Considering the amount of H₂O and CO₂ adsorbed by the zeolite 4A in these tests, it was noticed that for all the adsorbent/catalyst ratios tested the amount of CO₂ adsorbed was very similar (i.e. 0.0014 g_{CO2}/g_{zeolite} for the 3/1 and 4/1 ratios and 0.0018 g_{CO2}/g_{zeolite} for the 5/1 ratio). However, larger differences were observed for the amount of adsorbed H₂O: i.e. 0.10 g_{H2O}/g_{zeolite} for the 3/1 ratio, 0.12 g_{H2O}/g_{zeolite} for the 4/1 ratio and 0.144 g_{H2O}/g_{zeolite} for the 5/1 ratio. An advantage of using a higher zeolite/catalyst ratio was that as more adsorbent was placed in the reactor, which resulted in a longer duration of the pre-breakthrough [72]. The duration of the pre-breakthrough period was 5, 7 and 13 min for the 3/1, 4/1 and 5/1 ratios, respectively.

In addition of acting as a sink of H₂O, the adsorbent used for SEM process acts as a thermal ballast, absorbing the heat produced during the methanation reaction and the adsorption of H₂O. In this way, the maximum temperature reached in the solid bed was found to be lower for higher adsorbent/catalyst proportions due to the presence of a larger proportion of inert material absorbing the produced heat. Table 8

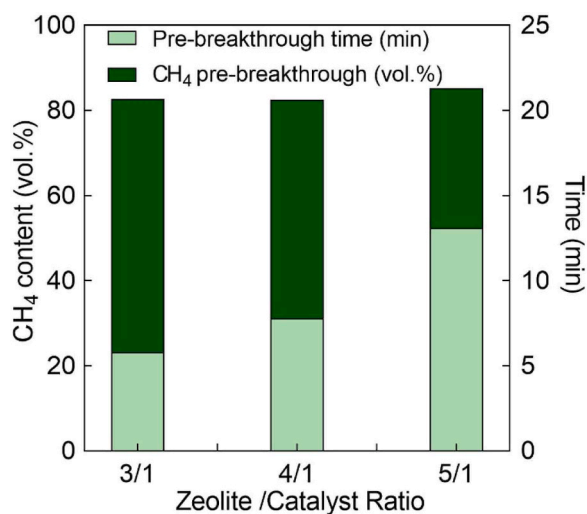


Fig. 8. Maximum CH₄ content and duration of the pre-breakthrough for three different zeolite 4A/catalyst mass ratios (i.e. 3/1, 4/1 and 5/1 (mass basis)).

Table 8SEM experiments under different zeolite 4A/catalyst mass ratios (275 °C, atmospheric pressure, gas space velocity 300 Nml/g_{cat}·h, H₂/CO₂: 4).

Zeolite/Catalyst	Pre-breakthrough									T max (°C)
	X _{CO2} [%]	X _{H2} [%]	Gas product composition [vol%]				g _{H2O} / g _{zeo}	g _{CO2} / g _{zeo}	SSI	
			CH ₄	H ₂	H ₂ O	CO ₂				
3/1	91.8	94.7	83.1	16.9	0	0.07	0.10	0.0014	71.4	285
4/1	91.3	94.5	85.2	14.4	0	0.5	0.12	0.0014	85.7	280
5/1	91.7	95.7	85.2	14.4	0	0.45	0.14	0.0018	80.0	278

summarises the main results obtained in the SEM experiments performed using different zeolite 4A/catalyst proportions, among which the maximum temperature reached in the solid bed is given. As appreciated, maximum temperature reached corresponded to 285 °C for a ratio zeolite/catalyst of 3/1, 280 °C for a ratio of 4/1 and 278 °C for a ratio of 5/1 [73]. When comparing the experiment with a zeolite/catalyst mass ratio of 5/1 with a ratio of 3/1, it was required to reduce the amount of catalyst, and so the flow rate of CO₂, as the catalyst/zeolite ratio increased in order to maintain the same bed length in both experiments and so have the solid bed placed in the isothermal zone of the reactor. Therefore, the heat production rate within the solid bed was reduced when operating at higher zeolite/catalyst mass ratios due to the lower flow rate of CO₂, resulting in a lower bed temperature and so favouring the adsorption of H₂O by the zeolite [74,75].

3.3.5. SEM performance stability along cycles

Long-term and stable operation of the materials along multiple SEM/regeneration cycles will be important from a process feasibility perspective since it will determine the materials' lifetime and so the operating costs of the process when scaling-up. Regeneration conditions chosen will influence the performance of the catalyst and zeolite along cycles. To ensure that the catalyst was under the optimum conditions for being used in multiple cycles, after the desorption of H₂O from the zeolite, a reduction step was performed to guarantee that any coke that could have been formed in the previous SEM experiment was fully removed. This reduction step consisted in a heating period up to 400 °C with a mixture of 10 vol% H₂/Ar. These conditions were maintained until no C compounds were detected in the mass spectrometer (around 30 min). Concerning zeolite, the most common adsorbent regeneration methods used consist of pressure swing (PSA), temperature swing (TSA)

or combined temperature and pressure (TPSA) swing operation modes. When moving to large applications, PSA or TPSA operation modes are usually preferred due to the shorter regeneration times [76,77]. However, due to the characteristics of the experimental setup used in this work, a TSA regeneration mode was considered to carry out consecutive SEM/regeneration cycles. Thus, in this work, once the SEM stage was concluded, a regeneration stage was performed by increasing the temperature in pure Ar and so desorbing the trapped H₂O along the SEM stage. The regeneration temperature chosen for this stage should be sufficiently high as for ensuring a proper working capacity of the zeolite, but not excessively high as for incurring in a loss of crystallinity accompanied by a decrease in the adsorption capacity [78]. Based on the analysis performed by the authors in a previous work [22], a regeneration temperature of 400 °C was chosen in this work for zeolite 4A since it ensures complete regeneration of the material in a reasonable time.

Fig. 9 shows the stability of zeolite 4A along 40 adsorption/desorption cycles under 20 vol% H₂O in N₂ at 275 °C for adsorption and 400 °C in pure N₂ for regeneration. For this zeolite, it was necessary to extend the regeneration time up to 40 min to completely regenerate the zeolite at 400 °C. According to the literature, the zeolite totally desorbs the CO₂ trapped during the methanation reaction at this temperature [79,80]. The experimental results shown in this figure indicate a constant H₂O adsorption capacity of ca. 0.08 g_{H2O}/g_{zeolite} along cycles.

Once the stability of zeolite 4A was studied along multiple adsorption/desorption cycles in the TGA, the stability of a Rh/4A combination was studied in the micro fixed bed reactor setup along 10 consecutive SEM/regeneration cycles. The regeneration step was done by heating up to 400 °C using pure Ar until no CO₂ and H₂O were detected in the product gas, approximately, during 60 min. After this time, it was introduced a mixture of 10 vol% H₂/Ar as a feed gas at 400 °C during 30 min to assure a complete reduction of the catalyst. SEM conditions chosen for this study were those previously determined as optimum, i.e. a feed gas H₂/CO₂ ratio of 4/1, 275 °C and a gas space velocity of 230 Nml/g_{cat}·h for a zeolite/catalyst mass ratio of 4/1. Fig. 10 shows the X_{CO2}, X_{H2}, and CH₄ content in the product gas and the amount of H₂O

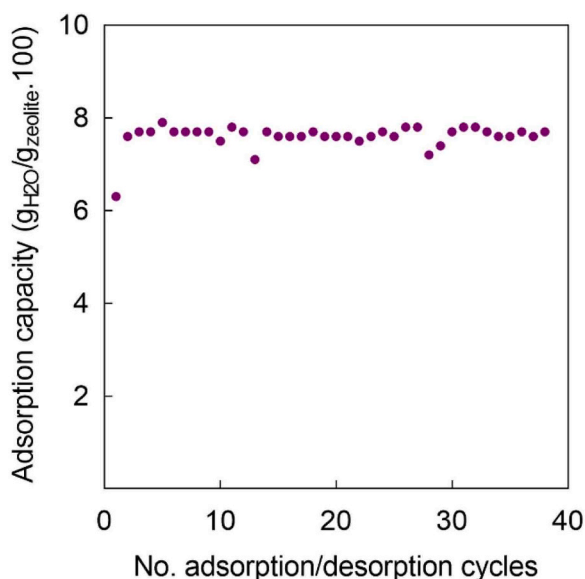


Fig. 9. Stability of zeolite 4A throughout multiple adsorption/desorption cycles in TGA (adsorption conditions: 275 °C and 20 vol% H₂O in N₂; desorption conditions: 400 °C in N₂).

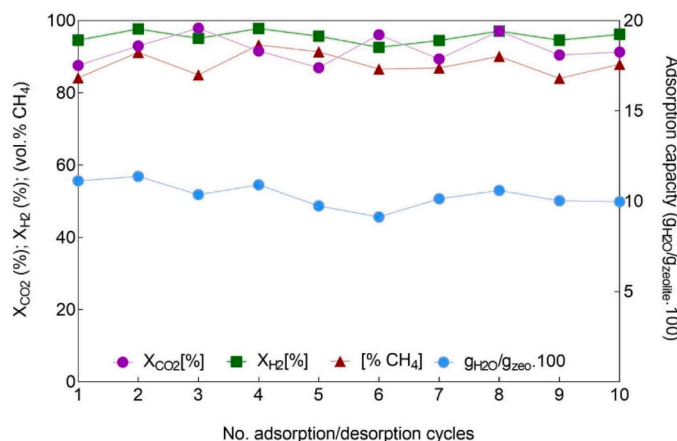


Fig. 10. H₂O adsorption capacity, X_{CO2}, X_{H2} and CH₄ content obtained during the pre-breakthrough along multiple SEM/regeneration cycles performed at 275 °C with a gas space velocity of 230 Nml/g_{cat}·h.

trapped during the pre-breakthrough period fulfilled for 10 consecutive SEM/regeneration cycles. As can be observed, X_{CO_2} , X_{H_2} and CH_4 content were fairly constant during the cycles, indicating an appropriate regeneration of the zeolite under the conditions selected. The average of the parameters calculated throughout the cycles were $92.2 \pm 3.8\%$ for X_{CO_2} ; $95.6 \pm 1.6\%$ for X_{H_2} ; $88.1 \pm 3.3 \text{ vol\%}$ for CH_4 content and an adsorption capacity of $0.1 \pm 0.007 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolite}}$. Fluctuations observed could be due to small variations in initial reaction conditions used in each cycle such as the H_2/CO_2 ratio. The calculated amount of CO_2 adsorbed by the zeolite and the productivity of CH_4 during the pre-breakthrough period was around $0.0019 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{zeolite}}$ and $0.15 \text{ kg}_{\text{CH}_4}/\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}$, respectively. The duration of this period was about 11.8 min. After this time, the zeolite was saturated and the product gas changed to stabilise in the post-breakthrough period reaching a composition of 14.1 vol% CH_4 , 28.1 vol% H_2O , 15.3 vol% CO_2 and 42.5 vol% H_2 . This composition corresponds to X_{CO_2} and X_{H_2} of 47.6% and 53.9%, respectively. After the cycles, spent zeolite 4A was analysed through XRD and N_2 adsorption techniques, which elucidated that the zeolite was not structurally affected along the cyclic SEM/regeneration process. These results confirmed that the Rh/4A combination reached chemical stability in terms of kinetics and adsorption capacity for 10 cycles. However, it is worth mentioning that the experimental work shown in this manuscript was performed using the same batch of material, and that the conditions used for the SEM/regeneration cycles were repeated along the experimental analysis to corroborate that the performance of the materials was maintained. Thus, and considering that most of the tests shown in this work were performed in duplicate or triplicate, the materials involved in this work experienced more than 50 SEM/regeneration cycles without experiencing any loss in their performance, which demonstrates the long-term stability of both zeolite 4A and catalyst. The functional materials selected have demonstrated their potential for the SEM process using an H_2/CO_2 mixture as the feed gas, and operating conditions (i.e. gas space velocity, zeolite/catalyst ratio, feed gas composition) have been optimised to maximise CH_4 purity and productivity. The results obtained support their application in the SEM process to produce renewable synthetic natural gas since it is possible to achieve high CH_4 purities.

4. Conclusions

The enhanced performance of a Rh-based methanation catalyst when adding an H_2O adsorbent has been successfully demonstrated in this work, reaching substantially higher CO_2 conversions and CH_4 purities than in conventional methanation conditions. The influence of different commercial zeolites (i.e. 3A, 4A, 5A, 13X) on the CO_2 SEM process performance has been carefully assessed when combined with a Rh-based catalyst. The H_2O adsorption capacity of zeolites was affected by the BET surface, the pore volume and the affinity towards the different compounds involved in the methanation reaction. Therefore, zeolite 4A was proved to be the most suitable zeolite for carrying out the SEM process compared to zeolites 3A, 5A and 13X that resulted in lower CH_4 purities and shorter pre-breakthrough periods. Operating with the Rh-based catalyst and zeolite 4A combination at 275 °C with a gas space velocity of $230 \text{ Nml/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$, it was possible to maintain the highest CH_4 purity for the longest possible time, meaning 85 vol% CH_4 for 22 min. Under these operational conditions, the X_{CO_2} increased from 45.2% in conventional methanation up to 94.5% under SEM conditions, demonstrating the SEM potential as a synthetic natural gas production technology. Once the optimum zeolite was chosen, it was studied the influence of the H_2/CO_2 ratio and zeolite/catalyst ratio on SEM performance. As expected, the stoichiometric H_2/CO_2 ratio allowed obtaining the maximum purity of CH_4 during the pre-breakthrough. Likewise, as the zeolite/catalyst ratio increased, the duration of the pre-breakthrough increased because more zeolite was available to remove H_2O for a longer time. Finally, the stability and reproducibility of the experiments were studied. For this purpose, 10 consecutive SEM/

regeneration cycles were carried out in which the materials were regenerated through a temperature swing process, obtaining highly repeatable results.

CRediT authorship contribution statement

Laura Gómez: Investigation, Validation, Writing – original draft. **Isabel Martínez:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Maria Victoria Navarro:** Investigation, Formal analysis. **Ramón Murillo:** Supervision, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgements

Authors acknowledge the grant PID2021–123878OB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ and by "ERDF A way of making Europe. Authors thanks also the Regional Government of Aragon (DGA) under the research groups programme. Laura Gómez thanks the DGA for her pre-doctoral fellowship. Isabel Martínez thanks the grant RYC2019-026929-I funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and "ESF Investing in your future".

References

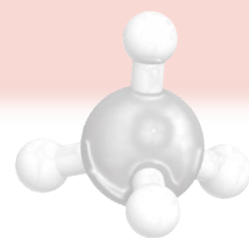
- [1] N.d. Annual CO₂ emissions worldwide from 1940 to 2020 n.d. (<https://www.statista.com/statistics/276629/global-co2-emissions/>) (Accessed August 4, 2022).
- [2] IEA, Fuels and technologies n.d. (<https://www.iea.org/fuels-and-technologies>) (Accessed 4 August 2022).
- [3] European Commission, A European Green Deal n.d. (https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en) (Accessed August 4, 2022).
- [4] A. Bongardt, F. Torres, The European green deal: more than an exit strategy to the pandemic crisis, a building block of a sustainable european economic model*, J. Common Mark. Stud. 60 (2022) 170–185, <https://doi.org/10.1111/jcms.13264>.
- [5] A. Mostafaeipour, A. Bidokhti, M.B. Fakhrzad, A. Sadegheih, Y. Zare Mehrjerdi, A new model for the use of renewable electricity to reduce carbon dioxide emissions, Energy 238 (2022), 121602, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121602>.
- [6] J. Schulz, V.M. Scharmer, M.F. Zaeh, Energy self-sufficient manufacturing systems - Integration of renewable and decentralized energy generation systems, Procedia Manuf. 43 (2020) 40–47, <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.105>.
- [7] S. Lu, L. Xie, L. Zhu, H. Su, Integrated scheduling of a hybrid manufacturing and recovering system in a multi-product multi-stage environment with carbon emission, J. Clean. Prod. 222 (2019) 695–709, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.009>.
- [8] H. Mikulčić, I.R. Skov, D.F. Dominković, S.R. Wan Alwi, Z.A. Manan, R. Tan, et al., Flexible carbon capture and utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂, Renew. Sustain Energy Rev. 114 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109338>.
- [9] S. Materi, A. D'Angola, D. Enescu, P. Renna, Reducing energy costs and CO₂ emissions by production system energy flexibility through the integration of renewable energy, Prod. Eng. 15 (2021) 667–681, <https://doi.org/10.1007/s11740-021-01051-5>.
- [10] A. Bolt, I. Dincer, M. Agelin-Chaab, A critical review of synthetic natural gas production techniques and technologies, J. Nat. Gas. Sci. Eng. 84 (2020), 103670, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103670>.
- [11] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, et al., Sorption enhanced CO₂ methanation, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 9620–9625, <https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>.
- [12] IEA, Using CO₂ can support climate goals, but with caveats n.d. (<https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>).
- [13] F. Kiefer, M. Nikolic, A. Borgschulte, Sorption-enhanced methane synthesis in fixed-bed reactors, Chem. Eng. J. 449 (2022), 137872, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137872>.
- [14] H.L. Huynh, W.M. Tucho, X. Yu, Z. Yu, Synthetic natural gas production from CO₂ and renewable H₂: towards large-scale production of Ni-Fe alloy catalysts for commercialization, J. Clean. Prod. 264 (2020), 121720, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121720>.

- [15] T. Schaaf, J. Grünig, M.R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system, *Energy Sustain Soc.* 4 (2014) 1–14, <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>.
- [16] L. Pastor-Pérez, V. Patel, E. Le Saché, T.R. Reina, CO₂ methanation in the presence of methane: catalysts design and effect of methane concentration in the reaction mixture, *J. Energy Inst.* 93 (2020) 415–424, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.015>.
- [17] C.V. Miguel, A. Mendes, L.M. Madeira, Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 128–136, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.011>.
- [18] A. Kristiani, K. Takeishi, CO₂ methanation over nickel-based catalyst supported on yttria-stabilized zirconia, *Catal. Commun.* 165 (2022), 106435, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106435>.
- [19] D. Schmider, L. Maier, O. Deutschmann, Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation over nickel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 5792–5805, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00389>.
- [20] A. Karelovic, P. Ruiz, CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 237–249, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.043>.
- [21] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand, P.C.O. Ruiz, 2 methanation on Rh/γ-Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 41–50, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.019>.
- [22] L. Gómez, I. Martínez, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane, *Chem. Eng. J.* 440 (2022), 135842, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842>.
- [23] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects, *Green. Chem.* 17 (2015) 2647–2663, <https://doi.org/10.1039/c5gc00119f>.
- [24] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P.L. Antonucci, Supported catalysts for CO₂ methanation: a review, *Catalysts* 7 (2017) 1–28, <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.
- [25] L. Liang, W. Gu, J. Jiang, C. Miao, A.A. Krasilin, J. Ouyang, Effective CO₂ methanation over site-specified ruthenium nanoparticles loaded on TiO₂/palygorskite nanocomposite, *J. Colloid Interface Sci.* 623 (2022) 703–709, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.071>.
- [26] S. Sharifian, N. Asasian-Kolur, Studies on CO_x hydrogenation to methane over Rh-based catalysts, *Inorg. Chem. Commun.* 118 (2020), 108021, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108021>.
- [27] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 429–439, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00269-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00269-8).
- [28] S. Walspurger, W.G. Haije, B. Louis, CO₂ reduction to substitute natural gas: toward a global low carbon energy system, *Isr. J. Chem.* 54 (2014) 1432–1442, <https://doi.org/10.1002/ijch.201300135>.
- [29] F.M. Baena-Moreno, M. González-Castaño, J.C. Navarro De Miguel, K.U.M. Miah, R. Ossenzbrink, J.A. Odriozola, et al., Stepping toward efficient microreactors for CO₂ methanation: 3D-printed gyroid geometry, *ACS Sustain Chem. Eng.* 9 (2021) 8198–8206, <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.1c01980>.
- [30] J. Lefebvre, S. Bajohr, T. Kolb, Modeling of the transient behavior of a slurry bubble column reactor for CO₂ methanation, and comparison with a tube bundle reactor, *Renew. Energy* 151 (2020) 118–136, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.008>.
- [31] F. Massa, A. Coppola, F. Scala, A thermodynamic study of sorption-enhanced CO₂ methanation at low pressure, *J. CO₂ Util.* 35 (2020) 176–184, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.014>.
- [32] I. Agirre, E. Acha, J.F. Cambra, V.L. Barrio, Water sorption enhanced CO₂ methanation process: optimization of reaction conditions and study of various sorbents, *Chem. Eng. Sci.* 237 (2021), 116546, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116546>.
- [33] S. Walspurger, G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Sarić, W.G. Haije, Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 379–386, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
- [34] E. Acha, I. Agirre, V.L. Barrio, Development of high temperature water sorbents based on zeolites, dolomite, lanthanum oxide and coke, *Materials* 16 (2023), <https://doi.org/10.3390/ma16072933>.
- [35] A. Coppola, F. Massa, P. Salatino, F. Scala, Evaluation of two sorbents for the sorption-enhanced methanation in a dual fluidized bed system, *Biomass-Conv. Biorefinery* 11 (2021) 111–119, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00829-4>.
- [36] L. Wei, H. Azad, W. Haije, H. Grenman, W. de Jong, Pure methane from CO₂ hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021), 120399, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399>.
- [37] P. Aragüés Pablo Aragüés, Sorption-enhanced CO₂ methanation to SNG: optimizing conditions in a Ni-Fe/Al₂O₃ fixed bed reactor, *Jorn. Jóvenes Invest. Del. ISA* 10 (2022) 2–4, <https://doi.org/10.26754/jjii3a.20227140>.
- [38] R. Roque-Malherbe, Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 41 (2000) 227–240, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00296-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00296-1).
- [39] B. Puértolas, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, A.M. Mastral, T. García, Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 127–136, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.036>.
- [40] D.C. Son, V.T.K. Anh, N.T. Thom, H.L.T. Nguyen, L.V. Hai, C.T. Thien, et al., Preparation and modification of zeolite A from kaolin for catalytic methanation of carbon dioxide, *Vietnam J. Chem.* 61 (2023) 170–177, <https://doi.org/10.1002/vjch.202200027>.
- [41] R. Delmelle, R.B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, et al., Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 20185–20191, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.045>.
- [42] A. Catarina Faria, C.V. Miguel, L.M. Madeira, Thermodynamic analysis of the CO₂ methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading, *J. CO₂ Util.* 26 (2018) 271–280, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.005>.
- [43] R. Mannschreck, I. Agirre, Sorption enhanced methanation: a study on reactor configuration and sorption effects on the sabatier process, *Nev. State Under Res. J.* 5 (2019) 40–45, https://doi.org/10.15629/6.7.8.7.5_5-1_S-2019.5.
- [44] A. Cañada-Barcala, M. Larriba, V.I. Águeda Maté, J.A. Delgado Doblaez, CO₂ methanation enhanced with a cyclic SERP process using a commercial Ni-based catalyst mixed with 3A zeolite as adsorbent, *Chem. Eng. J.* 461 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141897>.
- [45] P. Bareschino, G. Piso, F. Pepe, C. Tregambi, E. Mancusi, Numerical modelling of a sorption-enhanced methanation system, *Chem. Eng. Sci.* 277 (2023), 118876, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118876>.
- [46] A. Veses, B. Puértolas, M.S. Callén, T. García, Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 209 (2015) 189–196, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.012>.
- [47] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218, <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- [48] B. Puértolas, J.M. López, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, et al., Abatement of hydrocarbons by acid ZSM-5 and BETA zeolites under cold-start conditions, *Adsorption* 19 (2013) 357–365, <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9458-3>.
- [49] F. Banat, N. Al-laghtah, S. Al-sheh, Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents, *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (2004) 855–864.
- [50] S.E. Kentish, C.A. Scholes, G.W. Stevens, Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications, *Recent Pat. Chem. Eng.* 1 (2010) 52–66, <https://doi.org/10.2174/1874478810801010052>.
- [51] S.S. Ashraf Talesh, S. Fatemi, S.J. Hashemi, P. Emrani, Comparative study of carbon dioxide and methane adsorption by synthesized fine particles of SAPO-34 molecular sieve, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 29 (2010) 37–45.
- [52] C. Wang, S. Leng, H. Guo, J. Yu, W. Li, L. Cao, et al., Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment, *Appl. Surf. Sci.* 498 (2019), 143874, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143874>.
- [53] E. Lalik, R. Mirek, J. Rakoczy, A. Groszek, Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A, *Catal. Today* 114 (2006) 242–247, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.006>.
- [54] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, et al., A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368, <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [55] M.M. Jaffar, M.A. Nahil, P.T. Williams, Parametric study of CO₂ methanation for synthetic natural gas production, *Energy Technol.* 7 (2019) 1–12, <https://doi.org/10.1002/ente.201900795>.
- [56] L. Pastor-Pérez, E. Le Saché, C. Jones, S. Gu, H. Arellano-García, T.R. Reina, Synthetic natural gas production from CO₂ over Ni-x/CeO₂-ZrO₂ (x = Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity, *Catal. Today* 317 (2018) 108–113, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.035>.
- [57] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions, *Energy Procedia* 105 (2017) 2022–2027, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>.
- [58] D.P. Harrison, Sorption-enhanced hydrogen production: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6486–6501, <https://doi.org/10.1021/ie800298z> [DOI].
- [59] J. Lu, J. Tang, J. Li, S. Wang, The comparison of adsorption characteristics of CO₂/H₂O and N₂/H₂O on activated carbon, activated alumina, zeolite 3A and 13X, *Appl. Therm. Eng.* 213 (2022), 118746, <https://doi.org/10.1016/j.applthermeng.2022.118746>.
- [60] T. Montanari, E. Finocchio, E. Salvatore, G. Garuti, A. Giordano, C. Pistarino, et al., CO₂ separation and landfill biogas upgrading: a comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents, *Energy* 36 (2011) 314–319, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.038>.
- [61] J. Zhao, S. Deng, L. Zhao, X. Yuan, Z. Du, S. Li, et al., Understanding the effect of H₂O on CO₂ adsorption capture: mechanism explanation, quantitative approach and application, *Sustain Energy Fuels* 4 (2020) 5970–5986, <https://doi.org/10.1039/d0se01179g>.
- [62] Q. Ke, T. Sun, X. Wei, Y. Guo, S. Wang, Enhanced trace carbon dioxide capture on heteroatom-substituted rho zeolites under humid conditions, *ChemSusChem* 10 (2017) 4207–4214, <https://doi.org/10.1002/cssc.201701162>.
- [63] J.A. Thompson, S.I. Zones, Binary- and pure-component adsorption of CO₂, H₂O, and C₆H₁₄ on SSZ-13, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 18151–18159, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03480>.
- [64] J. Zhao, S. Deng, L. Zhao, X. Yuan, B. Wang, L. Chen, et al., Synergistic and competitive effect of H₂O on CO₂ adsorption capture: mechanism explanations based on molecular dynamic simulation, *J. CO₂ Util.* 52 (2021), 101662, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101662>.
- [65] V.R. Mollo-Varillas, F. Bougie, M.C. Iliuta, Selective adsorption of water vapor in the presence of carbon dioxide on hydrophilic zeolites at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 127–136, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.036>.

- Purif. Technol. 282 (2022), 120008, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120008>.
- [66] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008), <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007>.
- [67] Polisi M., Grand J., Arletti R., Barrier N., Zaarour M., Mintova S., et al. CO₂ Adsorption / Desorption in FAU Zeolite Nanocrystals: In Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction and in Situ FTIR Spectroscopic Study To cite this version: HAL Id: hal-03027974 2020.
- [68] K.G. Wynnnyk, B. Hojjati, R.A. Marriott, High-pressure sour gas and water adsorption on zeolite 13X, *Ind. Eng. Chem. Res* 57 (2018) 15357–15365, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03317>.
- [69] K.G. Wynnnyk, B. Hojjati, P. Pirzadeh, R.A. Marriott, High-pressure sour gas adsorption on zeolite 4A, *Adsorption* 23 (2017) 149–162, <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9841-6>.
- [70] M. Konsolakis, M. Lykaki, S. Stefa, S.A.C. Carabineiro, G. Varvoutis, E. Papista, et al., Co₂ hydrogenation over nanoceria-supported transition metal catalysts: Role of ceria morphology (nanorods versus nanocubes) and active phase nature (co versus cu), *Nanomaterials* 9 (2019), <https://doi.org/10.3390/nano9121739>.
- [71] J. Van Kampen, J. Boon, J. Vente, M. Van Sint Annaland, Sorption enhanced dimethyl ether synthesis for high efficiency carbon conversion: Modelling and cycle design, *J. CO₂ Util.* 37 (2020) 295–308, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.021>.
- [72] M. Maroño, Y. Torreiro, D. Cillero, J.M. Sánchez, Experimental studies of CO₂ capture by a hybrid catalyst/adsorbent system applicable to IGCC processes, *Appl. Therm. Eng.* 74 (2015) 28–35, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.068>.
- [73] S. Guffanti, C.G. Visconti, G. Groppi, Model analysis of the role of kinetics, adsorption capacity, and heat and mass transfer effects in sorption enhanced dimethyl ether synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res* 60 (2021) 6767–6783, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00521>.
- [74] E. Taborda Acevedo, C. Franco Ariza, W. Jurado Valencia, N. Nassar, F. Cortés, Effect of the temperature in water adsorption onto sub-bituminous coal, *Bol. Del. Grup Esp. Del. Carbón*. (2015) 2–7.
- [75] A.S. Hyla, H. Fang, S.E. Boulfelfel, G. Muraro, C. Paur, K. Strohmaier, et al., Significant temperature dependence of the isosteric heats of adsorption of gases in zeolites demonstrated by experiments and molecular simulations, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 20405–20412, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05758>.
- [76] J. van Kampen, J. Boon, F. van Berkel, J. Vente, M. van Sint Annaland, Steam separation enhanced reactions: review and outlook, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 1286–1303, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.031>.
- [77] A.M. Ribeiro, T.P. Sauer, C.A. Grande, R.F.P.M. Moreira, J.M. Loureiro, A. E. Rodrigues, Adsorption equilibrium and kinetics of water vapor on different adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res* 47 (2008) 7019–7026, <https://doi.org/10.1021/ie701732x>.
- [78] S. bin Liu, J.F. Wu, L.J. Ma, T.C. Tsai, I. Wang, On the thermal stability of zeolite beta, *J. Catal.* 132 (1991) 432–439, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90160-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90160-6).
- [79] N. Tlili, G. Grévillet, C. Vallières, Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA, *Int J. Greenh. Gas. Control* 3 (2009) 519–527, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.04.005>.
- [80] E. Gabruś, J. Nastaj, P. Tabero, T. Aleksandrak, Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: aliphatic alcohols dewatering-water desorption, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 232–242, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.108>.

PUBLICACIÓN III

In-Situ FTIR Analysis on Conventional and Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Processes over Ni, Rh, and Ru-Based Catalyst Systems





In-situ FTIR analysis on conventional and sorption-enhanced methanation (SEM) processes over Ni, Rh, and Ru-based catalyst systems

Laura Gómez^a, Minh Nguyen-Quang^b, Federico Azzolina-Jury^{c,*}, Isabel Martínez^a, Ramón Murillo^a

^a Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

^b Department of Electrical Engineering and Electronics, University of Liverpool, Liverpool L69 3GJ, United Kingdom

^c Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Caen 14000, France

ARTICLE INFO

Keywords:

CO₂ methanation
SEM
Nickel
In-situ FTIR
Reaction mechanism

ABSTRACT

In this work, the sorption-enhanced methanation (SEM) process, in which an H₂O sorbent is combined with a catalyst to remove the produced H₂O, allowing the reaction equilibrium to shift towards CH₄, was implemented to enhance the conventional CO₂ methanation at lower temperature. Three commercial catalysts based on Rh, Ru and Ni were catalytically tested and examined via *in-situ* FTIR measurements. Based on the conventional tests, Ni-based catalyst turned out to be the most efficient catalyst system (ca. 80% CO₂ conversion at 250 °C, GHSV = 509 Nml/h·g_{cat}) which, was then combined with the zeolites 4 A and 13X to maximise the production of CH₄ in SEM conditions. The best results pointed to zeolite 4 A since the zeolite 13X adsorbed a significant amount of CO₂ as a feed gas, which was chemisorbed on the surface of the zeolite favouring the formation of formates and carbonates during the regeneration step. However, the same reaction mechanism was proposed for conventional methanation and SEM process.

1. Introduction

High atmospheric CO₂ levels accelerated global warming, presenting a significant environmental challenge. According to the International Energy Agency (IEA), CO₂ emissions peaked at a maximum of 36.8 Gt in 2022 [1]. This increase in CO₂ was related to energy consumption, which was generated by the economic growth and development of the countries. Despite their significant environmental impact, nowadays, fossil fuels remain the main source of energy [2]. For this reason, more sustainable technologies need to be sought to reduce carbon emissions.

One possibility to mitigate the CO₂ concentration was to use it as a feedstock by capturing it and converting it into high-added value products or/and energy applications [3]. In the last years, the focus of some CO₂ research has shifted from studying different methods of capturing CO₂ [4,5] to different ways of converting CO₂ into economically useful low-carbon fuels [6]. Historically, the production of synthetic natural gas (SNG) through the methanation of gases, obtained from oil products or coal, was conducted in two methanators, connected in series, at reaction temperatures between 300 and 450 °C. To limit the temperature rise, the stream was diluted by recycling the product [7–9].

The shift of energy supply from fossil fuels to renewable sources is one of the most important societal challenges nowadays. However, large-scale storage of excess energy from renewable sources is still not commercially viable [10]. In this scenario, Power-to-methane process has emerged as a viable solution to the storage problem since it can be injected directly into already existing natural gas pipelines and can be used as a fuel or raw material for the production of chemicals. This technology converts H₂ and CO₂ into CH₄, also called SNG [2]. This technology offers some advantages such as the ability to recycle carbon and could help to solve the problems of storage and energy transport.

For the production of a renewable CH₄, H₂ source can be obtained through electrolysis of H₂O and CO₂ from biomass, industrial processes or air sources. The main CO₂ methanation reaction (Eq.1) is an exothermic reaction with an exchange of 8 electrons that takes place at temperatures range between 200 °C and 500 °C [2]. CO₂ methanation remains the most advantageous reaction concerning thermodynamics since the reaction is considerably faster than other reactions which form hydrocarbons or alcohols [11]. However, the competitive reaction to methanation is the Reverse Water Gas Shift reaction (RWGS (Eq.2)), forming CO as the by-product. Consequently, active catalysts are needed

* Corresponding author.

E-mail address: federico.azzolina-jury@ensicaen.fr (F. Azzolina-Jury).

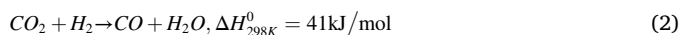
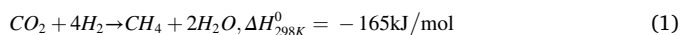
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119733>

Received 6 February 2024; Received in revised form 27 March 2024; Accepted 6 April 2024

Available online 8 April 2024

0926-860X/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

to carry out the methanation process at reasonably low temperatures to overcome thermodynamic limitations. Thus, the choice of the active phase of the catalyst is crucial for determining both the selectivity and the CO₂ conversions [12]. The most commonly used catalysts are VIII or X group metal nanoparticles, given that the hydrogenation of CO₂ is an 8-electron process that requires a highly active hydrogenating metal as a catalyst [13].



One of the most common catalysts for this process was found to be Nickel-based catalysts (Ni), due to its high activity [14] and low cost; this catalyst presents high CO₂ conversions at temperatures around 300–400 °C [15]. However, at this temperature, the formation of CO and coke are favoured. Recently, other catalysts based on rhodium (Rh) and ruthenium (Ru) were studied to surpass the thermodynamic and kinetic limitations of Ni-based catalysts even though they are considerably more expensive. On the one hand, a Ru-based catalyst has the advantage of providing a higher H₂ dissociation capacity than a Nickel-based catalyst, which reduces the activation energy and favours its activity at lower temperatures, hence, increasing the selectivity toward CH₄. Moreover, it is more resistant to reoxidation during the reaction, decreasing the chance of deactivation by carbon deposition [16]. Rh-based catalyst, on the other hand, is highly selective toward CH₄ due to its low activation temperature and high reducibility and stability [17]. Therefore, they were widely adopted for research.

High-quality CH₄ can be produced at lower temperatures via a new technology called Sorption-Enhanced-Methanation (SEM) process [18, 19]. The SEM process is based on *Le Chatelier's* principle which states that the equilibrium of the reaction is strongly favoured to products when one of them is selectively removed from the reaction medium. In this process, the steam generated by the methanation reaction is removed from the gas phase thanks to the addition of an adsorbent material, such as zeolites, which selectively adsorbs H₂O shifting the reaction toward CH₄ formation [20–22]. In recent years, little literature has been published on the SEM process, in which the catalysts were combined with zeolites as adsorbent materials [23,24], Linde Type A (LTA) and Faujasite (FAU) zeolites had been widely used for water adsorption because they are hydrophilic, presenting a high-water adsorption capacity and high thermal stability [25]. This novel process is now gaining importance and being actively investigated by the scientific community.

In a previous work, the zeolites were characterised by N₂ adsorption using a Quantachrome apparatus, Si/Al ratio was calculated by Inductively Coupled Plasma (ICP) [26]. In addition, the adsorption capacities of CO, CO₂, H₂, and H₂O were tested. CO and H₂ through temperature programmed tests and H₂O and CO₂ by the thermogravimetric analyser (TGA), which has been already described elsewhere [20]. Zeolites exhibited a typical type I isotherm which is characteristic of microporous materials [27]. Both zeolites presented high H₂O adsorption capacity at lower temperatures (i.e. 200 °C) 0.186 g_{H2O}/g_{zeolite} and 0.13 g_{H2O}/g_{zeolite} for zeolites 4 A and 13X, respectively. As expected, the amount of H₂O adsorbed decreased with an increase in the temperature resulting in 0.096 g_{H2O}/g_{zeolite} and 0.08 g_{H2O}/g_{zeolite} at 275 °C due to the exothermic nature of the adsorption process. In the case of CO₂, at 275 °C was achieved an adsorption capacity of 0.018 g_{CO2}/g_{zeolite} and 0.015 g_{CO2}/g_{zeolite} for zeolites 4 A and 13X, respectively. As it can be appreciated, both zeolites showed more affinity for H₂O than CO₂. This variation in affinity is related to Si/Al ratios, for both zeolites a Si/Al ratio of 1.6 was calculated from ICP analysis. This low ratio favours a stronger interaction with polar molecules such as H₂O rather than non-polar ones such as CO₂ [28].

Therefore, to improve and optimize the efficiency of the process, an understanding of the reaction mechanism is necessary. To this end, it

was important to study the interactions between the adsorbents or supports and the active phase of the catalyst. For this reason, *in-situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy technique is useful to monitor the changes in functional groups as a function of temperature. With this technique, it is possible to determine the intermediates and the metal/oxide interface, which govern the activity of the catalyst. Infrared radiation is reflected on the surface and collected by a detector, allowing time-resolved analysis of the surface species. This is performed by identifying the vibrational frequencies characteristic of various chemical bonds and functional groups on the surface. This technology is adequate for fundamental studies due to the high time resolution and good fluid dynamic properties attained [29]. Since the nature and strength of the basic sites of the catalyst determine the affinity to CO₂, the basicity of the catalyst favours the affinity to CO₂. Moreover, active sites are considered to be responsible for the formation and subsequent evolution of intermediates products in the CO₂ methanation, thus greatly affecting the overall catalyst activity and selectivity. Generally, the mechanisms can be classified into three typical pathways. (i) formate pathway which includes the adsorption of CO₂ and the simultaneous formation of H-adsorbed species from H₂. In this scenario, carbonate species were generated and hydrogenated further into CH₄; (ii) CO pathway which suggests the dissociative adsorption of CO₂ into CO_{ad} and O_{ad}, followed by the dissociation of CO into C_{ad} and O_{ad}, and completed by the hydrogenation to form CH₄ and H₂O and (iii) carboxyl pathway where CO₂ is hydrogenated to form COOH species, which are dissociated to produce CO_{ad} and, subsequently, was hydrogenated to form CH₄ [30]. For those pathways, the mechanism validation through *in-situ* FTIR measurements is critical.

With that being said, the objective of this study is to apply *in-situ* FTIR spectroscopy to distinguish the mechanism under conventional methanation and SEM conditions. For this purpose, three commercial catalysts using Ni, Rh, and Ru as active phases were tested under conventional conditions. Based on this analysis, the most promising catalyst was used for further evaluations in SEM configuration when being mixed with an H₂O adsorbent (two commercial zeolites (Z4A and Z13X) were investigated for this purpose). The mechanism assessments were carried out in both configurations. The outcomes of this study will be decisive for the determination of the main differences in the reaction paths under conventional and SEM conditions.

2. Materials and methods

2.1. Functional materials

In this study, Rh-, Ru-, and Ni-based catalysts provided by Johnson Matthey, Heraeus Precious Metal, and Haldor Topsoe [31], respectively, were used for conventional methanation examinations. The best results were obtained for Ni-based catalyst, which was selected to test the SEM process by mixing the catalyst with zeolites (e.g. Section 3.1.1). For the SEM experiments, two different zeolites were used as potential water adsorbents, namely zeolite Lynde Type A (LTA) 4A and Faujasite (FAU) 13X, provided by Thermo Fisher Scientific – Alfa Aesar and Supelco Sigma-Aldrich, respectively. The main differences in zeolite types were due to variations in the structure. FAU structure was formed by wide supercages (13 Å diameter) accessed through 12-member silicate rings with 7.4 Å diameter, much smaller sodalite cages accessed through 6-member silicate rings and hexagonal prisms connecting the sodalite cages [32,33]. However, LTA structures were small pore zeolites characterized by a cubic structure [34].

2.2. Catalytic system setup

The experiments were carried out in a micro-fixed bed reactor coupled to Quadrupole mass spectrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) to analyse online the gas product composition monitoring the following

masses: $m/z = 2$ for H_2 , $m/z = 15$ for CH_4 , $m/z = 18$ for H_2O , $m/z = 28$ for CO , $m/z = 40$ for Ar , and both $m/z = 28$ and 44 for CO_2 . Further information about this experimental setup has been recently described by the authors in a previous work [20]. The reactor was a 300-mm long tubular stainless-steel reactor, with an inner diameter of 6.8 mm. For the tests, a mass of catalyst of 350 mg was mixed, specifically, with SiC (VWR Chemicals BDH Prolabo) or zeolite with a mass ratio of 1:5 to reduce the temperature gradients in the catalytic bed under conventional methanation and SEM conditions, respectively. The particle sizes used were 100–200 μm for all the catalysts and 200–300 μm for the SiC. The reactor was placed inside a cylindrical electrically heated oven whose temperature was controlled by a PID controller with a thermocouple located inside of the solid bed. The reactor also had a second thermocouple positioned at the bottom of the solid bed which was used to monitor the temperature at this point throughout of the experiment. A scheme of the system is included in the [supplementary information](#) (S.1)

Before the experiments, all catalysts were activated by a 30 Nml/min H_2/Ar flow (10 vol% H_2) for 60 min at 400 °C. Solids were then cooled down to the desired temperature in the same gas mixture. In the next step, the H_2/CO_2 mixtures were stabilised in a secondary line bypassing the reactor before flowing through the catalytic bed to proceed with the conventional methanation or SEM experiments. During the SEM experiments, once the zeolite was saturated, a regeneration step was conducted by heating up to 400 °C using pure Ar until no CO_2 or H_2O were detected in the product gas, approximately, during 60 min. These conditions were optimized in a previous study [20,26] demonstrating the stability of the materials through multiple adsorption/regeneration cycles.

All the catalysts were tested at different temperatures, ranging from 200 to 300 °C (25 °C/step) with a stoichiometric mixture of H_2/CO_2 as feed gas with a gas space velocity of 0.58 $kg_{CO_2}/h \cdot kg_{cat}$ or 300 Nml/h g_{cat} . To evaluate the performance of the catalyst, CO_2 conversion (X_{CO_2}), H_2 conversion (X_{H_2}), selectivity to CH_4 (S_{CH_4}) and yield to CH_4 (Y_{CH_4}) are defined according to Eqs. 3–6, where F^{in} and F^{out} indicate the inlet and outlet molar flow of the components in mol/min. Details can be found in [26]. To calculate the amount of H_2O adsorbed on the zeolite under SEM conditions, was carried out according to the hydrogen molar balance (Eq. 7).

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad (3)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{in} - F_{H_2}^{out}}{F_{H_2}^{in}} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO}^{out}} \times 100 \quad (5)$$

$$Y_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO}^{out} + F_{CO_2}^{out}} \times 100 \quad (6)$$

$$F_{H_2}^{in} = F_{H_2}^{out} + 2 \cdot F_{CH_4}^{out} + F_{H_2O}^{out} + F_{H_2O}^{ads} \quad (7)$$

2.3. In-situ experimental setup

This system was composed of four main parts: the infrared spectrometer, the IR reactor-cell, the gas flow set-up and the exhaust gas analysers. IR spectra were collected with a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer, equipped with a MCT detector [35]. The main part of the “Sandwich” IR reactor-cell consisted of a cylinder made of stainless steel carrying a toroidal sample holder in its centre, where the catalyst was placed in the form of a self-supported wafer of 8–9 $mgcm^{-2}$ ($m = 20$ mg, $D = 18$ mm), firstly, the material was added to the self-supporting wafers and spread to a homogeneous surface then, pressure was applied to form the wafer. [36,37]. The equipment was

connected to a flow set-up. Gases were introduced into the lines by mass flow controllers. Two gas mixtures could be realized in the system (activation and reaction flow) that were sent to the reactor-cell. The heating system guaranteed a maximum temperature of 450 °C on the sample, while the air cooling system keeps the two ends of the cell below 300 °C in such a way that the tightness (up to 30 bars) can be obtained by using Kalrez O-rings between the terminal CaF_2 windows and the extremities of the cell. The rest of the space was filled by KBr windows, which limited the dead volume to 0.12 cm^3 , being the residual space between each sample face and windows equal to 0.02 cm. This small dead volume and the fact that the gas reached the wafer created experimental conditions very similar to those for an active phase in a monolith. The external windows can be also in KBr to widen the transparency range. The system had been previously described in detail in the following publication [35,38], a scheme of the system is included in the [supplementary information](#) (S.2) The experiments were carried out at atmospheric pressure.

In-situ spectroscopy FTIR was measured in the range of 4000–400 cm^{-1} . The optical resolution of the measurement was 4 cm^{-1} with 64 scans per spectrum which allowed determining more precisely the bands associated with the different adsorbed species on the catalyst surface. Before introducing the catalyst sample holder, the background spectrum was recorded. The concentration of species in the gas phase was obtained by mass spectrometer.

The experiments were conducted both for conventional methanation and SEM conditions under H_2/CO_2 mixtures in 4:1 stoichiometric. Before the CO_2 methanation reaction, an activation step was necessary to remove the pre-adsorbed species. The activation step consisted of a heating step up to 400 °C for 1 h (3 °C/min, 10 vol% H_2/Ar , total gas flow 15 Nml/min). The system was then cooled down to the temperature desired for the experiment in pure Ar flow. Afterwards, the flow was switched to a reactive mixture $CO_2/H_2/Ar = 3.3/13.2/83.5$ at 15 Nml/min (WHSV = 1500 Nml/h g_{cat}). Experiments were carried out at different temperatures ranging from 200 °C to 300 °C (25 °C/step, remaining at each condition for 30 min). Spectra were collected and treated by OMNICTM software, while deconvolution was carried out by employing a Gaussian function in OriginPro.

It is worth noting that for the SEM experiments, the wafer was done mixing Ni-based catalyst with the zeolite 4 A or 13X in a mass ratio of 1:1 ($m=20$ mg). The experimental routine commenced with the same activation step as that performed in conventional methanation tests, then the system was cooled down to 250 or 275 °C with pure Ar and the test was performed. Once the mixture of H_2/CO_2 was stabilised in stoichiometric proportion through the bypass, it was passed through the catalytic wafer with a gas space velocity of 3000 Nml/h g_{cat} in order to proceed with the SEM experiment. The duration of this stage was extended until the concentration of the products remained constant (around 30 minutes). After the reaction, it was necessary to regenerate the zeolite and study the species adsorbed on them during the reaction. This regeneration step consisted of heating in pure Ar up to 400 °C (3 °C/min) for 1 hour. To compare the results obtained in the gas phase between the conventional methanation experiments and the SEM process, all concentrations needed to be expressed for all experiments with the same gas space velocity. In this type of reactor-cell there were no diffusion problems, so the concentrations of products achieved vary linearly with the gas space velocity [39]. In this case, the gas space velocity used was fixed in the base of the SEM experiments to 3000 Nml/h g_{cat} and the temperatures of 250 and 275 °C were performed.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic performance of studied catalyst

3.1.1. Conventional methanation Ni-, Rh-, Ru-based catalyst tests

The methanation activities of the catalysts were evaluated to determine the temperature dependence of the CH_4 production at a given gas

space velocity and an H_2/CO_2 ratio of 4. Initially, the gas space velocity of the experiments was set to 509 Nml/h·g_{cat}. However, under these conditions, the catalytic activity for Ru- and Rh-based catalysts was null. Thus, for both catalysts, it was necessary to decrease the gas space velocity down to 300 Nml/h·g_{cat} to increase the contact time between the reactants and the catalysts. The catalytic results obtained are presented in Fig. 1, which shows the CO_2 conversion and selectivity toward CH_4 versus temperature. The X_{CO_2} trends obtained were very different, for a Ni-based catalyst, X_{CO_2} became significant from 225 °C upwards (46.1%) and then rapidly increased with the temperature until reaching the thermodynamic value (tests with the Ni-based catalysts were not conducted at temperatures exceeding 250 °C due to its high catalytic activity). Ru-based catalyst showed a lower X_{CO_2} in all the range of temperatures and for the Rh-based catalyst, X_{CO_2} increased gradually with the temperature until achieving a value of 62.8% at 300 °C.

Regarding CH_4 selectivity, Ru- and Ni-based catalyst showed nearly 100% in all the range of temperatures tested. However, for the Rh-based catalyst, the S_{CH_4} increased with the temperature but in all the range of temperatures tested CO appeared as a by-product. This indicated that the conversion of CO_2 into CO (RWGS reaction) was less favoured as temperature increased for Rh-based catalyst. It was seen that Ni-based catalyst possessed the superior activity for CO_2 methanation under these operational conditions. The higher activity of Ni-based catalyst compared to Rh- and Ru-based catalysts under the previously described operating conditions could be attributed to differences in the synthesis methods, the presence of promoters, a greater dispersion of the active phase, or a higher loading of the metal [40].

3.1.2. SEM tests on Ni-based catalysts

Based on the results obtained in the conventional methanation (Section 3.1.1), Ni-based catalyst was selected to perform the SEM process. The experiment was done by combining zeolite 4 A with Ni-based catalyst in a mass ratio of 4/1 under the same conditions as conventional methanation, i.e. 509 Nml/h·g_{cat}, an H_2/CO_2 ratio of 4 in the feed gas and a temperature of 250 °C. At the temperature selected both functional materials were balanced, the H_2O adsorption capacity of the zeolite and the activity of the catalyst were adequate. During this period, no H_2O was detected in the reactor outlet gas stream and the CH_4 content was maximised [41]. Fig. 2 shows the product gas composition

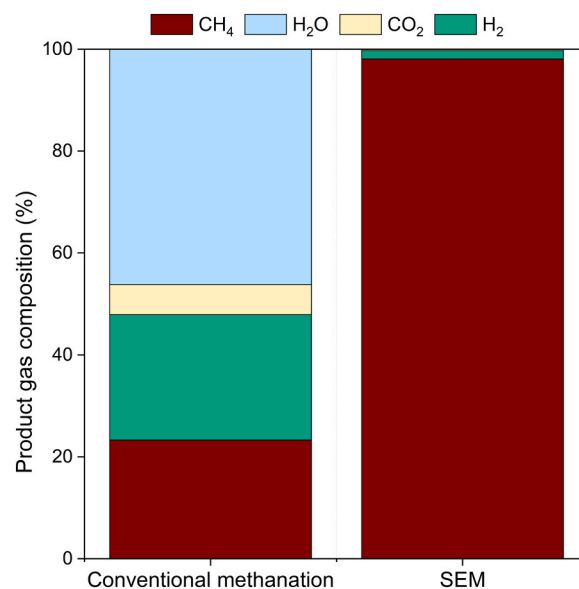


Fig. 2. Gas product distribution during conventional CO_2 methanation and SEM experiments over Ni-based catalyst at 250 °C.

reached both, under conventional methanation and under SEM conditions.

As indicated, product gas composition reached under conventional methanation was: 23.3 vol% CH_4 , 24.2 vol% H_2 , 5.92 vol% CO_2 and 46.6 vol% H_2O . However, when the methanation reaction was performed in the presence of the zeolite 4 A, it was observed a clear enhancement of the CH_4 produced increasing from 23.3 vol% to 98.1 vol%. Consequently, X_{CO_2} and X_{H_2} increased from 80.1% and 80.5–99.8% and 99.7%, respectively. The H_2O adsorbed was calculated through the hydrogen molar balance and the CO_2 adsorbed was calculated during the regeneration step [26] resulting in a value of 0.19 g $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$ and 0.004 g $\text{CO}_{2\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$, respectively. The experiment was conducted over three cycles of adsorption/regeneration, during which consistent results of conversion and gas product composition were obtained, demonstrating the stability of both materials. This result

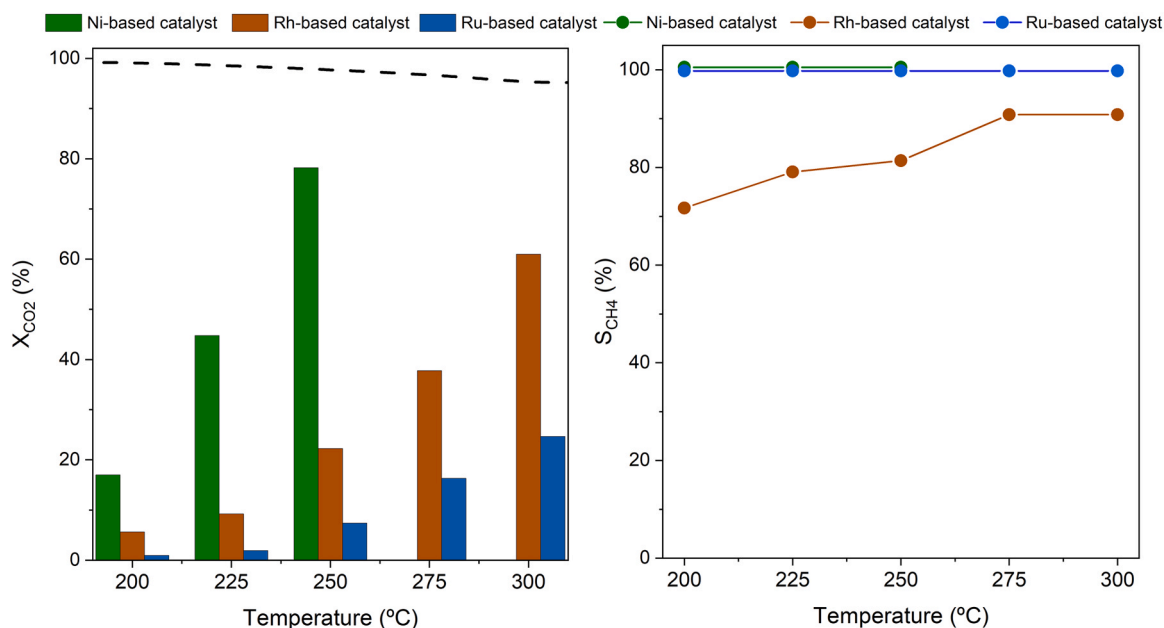


Fig. 1. Conventional CO_2 methanation activity of all catalysts with stoichiometric H_2/CO_2 mixture as feed gas. CO_2 conversion at different temperatures (left), dashed line corresponds to the equilibrium calculated using HSC 5.1. Selectivity toward CH_4 at different temperatures (right).

emphasized the enhancement of the SEM process to produce a high CH₄ purity compared to the conventional process.

3.2. In-situ FTIR studies

3.2.1. General observations

3.2.1.1. Gas phase diagnostics. *In situ* FTIR analysis in the range of 4000–1000 cm⁻¹ for the gas phase over Ni-based catalyst at 250 °C is evidenced in Fig. 3. The compounds detected in the gas phase were the same under conventional methanation and the SEM process.

As can be seen, the combination bands at 3727 and 3703 cm⁻¹ ($\nu_1 + \nu_3$), at 3627 and 3603 cm⁻¹ ($2\nu_2 + \nu_3$) and those at 2362 and 2345 cm⁻¹ corresponding to asymmetric stretch (ν_3) of CO₂. In the case of gaseous water, two broad bands at around 1600 and 3600 cm⁻¹ were observed. The band at 1600 cm⁻¹ was divided into multiple small bands, corresponding to the bending mode of H₂O, while the other branches at 3600 cm⁻¹ corresponded to the symmetric and antisymmetric stretching mode of H₂O. Two bands at 3017 cm⁻¹ and 1306 cm⁻¹ were also ascribed to CH₄ [42,43], indicating that the CO₂ methanation reaction was indeed taking place. The last compound detected in the gas phase was CO whose bands appeared at 2165 and 2120 cm⁻¹ [12].

3.2.1.2. In-situ FTIR surface observation. As a general consideration, both in conventional methanation and under SEM conditions. Firstly, all catalysts were activated under H₂/Ar flow (10 vol% H₂/Ar) at 450 °C, before reactions. Fig. 4 depicts an example of the collected spectra before and after the activation. As expected, the spectrum before activation showed strongly pre-adsorbed species, including carbonates (1595 cm⁻¹ to 950 cm⁻¹) and H₂O (bands from 3000 cm⁻¹ to 3800 cm⁻¹ and a band at 1625 cm⁻¹). However, they were removed after the activation step. Specifically, a vast decrease in terms of band intensity which indicated that most of the bound H₂O and hydroxyl groups were seen. Simultaneously, various carbonate species were decomposed resulting in lower intensity in the 1000–1800 cm⁻¹ range. The remained bands at 1385, 1504 and 1640 cm⁻¹, which correspond to carbonates species with high thermal stability, indicated that these species were strongly bound bulk or polydentate carbonates. The small remaining bands at 3500 cm⁻¹ revealed that a still small number of OH groups were presented [44]. It was well documented that as the temperature increased, chemisorbed H₂O was released. First, followed

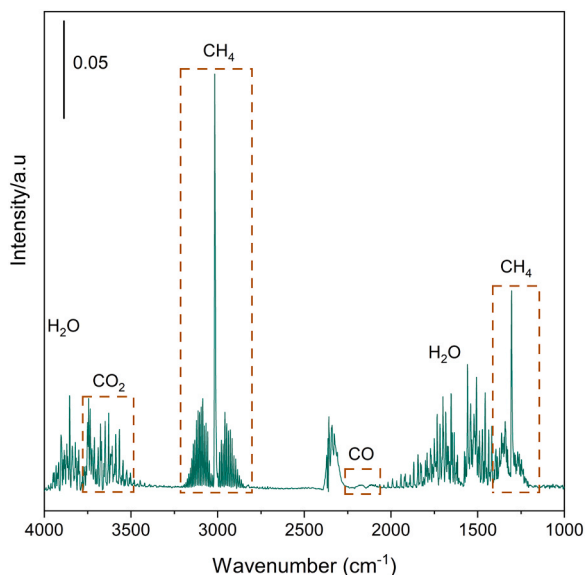


Fig. 3. Gas-phase observations over Ni-based catalysts during conventional CO₂ methanation at 250 °C with stoichiometric H₂/CO₂ mixture as feed gas.

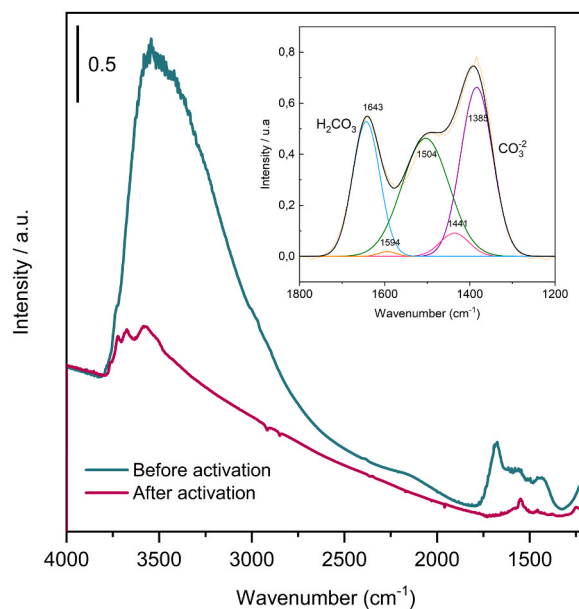


Fig. 4. Spectra before and after the activation step at 400 °C for a Ni-based catalyst under conventional methanation.

by dihydroxylation, and then by both dihydroxylation and decarbonization.

As well as in conventional methanation, the SEM process started with an activation step (heating to 400 °C with 10 vol% H₂/Ar) in which the catalyst mixed with the zeolite desorbed the H₂O trapped. Fig. 5 depicted the spectral region of 800–1200 cm⁻¹, wherein a complex band was observed due to different types of carbonates and bicarbonates with peaks at 1650 and 1414 cm⁻¹. The band at 1650 cm⁻¹ indicated a cluster of H₂O molecules adsorbed [45] and the bands at 1414 and 1468 cm⁻¹ correspond to CO₂ adsorbed [46]. After the activation step, the spectrum of zeolite 4 A still presented a weak band at 1650 cm⁻¹ attributed to the bending vibration of zeolite water [47,48]. However, in the case of zeolite 13X, the residual band was at 1440 cm⁻¹, which corresponded to “symmetrical” carbonate ions, meaning that in zeolite 13X there was part of CO₂ chemisorbed in the zeolite which could interact with H₂O [49,50]. For both zeolites, the total integrated peak area was reduced from 200 u.a before the activation step to 16.3 and to 4.4 u.a after the activation step for zeolites 13X and 4 A respectively.

All bands positions detected for each of the catalysts are summarized in Table 1. The assignment of bands was adopted from the literature.

During the reaction under both conventional methanation and SEM process the band intensities and positions changed depending on the adsorption or desorption of the compounds on the surface of the catalyst. The identification of all bands during CO₂ adsorption and CO₂ methanation was also made. In general: H₂O species released during the activation step appeared as a product of the methanation reaction with bands around 3600–3700 cm⁻¹ [64]. Gas phase CO₂ was detected, as indicated by the bands at 2360 and 2330 cm⁻¹ caused by the asymmetric stretch ν_3 of the CO₂ molecule. Gas phase CO appeared as a product of the dissociation of CO₂ through Sabatier reaction appearing as a band in 2080 cm⁻¹. A great variety of carbonate species can also be distinguished on the surface spectra appearing bands in the 1700–1250 cm⁻¹ range. Formate groups adsorbed on metal were observed through the appearance of bands at 1594, 1394 and 1373 cm⁻¹. CH_x adsorbed corresponded to the bands at 2905 cm⁻¹ and CH₄ appeared at 3016 cm⁻¹.

The *in-situ* FTIR spectroscopy measurements have evidenced the presence of almost the same type of species adsorbed during the course of the reaction regardless of the catalyst used.

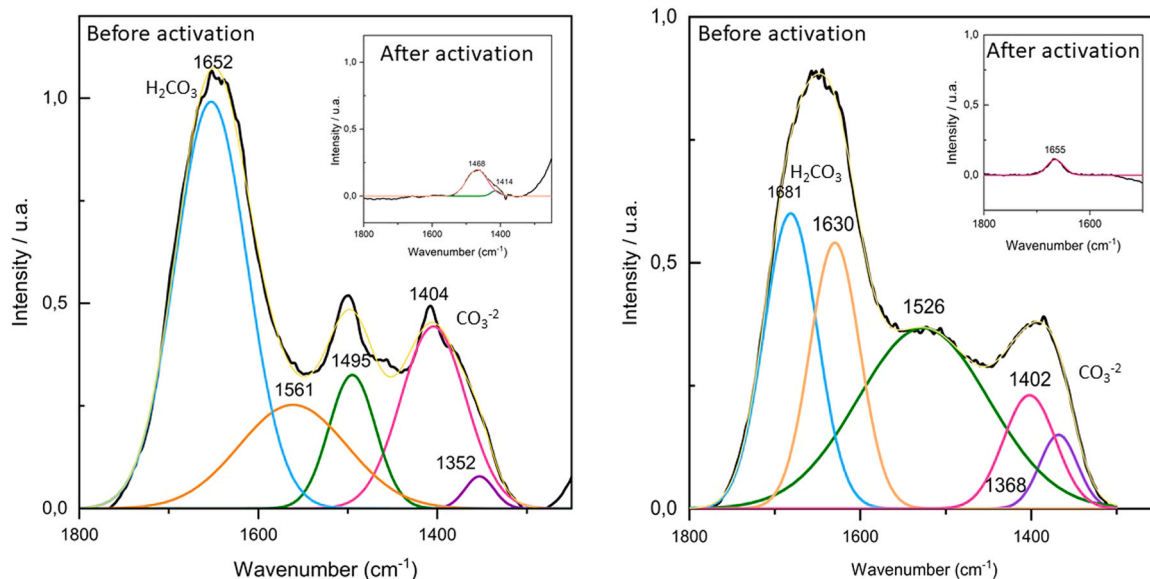


Fig. 5. Spectra before and after the activation step at 400 °C for a Ni-based catalyst combined with zeolites 13X (left) and 4 A (right) under SEM conditions. The central graph refers to before activation, while the graph at the top refers to after activation.

Table 1

Assignment of bands to compound on the surface of the catalyst.

Molecule	Mode	Band position (cm ⁻¹)	References
CO ₂	Asymmetric stretch ν ₃	2360	[50]
CO ₂	Asymmetric stretch ν ₃	2330	[50]
CO	Stretching CO	2080	[51]
CO-Rh	Carbonyls on Rh	2024	[52]
CO-Rh	Carbonyls on Rh	2042	[52]
CO-Ru	Carbonyls on Ru	2045	[51,53]
CO-Ni	Carbonyls on Ni ^a	1830	[54]
CO-Ni	Di-/Mono-carbonyls on metal	2061–2034	[55]
CO-Ni	Bridged Carbonyls on metal	1902–1830	[55]
CH ₄	Methane	3016	[56]
CH _x	V (CH) stretch	2905	[57]
CO ₃ ²⁻	Free carbonates	1470	[58]
CO ₃ ²⁻	Asymmetric stretching monodentate carbonate	1440	[59]
CO ₃ ²⁻	Symmetric stretching monodentate carbonate	1370	[59,60]
CO ₃ ²⁻	Asymmetric stretching bidentate carbonate	1410	[59,61]
CO ₃ ²⁻	Symmetric stretching bidentate carbonate	1342	[59]
CO ₃ ²⁻	Degenerate stretching bidentate carbonate	1270	[59]
CO ₃ ²⁻	bidentate carbonate on Ni+2	1537	[55]
CO ₃ ²⁻	Symmetric stretching polydentate carbonate	1360	[59]
CO ₃ ²⁻	Asymmetric bridged carbonate	1705	[59]
H ₂ CO ₃	Hydrogen carbonates	1650	[54,61]
H ₂ CO ₃	Hydrogen carbonates	1620	[62]
H ₂ CO ₃	Hydrogen carbonates	1233	[54,61]
HCOO	V _a (OCO)	1594	[54]
HCOO	V _s (OCO)	1394	[54]
HCOO	δ(CH)	1373	[54]
Si-OH	V(OH)	3710–3500	[63]

3.2.2. In-situ FTIR observation of Ni-, Rh- and Ru-based catalysts during conventional tests

The collected spectra for the three catalysts under conventional methanation with the temperature are shown in Fig. 6. For all the catalysts tested, as expected, the CH₄ and H₂O signals increased with the temperature while the CO₂ band decreased. At a temperature of 200 °C, the weak signals of gas phase CH₄ and H₂O and the stronger signal of gas phase CO₂ confirmed that the CO₂ methanation reaction was less

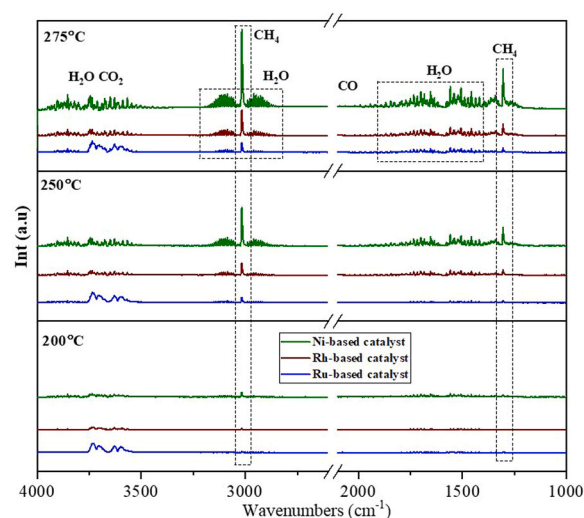


Fig. 6. In-situ FTIR spectra in the gas phase obtained during conventional CO₂ methanation reaction at 200–250–275 °C for Ni- Rh- Ru-based catalysts with stoichiometric H₂/CO₂ mixture as feed gas (CO₂ space velocity was kept at 1500Nml/h·g_{cat}).

favoured. In addition, the catalyst that presented the higher catalytic activity was Ni-based catalyst, these results agree with those obtained experimentally in the reactor (c.f. Fig. 1).

At the same time, the surface measurements have evidenced the presence of almost the same type of species appearing on the catalyst surface regardless of the catalyst used. Fig. 7 shows the results of the *in-situ* FTIR spectra for all catalysts investigated under conventional methanations conditions, as an example, the spectra at 250 °C for all the catalysts are shown, the direction of the arrows indicated if the compound adsorbed increased or decreased with the increase in temperature.

For the sake of comparison the catalysts qualitatively, the deconvolution of all detected peaks, both on the surface and in the gas-phase were made. The results are shown in Fig. 8(a, b, c), as a function of the temperature. For each catalyst, the intermediates formed during the reaction followed different trends. As it can be seen, formate species

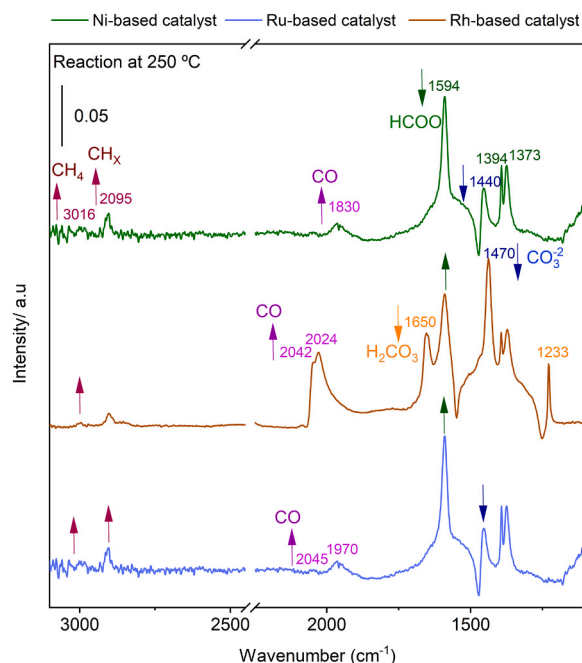


Fig. 7. In-situ FTIR spectra on the surface of the catalysts obtained during conventional CO₂ methanation reaction at 250 °C for Ni- Rh- Ru-based catalysts with stoichiometric H₂/CO₂ mixture as feed gas (CO₂ space velocity was kept at 1500 Nml/h·g_{cat}).

appeared to be the main intermediate to the formation of methane. However, in the case of Rh- and Ru-based catalysts (Fig. 8a, b), the concentration of carbonyls was seen constantly as temperatures, this indicated that although the formation of carbonyls was favoured at room temperature, they remained constant at high temperatures on the catalyst surface even when exposed to CO₂ methanation temperatures [53].

The adsorption of carbonates and hydrogen carbonates over the surface of the catalysts was favoured at lower temperatures and, as the temperature increased, the concentration of carbonates dropped due to the decomposition into formate species, which were seen also increasing with the temperature.

Formate species were not initially detected but well evidenced on the catalyst surface as the temperature increased, which may indicate a reduction of hydrogenate carbonates into formate species. At the same time, for both catalysts, the concentration of *CH_x groups slightly increases with the temperature.

In the case of Ni-based catalyst (Fig. 7, c), the trend turned out to be slightly different. At a temperature of 200 °C the maximum of formate species adsorbed on the surface of the catalyst was registered, it was then decreased with increasing temperatures alongside the formation of CO_{ad}. This implied that the adsorbed CO₂ molecules on nickel as formates were transformed into linear carbonyls. The appearance of CO indicated that the RWGS reaction was promoted by the H₂O generated from CO₂ methanation, considering the CO a by-product [10,65].

It was known from the literature that, when formate species appear as an intermediate, the intensity of the bands underwent significant variations with reaction temperatures: their intensity increases until a certain temperature and then decreases drastically [55]. This temperature, which determined an inflexion point, corresponds to the initial conversion of CO₂ into CH₄ and CO. This indicated that formates were directly involved in the reaction as intermediate or indirectly as inhibitors of the active sites for CO₂ reduction [54]. The linear carbonyls were then hydrogenated to form CH species, which then became CH₂, CH₃, and CH₄ species. CH₄ was then released from the surface of the catalysts to become CH₄ in the gas phase (product).

In accordance with catalytic activity, Ru- and Rh-based catalysts were less active, the amount of formate species formed increased with the temperature while the amount of CO and CH₄ appearing in the gas phase was minimal, in contrast to Ni-based catalyst. It was noticed that Rh-based catalyst showed a S_{CH₄} around 62.8% in the micro-fixed bed reactor experiments, this selectivity value agreed with the gas phase spectra obtained in *in-situ* FTIR experiments, although the gas space velocity in both cases was different. For the Ru- and Ni-based catalysts, CO detected in the gas phase compared to CH₄ was practically negligible, which was consistent with the 100% selectivity obtained experimentally in Section 3.1

3.2.3. Proposal of the reaction mechanism

As discussed, CO₂ molecules were adsorbed on medium-strong basic sites to form covalent carbonates, hydrogen carbonates and unidentate and bidentate carbonates. These species were further hydrogenated by H atoms (formed by the dissociation of hydrogen at the surface metal sites) to form formates and finally release methane. A parallel pathway may exist where CO₂ was dissociated into CO, and in the presence of the catalyst, could be also adsorbed on the transition metal decreasing the catalytic activity by CO-H₂ competitive adsorption. Based on our observations, the catalysts under consideration followed a hybrid between CO and formate pathways.

In this work, based on the results obtained in Fig. 8, the mechanism of reaction for the three catalysts tested has been determined with asterisk (*) refer to the species adsorbed stage on the surface of the catalyst. The main intermediate formed was *HCOO, although it should be noted that CO was also present but in lesser proportions than *HCOO. This evidenced that adsorbed CO₂ reacted with *H to produce *HCOO and the *HCOO broke down into *CO + *H₂O. Based on the correlation between the amount of *CO and the CH₄ produced in the gas phase and the proposal from some authors [66], it was suggested that *CO was decomposed directly into *C and *O. This dissociation was reported to be the rate-determining step in CO₂ methanation [66]. On the one hand, the *C reacted stepwise with *H to form *CH species until generated *CH₄ and, simultaneously, the *O reacted with *H to produce *H₂O. Fig. 9 illustrates a general scheme for the mechanism of the reaction.

In the case of the Rh-based catalyst, the stable *CO species (carbonyls at 2020–2042 cm⁻¹) were observed in all the range of temperatures, meaning that the reaction of the CO₂ methanation was less favoured at this point limiting the next steps to produce CH₄. Some authors have proposed that the conversion of CO₂ into CO through RWGS only occurred at isolated Rh atomic sites while the CO₂ methanation reaction was only on Rh atoms interacting with Rh nanoparticles [67].

3.2.4. Difference between conventional and SEM process for Ni-based catalyst

Fig. 10 indicates the evolutions of corresponding bands in the gas phase and on the surface of Ni-based catalyst during SEM experiments. It can be observed from Fig. 10 that CH₄ and a small proportion of CO₂ were detected in the gas phase once the reaction was triggered. However, water appeared at a later event, indicating that it was adsorbed. Once the zeolite 4 A was saturated, the H₂O started to appear and all the product gas compounds reached a stable level. In contrast, in the experiments carried out with zeolite 13X, these stages could not be distinguished probably because CO₂ was already adsorbed on the zeolite before starting the reaction. It is worth mentioning that this behaviour was observed at both 250 °C and 275 °C.

To demonstrate the improvement of the SEM process over conventional methanation, the concentration of the compounds at the end of the reaction over Ni-based catalyst was qualitatively analysed as is shown in Table 2. The data were obtained through deconvolution in OriginPro of the peaks corresponding to each compound and the integration of their area. For comparison, all concentrations for conventional methanation and SEM conditions were expressed based on a gas space velocity fixed at 3000 Nml/h·g_{cat}. In this type of reactor-cell there

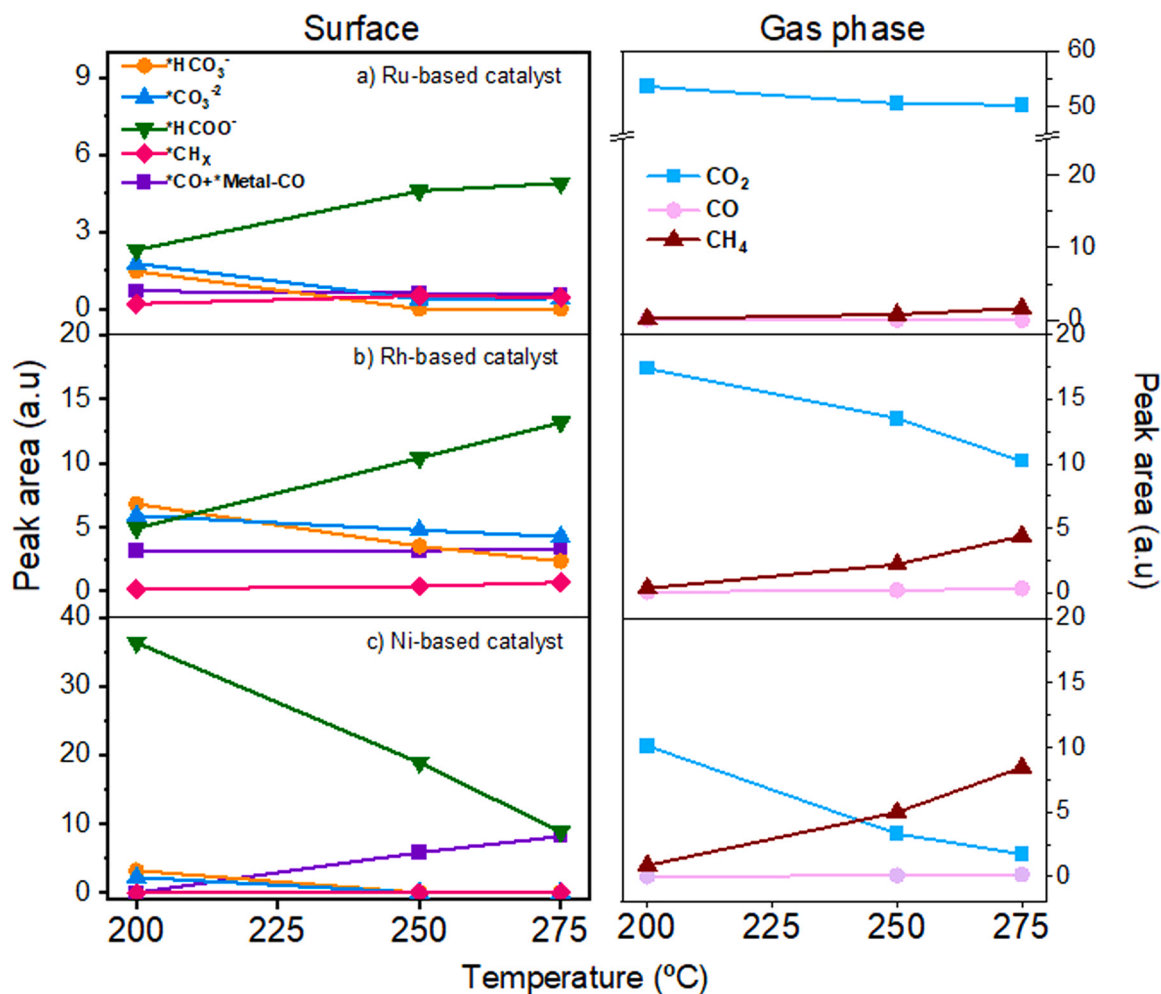


Fig. 8. In-situ FTIR spectrums obtained for Ru-(a), Rh-(b) and Ni- (c) based catalysts operating under CO₂ methanation conditions at different temperatures and a stoichiometric H₂/CO₂ ratio (gas space velocity: 1500Nml/h_{gcat}). The intermediates detected on the surface of the catalyst are shown in the left graphic and the compounds detected in the gas phase are shown in the right graphic.

were no diffusion problems, so the concentrations of products achieved vary linearly with the gas space velocity [68]. As can be seen the composition reached higher extents with the SEM experiments when no zeolite was present. This behaviour had been reported previously in other publications [41], which occurred when the zeolite adsorbed part of CO₂ used as a feed gas.

Regarding the surface species (see Fig. 11) the most pronounced band, for both zeolites, was the one at 1650 cm⁻¹, which was originated from the H-O-H bending mode of H₂O adsorbed on the zeolite support [69]. It could be inferred that the H₂O interacted primarily with the zeolite framework through Si-OH-Al bridges and external silanol groups and had minor interactions with the catalyst [70]. Moreover, it can be noticed that H₂O produced during the SEM process activated the zeolite 13X for the formation of bicarbonate species (bands at 1705 and 1620 cm⁻¹) [71]. The results of the investigation suggested that the use of a zeolite did not alter the intermediates formed during the reaction, and thus, did not modify the reaction mechanism. However, the use of a zeolite increased the proportions of carbonate species formed increasing the catalytic conversion since both zeolites presented an adsorption capacity for CO₂ and H₂O.

Regarding the differences in carbonyl formation between conventional methanation and SEM at the same temperature. It was noticed that *CO_{in} conventional methanation (see Fig. 7) appeared mainly at 1830 cm⁻¹ which corresponds to bridged carbonyls while under SEM conditions, it was seen 3 wavenumbers, at 2000–1902–1830 cm⁻¹,

corresponding to mono-/di- and bridged carbonyls, respectively. The appearance of mono-carbonyls under SEM conditions was due to the stability of the carbonyl species so, when the carbonyl population increased, mono-carbonyls increased at the expense of bridged and di-carbonyls [55]. Additionally, the amounts of carbonyls were less in the zeolite 13X, but more in zeolite 4A (Table 3). However, this trend was varied with the temperatures, and according to the detection of CO in the gas phase being probably part of the CO desorbed on the zeolite (cf. Fig. 11).

Data in Table 3 suggested that under SEM conditions, the adsorbed-H₂O on the zeolite favoured the formation of hydrogen carbonates and carbonates in contrast with conventional methanation. Moreover, more species were adsorbed on zeolite 13X than 4A due to the chemisorption of CO₂ [72]. After this analysis, it could be suggested that the pathway for the formation of CH₄ under SEM conditions was the same as conventional methanation due to the same intermediates formed during the reaction.

The spectra collected during the regeneration step through the temperature swing adsorption process (TSA) are shown in Fig. 12. The graphs showed that formate and linear CO₂ species were weakly bonded on the zeolite 4A as temperature increased and disappeared after ca. 30 minutes of operation. However, in the case of zeolite 13X, after 120 minutes of regeneration, carbonate species, formate species and CO₂ were still present. This proved that the adsorption was much stronger and, in order to remove this carbonate species, higher

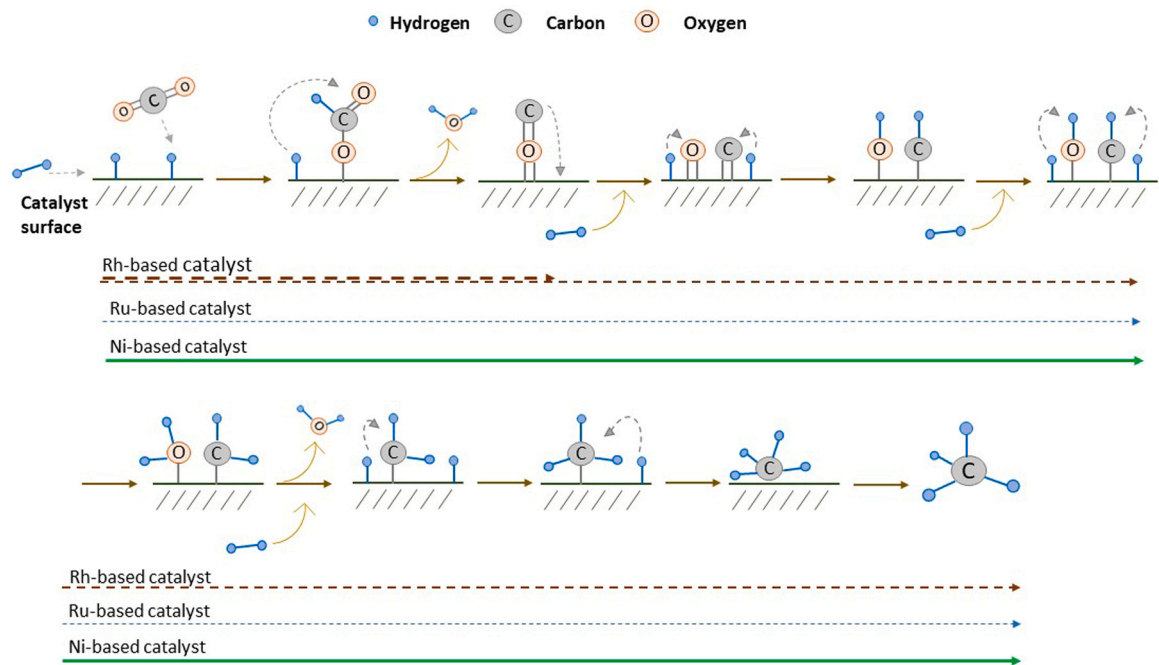


Fig. 9. Proposal of the mechanism reaction for conventional CO₂ methanation. The length of the arrows refers to the favourable steps during the reaction.

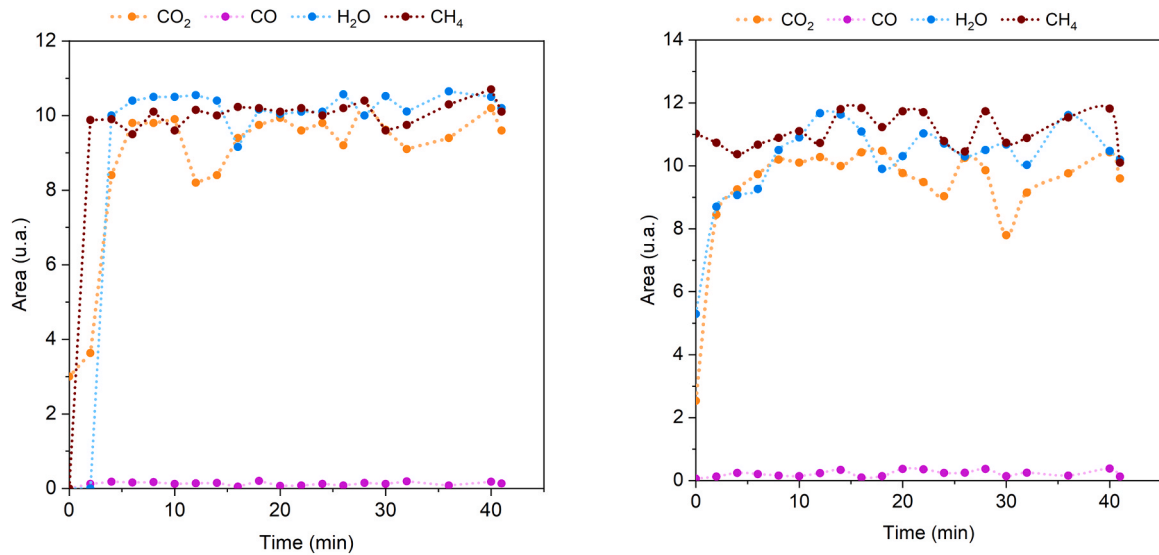


Fig. 10. Evolution of the area of the product gas detected in the gas phase with the time under SEM conditions at 275 °C and 3000 NmL/h·g_{cat} using zeolite 4 A (left) and 13X (right).

Table 2

Area qualitatively quantified for the compounds detected in the gas phase during CO₂ conventional methanation and SEM process using a gas space velocity of 3000 NmL/h·g_{cat} and a temperature of 275 °C and 250 °C by integrating the area under the curve of each compound.

SEM process at 275 °C						
	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂ O	CH ₄
Bands (cm ⁻¹)	3776–3516	3205–2892	4000–3800	2223–2055	200–1400	1414–1217
Ni-based	2.4	4.1	1.8	0.1	5.9	3.3
Ni-Z13X	10.4	7.0	2.8	0.4	7.6	4.8
Ni-Z4A	9.6	6.3	2.6	0.1	7.6	4.4
SEM process at 250 °C						
Ni-based	1.4	2.3	1.0	0.0	3.0	1.7
Ni-Z13X	2.2	3.6	1.6	0.3	4.4	2.0
Ni-Z4A	6.5	2.9	1.6	0.0	5.4	2.0

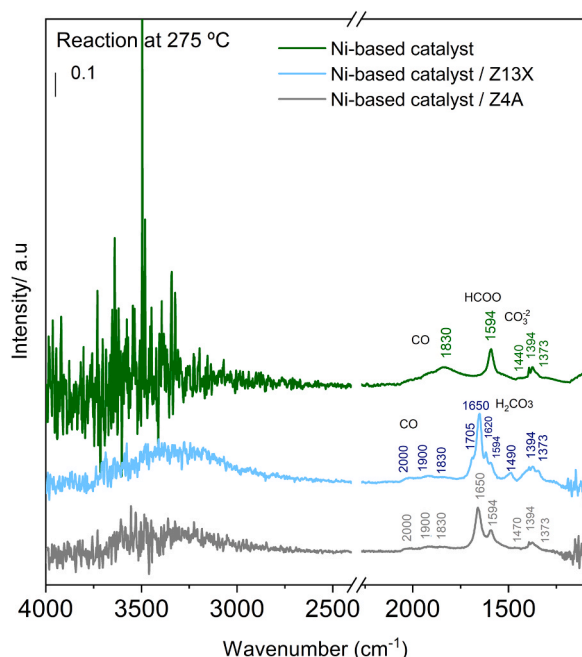


Fig. 11. In-situ FTIR spectra acquired on the surface of the catalyst and zeolite for conventional methanation (green) and SEM experiments at temperatures at 275 °C for zeolites 13X (grey) and 4 A (blue) during the reaction for a stoichiometric H_2/CO_2 ratio as feed gas.

temperatures or combining temperature and pressure in a temperature and pressure adsorption process (TPSA) would be necessary [49]. This incomplete regeneration of zeolite 13X made it difficult to use this zeolite for consecutive cycles.

When the regeneration was done at 275 °C and 250 °C for zeolite 4 A, a fast disappearance of adsorbed carbonyls ($1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$) [62] and CO_2 were observed in the first 20 minutes. When the reaction took place at 275 °C, although the catalyst was more active, the adsorption capacity of the zeolite was lower, therefore, it adsorbed fewer species and, after 40 minutes, the formate species (bands at 1594 , 1394 and 1373 cm^{-1}) and H_2O (band at 1650 cm^{-1}) were completely desorbed from the surface of the catalyst and zeolite. When the reaction ran at 250 °C, as the adsorption capacity of the zeolite was higher and more H_2O was adsorbed on the zeolite, it required approximately 60 minutes for the complete desorption. It's worth mentioning that at 250 °C no adsorbed CO_2 was detected on the zeolite and the number of carbonyls desorbed at this stage was half as much as at 275 °C. As elucidated in the introduction, the adsorption capacity of CO_2 decreased as the temperature increased. This behaviour suggests that the interactions between the CO_2 molecule and zeolite are electrostatic (physical adsorption). As shown in Fig. 12, complete regeneration of Zeolite 4 A was achieved, indicating, on one hand, the reversibility of the adsorption of CO_2 or

carbonate species within the zeolite voids, and on the other hand, that the regeneration process via thermal swing adsorption does not induce detrimental structural modifications in the adsorbent material [73].

All of these trends are indicated in Figs. 13–14, where the area of species was integrated with respect to $^*HCOO^-$ ($1320\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$), *CO_2 ($1450\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$), $^*HCO_3^-$ ($1550\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) and $^*CO\text{-Ni}$ ($1750\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$).

In the case of zeolite 13X, the trend of the species desorbed during the regeneration stage was different from zeolite 4 A, as can be seen from Fig. 12. The main difference observed when the reaction took place at 275 °C was that after the removal of the carbonyls and H_2O adsorbed, a band at 1490 cm^{-1} raised corresponding to CO_2 adsorbed on the zeolite. This band did not desorb after 120 minutes of regeneration since it was chemisorbed. Additionally, formate species were detected on the surface of the zeolite. It can be revised from the spectra in Figure 12 that a band shift from the band at 1650 cm^{-1} to 1620 cm^{-1} and then to 1594 cm^{-1} which was referred to the desorption of H_2O from the zeolite when the temperature increased [62]. This shift of the band from 1650 to 1620 cm^{-1} placed a negative band at the wavenumber of the unperturbed group [74]. The same behaviour of adsorbed species was observed when the reaction took place at 250 °C. After 120 minutes of regeneration, bands corresponding to formate species, H_2O and CO_2 residual were present on the zeolite surface, meaning a strong interaction with the zeolite 13X. This high interaction between CO_2 and zeolite 13X had been previously reported in other articles [75]. CO_2 possesses a large quadrupole moment which produces a strong attraction towards the electrostatic field of the cationic site referring to the cations placed in the zeolite structure.

After this complete analysis by FTIR spectroscopy, it was found that for the SEM experiments using a Ni-based catalyst, the best performing zeolite was 4 A. The use of zeolite 13X caused a chemisorption of a considerable amount of CO_2 , which was not removed through the regeneration step making it difficult to operate cyclically.

4. Conclusions

This work used *in-situ* measurements through FTIR spectroscopy as an efficient tool for the qualitative analysis of the compounds during CO_2 conventional methanation and the SEM process. Three commercial catalysts were used (namely Ni-, Ru- and Rh-based catalysts), the species formed on the surface of them and the gas phase during CO_2 methanation reaction at different temperatures ($200\text{--}250\text{--}275\text{ °C}$) were analysed. The results obtained through *in-situ* FTIR corroborated the experimental tests in the micro fixed bed reactor. The catalysts studied were ranked in increasing order of catalytic activity as: $Ru < Rh < Ni$. Ni-based catalyst was demonstrated to be the most active and selective catalyst toward CH_4 , and the mechanism of CH_4 formation was proposed based on the intermediates observed, which involved the formation of *CO and $^*HCOO^-$ species.

Ni-based catalyst was selected as the most suitable catalyst for carrying out the CO_2 methanation at low temperatures due to its high catalytic activity. This catalyst was combined with the zeolites 4 A and

Table 3

Area qualitatively quantified for the compounds detected on the surface of the catalyst during CO_2 conventional methanation and SEM process using a gas space velocity of 3000 Nml/h_{cat} and a temperature of 275 °C and 250 °C.

SEM process at 275 °C						
	*CH_x	$^*CO\text{-Ni}$	$^*HCO_3^-$	$^*CO_3^{2-}$	$^*HCOO^-$	*CO_2
Bands (cm^{-1})	2934–2871	2068–1755	1756–1522	1513–1464	1480–1300	1420–1500
Ni-based	0.4	1.7	1.7	2.4	5.2	/
Ni-Z13X	-	4.7	24.6	1.6	7.4	1.1
Ni-Z4A	-	3.9	18.3	0.2	2.4	0.1
SEM process at 250 °C						
Ni-based	0.2	1.6	1.2	2.1	6.6	/
Ni-Z13X	-	4.8	36.5	0.9	10.1	0.6
Ni-Z4A	-	1.2	18.7	0	9	0

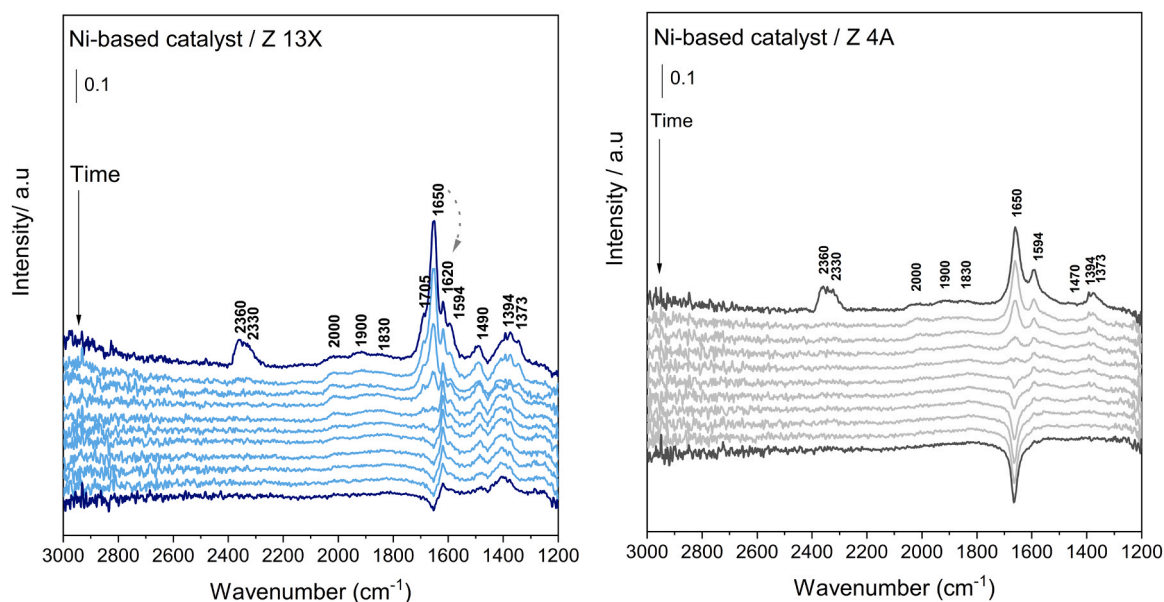


Fig. 12. In-situ FTIR spectrums acquired on the surface of the catalyst and zeolites for SEM experiments at temperatures at 275 °C for zeolites 13X (left) and 4 A (right) during the regeneration step.

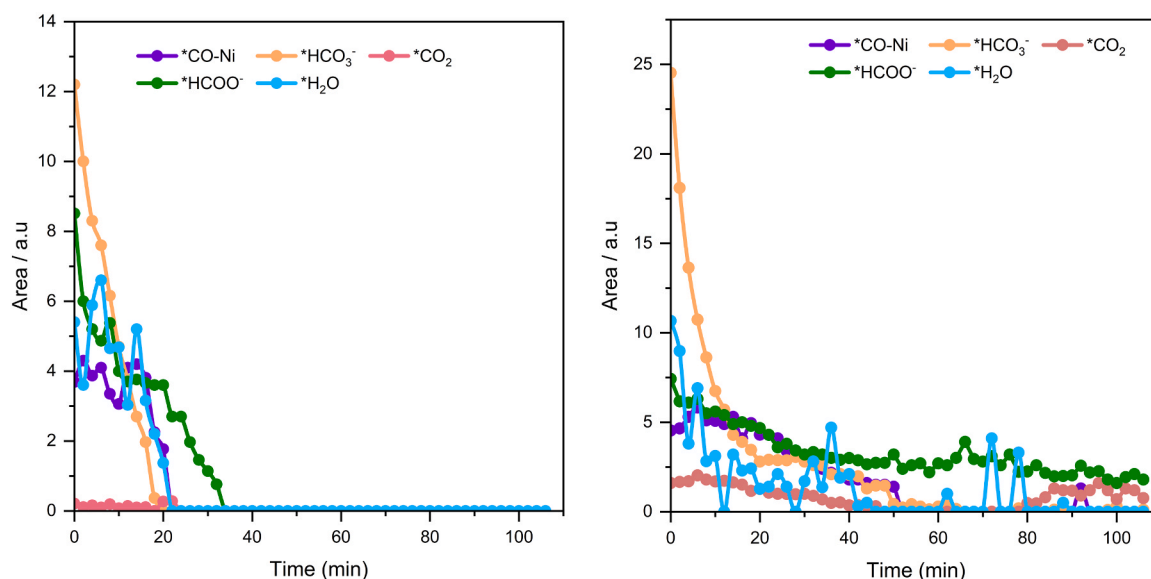


Fig. 13. Evolution of the area of the product gas detected in the gas phase with the time under SEM conditions at 275 °C with a gas space velocity of 3000 Nml/h- g_{cat} using zeolite 4 A (left) and 13X (right).

13X to perform the SEM process. This process is based on *Le Chatelier's* principle according to which the equilibrium is shifted towards the formation of CH_4 due to the removal of H_2O by the zeolites. The enhanced performance of the catalyst and H_2O adsorbent were successfully demonstrated at 250 °C and 275 °C. The CH_4 detected in the gas phase operating under the same temperature and gas space velocity was higher when the zeolites were present. Through this technique it was studied the interactions of the species adsorbed on the zeolite. It was observed that as the zeolite trapped the H_2O generated during the reaction, the formation of hydrogen carbonates was increased with respect to conventional methanation shifting the production toward CH_4 . During the regeneration step, it was corroborated that, for the zeolite 4 A, all the compounds were desorbed with an increase in the temperature. However, in the zeolite 13X, part of CO_2 was not desorbed after the temperature swing process causing the appearance of $HCOO^-$ and HCO_3^-

during this stage. For this reason, the zeolite 4 A was selected for the SEM experiments as it was able to regenerate completely allowing its use in multiple consecutive cycles. Based on these findings, it can be concluded that this work provides essential information on the SEM process using *in-situ* FTIR technique.

CRediT authorship contribution statement

Laura Gómez: Investigation, Validation, Formal analysis, Writing – original draft. **Minh Nguyen-Quang:** Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **Federico Azzolina-Jury:** Investigation, Supervision, Writing – review & editing. **Isabel Martínez:** Supervision. **Ramón Murillo:** Supervision, Funding acquisition.

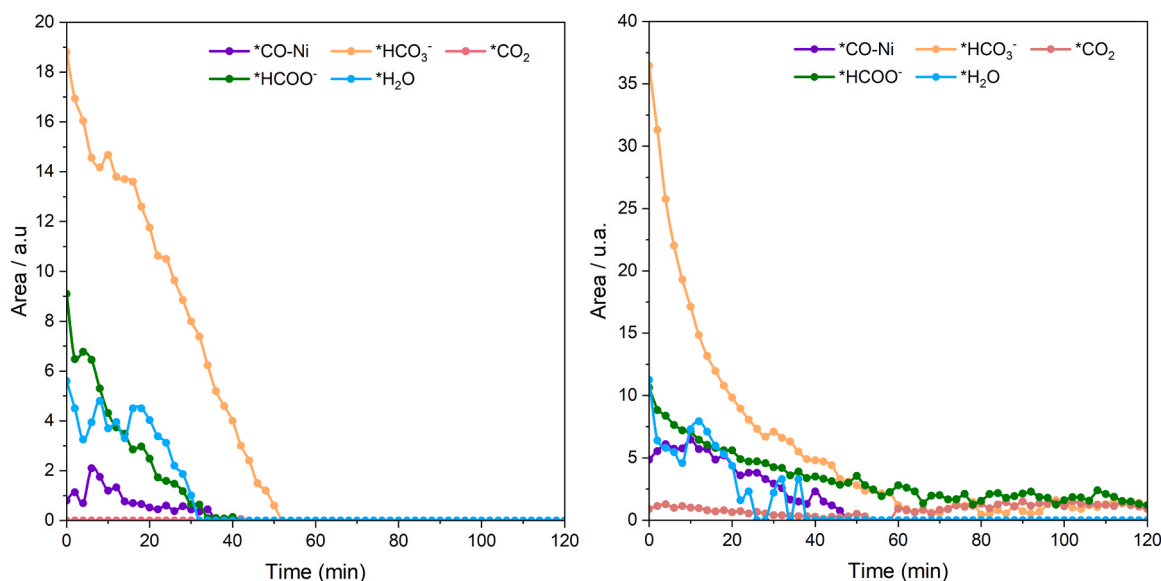


Fig. 14. Evolution of the area of the product gas detected in the gas phase with the time under SEM conditions at 250 °C C with a gas space velocity of 3000 Nml/h_{cat} using zeolite 4 A (left) and 13X (right).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

Authors acknowledge the project PID2021–123878OB-I00 funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033 and FEDER “A way of making Europe”, as well as the Regional Government of Aragon (DGA) under the research groups support programme. Laura Gómez also thanks the DGA for her pre-doctoral fellowship and for the 2023MOVPIF grant, and thanks to Erasmus+ of Campus Ibero for the traineeship grant. Isabel Martínez thanks the grant RYC2019–026929-I funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033 and EI “ESF Investing in your future

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.apcata.2024.119733](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119733).

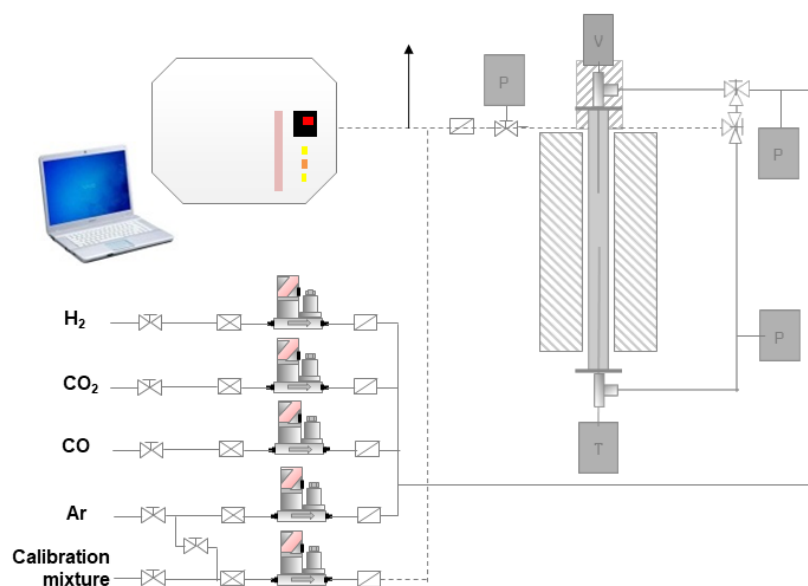
References

- [1] N.d. CO₂-emissions-in-2022 n.d. (<https://www.iea.org/reports/CO2-emissions-in-2022>).
- [2] E. Osorio-Restrepo, M. Cañón-Alvarado, C.E. Daza, Ce-promoted Ni/Ca-Al(O) coprecipitated catalysts with efficient synthetic natural gas generation at low temperatures, *Fuel* 351 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128916>.
- [3] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today* 148 (2009) 191–205, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- [4] C.M. Quintella, S.A. Hatimondi, A.P.S. Musse, S.F. Miyazaki, G.S. Cerqueira, Araujo De, A. Moreira, CO₂ capture technologies: an overview with technology assessment based on patents and articles, *Energy Procedia* 4 (2011) 2050–2057, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.087>.
- [5] A. Zaker, S. ben Hammouda, J. Sun, X. Wang, X. Li, Z. Chen, Carbon-based materials for CO₂ capture: their production, modification and performance, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109741, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109741>.
- [6] I. Sreedhar, Y. Varun, S.A. Singh, A. Venugopal, B.M. Reddy, Developmental trends in CO₂ methanation using various catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4478–4504, <https://doi.org/10.1039/c9cy01234f>.
- [7] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009, *Fuel* 89 (2010) 1763–1783, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>.
- [8] A. Duret, C. Friedli, F. Maréchal, Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification, *J. Clean. Prod.* 13 (2005) 1434–1446, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.04.009>.
- [9] S. Rönisch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, et al., Review on methanation - From fundamentals to current projects, *Fuel* 166 (2016) 276–296, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [10] P. Völs, S. Hilbert, B. Störr, N. Bette, A. Lißner, J. Seidel, et al., Methanation of CO₂ and CO by (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite-Derived and Related Catalysts with Varied Magnesium and Aluminum Oxide Contents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 5114–5123, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00028>.
- [11] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A.C.O. Ahmad, 2 methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects, *Green. Chem.* 17 (2015) 2647–2663, <https://doi.org/10.1039/c5gc00119f>.
- [12] F. Azzolina-Jury, F. Thibault-Starzyk, Mechanism of low pressure plasma-assisted CO₂ hydrogenation over Ni-USY by microsecond time-resolved FTIR spectroscopy, *Top. Catal.* 60 (2017) 1709–1721, <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0849-2>.
- [13] M.D. Garba, M. Usman, S. Khan, F. Shehzad, A. Galadima, M.F. Ehsan, et al., CO₂ towards fuels: a review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104756, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104756>.
- [14] C.V. Miguel, A. Mendes, L.M. Madeira, Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 128–136, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.011>.
- [15] A. Kristiani, K. Takeishi, CO₂ methanation over nickel-based catalyst supported on yttria-stabilized zirconia, *Catal. Commun.* 165 (2022) 106435, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106435>.
- [16] A. Porta, L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, Synthesis of Ru-based catalysts for CO₂ methanation and experimental assessment of intraporous transport limitations, *Catal. Today* 343 (2020) 38–47, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.042>.
- [17] Meloni E., Cafiero L., Renda S., Martino M., Pierro M. Ru- and Rh-Based Catalysts for CO₂ Methanation Assisted by Non-Thermal Plasma 2023.
- [18] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, et al., Sorption enhanced CO₂ methanation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9620–9625, <https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>.
- [19] S. Walspurger, W.G. Haije, B.C.O. Louis, 2 reduction to substitute natural gas: toward a global low carbon energy system, *Isr. J. Chem.* 54 (2014) 1432–1442, <https://doi.org/10.1002/ijch.201300135>.
- [20] L. Gómez, I. Martínez, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane, *Chem. Eng. J.* 440 (2022) 135842, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842>.
- [21] I. Agirre, E. Acha, J.F. Cambra, V.L. Barrio, Water sorption enhanced CO₂ methanation process: optimization of reaction conditions and study of various sorbents, *Chem. Eng. Sci.* 237 (2021) 116546, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116546>.
- [22] S. Walspurger, G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Sarić, W.G. Haije, Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: experimental results and

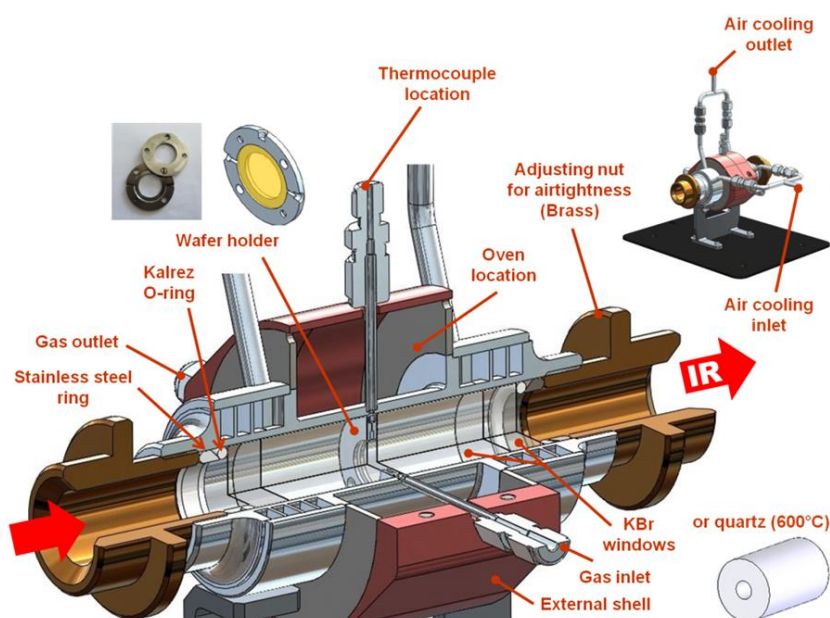
- thermodynamic considerations, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 379–386, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
- [23] A. Coppola, F. Massa, P. Salatino, F. Scala, Evaluation of two sorbents for the sorption-enhanced methanation in a dual fluidized bed system, *Biomass. Convers. Biorefinery* 11 (2021) 111–119, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00829-4>.
- [24] L. Wei, H. Azad, W. Haije, H. Grenman, W. de Jong, Pure methane from CO₂ hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021) 120399, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399>.
- [25] R. Delmelle, R.B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, et al., Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 20185–20191, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.045>.
- [26] L. Gomez, I. Martínez, M.V. Navarro, R. Murillo, Selection and optimisation of a zeolite / catalyst mixture for sorption-enhanced CO₂ methanation (SEM) process, *J. CO₂ Util.* 77 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102611>.
- [27] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218, <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- [28] C. Wang, S. Leng, H. Guo, J. Yu, W. Li, L. Cao, et al., Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment, *Appl. Surf. Sci.* 498 (2019) 143874, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143874>.
- [29] S.B. Rasmussen, R. Portela, P. Bazin, P. Ávila, M.A. Bañares, M. Daturi, Transient operando study on the NH₃/NH₄⁺ interplay in V-SCR monolithic catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 109–115, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.026>.
- [30] S. Kattel, P. Liu, J.G. Chen, Tuning selectivity of CO₂ hydrogenation reactions at the metal/oxide interface, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 9739–9754, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>.
- [31] Topsoe Haldor, From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP. Tech Report, Halder Topsoe (2009) 8.
- [32] T. Frising, P. Leflaive, Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: a review, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 27–63, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.024>.
- [33] F.F. Porcher, M. Souhassou, C.E.P. Lecomte, Experimental determination of electrostatic properties of Na-X zeolite from high resolution X-ray diffraction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 12228–12236, <https://doi.org/10.1039/c3cp55397c>.
- [34] D.A. Faux, W. Smith, T.R. Forester, Molecular dynamics studies of hydrated and dehydrated Na⁺-zeolite-4A, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1762–1768, <https://doi.org/10.1021/jp962998j>.
- [35] S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, C. Serre, Y.K. Seo, Y.K. Hwang, et al., Discovering the active sites for C₃ separation in MIL-100(Fe) by using operando IR spectroscopy, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 11959–11967, <https://doi.org/10.1002/chem.201201006>.
- [36] M. El-Roz, M. Kus, P. Cool, F. Thibault-Starzyk, New operando IR technique to study the photocatalytic activity and selectivity of TiO₂ nanotubes in air purification: Influence of temperature, UV intensity, and VOC concentration, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13252–13263, <https://doi.org/10.1021/jp3034819>.
- [37] P. Bazin, S. Thomas, O. Marie, M. Daturi, New insights into the methanol oxidation mechanism over Au/CeO₂ catalyst through complementary kinetic and FTIR operando SSITKA approaches, *Catal. Today* 182 (2012) 3–11, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.001>.
- [38] T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Daturi, Studying the NO_x-trap mechanism over a Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ catalyst by operando FT-IR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4435–4440, <https://doi.org/10.1039/b305874n>.
- [39] S. Thomas, O. Marie, P. Bazin, L. Lietti, C.G. Visconti, M. Corbetta, et al., Modelling a reactor cell for operando IR studies: from qualitative to fully quantitative kinetic investigations, *Catal. Today* 283 (2017) 176–184, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.008>.
- [40] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P.L. Antonucci, Supported catalysts for CO₂ methanation: a review, *Catalysts* 7 (2017) 1–28, <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.
- [41] L. Gómez, I. Martínez, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane, *Chem. Eng. J.* 440 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842>.
- [42] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, et al., Carbon dioxide methanation over nickel-based catalysts supported on various mesoporous material, *Energy Fuels* 32 (2018) 3681–3689, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03826>.
- [43] J. Zarli, D. Ferri, T.J. Schildhauer, J. Wambach, A. Wokaun, DRIFTS study of a commercial Ni γ -Al₂O₃ CO methanation catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 495 (2015) 104–114, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.005>.
- [44] K. Coenen, F. Gallucci, B. Mezari, E. Hensen, M. van Sint Annaland, An in-situ IR study on the adsorption of CO₂ and H₂O on hydrotalcites, *J. CO₂ Util.* 24 (2018) 228–239, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.01.008>.
- [45] L. Ohlin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. Hedlund, M. Grahn, Adsorption of CO₂, CH₄, and H₂O in Zeolite ZSM-5 Studied Using In Situ ATR-FTIR Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 16972–16982, <https://doi.org/10.1021/jp4037183>.
- [46] E. Davarpanah, M. Armandi, S. Hernández, D. Fino, R. Arletti, S. Bensaid, et al., CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: effect of temperature and role of the adsorption sites, *J. Environ. Manag.* 275 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111229>.
- [47] T. Montanari, E. Finocchio, E. Salvatore, G. Garuti, A. Giordano, C. Pistarino, et al., CO₂ separation and landfill biogas upgrading: a comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents, *Energy* 36 (2011) 314–319, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.038>.
- [48] H.I. Hamoud, F. Douma, M. Lafjah, F. Djafri, O. Lebedev, V. Valtchev, et al., Size-Dependent photocatalytic activity of silver nanoparticles embedded in Zr-Bi Zeolite Supports, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 3866–3877, <https://doi.org/10.1021/acsnanm.1c04484>.
- [49] T. Montanari, G. Busca, On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: an IR investigation, *Vib. Spectrosc.* 46 (2008) 45–51, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.09.001>.
- [50] S.U. Rege, R.T. Yang, A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and γ -alumina, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 3781–3796, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00095-1).
- [51] J.G. Goodwin, C. Naccache, CO adsorption on ion-exchanged Ru zeolite catalyst, *J. Catal.* 64 (1980) 482–486, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90520-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90520-5).
- [52] A. Karelavic, P. Ruiz, CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh γ -Al₂O₃ catalysts: effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 237–249, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.043>.
- [53] S. López-Rodríguez, A. Davó-Quinóner, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, F. C. Herrera, E. Pellegrin, et al., Elucidating the role of the metal catalyst and oxide support in the Ru/CeO₂-Catalyzed CO₂Methanation mechanism, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 25533–25544, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07537>.
- [54] P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, et al., Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catal. Today* 215 (2013) 201–207, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>.
- [55] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, et al., Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: an operando IR study, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 120–125, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>.
- [56] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, Why is calcium an effective promoter for plasma CO₂ methanation over polymer P123-modified NiMgAlOx-mixed oxide catalysts? *Appl. Catal. B Environ.* 336 (2023) 122952, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122952>.
- [57] V.V. González-Rangulán, I. Reyero, F. Bimbela, F. Romero-Sarria, M. Daturi, L. M. Gandía, CO₂ methanation over nickel catalysts: support effects investigated through specific activity and operando IR spectroscopy measurements, *Catalysts* 13 (2023), <https://doi.org/10.3390/catal13020448>.
- [58] S. Ghajavand, B. Coasne, E.B. Clatworthy, R. Guillet-Nicolas, P. Bazin, M. Desmurs, et al., Alkali Metal Cations Influence the CO₂Adsorption Capacity of Nanosized Chabazite: modeling vs experiment, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 5578–5588, <https://doi.org/10.1021/acsnanm.2c00537>.
- [59] H. Du, C.T. Williams, A.D. Ebner, J.A. Ritter, In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO₂ in K-promoted HTLC, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3519–3526, <https://doi.org/10.1021/cm100703e>.
- [60] W. Yang, Y. Kim, P.K.T. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2945–2953, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00185-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00185-9).
- [61] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, Insight into the reaction route of CO₂ methanation: promotion effect of medium basic sites, *Catal. Commun.* 45 (2014) 74–78, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034>.
- [62] Y. Hamid, R. Matarrese, S. Morandi, L. Castoldi, L. Lietti, Pd-Doped SSZ-13 for Low-T NO_x Adsorption: an Operando FT-IR Spectroscopy Study, *Top. Catal.* 66 (2023) 750–760, <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01737-9>.
- [63] S. Bordiga, L. Regli, C. Lamberti, A. Zecchina, M. Björger, K. Petter Lillerud, FTIR Adsorption Studies of H₂O and CH₃OH in the Isostructural H-SSZ-13 and H-SAPO-34: Formation of H-Bonded Adducts and Protonated Clusters, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7724–7732, <https://doi.org/10.1021/jp043424b>.
- [64] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, On the influence of the preparation routes of NiMgAl-mixed oxides derived from hydrotalcite on their CO₂ methanation catalytic activities, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 37783–37791, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.278>.
- [65] Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., et al. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. <https://www.researchgate.net/publication/35433215013148-MainPdfnal> Catal 2016;343:178–184. (<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.018>).
- [66] J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, Z. Li, Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 504–516, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.173>.
- [67] J.C. Matsumi, V.N. Yang, P. Christopher, Isolated metal active site concentration and stability control catalytic CO₂ reduction selectivity, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3076–3084, <https://doi.org/10.1021/ja5128133>.
- [68] S. Thomas, O. Marie, P. Bazin, L. Lietti, C.G. Visconti, M. Corbetta, et al., Modelling a reactor cell for operando IR studies: from qualitative to fully quantitative kinetic investigations, *Catal. Today* 283 (2017) 176–184, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.008>.
- [69] Azzolina-jury F., Aceto D., Bacariza, Maria Carmen Travert A., Henriques C. Ru / Zeolite: A Mechanistic Study Using In-Situ Operando FTIR 2023.
- [70] N.J. Abreu, H. Valdés, C.A. Zaror, F. Azzolina-Jury, M.F. Meléndrez, Ethylene adsorption onto natural and transition metal modified Chilean zeolite: an operando DRIFTS approach, *Microporous Mesoporous Mater.* 274 (2019) 138–148, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.043>.
- [71] P. Galhotra, J.G. Navea, S.C. Larsen, V.H. Grassian, Carbon dioxide (C16O₂ and C18O₂) adsorption in zeolite y materials: effect of cation, adsorbed water and

- particle size, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 401–409, <https://doi.org/10.1039/b814908a>.
- [72] G.E.M. Schukraft, I. Itskou, R.T. Woodward, B. Van Der Linden, C. Petit, A. Urakawa, Evaluation of CO₂ and H₂O adsorption on a porous polymer using DFT and in situ DRIFT spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 126 (2022) 8048–8057, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03912>.
- [73] A.I. Tsiotsias, A.G. Georgiadis, N.D. Charisiou, M.A. Goula, CO₂ Physisorption over an Industrial Molecular Sieve Zeolite: an experimental and theoretical approach, *Materials* 16 (2023), <https://doi.org/10.3390/ma16206656>.
- [74] L. Ohlin, V. Berezovsky, S. Öberg, A. Farzaneh, A. Holmgren, M. Grahm, Effect of Water on the adsorption of methane and carbon dioxide in zeolite Na-ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 29144–29152, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09224>.
- [75] V. Garshasbi, M. Jahangiri, M. Anbia, C.O. Equilibrium, 2 adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 225–233, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.161>.

Supplementary information



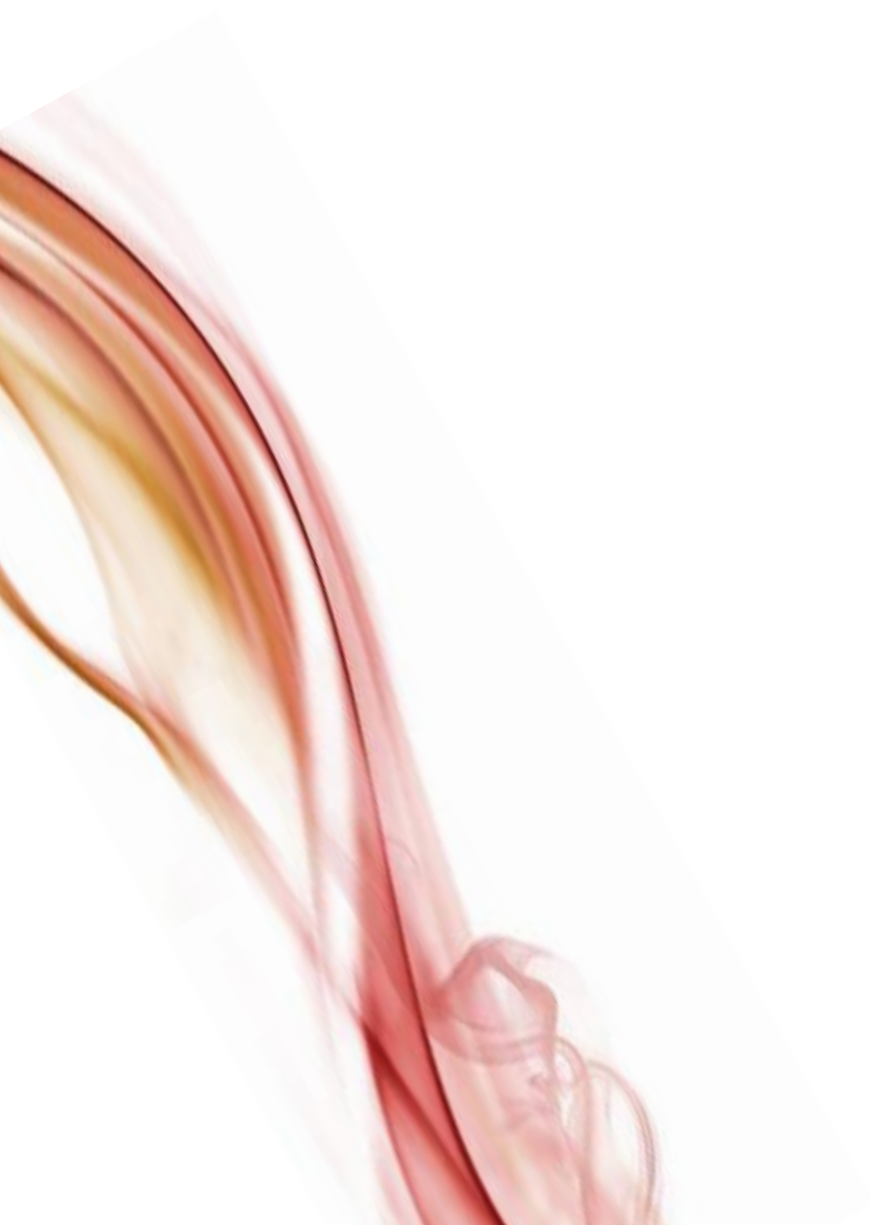
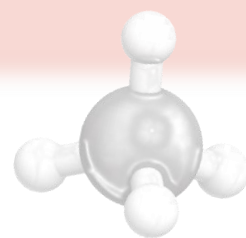
S.1: Scheme of the Micro fixed-bed reactor used for conventional methanation and SEM experiments



S.2: Scheme of the Micro fixed-bed reactor used for conventional methanation and SEM experiments [35]

PUBLICACIÓN IV

Experimental Demonstration of a Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Cyclic Process on a Lab-Scale TRL-3 Fixed Bed Reactor.





Experimental demonstration of a sorption-enhanced methanation (SEM) cyclic process on a lab-scale TRL-3 fixed bed reactor

Laura Gómez, Isabel Martínez^{*}, Gemma Grasa, Ramón Murillo

Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), Miguel Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Sorption-enhanced methanation
SNG production
Zeolite
Fixed bed reactor
CO/CO₂ conversion

ABSTRACT

In this work, the scaling-up of the sorption-enhanced methanation (SEM) process to a TRL-3 fixed bed reactor has been demonstrated. The SEM process for synthetic natural gas (SNG) production consists mainly of two stages: in the first stage, the zeolite facilitates the removal of a product from the methanation reaction, thereby enhancing CO/CO₂ conversion; in the second stage, zeolite regeneration takes place. The functional materials chosen were a zeolite 4A and a Nickel-based catalyst, selected for their high H₂O adsorption capacity and high catalytic activity, respectively. Various operational variables, including temperature and pressure, were optimized during both SEM and regeneration stages to enhance the performance of the process. Optimum regeneration conditions consisted of pressure swing operation—from 10 bar during the SEM reaction to atmospheric pressure—while maintaining a constant temperature at 230°C. These operating conditions were tested for more than 20 SEM/regeneration cycles using a feed gas containing H₂/CO/CO₂. Stable performance throughout the cycles was fulfilled, reaching a CH₄ purity of 100 % during 25 min during SEM for the operating conditions chosen. Finally, the number of reactors needed to obtain a continuous stream of CH₄ was calculated resulting in a process productivity of $8.00 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$.

1. Introduction

The combustion of fossil fuels is the main source of carbon emissions into the environment. For this reason, The Climate Action Summit proposed to reach net zero carbon emissions by 2050 through the European Green Deal [1]. To achieve this target, the use of fossil fuels as a source of energy and chemicals should be drastically reduced. Consequently, CO₂ and H₂ from renewable sources have become important feedstocks for the production of fuels, power generation or to be converted into a final product through catalytic processes (building blocks, chemical intermediates, polymers, etc). In the scenario of fuel production, the conversion of CO₂ into CH₄ plays an important role since the synthetic natural gas (SNG) generated could be stored or transported through the existing natural gas infrastructure [2], contributing to CO₂ emissions reduction [3]. In addition, the use of SNG benefits from public acceptance as a low-carbon footprint process [4].

Among the different technologies that produce SNG (electrochemical CO₂ reduction [5], photocatalysis [6], etc...), this work is focused on the catalytic methanation of gaseous streams that combine renewable hydrogen with a carbon source. This carbon source can be obtained

through CO₂ capture technologies from industrial processes [7], biomass gasification (which produces a mixture of H₂, CO and CO₂), or biogas. In any of these cases, the use of waste as feedstock may add value to the C chain.

The reactions involved in the production of CH₄ can be categorized into two main types: primary reactions, such as the hydrogenation of CO and CO₂ (eq. (1)–(2)), and secondary reactions, including the water gas shift reaction (eq. (3)) and the Boudouard reaction (eq. (4)) [8]. The implicated reactions (eq.1–3) are strongly exothermic and, therefore, are favoured at low temperatures, typically between 150–500 °C and high pressures ranging from atmospheric to 100 bar. By contrast, Boudouard reaction is favoured at high temperatures ranging from 400–800 °C [9]. Given the high exothermicity of the reactions involved, an accurate control of temperature plays an important role on process performance. As an example, high temperatures could limit the maximum CH₄ yield as coke formation through eq.4, could deactivate the catalyst, decreasing the CO and CO₂ conversions. These challenges are commonly approached in well established methanation processes by increasing reaction pressure, using staged reactors with product recycle and active cooling of the catalyst with intermediate water removal [10].

^{*} Corresponding author.

E-mail address: imartinez@icb.csic.es (I. Martínez).

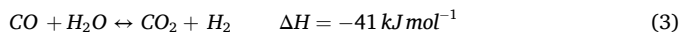
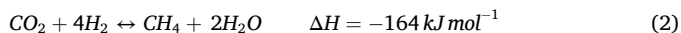
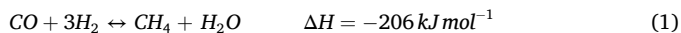
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151744>

Received 12 January 2024; Received in revised form 12 April 2024; Accepted 27 April 2024

Available online 28 April 2024

1385-8947/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Based on the last approach, sorption-enhanced methanation (SEM) process has gained interest in recent years as a promising solution for the production of SNG under mild conditions of temperature and pressure. This concept is based on Le Chatelier's principle, where the H_2O produced from the methanation reaction is removed from the gas phase by the addition of a sorbent material shifting the reaction towards CH_4 formation [11,12]. In addition, *in-situ* H_2O removal mitigates catalyst deactivation which is often accelerated by H_2O presence [13]. Due to the exothermic character of H_2O adsorption, it is thermodynamically favoured at low temperatures, but operating the system at very low temperatures could affect methanation kinetics. [14].



Zeolites are materials commonly used as adsorbent materials in industrial processes such as dehydration of ethanol and flue gas cleaning of exhaust air [11]. Therefore, for the SEM process zeolites are combined with a methanation catalyst to carry out the reaction. This mixture is capable of retaining the H_2O produced as by-product as well as being methane-selective at low temperatures for the production of high quality SNG [15]. In recent years, some works can be found in the literature following two different strategies: i) the modification of zeolites with sufficient adsorption capacity to incorporate catalytic activity [11,12,16], or ii) the combination of methanation active catalysts with zeolites as adsorbent materials [4,17–19]. Ni-based catalysts are the most commonly used for this process due to their high activity and selectivity during methanation reaction [20,21], as well as their relatively low cost compared to other catalysts based on precious metals. With regard to the water adsorbent, zeolites Linde Type A (LTA) and Faujasite (FAU) have been widely employed for water adsorption due to their hydrophilic nature, which results in a high-water adsorption capacity and excellent thermal stability [22].

The published works demonstrated the improvement of the SEM process compared with conventional methanation reaction since high purity CH_4 was obtained operating under less stringent temperature and pressure conditions. Most of the works showed a complete conversion of CO_2 in a range of temperature from 300 °C to 350 °C at atmospheric pressure [4,11,16,23]. However, considering the size of the experimental rigs used, these installations operated as nearly isothermal reactors without the need for heat management. In the literature there are only a few papers in which SEM process has been scaled-up and where temperature profiles in bed reactor can be observed. Agirre et al., published the first work in which the temperature profile inside the reactor during the SEM experiments was analysed in a lab-scale rig operating at 290 °C, 15 bar, a feed gas mixture of $H_2:CO_2$ and a total amount of catalyst and zeolite of 7 g. In this work it was demonstrated the enhancement of water adsorption at pressures closer to industrial conditions although the conversion achieved was around 94 % [18]. In the last years, based on the promising results at the laboratory scale cited above, the SEM process has been gaining importance and relevance and, recently, some simulation and modelling articles have been published in which different variables of interest, such as temperature or pressure, have been studied to scale up the SEM process [24]. Kiefer et al., provided a comprehensive understanding of the SEM process and a guide for reactor engineering considering the thermal design. For this purpose, the thermal behaviour of the reaction has been modelled based on preliminary experiments using 13X zeolite impregnated with Ni operating at 5 bar and 300 °C for a stoichiometric mixture of H_2/CO_2 as a feed gas and a gas space velocity of 400 h^{-1} [10]. Bareschino et al., modelled the reaction/adsorption step of the SEM process in an

externally cooled fixed bed reactor using a two-dimensional, heterogeneous and dynamical model taking into account the internal/external catalyst mass and heat transfer resistance. This study concluded that it is crucial to optimize the parameters to operate with the minimum number of reactors working in parallel to achieve a continuous flow of CH_4 [25].

However, none of these works experimentally demonstrated the feasibility of the SEM process on a TRL-3 scale. In addition, another challenge faced by the process was the cyclic operation that required regeneration of the adsorbent. For the regeneration step, changes in the temperature, concentration or pressure were required. Although, it would be preferable to carry out the regeneration stage at the same temperature level to minimise energy and time consumption during cooling and heating periods [11]. There was only a recent article [26] that simulated the SEM process for a mixture of H_2/CO_2 through three different stages (reaction/rinse/purge) until a light product was obtained. The result obtained with this design was a X_{CO_2} of 99.73 % and S_{CH_4} of 99.99 % for a Ni-based catalyst combined with a zeolite 3A as adsorbent. In addition, it was estimated that the CH_4 produced through the SEM process needed a compression energy consumption 99 times lower than the heat of combustion of CH_4 .

As explained above, the SNG production stage through the SEM process has been experimentally demonstrated in micro fixed bed reactors in the literature under atmospheric pressure and using H_2/CO_2 mixtures as feed gas. However, to the author's knowledge, it is the first time in the literature that the SEM stage is carried out experimentally in a lab-scale TRL-3 fixed bed reactor and that consecutive cycles of the different stages of the SEM process are performed at such relevant scale and under relevant conditions for the process. In this work, the feed gas used for the SEM process was a syngas obtained from a sorption-enhanced gasification (SEG) process performed in a dual fluidised bed system that uses biomass as feedstock, that had been previously studied in other publication of this research group. SEG process has demonstrated the advantage of producing syngas with a suitable composition for the methanation reaction (in terms of H_2 , CO , and CO_2 content) acting on the operational variables [27–29]. The aim of this work is to provide a proof of concept for the SEM process at a relevant scale for the production of SNG from biomass waste. The influence of pressure during SEM process was examined, alongside a comprehensive investigation of the regeneration conditions required for cyclic operation of the process. Finally, the viability of the process was demonstrated in experimental conditions close to industrial conditions through multiple adsorption-regeneration cycles.

2. Materials and methods

2.1. Materials description

Two functional materials were used to validate the sorption-enhanced methanation (SEM) cyclic process in this work, namely a methanation catalyst and a water adsorbent. A commercial Ni-based catalyst supplied by Haldor Topsøe was used as a methanation catalyst, whereas zeolite 4A (Thermo Fisher Scientific – Alfa Aesar) was used as a water adsorbent. This zeolite was chosen based on its good performance under SEM conditions compared to different zeolites according to a previous study carried out [15], in which the characterisation of this zeolite was described. Previously to be introduced into the TRL-3 fixed bed reactor, zeolite 4A was calcined at 450 °C for 6 h (heating rate of 5 °C/min) in a muffle oven [19]. For the conventional methanation tests, the catalyst was mixed with SiC (VWR Chemicals BDH Prolabo) at a mass ratio of 1:4 (catalyst/SiC) in order to keep the same solid proportion as in the sorption-enhanced methanation tests. The particle sizes used in the TRL-3 fixed bed reactor were 200–400 µm for the Ni-based catalyst, 400–800 µm for the zeolite 4A and 686 µm for the SiC.

2.2. Lab-scale fixed bed reactor (TRL-3)

The lab-scale fixed bed TRL-3 reactor used in this work is shown in Fig. 1. This reactor was recently used by the authors to evaluate the feasibility of a two-stage methanation process for producing SNG from a syngas [30]. However, this lab-scale rig was conveniently modified with respect to that used in such study to be able to operate the regeneration stage under vacuum conditions. The fixed bed reactor consisted of a stainless-steel vessel with an internal diameter of 0.018 m and a hot zone standing 0.75 m, that could be electrically heated by means of an electric heating wire placed externally around the reactor. There were 15 thermocouples placed horizontally throughout the reactor, immersed 5 mm in bed and spaced 2.5 cm, which allowed the temperature to be measured while the reaction occurred. A back-pressure valve located downstream of the condenser made possible pressurized operation, and two differential pressure sensors measured the pressure through the bed of solids. Similarly, a vacuum pump was placed downstream of the reactor to be able to study the regeneration stage under vacuum. Feed gas composition was adjusted by means of a set of mass flow controllers for CO, CO₂, H₂ and N₂, and there was a liquid mass flow controller for introducing water into the system (when needed) from a pressurized vessel. A secondary furnace positioned upstream of the fixed-bed reactor facilitated the preheating of reactants and the water evaporation. A micro-chromatograph (Varian CP-4900) was employed to monitor the composition of the product gas, utilising a sample extracted from the reactor effluent. A silica gel trap was installed before the gas analyser to ensure the optimal removal of water traces. For the experiments performed in this work, the electrical heating system of the reactor was shut down and the thermal insulation was removed to favour the dissipation of the heat produced during the SEM stage and so avoid temperature peaks within the reactor that could deactivate the catalyst or lead to water desorption.

2.3. Experimental data

The SEM cyclic process consisted of the following consecutive stages, shown in Fig. 2: (1) production of high purity SNG through SEM, (2) accommodation stage to achieve regeneration conditions, (3) regeneration stage and (4) accommodation stage to restore SEM conditions and initiate a new cycle. Table 1 compiles the experimental conditions used for the different stages tested. Operation conditions (in terms of

temperature and space velocity) for the SEM stage were maintained at 230 °C and 0.58 kg/kg_{cat}·h (i.e. 0.58 kg_{CO}/kg_{cat}·h and 0.58 kg_{CO2}/kg_{cat}·h) in this study based on previous optimization works performed by the authors for SEM stage [15,31]. Operating pressure for the SEM stage was one of the variables assessed in this work, being modified from 1 bar to 10 bar. Moreover, the feed gas to SEM stage consisted of a mixture of H₂, CO and CO₂, representative of a syngas produced from a biomass steam gasification process, and whose proportion has been conveniently adjusted to be at stoichiometric conditions according to CO and CO₂ methanation as well as reverse water gas shift reactions (eqs.1–3), i.e. $M\text{-module} = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) = 3$ [24]. A minimum volume flow rate of N₂ was introduced during SEM stage as an internal standard to estimate the produced gas yield. Experimental work was performed using a bed material of 20 g of methanation catalyst and 80 g of activated zeolite 4A, resulting in a bed height of 0.3 m. For the sake of comparison to SEM performance, conventional methanation tests were performed using 20 g of methanation catalyst and 80 g of SiC, resulting in this case in a bed height of 0.2 m. Before starting with the experiments described in this work, the materials were heated up to 400 °C in N₂ for desorbing the H₂O that could be trapped during the handling of the zeolite and then cooled down to 300 °C in 20 % H₂/N₂ for reducing the Ni catalyst. These periods were extended until no H₂O was trapped in the silica gel trap and no consumption of H₂ was observed in the gas analyser, respectively. Finally, it is important to highlight that when performing consecutive SEM cycles, it was not allowed a complete breakthrough of the product gases at SEM stage. Once the CH₄ purity began to decrease, feed gas was changed to go through the accommodation stage previous to regeneration as it would be done in an industrial system.

Different conditions for the regeneration stage were tested in the TRL-3 pilot rig to determine their influence on the working capacity of the adsorbent, and to select those optimizing the performance of the SEM cyclic process. Concretely, combined temperature and pressure swing (TPSA) and pressure swing (PSA) operations were chosen as regeneration possibilities in this work. For a better assessment of such regeneration conditions, TPSA conditions were optimized in the first place, keeping the operating pressure of the SEM stage constant at 5 bar as explained in detail in section 3.2. Then, PSA operation was studied. Once the optimization was completed, the selected operating conditions were used for the final assessment of the SEM cyclic process in section 3.3.

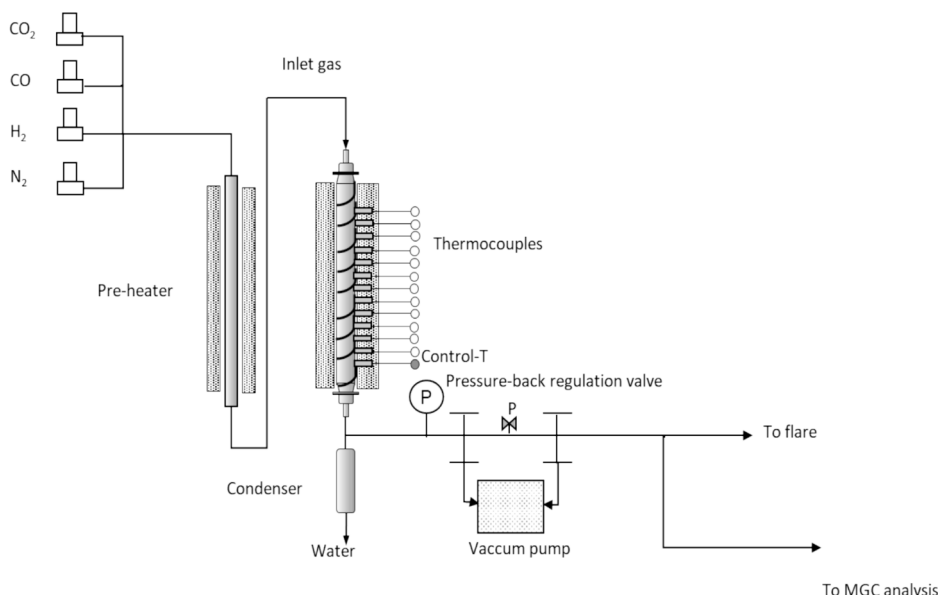


Fig. 1. Scheme of the TRL-3 fixed-bed reactor.

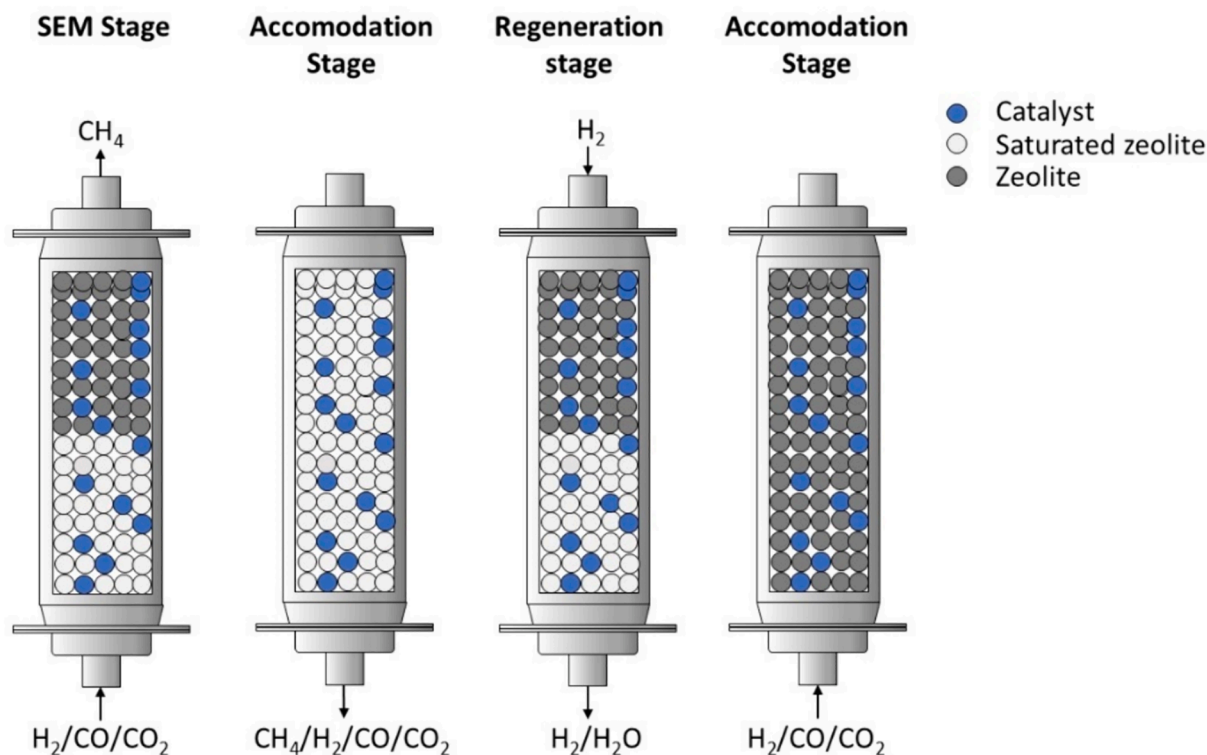


Fig. 2. Schematic of the different stages considered for the SEM cyclic process.

Table 1

Operating conditions studied for the different stages of the SEM cyclic process.

	SEM stage	Accommodation	Regeneration	Accommodation
Pressure (bar)	1–10	1	0.3–1	10
Initial solid bed temperature (°C)	230	230	230–300	230
Feed gas composition (vol.%)	9 CO ₂ , 14 CO, 73 H ₂ , 4 N ₂	100 N ₂	100 N ₂ 10 H ₂ , 90 N ₂ –	100 N ₂
Gas space velocity (h ⁻¹)	200–2000	1664	5547	200

In every cycle performed, intermediate accommodation stages between SEM and regeneration stages were introduced to adjust pressure and temperature among the desired values. In a large-scale SEM process, these accommodation stages will be also needed to allow a reactor column going through the different stages of the SEM cycle consecutively, and so allow a multicolumn system to operate continuously [32]. The accommodation stage performed after SEM stage is usually referred to as depressurization (blowdown) stage, whereas once the regeneration stage is finished, repressurization stage will be needed to accommodate reactor pressure to start a new cycle. Although the operation of these accommodation stages will have an impact on the global performance of the SEM process, it was out of the scope of this work to optimize their operating conditions and they were performed under conservative conditions to preserve the performance of the functional materials involved (i.e. depressurization and pressurization were performed in N₂ instead of using feed gas, which would be more convenient from an economic point of view at large scale). For this reason, the duration of these accommodation stages was not included in the calculation of the final number of reactors needed in a continuous process in section 3.3.

3. Results and discussion

3.1. Effect of SEM pressure

The operating pressure of the SEM stage has important implications

for the performance of the SEM cyclic process since it affects both the thermodynamic equilibrium of the methanation reactions and the water adsorption capacity of the adsorbent due to the increase in steam partial pressure [18]. However, high operating pressure during the SEM stage will imply the need of more gas during the repressurization stage before the SEM step, as well as larger electric consumptions for accommodating syngas operating pressure to the SEM stage conditions.

The operating pressure for the SEM stage was one of the first analysed process parameters, ranging from 1 bar to 10 bar. Fig. 3 depicts the maximum CH₄ purity reached during the period of time where the zeolite adsorbs the H₂O formed during the CO and CO₂ methanation reactions (i.e. referred to as pre-breakthrough period [31], and the duration of such period of time. Both CO and CO₂ methanation reactions are shrinking reactions, thus increasing the operating pressure favours the production of CH₄ and H₂O. Moreover, the increase in the conversion results in an increase in the steam partial pressure of the system, which enhances the equilibrium amount of water that may be adsorbed in the zeolite. As seen in the figure, increasing the operating pressure not only enhanced the purity of the achieved CH₄ but also extended the time during which this maximum CH₄ purity was maintained. When operating at 1 bar, a maximum CH₄ content of 93.4 vol% was achieved which was maintained for ca. 6 min. However, when pressure during SEM stage was increased up to 5 bar, a virtually pure CH₄ product for ca. 18 min was obtained. Finally, when the maximum pressure tested in this study (10 bar) was used, the period where pure CH₄ was obtained extended for

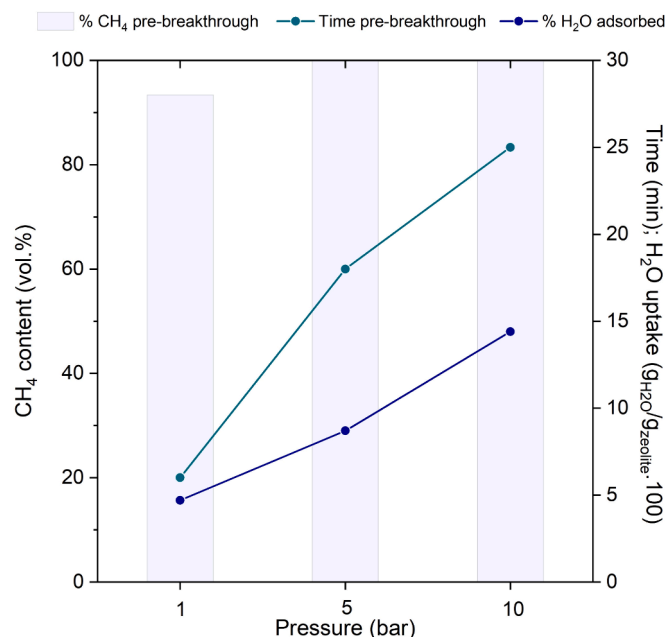


Fig. 3. Maximum CH₄ purity reached and duration of the pre-breakthrough period as a function of the operating pressure during SEM stage.

ca. 25 min, which was substantially larger than the duration of the pre-breakthrough period at 1 bar. The higher working capacity of the zeolite as the operating pressure increases caused the extension of the pre-breakthrough period as well as the improvement of the CH₄ purity of the product. As shown in Fig. 3 the zeolite's H₂O uptake increased by more than three times at 10 bar, reaching a maximum value of 0.144 g_{H₂O}/g_{zeolite} during the SEM. For undergoing this analysis, the adsorbent was previously regenerated under the same conditions (i.e. at 375 °C in 40 vol% H₂/N₂ during 1 h) to ensure that the loading after regeneration was similar at the beginning of each re-pressurization stage. Based on these results, operating SEM at high pressure improves the performance of this stage due to its positive effect on the reaction thermodynamics, as well as on the adsorption capacity of the zeolite. Concerning the carbon selectivity shown in Fig. 4, 93.8 % of CH₄ selectivity was achieved during the SEM at 1 bar, which further increased up to 99.8 % and 99.9 % at 5 and 10 bars respectively. In addition to CH₄, CO₂ was the only gaseous product observed when operating the SEM at 1 bar. The selectivity achieved to these products under SEM conditions was similar to that achieved under conventional methanation conditions at 1 bar (included in the right-hand side of Fig. 4).

The amount of solid carbon formed during the SEM stage was quantified by means of the gaseous carbonaceous species detected during the oxidation period performed immediately after the SEM stage under controlled conditions of temperature and oxygen partial pressure (i.e. 300 °C and 10 vol% O₂ in N₂). Carbon selectivity depicted in Fig. 4 includes the solid carbon formed during the SEM stage. As noticed, the amount of carbon formed during SEM is not significative, being always below 0.5 %. The low temperature used for SEM tests may be the reason for such low carbon deposition values as already predicted by thermodynamics [9]. The largest amount of carbon formed was found for the SEM at 1 bar, which corresponded to 0.47 %. When the operating pressure during the SEM stage was increased up to 10 bar, less solid carbon was formed in the process, being reduced to 0.08 %. Based on thermodynamic predictions on CO and CO₂ methanation, carbon deposition may take place more easily through Boudouard reaction (2CO → C + CO₂) than through methane cracking (CH₄ → 2 H₂ + C), CO reduction (CO + H₂ → C + H₂O) and CO₂ reduction (CO₂ + 2H₂ → C + 2 H₂O) [9]. Thus, the larger influence of pressure on the CO and CO₂

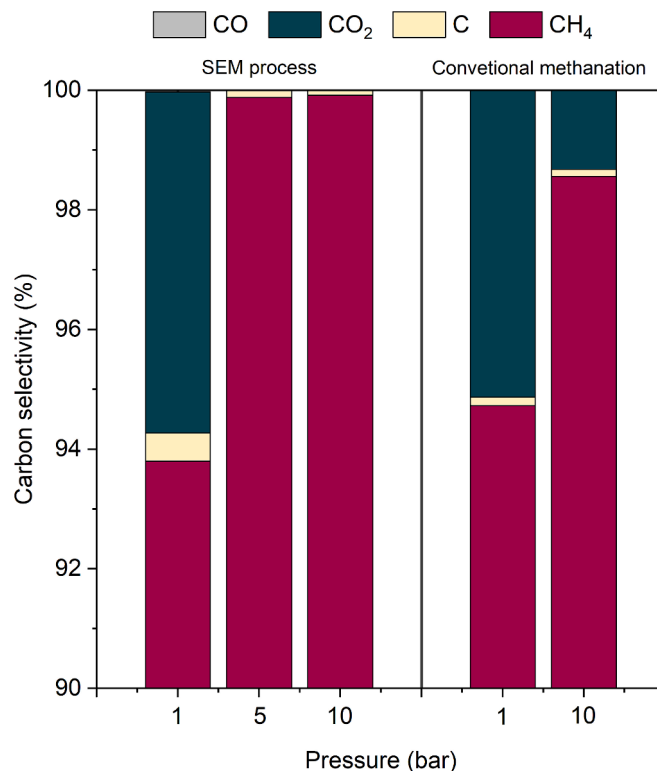


Fig. 4. Carbon selectivity for different total pressures (1–10 bars) during SEM stage at 230 °C. Carbon distribution for conventional methanation experiments at 1 and 10 bars at 230 °C included in the right-hand side.

methanation reactions than on the carbon formation reaction through Boudouard reaction made the carbon formation to be less favoured as operating pressure increases, what coincides with the theoretical calculations done for conventional methanation in the literature [9]. Moreover, the behaviour of the carbon formed with the operating pressure under SEM conditions would corroborate the thermodynamic predictions performed by Massa et al. for CO₂ SEM, which indicates that the amount of water that can be removed under SEM conditions without resulting in carbon formation is higher as the total operating pressure increases, or in other words, that carbon formation under SEM conditions was less favourable as operating pressure was raised [33]. For the sake of comparison, carbon selectivity for the experiments performed for conventional methanation at 1 bar and 10 bar was included in Fig. 4. As it can be observed, the amount of carbon formed under SEM conditions at 1 bar was noticeably higher than that formed under conventional methanation (i.e. without steam adsorption) at the same pressure, decreasing from 0.47 % to 0.14 % respectively. Despite working at low temperatures, the amount of steam formed through the methanation reactions helped in suppressing carbon deposition when working under conventional methanation conditions [33]. However, as operating pressure increases, there are practically no differences in the amount of carbon formed under both SEM and conventional methanation conditions, remaining low and around 0.08 % in both cases.

3.2. Regeneration conditions

Different experimental conditions were tested in the TRL-3 pilot plant to determine their influence on the cyclic performance of the process. Such conditions were primarily focused on, on the one hand, maintaining the activity of the Ni-based catalyst and, on the other hand, regenerating the working capacity of zeolite 4A. To do so, operating conditions for the previous SEM stage were maintained constant (i.e. 5 bar and initial solid bed temperature of 230 °C during 30 min). Under

such operational conditions, full CO₂, CO and H₂ conversions were fulfilled during the SEM pre-breakthrough period, thus reaching a CH₄ purity of 100 % for 18 min, which resulted in an H₂O adsorption capacity of 0.087 g_{H2O}/g_{zeolite}.

Concerning the regeneration of the catalyst, gasification [34] and/or oxidation [35,36] methods were tested in first place to decompose the coke formed during the previous SEM stage. Firstly, a gasification stage using a feed gas mixture of 20 vol% H₂O and 20 vol% H₂ in N₂ was performed (total flow of 50 lN/h) for 60 min at 350 °C, [34]. Alternatively, oxidation conditions were tested for 30 min at 300 °C using a feed gas consisting of 10 vol% O₂ in N₂ (with a total flow of 100 lN/h). However, it was noticed that neither of these regeneration stages were needed as part of the process since, as already shown in Fig. 4, coke formation was practically negligible during SEM stage. XRD analysis was performed to the spent zeolite 4A right after being subjected to the different regeneration conditions explained in this section with the aim of elucidating any effect on the crystalline structure of the zeolite. Fig. 5 demonstrates that neither of these catalyst regeneration methods affected the structure of the zeolite, which remained identical to that of the fresh material.

Once the regeneration of the catalyst was discarded, the effect of the pressure swing and temperature swing on the working capacity of the adsorbent was evaluated. Combined temperature and pressure swing (TPSA) and pressure swing (PSA) operations were chosen as regeneration possibilities in this work [32,37]. As already mentioned, TPSA conditions were optimised in a first place. Concretely, as summarised in Table 2, for evaluating TPSA regeneration different regeneration pressures between 0.3 bar and 0.5 bar at temperatures between 230 °C and 350 °C were used during 30 and 60 min, keeping a total flow of 100 lN/h (cond. 1, 2 and 3 in Table 2). Such vacuum pressures were chosen based on similar conditions found in the literature [38]. The maximum temperature was limited to 400 °C due to material constraints. As shown in Table 2, a reduction stage was conducted immediately after the TPSA stage for conditions (1) and (3) to ensure the catalyst's reduced form following the desorption of H₂O from the zeolite. However, for cond. 2 in Table 2, the TPSA regeneration and the catalyst reduction were carried out directly in the same step using a H₂/N₂ feed gas.

To elucidate whether such TPSA regeneration conditions were

Table 2

Summary of the regeneration conditions tested at the TRL-3 pilot rig.

	Step 1	Step 2
Cond 1 (TPSA)	Vacuum in pure N ₂ at 300 °C Time: 30–60 min Vacuum: −0.5–0.7 bar	Reduction 40 vol% H ₂ in N ₂ at 300 °C
Cond 2 (TPSA)	Vacuum 40 vol% H ₂ in N ₂ at 350 °C Time: 30–60 min Vacuum: −0.5 bar	—
Cond 3 (TPSA)	Vacuum in pure N ₂ at 230 °C Time: 60 min Vacuum: −0.5 bar	Reduction 40 vol% H ₂ in N ₂ at 375 °C
Cond 4 (TPSA)	10 vol% H ₂ in N ₂ at 375 °C and 1 bar during 1 h, (SEM pressure: 5 bar)	—
Cond 5 (PSA)	10 vol% H ₂ in N ₂ at 230 °C and 1 bar during 1 h, (SEM pressure: 10 bar)	—

appropriate or not, multiple consecutive cycles were carried out consisting of SEM/accommodation/TPSA/accommodation stages. Then, performance parameters during SEM stage were calculated for each cycle (i.e. conversion, selectivity, CH₄ purity and adsorption capacity of the zeolite) to determine if they remained constant through the cycles. TPSA conditions corresponding to cond. 1, 2 and 3 in Table 2 resulted in similar behaviour. Fig. 6 shows the results obtained when evaluating cond. 1 (TPSA) from Table 2. As appreciated in the figure, after 8 consecutive cycles, the activity of the catalyst was maintained since full conversion of CO, CO₂ and H₂ was achieved with a CH₄ purity of 100 %. However, as appreciated in the same figure, the duration of the pre-breakthrough time was significantly shortened after a certain number of cycles due to the significant reduction in the H₂O adsorption capacity of the zeolite. Concretely, when using a vacuum of −0.5 bar for 60 min at 300 °C, the pre-breakthrough time was reduced by half after 7 cycles, whereas more aggressive vacuum conditions (−0.7 bar for 30 min) resulted in a pre-breakthrough period shortened by ca. 80 % in just one cycle. The H₂O adsorption capacity of the zeolite was reduced from 0.087 g_{H2O}/g_{zeolite} to 0.0602 and 0.027 g_{H2O}/g_{zeolite} with the cycles, respectively. XRD analysis of the spent zeolite after having undergone these TPSA conditions have been also depicted in Fig. 5. As appreciated, the XRD pattern obtained confirmed that the use of vacuum for

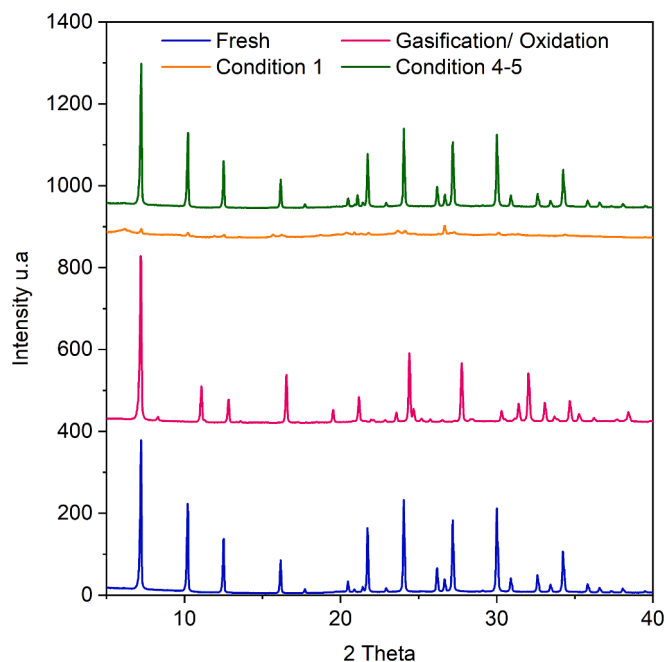


Fig. 5. XRD pattern of the structure of the zeolite fresh and used in different conditions of regeneration.

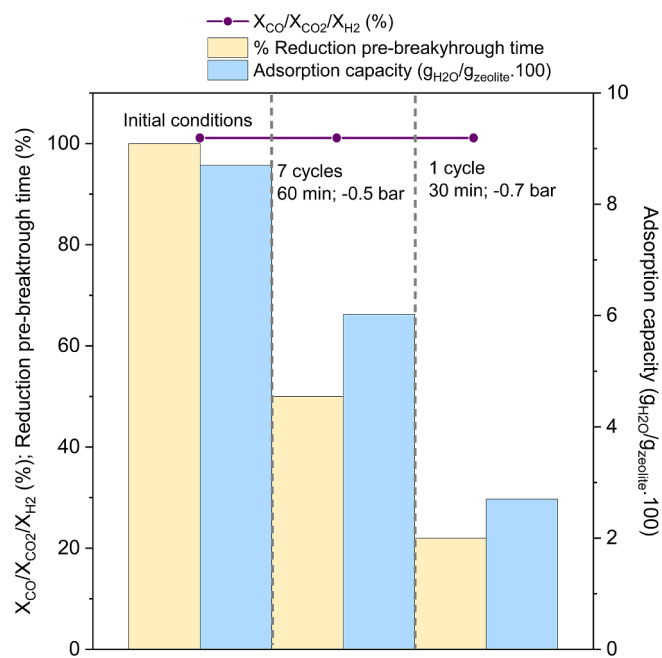


Fig. 6. Trends of conversion of CO, CO₂ and H₂, H₂O adsorption capacity and reduction in the pre-breakthrough duration applying different vacuum conditions during the regeneration step.

regenerating the zeolite led to a complete destruction of the crystalline structure of the zeolite. Thus, since the micropores of the zeolite structure were destroyed, the zeolite was not able to adsorb H_2O , decreasing its adsorption capacity and reducing the pre-breakthrough time to barely 3 min.

Based on the conclusions obtained from TPSA conditions referred to as cond. 1, 2 and 3 in Table 2, it was decided to avoid vacuum when evaluating the remaining TPSA and PSA conditions indicated in this table. Then, it was first tested a TPSA regeneration stage at 1 bar and 375°C for 60 min using a feed gas consisting of 10 vol% H_2/N_2 (total flow of 200 lN/h). Table 3 summarises the performance results calculated for SEM stage after having undergone multiple cycles using such regeneration conditions (i.e. cond. 4 in Table 2). As appreciated in this table, the aforementioned TPSA conditions did not affect the performance of the SEM stage after 10 consecutive cycles, which was also corroborated by the XRD pattern of the spent zeolite in Fig. 5. However, such TPSA conditions would need from an accommodation stage consisting of a heating period up to 375°C before the regeneration stage and then, once completed the regeneration, a cooling period to 230°C before starting a new SEM stage [16]. From a scaling-up point of view, TPSA regeneration is usually not the preferred option, since the heating and cooling periods associated to this regeneration method result in longer regeneration times that could potentially decrease the productivity [32].

For this reason, PSA regeneration conditions were also experimentally tested in this work (corresponding to cond. 5 in Table 2). To evaluate these conditions, SEM stage was performed at 10 bar and 230°C during 1 h. PSA regeneration was performed at atmospheric pressure with a gas flow of 200 lN/h (10 vol% H_2 in N_2) for 1 h at the same temperature as the reaction (230°C). As summarised in Table 3, the performance of the SEM stage was maintained throughout 10 consecutive cycles, since the zeolite retained a constant adsorption capacity of $0.12 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolite}}$, which corresponded to that of the SEM process at 10 bar (see section 3.1). According to the XRD analysis performed to the spent zeolite in Fig. 5, it can be confirmed that the zeolite preserved its crystalline structure after being regenerated through a PSA process, what contributed to the stability of the material long cycles. On the whole, and based on the performance results obtained from the different regeneration conditions analysed, PSA regeneration conditions were chosen for evaluating the cyclic performance of the SEM process since such conditions would shorten cycle times and potentially increase CH_4 productivity.

3.3. SEM cyclic performance

The long-term stability of the materials along multiple cycles will be crucial when scaling up the process, as it will determine the materials' lifespan and the operational costs. The periodic regeneration of the zeolite usually implies multicolumn systems for sorption enhanced processes [32] to keep a continuous production of CH_4 while the H_2O adsorbent is regenerated. Therefore, based on the performance results previously discussed, it was considered that one full SEM cycle, representative of large-scale operating conditions, would consist of the following stages: (1) SEM stage at 10 bar, (2) depressurization/blow-down stage, (3) regeneration stage at 1 bar and constant temperature, and (4) repressurization stage up to 10 bar. In this way, each reactor column will go through the different stages of the SEM cycle consecutively, and one reactor would be producing SNG through a SEM process,

while there would be other reactors being regenerated by feeding a purge gas through a pressure swing operation. Fig. 7 shows the product gas composition profile measured at the TRL-3 reactor outlet for a complete SEM cycle. As appreciated, once the SEM stage concludes and CH_4 purity starts to decrease, depressurization is performed and the feed gas flow rate into the reactor is changed from the mixture of $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ to pure N_2 using the same total flow gas. Product gas composition during this blowdown transitory stage corresponds to 3 vol% H_2 , 16 vol% N_2 , 5.18 vol% CO_2 , 75 vol% CH_4 and its duration was less than 10 min. Once the operating pressure of the reactor was 1 bar, sorbent regeneration was performed by feeding a flow rate of 200 lN/h of 10 vol.% H_2/N_2 during 1 h. It is worth mentioning that it was out of the scope of this work to optimise the duration and purge gas of this stage, and shorter regeneration times could be possible increasing the flow rate of the purge gas. Finally, once the regeneration stage was completed, feed gas was changed to N_2 for cleaning purposes while pressurising the solid bed and once the desired pressure of 10 bar was reached the purge feed gas was changed to SEM feed gas composition (i.e. 76.85 vol% H_2 , 14.6 vol% CO , 8.7 vol% CO_2).

To demonstrate the suitability of the PSA conditions outlined in Section 3.2 for cyclic operation and to verify the material lifespan along cycles, 11 consecutive SEM/accommodation/regeneration/accommodation cycles were carried out. SEM conditions were kept at 10 bar, 230°C with a gas space velocity of $0.58 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. Fig. 8 shows the duration of the pre-breakthrough, the CH_4 content in the product gas and the amount of H_2O trapped in the zeolite during the pre-breakthrough period. As can be observed from the figure, all the values were fairly constant during the cycles, indicating a suitable regeneration of the zeolite under the conditions selected. The average of the parameters calculated throughout the cycles were 100 vol% for CH_4 content, $0.109 \pm 0.014 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{zeolite}}$ for H_2O adsorption capacity and $23.7 \pm 0.8 \text{ min}$ for the duration of the pre-breakthrough. Fluctuations observed could be due to small variations in initial reaction conditions used in each cycle such as

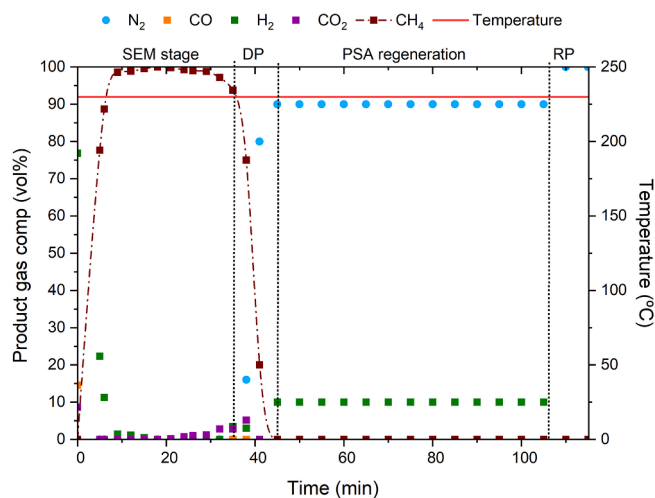


Fig. 7. Product gas composition at the TRL-3 fixed bed reactor along the different stages of a SEM cycle (DP: depressurization; RP: repressurization) operating under the following conditions: SEM stage at 10 bar, 230°C and $0.58 \text{ kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, and PSA regeneration at 1 bar using H_2/N_2 as purge gas during 1 h.

Table 3

Performance parameters calculated for the SEM stage after multiple cycles under different regeneration conditions (cond.4 and 5 from Table 2).

Regeneration method	N° cycle	P (bar)	$X_{\text{CO}_2}(\%)$	$X_{\text{H}_2}(\%)$	$S_{\text{CH}_4}(\%)$	$g_{\text{H}_2\text{O}}/g_{\text{zeolite}}$	Pre-breakthrough time (min)
—	1	5	89.5	100	100	0.090	18
—	1	10	92.3	100	100	0.0133	25
TPSA (cond. 4)	10	5	90.5 ± 3.1	100	100	0.087 ± 0.007	18.1 ± 1.4
PSA (cond.5)	10	10	92.5 ± 0.3	100	100	0.109 ± 0.014	23.7 ± 0.8

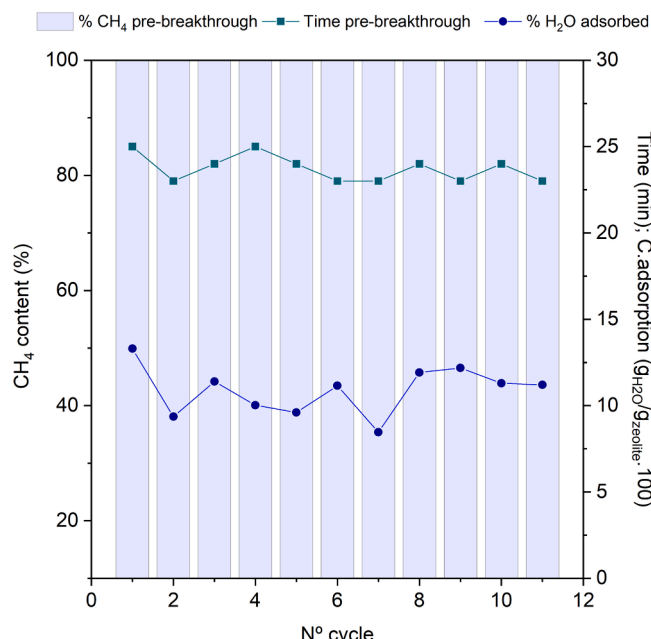


Fig. 8. H₂O adsorption capacity, duration of the pre-breakthrough and CH₄ content obtained during the pre-breakthrough along multiple SEM/regeneration cycles performed at 230 °C with a gas space velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h.

the H₂/CO/CO₂ ratio.

As can be appreciated from Fig. 7, the regeneration procedure involved DP, PSA regeneration and RP stages, which required more time than the SEM stage. Therefore, for a continuous operation of the process at larger scale, several reactors operating in parallel would be needed to ensure a continuous flow of CH₄. In this way, one reactor would be under SEM operation being fed with syngas and producing CH₄ during the reactive adsorption, whereas the other reactors would be under regeneration conditions being fed by purge gas [32]. As mentioned, it was out of the scope of this work to optimise the working conditions of the PSA regeneration stage in the SEM cycle (i.e. in terms of flow rate of purge gas) as well as such of the DP and RP intermediate stages. Thus, the total number of reactors needed to run continuously the SEM process cannot be accurately estimated. Based on the conditions discussed in sections 3.1 and 3.2, operating the SEM stage at 10 bar and 230 °C under gas space velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h and the PSA regeneration stage at 1 bar with 200 lN/h of purge gas resulted in 25 min and 60 min of duration, respectively. Considering these numbers, a relatively simple four-column system could be proposed for running continuously the SEM process in this work as depicted in Fig. 9, similar to other sorption enhanced reactive concepts studied in the literature [32]. Blowdown and repressurization stages should be also considered when designing the full cycle, making the number of reactors to change. CH₄ productivity was calculated using equation (5) to study the efficiency of the process [26]. To calculate the productivity, both the kg of catalyst used throughout the entire process (based on the number of reactors) and the total cycle time (adsorption and regeneration) were considered. For these conditions the productivity achieved was 6.69×10^{-4} mol_{CH₄}/kg_{cat}·s.

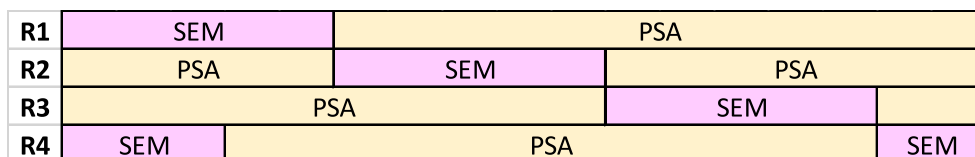


Fig. 9. 4 reactors design for a 2-step SEM process (SEM: adsorption step and PSA: purge step).

$$\text{Productivity} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{\text{moles CH}_4 \text{ produced}}{\text{kg}_{\text{catalyst}} \cdot \text{cycle time}} \quad (5)$$

In order to raise the CH₄ productivity, the reproducibility of the SEM process at higher gas space velocity was evaluated. In this case, SEM stage was performed at 200 °C and 10 bar using a gas space velocity of 1 kg/kg_{cat}·h. Fig. 10 shows the values of H₂O adsorption capacity, CH₄ content in the product gas and pre-breakthrough duration obtained under these conditions. To carry out these cycles regeneration conditions were slightly modified to keep a pressure swing operation (i.e. 1 bar at 200 °C during 1 h with a total flow of 200 lN/h). The slight fluctuations observed in the pre-breakthrough duration and estimated adsorption capacity may result from the need for a slightly higher purge gas flow rate, perhaps exceeding 200 lN/h, to achieve more effective adsorbent regeneration. As observed, by increasing the gas space velocity of CO and CO₂ in the reactor, the pre-breakthrough period was shortened until 12.5 ± 1.1 min while the CH₄ purity was maintained at 100 %. The H₂O adsorption capacity of the zeolite was estimated at 0.122 ± 0.013 g_{H₂O}/g_{zeolite}, slightly higher than the H₂O adsorption capacity calculated for the cycles carried out at 230 °C due to the lower operating temperature of this stage [15]. For these experimental conditions, it was estimated the number of reactors needed to obtain a continuous flow of CH₄. It was assumed that 5 reactors (see Fig. 11) operating in parallel were necessary, since the increase in the gas space velocity, increased the amount of CH₄ and H₂O generated, causing the zeolite to be saturated earlier and so decreasing the pre-breakthrough time. In this case, the productivity obtained resulted in 8.00×10^{-4} mol_{CH₄}/kg_{cat}·s, which was higher than other productivities

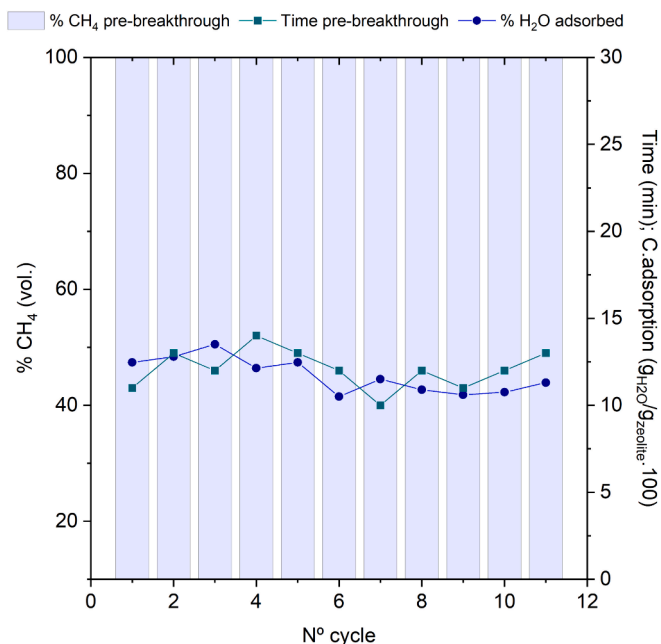


Fig. 10. H₂O adsorption capacity, duration of the pre-breakthrough and CH₄ content obtained during the pre-breakthrough along multiple SEM/regeneration cycles performed at 200 °C with a gas space velocity of 1 kg/kg_{cat}·h.

R1	SEM	PSA		
R2	PSA	SEM	PSA	
R3	PSA		SEM	PSA
R4	PSA			SEM
R5	PSA			SEM

Fig. 11. 5 reactors design for a 2-step SEM process (SEM: adsorption step and PSA: purge step).

calculated through simulations of the SEM process at 275 °C (i.e. 4.46×10^{-5} mol_{CH₄}/kg_{cat}·s [26]). As expected, the productivity obtained with a gas space velocity of 1 kg/kg_{cat}·h was higher than with 0.58 kg/kg_{cat}·h due to the increased reactant flow rate [26].

Based on the results obtained in this work, it was confirmed that the combination of a Ni-based catalyst and a zeolite 4A maintained its chemical stability in terms of kinetic and adsorption capacity for around 20 cycles. Moreover, it is worth mentioning that the experimental conditions used to regenerate the material were repeated along cycles to corroborate that the performance of the materials was maintained. In addition, the best operational conditions tested for the SEM stage were 200 °C and 10 bar using a gas space velocity of 1 kg/kg_{cat}·h since the CH₄ productivity was then maximized. In view of these results, the viability of the SEM process in a lab-scale TRL3 fixed bed reactor was demonstrated.

4. Conclusions

The SEM process demonstrated to have unique performance for high-quality SNG production at low temperature and pressure conditions using commercial materials. This work has demonstrated the promising performance of the SEM process at a lab-scale TRL-3 fixed bed reactor when combining a Ni-based catalyst with a zeolite 4A. The influence of the pressure (1–5–10 bar) during SEM stage at 230 °C with a gas space velocity of 0.58 kg/kg_{cat}·h was carefully evaluated using a mixture of H₂/CO/CO₂ as a feed gas. The best performance results were fulfilled when operating at 10 bar, where full conversion of CO, CO₂ and H₂ to SNG resulted. To ensure a feasible continuous operation of the process, a detailed analysis of different regeneration methods was performed. On the one hand, it was verified that coke formation on the catalyst was practically negligible due to the low reaction temperature. On the other hand, changes in the temperature, pressure or both parameters at the same time were analysed to regenerate the zeolite. It was concluded that the most suitable regeneration conditions were a pressure swing operation using a purge of 200 NL/h of 10 vol.% H₂/N₂ during 1 h. These regeneration conditions were successfully performed along more than 10 adsorption/regeneration cycles in which the results obtained were highly reproducible, meaning 100 vol% of CH₄ during a pre-breakthrough time of 25 min. In order to improve the CH₄ productivity of the process, SEM stage was performed at 200 °C and 10 bar using a higher gas space velocity of 1 kg/kg_{cat}·h. 10 adsorption/regeneration cycles were carried out under such conditions, using a PSA regeneration method at 200 °C. Complete conversion of CO, CO₂ and H₂ was fulfilled also under these conditions, reaching total selectivity towards CH₄. Finally, for these conditions of higher gas space velocity, it was estimated that a total of 5 reactors operating in parallel could be the optimum scheme to operate continuously the process, which resulted in a CH₄ productivity of 8.00×10^{-4} mol_{CH₄}/kg_{cat}·s.

CRedit authorship contribution statement

Laura Gómez: Writing – original draft, Validation, Investigation, Formal analysis. **Isabel Martínez:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Conceptualization. **Gemma Grasa:** Writing – review & editing, Supervision, Investigation. **Ramón Murillo:**

Supervision, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgements

Authors acknowledge the project PID2021-123878OB-I00 funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033 and FEDER “A way of making Europe”, as well as the Regional Government of Aragon (DGA) under the research groups support programme. Laura Gómez also thanks the DGA for her pre-doctoral fellowship. Isabel Martínez thanks the grant RYC2019-026929-I funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033 and EI “ESF Investing in your future”.

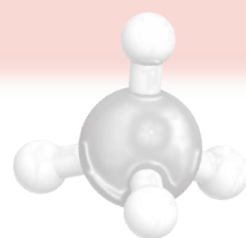
References

- [1] A. Bongardt, F. Torres, The European green deal: more than an exit strategy to the pandemic crisis, a building block of a sustainable European economic model, *J. Common Mark. Stud.* 60 (2022) 170–185, <https://doi.org/10.1111/jcms.13264>.
- [2] W.-J. Lee, C. Li, H. Prajitno, J. Yoo, J. Patel, Y. Yang, S. Lim, Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review, *Catal. Today*. 368 (2021) 2–19, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>.
- [3] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi, A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes, *Catal. Today*. 356 (2020) 471–489, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>.
- [4] S. Walspurger, G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Sarić, W.G. Haije, Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 379–386, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
- [5] H. Pan, C.J. Barile, Electrochemical CO₂ reduction to methane with remarkably high Faradaic efficiency in the presence of a proton permeable membrane, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 3567–3578, <https://doi.org/10.1039/d0ee02189j>.
- [6] Z. Liu, B. Xu, Y.J. Jiang, Y. Zhou, X. Sun, Y. Wang, W. Zhu, Photocatalytic conversion of methane: current state of the art, challenges, and future perspectives, *ACS Environ. Au.* (2023), <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.3c00002>.
- [7] L. Fu, Z. Ren, W. Si, Q. Ma, W. Huang, K. Liao, Z. Huang, Y. Wang, J. Li, P., Xu, Research progress on CO₂ capture and utilization technology, *J. CO₂ Util.* 66 (2022) 102260, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102260>.
- [8] S. Rönisch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation - From fundamentals to current projects, *Fuel*. 166 (2016) 276–296, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [9] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368, <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [10] F. Kiefer, M. Nikolic, A. Borgschulte, P. Dimopoulos Eggenschwiler, Sorption-enhanced methane synthesis in fixed-bed reactors, *Chem. Eng. J.* 449 (2022) 137872, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137872>.
- [11] R. Delmelle, R.B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, A. Heel, Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 20185–20191, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.045>.
- [12] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel, Sorption enhanced CO₂ methanation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9620–9625, <https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>.
- [13] J. van Kampen, J. Boon, F. van Berkel, J. Vente, M. van Sint Annaland, Steam separation enhanced reactions: Review and outlook, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 1286–1303, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.031>.

- [14] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions, *Energy Procedia*. 105 (2017) 2022–2027, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>.
- [15] L. Gomez, I. Martínez, M.V. Navarro, R. Murillo, Selection and optimisation of a zeolite / catalyst mixture for sorption-enhanced CO₂ methanation (SEM) process, *J. CO₂ Util.* 77 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102611>.
- [16] L. Wei, H. Azad, W. Haije, H. Grenman, W. de Jong, Pure methane from CO₂ hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021) 120399, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399>.
- [17] R. Mannschreck, I. Agirre, Sorption enhanced methanation: a study on reactor configuration and sorption effects on the sabatier process, *Nevada State Undergrad. Res. J.* 5 (2019) 40–45, <https://doi.org/10.15629/6.7.8.7.5.5-1-S-2019.5>.
- [18] I. Agirre, E. Acha, J.F. Cambra, V.L. Barrio, Water sorption enhanced CO₂ methanation process: Optimization of reaction conditions and study of various sorbents, *Chem. Eng. Sci.* 237 (2021) 116546, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116546>.
- [19] L. Gómez, I. Martínez, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane, *Chem. Eng. J.* 440 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842>.
- [20] C.V. Miguel, A. Mendes, L.M. Madeira, Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 128–136, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.011>.
- [21] A. Kristiani, K. Takeishi, CO₂ methanation over nickel-based catalyst supported on yttria-stabilized zirconia, *Catal. Commun.* 165 (2022) 106435, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106435>.
- [22] D.C. Son, V.T.K. Anh, N.T. Thom, H.L.T. Nguyen, L.V. Hai, C.T. Thien, N.T. Hoang, T.D. Lam, P.T. Nam, N.T.T. Trang, Preparation and modification of zeolite A from kaolin for catalytic methanation of carbon dioxide, *Vietnam J. Chem.* 61 (2023) 170–177, <https://doi.org/10.1002/vjch.202200027>.
- [23] L. Wei, W. Haije, N. Kumar, J. Peltonen, M. Peurla, H. Grenman, W. de Jong, Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO₂ methanation, *Catal. Today*. 362 (2021) 35–46, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.025>.
- [24] A. Coppola, F. Massa, F. Scala, Simulation of a sorption-enhanced methanation process with CaO in a dual interconnected fluidized bed system, *Fuel*. 339 (2023) 127374, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127374>.
- [25] P. Bareschino, G. Piso, F. Pepe, C. Tregambi, E. Mancusi, Numerical modelling of a sorption-enhanced methanation system, *Chem. Eng. Sci.* 277 (2023) 118876, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118876>.
- [26] A. Cañada-Barcala, M. Larriba, V.I. Águeda Maté, J.A. Delgado Dobladez, CO₂ methanation enhanced with a cyclic SERP process using a commercial Ni-based catalyst mixed with 3A zeolite as adsorbent, *Chem. Eng. J.* 461 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141897>.
- [27] I. Martínez, M.S. Callén, G. Grasa, J.M. López, R. Murillo, Sorption-enhanced gasification (SEG) of agroforestry residues: Influence of feedstock and main operating variables on product gas quality, *Fuel Process. Technol.* 226 (2022) 107074, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107074>.
- [28] I. Martínez, M.C. Romano, Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production, *Energy*. 113 (2016) 615–630, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.026>.
- [29] I. Martínez, G. Grasa, M.S. Callén, J.M. López, R. Murillo, Tailored syngas production from the gasification of biogenic waste in the presence of a CO₂ sorbent, *Chem. Eng. Trans.* 80 (2020) 13–18, <https://doi.org/10.3303/CET2080003>.
- [30] L. Gómez, G. Grasa, I. Martínez, R. Murillo, Performance study of a methanation process for a syngas obtained from a sorption enhanced gasification process, *Chem. Eng. Sci.* 267 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118291>.
- [31] L. Gómez, I. Martínez, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane, *Chem. Eng. J.* 440 (2022) 135842, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842>.
- [32] J. Van Kampen, J. Boon, J. Vente, M., Van Sint Annaland, Sorption enhanced dimethyl ether synthesis for high efficiency carbon conversion: Modelling and cycle design, *J. CO₂ Util.* 37 (2020) 295–308, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.021>.
- [33] F. Massa, A. Coppola, F. Scala, A thermodynamic study of sorption-enhanced CO₂ methanation at low pressure, *J. CO₂ Util.* 35 (2020) 176–184, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.014>.
- [34] L. Gómez, G. Grasa, I. Martínez, R. Murillo, Performance study of a methanation process for a syngas obtained from a Sorption Enhanced Gasification process, *Chem. Eng. Sci.* 267 (2022) 118291, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118291>.
- [35] N. Phongprueksathat, T. Thanasujaree, V. Meeyoo, T. Rirksoomboon, Spatially resolved investigation into the coke formation and chemical states of nickel during autothermal reforming of acetic acid over Ni/ CeO₂-ZrO₂ catalysts, *React. Chem. Eng.* (2022) 1335–1345, <https://doi.org/10.1039/d1re00561h>.
- [36] C.H. Bartholomew, M.D. Argyle, Advances in catalyst deactivation and regeneration, *Catalysts*. 5 (2015) 949–954, <https://doi.org/10.3390/catal5020949>.
- [37] J. Van Kampen, S. Booneveld, J. Boon, J. Vente, M. Van Sint Annaland, Experimental validation of pressure swing regeneration for faster cycling in sorption enhanced dimethyl ether synthesis, *Chem. Commun.* 56 (2020) 13540–13542, <https://doi.org/10.1039/d0cc06093c>.
- [38] J. Elfving, J. Kauppinen, M. Jegoroff, V. Ruuskanen, L. Järvinen, T. Sainio, Experimental comparison of regeneration methods for CO₂ concentration from air using amine-based adsorbent, *Chem. Eng. J.* 404 (2021) 126337, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126337>.

PUBLICACIÓN V

Different Feed Mixtures for the Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Process on a Lab-scale TRL-3 Fixed Bed Reactor



Different Feed Mixtures for the Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Process on a Lab-Scale TRL-3 Fixed-Bed Reactor

Published as part of Energy & Fuels special issue "2024 Pioneers in Energy Research: Juan Adanez".

Laura Gómez, Isabel Martínez, Gemma Grasa, and Ramón Murillo*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02622>



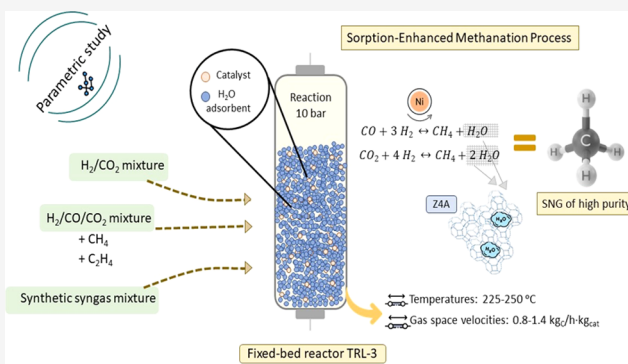
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: This work presents an exhaustive analysis of different variables that affect the sorption-enhanced methanation (SEM) process for synthetic natural gas (SNG) production. The effect of temperature and inlet gas composition including the presence of other compounds (CH_4 , C_2H_4 , and higher hydrocarbons) was carefully investigated for a feed gas based on H_2/CO_2 or $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ mixtures. All of these variables were experimentally evaluated using two commercial materials in the bed, namely, a Ni-based catalyst and a zeolite 4A, in a lab-scale TRL-3 fixed-bed reactor. The reactor operated at 10 bar, temperatures ranging between 200 and 230 °C, and gas space velocities ranging from 0.8 to 1.4 $\text{kg}_\text{C}/\text{kg}_\text{cat}\cdot\text{h}$. These experiments demonstrated that pure CH_4 production was exclusively achieved when using $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ mixtures as feed gas. When the reactor was fed with synthetic syngas, H_2 contents above the stoichiometric value were necessary for converting all of the hydrocarbons present in the mixture. Pure CH_4 streams were obtained for approximately 16 min under operating conditions more realistic (200 °C, 10 bar, and 1.4 $\text{kg}_\text{C}/\text{kg}_\text{cat}\cdot\text{h}$) in the SEM stage with synthetic syngas. By comprehending and optimizing the effect of these variables, it is possible to enhance the efficiency and reproducibility of large-scale SNG production, thus facilitating its implementation in various technological applications.



1. INTRODUCTION

Recently, there has been growing interest in the production of synthetic natural gas (SNG) due to the increased demand for conventional natural gas (NG) and the need to reduce greenhouse gas emissions. SNG is viewed as a crucial future energy carrier.¹ According to global natural gas consumption, in 2021 the European Union (EU) consumed 396.6 billion cubic meters of NG, while the world's global consumption was 4037.5 billion cubic meters.² Currently, NG is widely used in many industrial applications, power generation, and household sectors for cooking and heating, due to its classification as a relatively "clean" fossil fuel compared to oil and coal. This classification is mainly attributed to its lower carbon content that results in lower CO_2 emissions per unit of energy when compared to alternative fossil fuels (i.e., about 14 kgC/GJ compared to 20 kgC/GJ for oil and 25 kgC/GJ for coal).^{3,4} NG can be classified as either conventional or unconventional based on its origin. Conventional NG is extracted directly from deep reservoirs that can or cannot be associated with crude oil, whereas unconventional NG is found as shale gas, coal-bed methane, deep aquifers gas, and gas hydrates. Depending on the reservoir from which NG is obtained, it must undergo a series of

cleaning stages to remove contaminants until it achieves a high CH_4 concentration.⁵ However, NG also presents drawbacks, including limited availability and the CO_2 emissions generated during combustion. Therefore, the production of SNG is necessary, on the one hand, to replace fossil NG and, on the other hand, to fulfill environmental targets while sustainably satisfying current energy demands.⁶ A renewable SNG production route could consider the use of biomass as feedstock. This process would involve the gasification of biomass to produce syngas, which is a mixture primarily composed of H_2 , CO , and CO_2 . The syngas would then undergo a cleaning process and a CO_2 removal or conversion stage⁷ before being transformed into CH_4 , the main component of natural gas.⁸ This approach would significantly reduce the carbon footprint, and the produced

Received: June 3, 2024

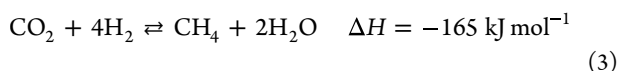
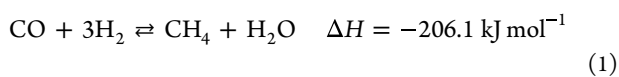
Revised: July 31, 2024

Accepted: August 20, 2024

Published: August 28, 2024

SNG could be easily stored and directly injected into the existing infrastructure without limitations.^{9,10}

Typical industrial conditions for the methanation process fall within a temperature range between 150 and 500 °C and a pressure range varying from 10 to 100 bar.¹¹ However, one of the main challenges of the process is the temperature increase generated due to the exothermic nature of the reactions in the methanation reactor (eqs 1–3). To mitigate this operational problem, it is usually proposed to recycle part of the product gas (CH₄ and H₂O) to the reactor inlet to act as a heat sink.¹² Moreover, since the reactions involved in the process are exothermic (see eqs 1–3), higher CO and CO₂ conversions would be achieved operating at low temperatures, imposing a challenge to catalyst selection since high performance is required at low-temperature operation. Finally, a cascade of reactors with intermediate cooling is needed to limit the temperature reached and maximize the purity of the final CH₄ product. These constraints have pushed us to search for alternative methanation routes that look for intensified schemes able to work under milder operating conditions.



One of the alternatives proposed in the literature involves the addition of an adsorbent material that removes the steam generated during the methanation reactions, thereby shifting the equilibrium toward CH₄ production.¹³ Such a concept is the so-called sorption-enhanced methanation (SEM) process, which was originally proposed using zeolites as a water adsorbent.^{3,14,15} This process is based on Le Chatelier's principle, which states that the equilibrium of the reaction is favored toward the products when one of them is selectively removed from the reaction medium.^{8,14,15} Thus, the production of a high CH₄ content product gas under less stringent pressure and temperature conditions is favored.¹⁶

Regarding the functional materials required for the SEM process, a low-temperature methanation catalyst and a high-efficiency water adsorbent are needed. Concerning the catalyst, several catalytic systems based on group VIII metals (Ru, Rh, Ni, Co) supported on conventional supports have been evaluated for the CO₂ methanation reaction.^{17–19} In particular, Ni-based catalysts have been the most widely used catalysts in methanation reactions due to their high activity, high selectivity, great availability, and low cost compared to other metals.^{20,21} Regarding the water adsorbent, zeolites are the preferred option, especially Linde Type A (LTA) and Faujasite (FAU) zeolites. These zeolites are hydrophilic and possess high adsorption capacity and exhibit thermal stability,²² making them appropriate for the SEM process.

The benefits of the SEM process have been confirmed in numerous articles over the last 10 years. Since the first studies developed on the SEM process,^{3,14,15} the advantages of the SEM process in terms of CH₄ yield and improved reaction kinetics have been demonstrated along several experimental studies performed at lab-scale reactors. Wei et al. carried out SEM tests on different zeolites (5A and 13X) impregnated with nickel using CO₂ and H₂ as feed gases.

Long-term adsorption–desorption cycles were also carried out, achieving CO₂ conversions of 100% and CH₄ selectivities close to 100% in a temperature range from 180 °C up to 320 °C at 1 bar.²³ Agirre et al. performed SEM tests under pressure and obtained H₂ conversions of around 93% at 290 °C and 15 bar by mixing a zeolite 4A and a Ni-based catalyst for a substoichiometric H₂/CO₂ ratio (3.3:1) inlet gas.²⁴ Gómez et al. demonstrated the promising performance of the SEM process for H₂/CO₂, H₂/CO, and H₂/CO/CO₂ gas mixtures by combining a Rh-based catalyst with a zeolite 5A. Complete CO₂ conversion and 100 vol % CH₄ purity were achieved at 275 °C and 1 bar for a stoichiometric H₂/CO₂ gas mixture, while slightly lower purities of ca. 86% were achieved when feeding an H₂/CO gas mixture due to the poorer kinetics of the selected catalyst toward CO methanation and WGS reactions.¹⁷ Recently, Mercader et al. carried out enhanced methanation tests for stoichiometric H₂/CO₂ feed gas using a Ni/Fe-based catalyst mixed with zeolite 5A. The authors reported CO₂ conversions close to 80 for enhanced methanation conditions at 400 °C, while lower conversions were reported at lower temperatures. The limited adsorption capacity of the zeolite at 350 °C and the limited methanation kinetics of the catalyst at low temperatures were the reasons for this limited SEM performance.²⁵

Based on the promising results published on a laboratory scale, recent theoretical studies on SEM have drawn attention to the importance of the thermal design of the reactor operating under SEM conditions as well as to the reactor scheme at a larger scale.^{26–28} Such studies conclude that future studies should focus on the isothermal operation of the SEM process and the optimization of the main process variables that would allow the process to run continuously with the minimum number of reactors operating in parallel. With the aim of addressing the continuous operation of the SEM process, the authors of this study have recently published the first experimental results on the performance of the SEM at the TRL-3 scale, including an optimization of the regeneration conditions for the continuous operation of the process.²⁹ At this TRL-3 reactor, a commercial Ni-based catalyst and zeolite 4A were selected as functional materials (based on a previous optimization work³⁰) and the regeneration step was optimized to be performed through a pressure swing operation. Multiple SEM/regeneration cycles were performed for the H₂/CO/CO₂ feed gas, obtaining pure CH₄ conditions at 230 °C and 10 bar during the SEM stage. The promising results obtained opened a research perspective to study other operating conditions closer to industrial ones.

Based on this background, the aim of the present study is to evaluate the influence of different operating variables on the SEM process at the TRL-3 scale for two different feed gas scenarios, namely (1) an H₂/CO/CO₂ mixture obtained from a sorption-enhanced gasification (SEG) process using biomass as feedstock^{31,32} and (2) an H₂/CO₂ mixture, in which the H₂ would be obtained from water electrolysis with renewable energy sources³³ and CO₂ would proceed from an industrial process or even from air through a capture process.³⁴ Such operating variables include temperature, pressure, and feed gas composition. For the first scenario, synthetic syngas containing light hydrocarbons (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆) as well as tar (i.e., toluene as a model compound) was also used as feed gas to the TRL-3 SEM system in order to evaluate the SEM performance under more realistic operating conditions.

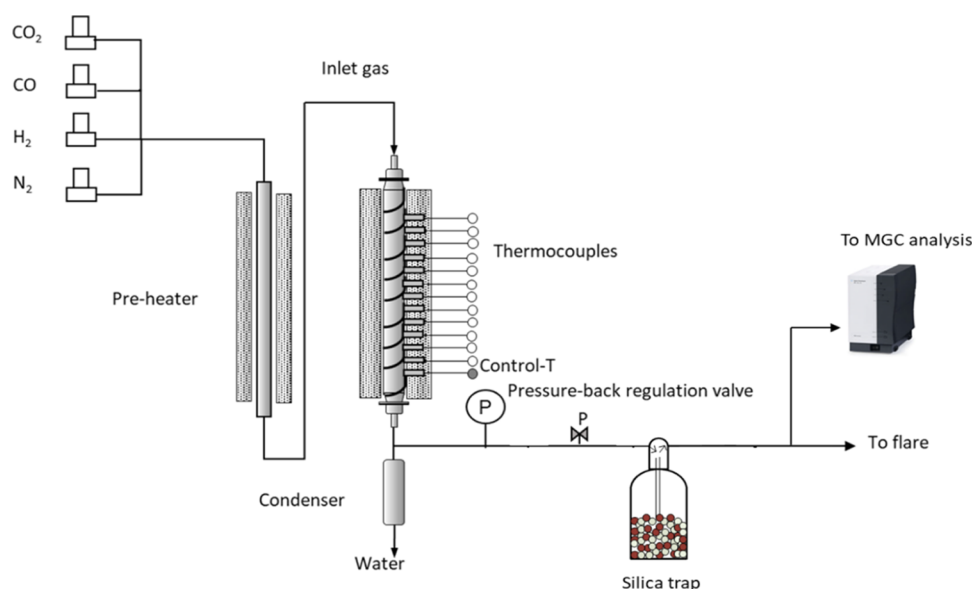


Figure 1. Scheme of the TRL-3 fixed-bed reactor used.

2. EXPERIMENTAL METHODS

In this study, two functional materials were used to analyze the effect of different SEM process variables, namely, a methanation catalyst and a water adsorbent. The methanation catalyst used was a commercial Ni-based catalyst supplied by Haldor Topsoe, while the water adsorbent chosen was zeolite 4A (Thermo Fischer Scientific-Alfa Aesar), which had been characterized and tested in a previous study.³⁰

The experiments were carried out on a lab-scale TRL-3 fixed-bed reactor, as shown in Figure 1. For this study, the solid bed consisted of 20 g of Ni-based catalyst (200–400 μm) and 80 g of zeolite 4A (400–800 μm), i.e., a mass ratio of 1:4 (catalyst/zeolite), corresponding to a bed height of 30 cm. This catalyst/zeolite proportion was chosen based on previous investigations performed by the authors of this work,^{29,30} and considering the thermocouple zone of the fixed-bed reactor (i.e., 32 cm). This reactor has already been described in detail in a recent publication by the authors.²⁹ As shown in Figure 1, the reactor consisted of a stainless-steel vessel with an internal diameter of 0.018 m and a hot zone standing at 0.75 m, which could be electrically heated by means of an electric heating wire placed externally around the reactor. The rig was equipped with 15 thermocouples directly immersed 5 mm into the catalyst bed at 2.5 cm intervals to measure the temperature during the reaction. Prior to initiating the methanation reaction, the materials were reduced *in situ* with 10 vol % H_2/N_2 at 300 °C for 30 min. The feed gas for the experiments was a mixture of H_2/CO_2 or $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$. The outlet product gas stream was cooled down and analyzed online using a MicroGC (Varian CP-4900). The final outflow rate was determined by the N_2 present in the product gas, which was introduced with the feed gas as an internal standard. For the experiments performed in this work, the thermal insulation of the reactor was removed so as to maximize the heat dissipated to the environment and to avoid excessive temperature peaks occurring in the reactor that could deactivate the catalyst or lead to desorption processes.

To ensure that the functional materials maintained their performance over the cycles, each cycle included a regeneration

stage immediately after each SEM condition was tested. Such regeneration was performed at 400 °C and 1 bar according to the temperature pressure swing conditions described in previous work,²⁹ using a 10% vol H_2 in N_2 feed gas (with a total flow of 200 IN/h) to ensure a complete regeneration of the zeolite. Intermediate accommodation stages (i.e., depressurization right after SEM and repressurization right after regeneration) were performed at the same temperature as the SEM stage with pure N_2 as the feed gas.

To compare the performance of the SEM stage under different operating conditions, several indicators were defined according to eqs 4–10:

$$X_{\text{CO}} = \frac{N_{\text{CO}}^{\text{in}} - N_{\text{CO}}^{\text{out}}}{N_{\text{CO}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{H}_2}^{\text{in}} - N_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{N_{\text{H}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

$$X_{\text{CO}_2(\text{H}_2/\text{CO}_2)} = \frac{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \left(N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \frac{N_{\text{H}_2}^{\text{in}} - N_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{4} \right)}{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (6)$$

$$X_{\text{CO}_2(\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2)} = \frac{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \left(N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \frac{N_{\text{H}_2}^{\text{in}} - N_{\text{CO}}^{\text{in}} \times X_{\text{CO}} \times 3 - N_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{4} \right)}{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (7)$$

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{N_{\text{CO}}^{\text{in}} + N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} + N_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{in}} + N_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} + N_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{in}}} \times 100 \quad (8)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{N_{\text{CH}_4}^{\text{out}} + N_{\text{CO}}^{\text{out}}} \times 100 \quad (9)$$

$$X_{\text{CO}_2(\text{syngas})} = \frac{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \left(N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \frac{N_{\text{H}_2}^{\text{in}} - N_{\text{CO}}^{\text{in}} \times X_{\text{CO}} \times 3 - N_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{in}} \times X_{\text{C}_2\text{H}_4} \times 2 - N_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} \times X_{\text{C}_2\text{H}_6} - N_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{in}} \times X_{\text{C}_3\text{H}_6} \times 3 - N_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{4} \right)}{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (10)$$

CO conversion (X_{CO}), H_2 conversion (X_{H_2}), and selectivity to CH_4 (S_{CH_4}) were calculated according to eqs 4, 5, and 9, where N^{in} and N^{out} indicate the inlet and outlet molar flow of the compounds in mol/h. As demonstrated in previous studies,^{17,30} zeolite 4A adsorbed a small amount of CO_2 under SEM conditions. Therefore, X_{CO_2} was calculated by considering the amount of CO_2 that should be present in the outlet gas if no adsorption occurs for H_2/CO_2 (eq 6) or $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ (eq 7) mixtures. In this case, the amount of CO_2 at the reactor outlet was calculated on the basis of the reacting moles of H_2 , corresponding to the H_2 used for CH_4 production according to eqs 1 and 3. When $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixtures were studied, S_{CH_4} was not given because it was difficult to clarify whether CO or CO_2 was the carbon source of CH_4 . Moreover, it is also worth mentioning that the H_2O adsorption of the zeolite was determined for each of the SEM conditions studied from the water trapped in the condenser and the silica gel trap during the regeneration stage performed right after the SEM.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Two different feed gases were considered in the analysis performed in this work, namely, a H_2/CO_2 feed gas mixture and a $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ feed gas mixture. The H_2/CO_2 mixture refers to a scenario where SNG is produced from renewable H_2 and CO_2 separated from an industrial process or from air by any capture technology. In contrast, the $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixture represents the main components of syngas produced by a gasification process that is also suitable for SNG production. The main variables analyzed in each scenario have been the methanation temperature and the H_2/CO_2 or $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ ratio. However, for the analysis of the $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixture, the presence of syngas impurities (such as CH_4 , C_2H_4 , or higher HCs) is also evaluated since the presence of these compounds is common in practically all syngas produced from biomass. For each experiment carried out in this study, the performances of the catalyst and the zeolite were evaluated. Catalyst performance was analyzed through X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} , and product gas composition, while the prebreakthrough time and the adsorption rates for H_2O and CO_2 were used to assess zeolite performance. The prebreakthrough time refers to the period of time where the zeolite adsorbs the H_2O produced during the CO and CO_2 methanation reactions and, consequently, the CH_4 purity achieved in the product gas is maximum. The formation of coke was practically negligible in all the experiments (less than 1%), probably due to the low temperature used³⁵ and the H_2O produced during the methanation reactions, which prevented its formation.³⁶ However, in this work, the quantification of the coke formed along the tests is presented to facilitate the discussion and comparison of the variables analyzed.

3.1. H_2/CO_2 SEM Performance. **3.1.1. Effect of the H_2/CO_2 Ratio.** Different H_2/CO_2 ratios in the feed gas were experimentally evaluated to assess the sensitivity of the methanation process to this ratio. Considering that a H_2/CO_2 ratio of around 4 is required to achieve full conversion of CO_2 into CH_4 (eq 3), the analyzed values for this ratio have been 3:1, 4:1, and 5:1. In this analysis, the input flow rate of H_2 was changed while the CO_2 flow was maintained constant, resulting in a gas space velocity of 1.4 $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ (712 $\text{NL}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$). Thus, when considering the total gas flow, the gas space velocity varied from 170 to 260 h^{-1} . This analysis was carried out at 10 bar, using 230 °C as a temperature

control in the solid bed at the beginning of SEM (that resulted in an average initial solid bed temperature of 250 °C) for all experiments.

Table 1 shows the operating conditions, product gas composition, and prebreakthrough time obtained for the

Table 1. Experimental Results Obtained for the Analysis of the H_2/CO_2 Ratio in the Feed Gas and the Initial Solid-Bed Temperature during the SEM Process

H_2/CO_2 ratio	3:1	4:1	5:1	4.2:1	4.2:1
$\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
gas space velocity (h^{-1})	173	204	254	214	203
P (bar)	10	10	10	10	10
initial average solid temperature (°C)	250	250	250	250	225
maximum temperature (°C)	297	295	291	295	260
Gas_{in} (% vol no N_2)					
H_2	76	80	84	81	81
CO_2	24	20	16	19	19
Q in (L/h)	59	68	81	71	71
Gas_{out} (% vol no N_2)					
H_2	0	16	63	44	47
CO_2	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0
CH_4	100	84	37	56	53
Q out (L/h)	9.2	13.3	33	21.6	22.1
X_{H_2} (%)	100	84.9	72.6	83.2	81.9
X_{CO_2} (%)	79.4	87.2	94.8	88.7	85.9
S_{CH_4} (%)	100	100	100	100	100
Y_{CH_4} (%)	64.8	84.9	94.8	89.6	86.7
prebreakthrough time (min)	3	27	64	39	48

analysis of the H_2/CO_2 ratio, whereas Figure 2 depicts X_{CO_2} , coke formation, and adsorption capacities calculated for such analysis. It can be observed that the H_2/CO_2 ratio had a significant effect on X_{CO_2} and CH_4 purity as indicated in Figure 2 (left panel). As expected, at the highest H_2/CO_2 ratio (5:1), the highest X_{CO_2} was fulfilled in accordance with the equilibrium performance.³⁷ Therefore, when H_2/CO_2 was increased from 3:1 to 5:1, X_{CO_2} increased from 79.4 to 94.8%, respectively. Furthermore, it can be seen in Table 1 that the prebreakthrough time was significantly shortened for the 3:1 ratio (3 min) compared to the other two ratios (27 min for the 4:1 ratio and 64 min for the 5:1 ratio). This difference is related to the fact that operating at the lowest H_2/CO_2 ratio favors the adsorption of CO_2 molecules on the surface of the zeolite (due to the higher CO_2 partial pressure), thus occupying a significant number of active sites that could be available for H_2O adsorption, drastically reducing in this way the H_2O adsorption of the zeolite. The relation between the CO_2 adsorbed on the zeolite and the H_2/CO_2 ratio is illustrated in Figure 2 (right). As confirmed by the information in this figure, the amount of CO_2 adsorbed calculated for the test at a H_2/CO_2 ratio of 3 was 0.024 $\text{g}_{\text{CO}_2\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeol}}$, which was eight times higher than that calculated when using a H_2/CO_2 ratio of 5. Nevertheless, in the presence of H_2O , CO_2 adsorption usually attains a maximum before desorption begins.³⁸ When operating under substoichiometric ratios (i.e., H_2/CO_2 of 3:1), the methanation reaction was not as favored as when operating with higher

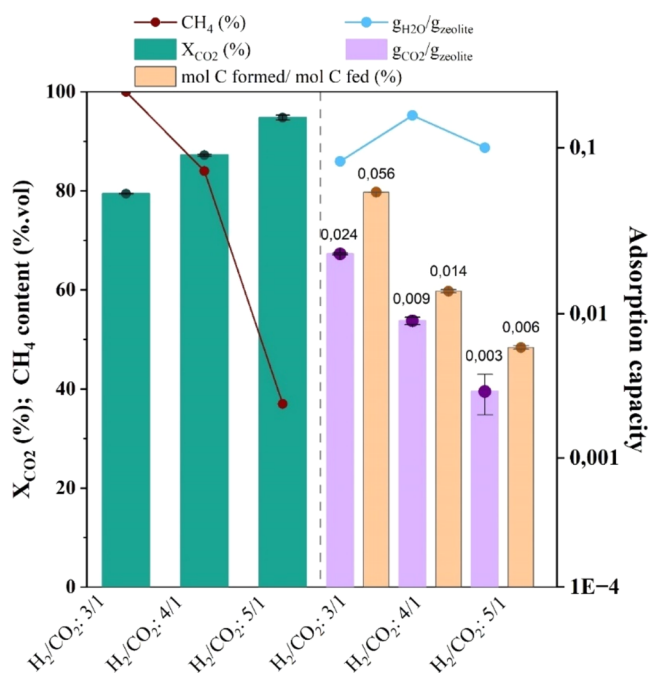


Figure 2. CH₄ content, X_{CO₂}, coke formation (calculated related to the C introduced in the feed gas), and adsorption capacities of CO₂ and H₂O for different H₂/CO₂ ratios in the feed gas. Note: right Y-axis is in the logarithmic scale.

H₂/CO₂ ratios. As a result, less H₂O was produced, enabling higher adsorption of CO₂ on the zeolite due to a higher CO₂ partial pressure in the product gas, as indicated in Figure 2 (right). The adsorption of CO₂ was verified during the desorption process conducted at the end of the SEM stage, as the outlet gas composition monitored during the regeneration step revealed the presence of CO₂ (see Figure 2).

In terms of H₂O adsorption, increasing the H₂/CO₂ ratio increased the affinity of the zeolite for H₂O while reducing its affinity for CO₂, as shown in Figure 2 (right). For a H₂/CO₂ ratio of 3:1, the H₂O adsorption capacity reached the lowest value (0.084 g_{H₂O}/g_{zeo}) because there was a deficit of H₂ to facilitate the formation of CH₄, resulting in lower conversion and a larger CO₂ partial pressure that favored CO₂ adsorption. On the contrary, at the highest H₂/CO₂ ratio, although the conversion was higher than that at a ratio of 4:1, the adsorbed H₂O capacity in the zeolite was lower due to the dilution of the H₂O produced with the H₂. This led to the zeolite adsorbing a smaller amount of H₂O for a 5:1 H₂/CO₂ ratio (0.1 g_{H₂O}/g_{zeo}) than for a 4:1 H₂/CO₂ ratio (0.15 g_{H₂O}/g_{zeo}).

As can be seen from the results shown in Table 1, S_{CH₄} was 100% regardless of the H₂/CO₂ ratio because no CO was detected at the reactor outlet. In addition, Y_{CH₄} values were calculated as 64.5, 84.9, and 94.8% for the H₂/CO₂ ratios of 3:1, 4:1, and 5:1, respectively. It can be observed that both X_{CO₂} and Y_{CH₄} showed the same trend with respect to the H₂/CO₂ ratio. However, X_{H₂} followed the opposite trend, as full H₂ conversion was achieved for low H₂/CO₂ ratios since H₂ was the limiting reactant. However, as H₂/CO₂ increased above the stoichiometric ratio, X_{H₂} decreased due to an excess of H₂. Despite the similarities in the X_{H₂} and X_{CO₂} at

different H₂/CO₂ ratios, significant differences can be observed in the product gas composition (see Table 1), where the lowest CH₄ content during the prebreakthrough was obtained for a H₂/CO₂ ratio of 5, again due to the excess of H₂ that dilutes the CH₄ concentration. All these variations in both the catalytic activity of the catalyst (X_{CO}, X_{CO₂}, X_{H₂}, and product gas composition) and the adsorption capacity of the zeolite were in agreement with a previous work reported in ref 30. Concerning the maximum temperature reached along the solid bed, the results shown in Table 1 indicate a slight decrease in this temperature as the H₂/CO₂ ratio increases, which is due to the larger volume flow rate of product gas as H₂/CO₂ increases.

Finally, the formation of coke at different H₂/CO₂ ratios was analyzed in Figure 2 (right). As appreciated from the calculated values, coke formation was practically negligible, remaining below 0.1% in all the cases.²⁹ However, decreasing the H₂/CO₂ ratio in the feed gas favored the formation of coke as noticed in the figure. Concretely, it was estimated that approximately 0.06% of the carbon introduced as CO₂ during the SEM process was deposited in the form of coke using an H₂/CO₂ ratio of 3, while less than 0.02% was calculated for SEM experiments using H₂/CO₂ ratios of 4:1 and 5:1.³⁶

From the analysis carried out, it can be concluded that for the H₂/CO₂ SEM the preferred H₂/CO₂ ratio in the feed gas should be close to the stoichiometric (ratio 4:1) to ensure good catalytic performance and maximum CH₄ yield while reducing the adsorption of CO₂ on the zeolite and minimizing the amount of coke formed.

3.1.2. Effect of Temperature. From a thermodynamic point of view, CO₂ methanation is favored at low temperatures due to the exothermic nature of the reaction. However, CO₂ is a highly stable molecule that requires a high-performance catalyst to favor its conversion into CH₄, and, depending on the catalyst used, the reaction can only take place at higher temperatures. On the other hand, the adsorption capacity of zeolite is enhanced at lower temperatures due to the exothermic nature of the adsorption process.³⁰ Therefore, in this study, the effect of the operating temperature during the SEM was evaluated. For this analysis, the feed gas mixture of H₂/CO₂ in the experimental rig was stabilized at a ratio of 4.2:1, slightly higher than the stoichiometric experiment (4:1), resulting in a gas space velocity of 214 h⁻¹ (see Table 1). The initial solid bed temperatures selected were 230 and 200 °C aiming to achieve an average initial solid bed temperature of 250 and 225 °C, respectively.

According to the results summarized in Table 1, X_{CO₂}, X_{H₂}, and CH₄ content obtained for both operating temperatures were slightly higher values were obtained operating at 250 °C. Specifically, the results of X_{CO₂}, X_{H₂}, and CH₄ content at 250 °C were 88.7, 83.2, and 56% vol CH₄ and 85.9, 81.9, and 53% vol at 225 °C. Comparing the product gas composition achieved in this analysis with that attained for a H₂/CO₂ ratio of 4 at the same initial average solid bed temperature of 250 °C, purity of CH₄ decreased from 84 to 56 % vol. This decrease was attributed to variations in the H₂/CO₂ ratio reached in the feed gas (i.e., 4.2 or 4). The temperature variation from 250 to 225 °C had practically no effect on the catalytic activity since X_{CO₂} slightly reduced from 88.7 to 85.9%. On the zeolite adsorption capacity increased slightly

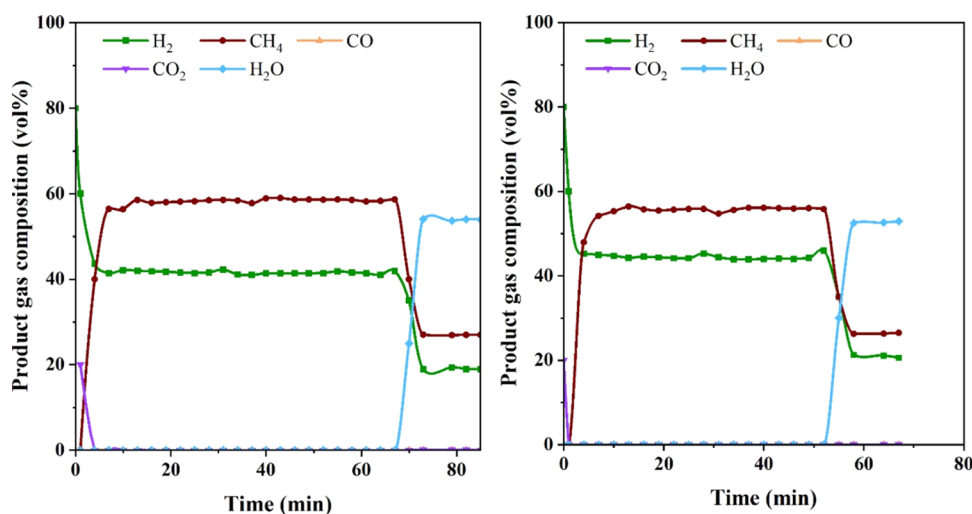


Figure 3. Product gas composition at the TRL-3 fixed-bed reactor for the H₂/CO₂ SEM process at 10 bar, 1.4 kgCO₂/kg_{cat}·h, and initial average solid temperatures of 225 °C (left panel) and 250 °C (right panel).

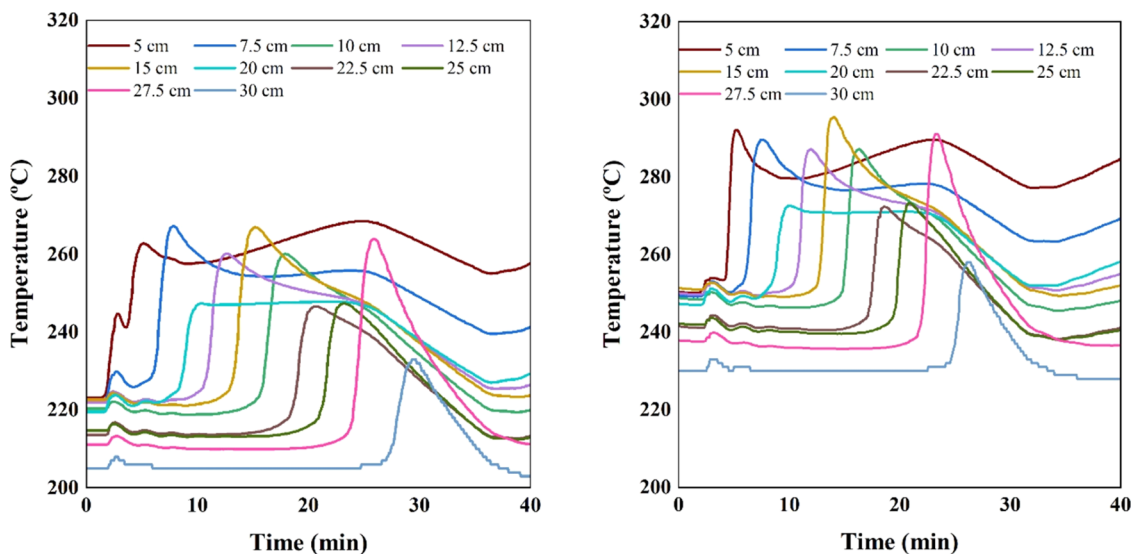


Figure 4. Evolution of the solid bed temperature profile during the SEM process performed at 10 bar using an H₂/CO₂ ratio of 4.2:1 when using initial average solid bed temperatures of 225 °C (left panel) and 250 °C (right panel).

from 0.110 to 0.125 g_{H₂O}/g_{zeo} for H₂O and from 0.0027 to 0.0180 g_{CO₂}/g_{zeo} for CO₂ as the temperature decreased from 250 to 225 °C. Figure 3 depicts the product gas composition profile at the reactor outlet for both temperatures analyzed. As expected, the larger amount of H₂O and CO₂ adsorbed on the zeolite for a lower temperature benefited the CH₄ purity reached the reactor outlet and extended the prebreakthrough period from 39 to 48 min as the temperature decreased. Coke formation was practically nonexistent in both cases, resulting in 0.008–0.007 mol of C formed/mol of C fed.

Figure 4 illustrates the evolution of the solid bed temperature along the reactor during the SEM experiments at different operating temperatures. As the gas passed through the reactor, both the methanation reaction and the H₂O adsorption on the zeolite occurred simultaneously, resulting in a temperature peak that moved toward the end of the reactor as the reactions occurred. The adsorption reaction on the zeolite was already completed in those sections of the reactor upstream of this peak. Based on the profile obtained,

it was possible to determine the position of the reaction/adsorption front within the solid bed. The time at which the temperature peak reached the last thermocouple within the solid bed (i.e., that at 30 cm) corresponded to the end of the prebreakthrough period. This time was corroborated by the prebreakthrough time calculated from the outlet product composition. The temperature profile of the experiments indicated a moderate increase during the SEM process. At a higher solid initial temperature, the catalyst activity was favored, leading to a higher final temperature due to the exothermic nature of the reactions.³⁹ Conversely, at lower initial temperatures, the H₂O adsorbed on the zeolite was favored. Under these conditions, the adsorption reaction was favored over the CO₂ methanation reaction, since adsorption is less exothermic than methanation, resulting in reduced energy release and consequently a lower temperature increase as well.

3.2. H₂/CO/CO₂ SEM Performance. SEM experiments were also conducted for a H₂/CO/CO₂ mixture as the feed

gas that represents the main components of syngas obtained from a gasification process. Concretely, this study considered a typical syngas composition from a sorption-enhanced gasification (SEG) process using biomass as feedstock, which is characterized by a high H_2 content and reduced CO and CO_2 composition.^{40–42} For this reason, the presence of CH_4 , C_2H_4 , and other light hydrocarbons, which will be unavoidably present in the syngas, was evaluated in this analysis.

3.2.1. Effect of $H_2/CO/CO_2$ Ratio. The variable analyzed in the first place was the $H_2/CO/CO_2$ proportion in the feed gas, which corresponds to different operating conditions in the upstream gasification process. Specifically, the M-module, which is defined according to eq 11, was adjusted to 2, 3, and 4 to simulate different operating conditions in the upstream gasification process. Depending on the gasification process conditions the syngas M-module can reach higher than 3 (when high H_2 contents are reached such as in a sorption-enhanced gasification process operating under high CO_2 capture conditions³¹) or lower than 3 (when higher CO_2 contents are present in the syngas). For this analysis, the gas space velocities of CO and CO_2 were maintained at 0.6 $kg_{CO_2}/kg_{cat}\cdot h$ and 0.6 $kg_{CO}/kg_{cat}\cdot h$, respectively, while the H_2 flow rate was adjusted to fulfill the desired M-module. The results obtained during this study have been summarized in Table 2 and Figure 5. As expected, the variation of H_2O

Table 2. Experimental Results Obtained for the Analysis of the M-Module in the Feed Gas for the $H_2/CO/CO_2$ SEM Process

M-module	2	3	4
$kg_{CO_2}/kg_{cat}\cdot h$	0.6	0.6	0.6
$kg_{CO}/kg_{cat}\cdot h$	0.6	0.6	0.6
gas space velocity (h^{-1})	150	190	220
P (bar)	10	10	10
initial average solid temperature ($^{\circ}C$)	250	250	250
maximum temperature ($^{\circ}C$)	300	300	295
Gas _{in} (% vol no N_2)			
H_2	71.5	73.5	81.5
CO_2	11	8.7	7.6
CO	17.5	13.8	10.9
Q in (L/h)	52.3	66.3	76.8
Gas _{out} (% vol no N_2)			
H_2	0	0	54
CO_2	13	0	0
CO	0	0	0
CH_4	87	100	45
Q out (L/h)	12	14.5	29.7
X_{H_2} (%)	100	100	70.2
X_{CO} (%)	100	100	100
X_{CO_2} (%)	56.5	100	100
Y_{CH_4} (%)	64.6	98.6	100
prebreakthrough time (min)	9	25	

adsorption capacity, X_{CO_2} and CH_4 content followed the same trend as those obtained for H_2/CO_2 mixtures, with the best outcomes detected for a stoichiometric M-module of 3.

$$\text{M-module} = \frac{N_{H_2}^{\text{in}} - N_{CO_2}^{\text{in}}}{N_{CO}^{\text{in}} + N_{CO_2}^{\text{in}}} \quad (11)$$

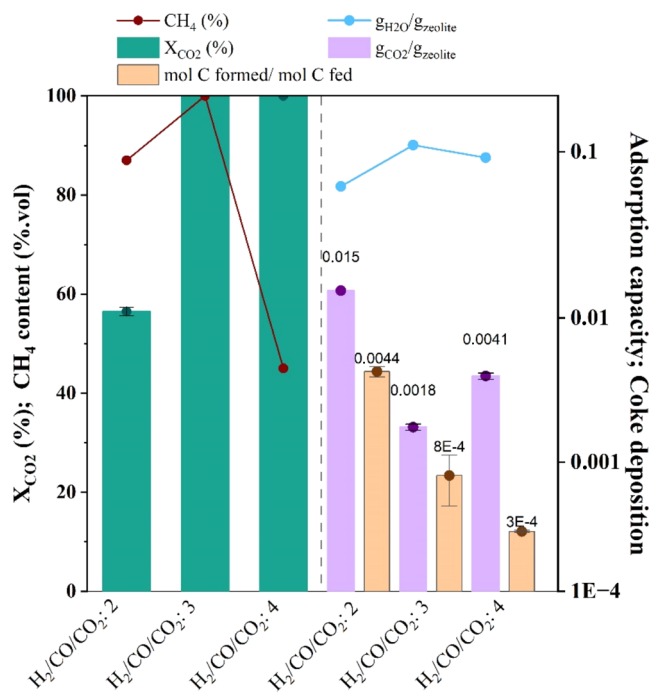


Figure 5. CH_4 content, X_{CO_2} , coke formation (calculated related to the C introduced in the feed gas), and adsorption capacities of CO_2 and H_2O for different $H_2/CO/CO_2$ ratios in the feed gas. Note: right Y-axis is in the logarithmic scale.

As shown in Figure 5, X_{CO_2} resulted in 100% when the amount of H_2 in the feed gas corresponded to the stoichiometric value of $M = 3$. X_{CO} remained complete in all the cases and the CH_4 content achieved at the reactor outlet was 100% exclusively under stoichiometric conditions. Similarly, Y_{CH_4} increased noticeably from 64.6% when the M-module was 2 to 100% when the M-module was 4. X_{H_2} was 100% for a lower $H_2/CO/CO_2$ ratio but decreased to 70.2% at the highest $H_2/CO/CO_2$ ratio due to the excess of unconverted H_2 . Regarding coke formation, a similar trend to that already observed for CO_2 methanation was appreciated in this case, i.e., a lower M-module resulted in a higher coke formation. Although the calculated values for coke formation were below 0.5% for all the M-modules explored, they were higher than when using H_2/CO_2 as feed gas. This could be attributed to the enhancement of the Boudouard reaction ($2CO \leftrightarrow CO_2 + C$) due to the presence of CO and the higher CO_2 conversion fulfilled.

Regarding the prebreakthrough period, higher X_{CO_2} resulted in an extended prebreakthrough time. However, for the M-module of 4, the prebreakthrough extension could not be calculated because, due to the decrease in H_2O partial pressure for the excess of H_2 , a stage in which the purity of CH_4 was maximized was not reached. Instead, a hybrid stage was obtained in which the zeolite slowly adsorbed water generated through methanation reactions. In all the cases, H_2O uptake was linked to X_{CO_2} reaching its maximum at the stoichiometric M-module ($M = 3$), attaining a complete X_{CO_2} and an H_2O adsorption capacity of 0.109 g_{H_2O}/g_{zeo} . Similar to the H_2/CO_2 SEM tests, the adsorption of CO_2 on the zeolite was higher at a lower M-module due to the larger CO_2 partial pressure in the reacting gas mixture. The trend in

peak temperatures was consistent with experiments using a H_2/CO_2 mixture as a feed gas. Similar maximum temperatures were reached for the experiments performed under $M = 2$ and $M = 3$, but slightly lower values were fulfilled for experiments under $M = 4$ since larger flow rates of product gas were produced. Finally, Table 2 summarizes the gas product composition obtained during the prebreakthrough period of the SEM process for different M-module. As it can be observed, the highest content of CH_4 was achieved for the stoichiometric mixture (i.e., $M = 3$). When the M-module decreased, all H_2 was converted to CH_4 , but being in deficiency, a portion of CO_2 remained unreacted. Conversely, when the M-module increased to 4, all CO_2 was converted to CH_4 , while an excess of H_2 persisted as a product in the gas stream.

3.2.4. Effect of CH_4 . For the feed gas containing H_2 , CO , and CO_2 typical of a gasification process, CH_4 would be also present since it is a product of the devolatilization of the feedstock and conversion of the higher hydrocarbons.^{31,32} Moreover, in any conventional methanation scenario, CH_4 could proceed from the recycled product gas in case a mechanism for temperature control within the solid bed is needed.¹¹ To assess the influence of the presence of CH_4 in the feed gas, an experiment using an $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ mixture based on a typical syngas composition obtained from biomass gasification through SEG technology was performed.³² The influence of CH_4 in the feed gas of a conventional methanation process has been previously analyzed by other authors in the published literature.^{43,44} Based on these studies, the addition of CH_4 did not significantly affect the conversion, specifically at high pressures, but could promote carbon deposition at temperatures around 400 °C due to the CH_4 cracking reaction ($\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$).

In this work, the experiment was conducted at 10 bar and 230 °C of solid bed temperature control, which resulted in an average initial solid bed temperature of 250 °C, feeding the reactor with a stoichiometric $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixture ($M = 3$) and keeping CO and CO_2 space velocities at 0.6 $\text{kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. CH_4 was then added to reach around 10% in the feed gas mixture, resulting in a total gas space velocity of 225 h^{-1} . Table 3 and Figure 6 summarize the results obtained for this experiment compared to those from the stoichiometric $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixture without CH_4 (Section 3.2.1). As noticed, the results obtained were practically the same as those obtained when CH_4 was not present in the feed gas. Full X_{H_2} , X_{CO} , and X_{CO_2} were achieved, with a maximum temperature of 300 °C. As observed in Figure 6, CH_4 was the sole product at the reactor outlet for ca. 24 min. During this time, H_2O and CO_2 adsorbed on the zeolite were 0.09 $\text{g}_{\text{H}_2\text{Oads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$ and 0.00027 $\text{g}_{\text{CO}_2\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$, respectively. The CO_2 adsorbed on the zeolite remained low but it was lower than that calculated for the experiment in the absence of CH_4 due to the dilution effect caused by the addition of CH_4 that resulted in a lower CO_2 partial pressure. Concerning coke formation, a slight increase in the coke formation based on the C introduced was detected, which increased from 0.08 to 0.12 when CH_4 was added to the feed gas. Y_{CH_4} was nearly 100% in both experiments, as the same X_{CO_2} was achieved. Although the addition of CH_4 could have potentially slowed the reaction kinetics and decreased the level of CO_2 conversion, no

Table 3. Experimental Results Obtained for the Experiments Analyzing the Effect of the Presence of CH_4 and C_2H_4

M-module	3	3	3
$\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$	0.6	0.6	0.6
$\text{kg}_{\text{CO}}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$	0.6	0.6	0.6
gas space velocity (h^{-1})	190	225	240
P (bar)	10	10	10
initial average solid temperature (°C)	250	250	250
maximum temperature (°C)	300	299	294
Gas _{in} (% vol no N_2)			
H_2	73.5	69.2	73.8
CO_2	8.7	8.0	8.2
CO	13.8	12.0	15.3
CH_4		10.8	
C_2H_4			2.8
Q in (L/h)	66.3	76.4	73
Gas _{out} (% vol no N_2)			
H_2	0	0	0
CO_2	0	0	8.3
CO	0	0	0
CH_4	100	100	91.7
Q out (L/h)	14.5	23.3	15.5
X_{H_2} (%)	100	100	100
X_{CO} (%)	100	100	100
X_{CO_2} (%)	100	100	72.7
$X_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)			100
Y_{CH_4} (%)	98.6	97.9	76.3
prebreakthrough time (min)	25	24	5

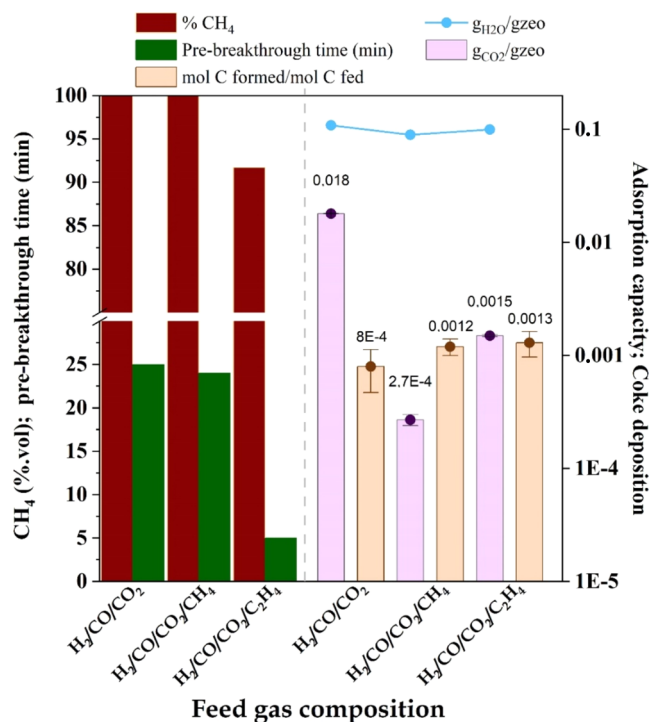


Figure 6. CH_4 content, duration of prebreakthrough period (min), and H_2O adsorption capacities for different feed gas compositions $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$, and $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$. Note: right Y-axis is in the logarithmic scale.

negative effects on kinetics were observed, likely due to the low CH_4 content in the feed gas.

3.2.2. Effect of C_2H_4 . Similarly to CH_4 , light hydrocarbons can also be present in syngas produced from biomass gasification. Among the C_2 – C_4 hydrocarbons usually found in gasification syngas, C_2H_4 is the most abundant, regardless of the gasification process used (sorption-enhanced or steam- O_2 gasification of biomass).^{31,32,45} Some authors in the literature have suggested that the presence of C_2H_4 could enhance coke deposition, while others have elucidated that these hydrocarbons could be hydrogenated to CH_4 through the hydrogenolysis reaction, thereby increasing the final concentration of CH_4 .⁴⁶ To evaluate the presence of C_2H_4 in the feed gas of the SEM process, an additional experiment (included in the last column of Table 3 and in Figure 6) was performed. Such a test was developed at an average initial solid temperature of 250 °C and 10 bar with a gas space velocity of 0.6 $\text{kg}_\text{C}/\text{kg}_\text{cat}\cdot\text{h}$ for both CO and CO_2 . The volume flow rates for H_2 , CO , and CO_2 were similar to those used in the previous test performed with an M-module of 3, with an additional volume flow rate of 2.04 NL/h of C_2H_4 that resulted in the following feed gas composition: 8.2% vol CO_2 , 73.8% vol H_2 , 15.3% vol CO , and 2.8% vol C_2H_4 . The amount of C_2H_4 added was a reasonable value for a syngas produced from a sorption-enhanced gasification (SEG) process.^{31,32}

As can be observed from Table 3, the product gas composition obtained during the prebreakthrough period of SEM was 91.7 vol % CH_4 and 8.3 vol % CO_2 . Under these operational conditions, despite full X_{H_2} , X_{CO} , and $X_{\text{C}_2\text{H}_4}$ were achieved, X_{CO_2} was limited to 72.7% since unconverted CO_2 was found among reaction products. A similar amount of H_2 was used in this test as in the reference test using the M-module of 3 without hydrocarbons. However, part of this H_2 was employed for the hydrogenation of C_2H_4 to CH_4 ($\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{CH}_4$) instead of being used for the methanation reaction of CO_2 into CH_4 . Thus, a fraction of CO_2 remained unreacted. To avoid this H_2 deficit, a larger amount of H_2 should have been used, according to the stoichiometric number (SN) given in eq 12, which accounts for the conversion of CO , CO_2 , and C_2H_4 into CH_4 .⁴⁷ Concretely, a H_2 flow rate of 59.3 LN/h would be necessary to fulfill an SN of 1, ensuring sufficient H_2 to convert CO , CO_2 , and C_2H_4 into CH_4 .

$$\text{SN} = \frac{N_{\text{H}_2}^{\text{in}}}{3 \cdot N_{\text{CO}}^{\text{in}} + 4 \cdot N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} + 2 \cdot N_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{in}}} \quad (12)$$

Due to the lower X_{CO_2} , both Y_{CH_4} and the maximum temperature reached during the experiment were reduced, 76.3% and 294 °C, respectively, compared to the experiment without C_2H_4 addition. The prebreakthrough duration was significantly shortened from 24 min for an $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ mixture to 5 min for a $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ mixture as indicated in Figure 6. However, the amount of H_2O adsorbed on the zeolite at the end of the experiment was the same as in the other experiment, c.a. 0.0110 $\text{g}_{\text{H}_2\text{Oads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$, but the CO_2 adsorbed was higher (0.015 $\text{g}_{\text{CO}_2\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$) due to the unconverted CO_2 that remained in the gas phase, which contributed to the shortening of the prebreakthrough period. Despite the fact the concentration of CH_4 in the product gas

was maximum for only 5 min, after this period, the CH_4 content began to decrease, reaching a hybrid state at ca. 88.5 vol % CH_4 between conventional methanation and SEM process until the zeolite was completely saturated.

3.2.3. Effect of Synthetic Syngas. After evaluating the addition of several hydrocarbons in the feed gas, the performance of the SEM process was assessed using synthetic syngas containing light hydrocarbons (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) as well as tar (i.e., toluene as model compound). Concretely, the syngas composition used for this experiment was 10% vol CO_2 , 63% vol H_2 , 5.1% vol CO , 7.6% vol C_2H_4 , 10% vol CH_4 , 3.4% vol C_2H_6 , 0.5% vol C_3H_8 , and 0.09% vol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. This specific composition corresponded to a sorption-enhanced gasification product using wood as a feedstock.³² Given the higher amount of CO_2 compared to that of CO in this syngas composition, the gas space velocity for CO_2 was higher than that for CO for a fixed flow rate at the inlet. Thus, for comparison, an experiment using a mixture of $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ was conducted while maintaining the gas space velocity of 0.2 $\text{kg}_{\text{CO}}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ for CO and 1.2 $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ for CO_2 . This experiment is referred to as No. 1 in Table 4, where the rest of the operating conditions have been indicated. Under these conditions, the initial M-module resulted in 3.2, instead of 3, slightly higher than the stoichiometric. Based on the information given in Table 4, full X_{CO} and very high X_{CO_2} and X_{H_2} were fulfilled for this experiment. However, the purity of CH_4 significantly decreased due to the presence of H_2 in the product gas, which corresponded to that fed in slightly excess as well as that fed for reacting with the adsorbed CO_2 . All of these values are illustrated in Table 4. X_{CO} remained unaffected by variations in the gas space velocity, whereas X_{H_2} and X_{CO_2} decreased from 100 to 93.1% and from 100 to 96.9%, respectively. No relevant changes were observed in terms of conversion compared with the experiment described in Section 3.2.1, as the overall gas space velocity of carbonaceous species remained constant at around 1.1 $\text{kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. Thus, despite not achieving a pure stream of CH_4 , the prebreakthrough stage was kept for 37 min and the H_2O adsorption of the zeolite remained at a value of 0.12 $\text{g}_{\text{H}_2\text{Oads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$. Under these conditions, coke formation and the amount of CO_2 adsorbed on the zeolite were practically negligible, meaning 0.04% with respect to C introduced and 0.0035 $\text{g}_{\text{CO}_2\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$, respectively. The most notable change was the maximum temperature reached, which decreased from 300 °C (Section 3.2.1) to 287 °C. This was attributed to the fact that the CO_2 methanation reaction ($\Delta H = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$) was less exothermic than the CO methanation reaction ($\Delta H = -206.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Another factor to consider is the shrinkage of the reacting gases. Gas volume contraction is greater for CO methanation (50% volume reduction) compared to CO_2 methanation (40% volume reduction).⁴⁸ Therefore, with more CO_2 and less CO present, less heat was generated and the gas volume to be heated was higher, resulting in a lower maximum temperature.

After this control experiment, the tests with synthetic syngas as feeding were conducted. It is worth noting that the presence of toluene could not be tracked in the microGC due to its low concentration in the inlet gas. Therefore, concerning toluene, it could be stated that its presence did not deactivate the catalyst since the catalytic activity was

Table 4. Experimental Results Obtained when Using Synthetic Syngas as a Feed Gas for the SEM Process at Different Operational Conditions

No Exp	1	2	3	4
M-module	3.2	3.5	4	4
kg _{CO₂} /kg _{cat} ·h	1.2	0.6	0.6	1.1
kg _{CO} /kg _{cat} ·h	0.2	0.2	0.2	0.3
gas space velocity (h ⁻¹)	227	170	180	300
P (bar)	10	10	10	10
initial average solid temperature (°C)	250	250	250	225
maximum temperature (°C)	287	284	282	266
Gas _{in} (% vol no N ₂)				
H ₂	79.7	63.0	66.1	65.1
CO ₂	14.3	10.2	9.3	9.5
CO	5.0	5.1	4.7	4.5
CH ₄		10.4	9.3	9.5
C ₂ H ₄		7.6	7.0	7.4
C ₂ H ₆		3.4	3.1	3.3
C ₃ H ₆		0.5	0.5	0.7
C ₆ H ₅ CH ₃		0.05	0.09	0.04
Q in (L/h)	76.5	60	64.3	111
Gas _{out} (% vol no N ₂)				
H ₂	23.5	0	0	0
CO ₂	0	4.8	0	0
CO	0	0	0	0
CH ₄	76.5	95.2	100	100
C ₂ H ₄	0	0	0	0
C ₂ H ₆	0	0	0	0
C ₃ H ₆	0	0	0	0
Q out (L/h)	17.7	21.3	20.7	40.4
X _{H₂} (%)	93.1	100	100	100
X _{CO} (%)	100	100	100	100
X _{CO₂} (%)	96.9	71.4	90.0	96.0
X _{C₂H₄} (%)		100	100	100
X _{C₂H₆} (%)		100	100	100
X _{C₃H₆} (%)		100	100	100
Y _{CH₄} (%)	87.3	90.6	96.2	100
prebreakthrough time (min)	37	47	33	16
g _{H₂O} ads/g _{zeo}	0.12	0.06	0.07	0.1
g _{CO₂} ads/g _{zeo}	0.0035	0.0044	0.00014	0.0010
coke/Cin·100	0.04	0.04	0.2	0.1

maintained during consecutive SEM/regeneration cycles using toluene in the SEM stage. Experiment No. 2 in Table 4 refers to synthetic syngas obtained directly from the gas cylinder. According to the results obtained, under these conditions, incomplete X_{CO₂} resulted, which was ascribed to the presence of light hydrocarbons whose conversion into CH₄ was favored over the methanation of CO₂. As a result, once all the H₂ had reacted with the carbonaceous species, a portion of CO₂ remained unreacted, leading to an overall conversion of 71.4%. To achieve complete CO₂ conversion, additional H₂ was introduced, resulting in experiment No. 3 in Table 4. To adjust the required amount of H₂ to be added, the SN described in eq 13 was calculated. The SN was 0.83 for experiment No. 2 and increased to 0.93 in experiment No. 3, this slight increase in the SN, resulted in an M-module close to 4, increasing the purity of CH₄ as represented in Figure 7.

$$SN = \frac{N_{H_2}^{in}}{3 \cdot N_{CO}^{in} + 4 \cdot N_{CO_2}^{in} + 2 \cdot N_{C_2H_4}^{in} + N_{C_2H_6}^{in} + 3 \cdot N_{C_3H_6}^{in}} \quad (13)$$

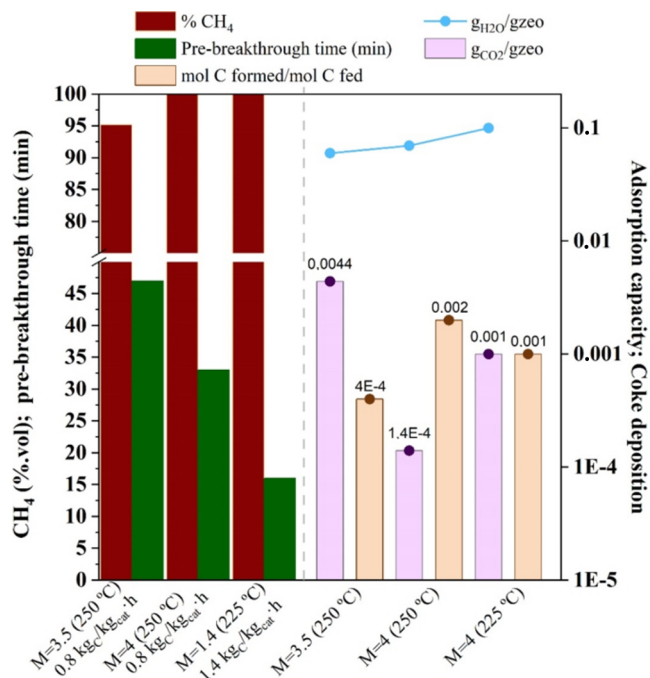


Figure 7. CH₄ content, duration of prebreakthrough period (min) and H₂O adsorption capacities for different M-module in the feed gas, initial average solid bed temperature and gas space velocity using a synthetic syngas as feed gas Note: right Y-axis is in logarithmic scale.

As shown Figure 7, the CH₄ purity obtained at the reactor outlet was 100% in experiment No. 3. Figure 8 shows the product gas composition reached at the reactor outlet for

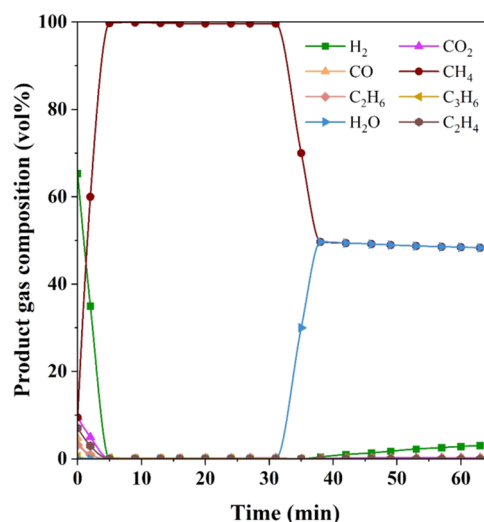


Figure 8. Gas concentration profile at the reactor outlet during the SEM experiment at an initial average solid bed temperature of 250 °C and 10 bar using synthetic syngas as the reactant and using additional H₂ (M-module: 4). Gas space velocity was maintained at 0.6 kg_{CO₂}/kg_{cat}·h and 0.2 kg_{CO}/kg_{cat}·h.

experiment No. 3. Similar to the CH_4 purity, the Y_{CH_4} also increased from 90.6% (exp No. 2) to 96.2% (exp No. 3). In both experiments, the zeolite exhibited similar behavior, i.e., the H_2O adsorption capacity for both cases was equal to $0.06 \text{ g}_{\text{H}_2\text{Oads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$ and, no CO_2 adsorbed on the zeolite was detected during the regeneration step. Under these conditions, the H_2O adsorption capacity was significantly lower than that obtained in experiment No. 1 ($0.12 \text{ g}_{\text{H}_2\text{Oads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$), without hydrocarbons in the presence. This reduction is attributed to the fact that the hydrogenation of hydrocarbons to CH_4 did not produce H_2O as a byproduct.¹² Additionally, the lower gas space velocity for CO contributed to reduced H_2O production. When experiments No. 2 and No. 3 were compared, it can be observed that when the X_{CO_2} was 71.4%, less H_2O was generated, and the zeolite became saturated around 47 min (see experiment No. 2). However, in experiment No. 3, X_{CO_2} increased until 90.0%, and therefore, a slightly higher amount of H_2O was generated (compared to experiment No. 2) and the zeolite was saturated after 33 min of reaction. Finally, it can be observed that some coke formation, although it increased with the X_{CO_2} , was irrelevant in both cases. As expected, with the increase in X_{CO_2} , the amount of CO_2 adsorbed on the zeolite decreased from 0.0044 to $0.00014 \text{ g}_{\text{CO}_2\text{ads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$ in experiments 2 and 3, respectively.

To enhance CH_4 production, the SEM process was evaluated using the synthetic syngas already described, but under higher gas space velocity conditions. The initial temperature set was 200°C to obtain an average solid initial temperature of 225°C . To do so, the total flow rate at the reactor inlet was increased from 64 NL/h in experiment No. 3 to 111 NL/h in experiment No. 4. These operational conditions had been tested previously in previous work for a pure $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixture.²⁹ As is shown in Table 4, increasing the gas space velocity of CO and CO_2 led to the nearly complete conversion of all carbonaceous species, maintaining a CH_4 purity of 100%. However, as indicated in Figure 7, the prebreakthrough period was reduced to 16 min, resulting in a H_2O adsorption capacity of $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{Oads}}/\text{g}_{\text{zeo}}$, which was higher than the calculated for the experiment performed at 230°C (exp No.3). This improvement was ascribed to the lower operating temperature during the reaction, which enhanced the adsorption of H_2O and CO_2 .³⁰ Consequently, the maximum temperature reached was also lower. As it is observed, despite operating at a lower temperature, the adsorption by the zeolite was favored, compensating for the reduced catalytic activity under these conditions. Given the reaction temperature was 200°C (average solid initial temperature of 225°C). Furthermore, the quantified amount of coke based on C introduced was found to be lower at this temperature compared to higher temperatures (i.e., 230°C (average solid initial temperature of 250°C)).

4. CONCLUSIONS

This study demonstrated the feasibility of the SEM process in a laboratory-scale TRL-3 fixed-bed reactor for various gas mixtures. The influence of temperature and the H_2/CO_2 ratio on the CO_2 SEM performance was assessed, achieving an 87% CH_4 purity in the product gas. This purity increased to

100% when SEM experiments were conducted using $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ mixtures as the feed gas due to the fact that less CO_2 was adsorbed on the zeolite increasing the X_{CO_2} . For this composition, the effects of the M-module and the addition of light hydrocarbons such as CH_4 and C_2H_4 were evaluated. Finally, SEM experiments were carried out with synthetic syngas, whose composition corresponded to that obtained for sorption-enhanced gasification (with CaO as the bed material) using wood as biomass. In this case, additional H_2 was required to ensure a complete conversion of all carbon compounds into CH_4 . Under these conditions, pure CH_4 was produced for 30 min at a space velocity of $0.8 \text{ kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ and for 16 min at almost double space velocity conditions (i.e., $1.4 \text{ kg}_\text{C}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$). This study confirms the potential of the SEM process for the production of high-quality SNG from biomass gasification-derived syngas as well as from renewable H_2 and CO_2 gas mixtures.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Ramón Murillo – Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain; orcid.org/0000-0002-0299-506X; Email: ramon.murillo@csic.es

Authors

Laura Gómez – Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain

Isabel Martínez – Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain

Gemma Grasa – Environmental Research Group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02622>

Author Contributions

L.G.: investigation, validation, formal analysis, and writing—original draft. I.M.: conceptualization, writing—review and editing, supervision, and funding acquisition. G.G.: writing—review and editing. R.M.: writing—review and editing, supervision, and funding acquisition.

Funding

PID2021-123878OB-I00 funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033 and FEDER “A way of making Europe”.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the project PID2021-123878OB-I00 funded by MICIN/AEI/10.13039/501100011033 and FEDER “A way of making Europe”, as well as the Regional Government of Aragon (DGA) under the Research Groups Support Programme. Laura Gómez also thanks the DGA for her predoctoral.

REFERENCES

- (1) Ram, V.; Salkuti, S. R. An Overview of Major Synthetic Fuels. *Energies* **2023**, *16* (6), No. 2834.

- (2) BP. BP Statistical Review of World Energy 71st Edition) 2022. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>.
- (3) Walspurger, S.; Elzinga, G. D.; Dijkstra, J. W.; Sarić, M.; Haije, W. G. Sorption Enhanced Methanation for Substitute Natural Gas Production: Experimental Results and Thermodynamic Considerations. *Chem. Eng. J.* **2014**, *242*, 379–386.
- (4) European Commission Joint Research Center. Greenhouse Gas Emissions From Fossil Fuel Fired Power Generation Systems 2001. <http://www.jrc.nl>.
- (5) Faramawy, S.; Zaki, T.; Sakr, A. A. E. Natural Gas Origin, Composition, and Processing: A Review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, *34*, 34–54.
- (6) Skorek-Osikowska, A.; Martín-Gamboa, M.; Dufour, J. Thermodynamic, Economic and Environmental Assessment of Renewable Natural Gas Production Systems. *Energy Convers. Manage.* **2020**, *7*, No. 100046.
- (7) Song, G.; Feng, F.; Xiao, J.; Shen, L. Technical Assessment of Synthetic Natural Gas (SNG) Production from Agriculture Residuals. *J. Therm. Sci.* **2013**, *22* (4), 359–365.
- (8) Walspurger, S.; Haije, W. G.; Louis, B. CO₂ Reduction to Substitute Natural Gas: Toward a Global Low Carbon Energy System. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54* (10), 1432–1442.
- (9) Seemann, M. C.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. Fluidized Bed Methanation of Wood-Derived Producer Gas for the Production of Synthetic Natural Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (21), 7034–7038.
- (10) Romeo, L. M.; Cavana, M.; Bailera, M.; Leone, P.; Peña, B.; Lisbona, P. Non-Stoichiometric Methanation as Strategy to Overcome the Limitations of Green Hydrogen Injection into the Natural Gas Grid. *Appl. Energy* **2022**, *309*, No. 118462.
- (11) Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass - A Technology Review from 1950 to 2009. *Fuel* **2010**, *89* (8), 1763–1783.
- (12) Gao, J.; Wang, Y.; Ping, Y.; Hu, D.; Xu, G.; Gu, F.; Su, F. A Thermodynamic Analysis of Methanation Reactions of Carbon Oxides for the Production of Synthetic Natural Gas. *RSC Adv.* **2012**, *2* (6), 2358–2368.
- (13) van Kampen, J.; Boon, J.; van Berkel, F.; Vente, J.; van Sint Annaland, M. Steam Separation Enhanced Reactions: Review and Outlook. *Chem. Eng. J.* **2019**, *374*, 1286–1303.
- (14) Delmelle, R.; Duarte, R. B.; Franken, T.; Burnat, D.; Holzer, L.; Borgschulte, A.; Heel, A. Development of Improved Nickel Catalysts for Sorption Enhanced CO₂Methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (44), 20185–20191.
- (15) Borgschulte, A.; Gallandat, N.; Probst, B.; Suter, R.; Callini, E.; Ferri, D.; Arroyo, Y.; Erni, R.; Geerlings, H.; Züttel, A. Sorption Enhanced CO₂Methanation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (24), 9620–9625.
- (16) Massa, F.; Coppola, A.; Scala, F. A Thermodynamic Study of Sorption-Enhanced CO₂Methanation at Low Pressure. *J. CO₂ Util.* **2020**, *35*, 176–184.
- (17) Gómez, L.; Martínez, I.; Navarro, M. V.; García, T.; Murillo, R. Sorption-Enhanced CO and CO₂Methanation (SEM) for the Production of High Purity Methane. *Chem. Eng. J.* **2022**, *440*, No. 135842.
- (18) Liang, L.; Gu, W.; Jiang, J.; Miao, C.; Krasilin, A. A.; Ouyang, J. Effective CO₂Methanation over Site-Specified Ruthenium Nanoparticles Loaded on TiO₂/Palygorskite Nanocomposite. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *623*, 703–709.
- (19) Schmider, D.; Maier, L.; Deutschmann, O. Reaction Kinetics of CO and CO₂Methanation over Nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (16), 5792–5805.
- (20) Miguel, C. V.; Mendes, A.; Madeira, L. M. Intrinsic Kinetics of CO₂Methanation over an Industrial Nickel-Based Catalyst. *J. CO₂ Util.* **2018**, *25*, 128–136.
- (21) Kristiani, A.; Takeishi, K. CO₂Methanation over Nickel-Based Catalyst Supported on Ytria-Stabilized Zirconia. *Catal. Commun.* **2022**, *165*, No. 106435.
- (22) Son, D. C.; Anh, V. T. K.; Thom, N. T.; Nguyen, H. L. T.; Hai, L. V.; Thien, C. T.; Hoang, N. T.; Lam, T. D.; Nam, P. T.; Trang, N. T. T. Preparation and Modification of Zeolite A from Kaolin for Catalytic Methanation of Carbon Dioxide. *Vietnam J. Chem.* **2023**, *61* (2), 170–177.
- (23) Wei, L.; Azad, H.; Haije, W.; Grenman, H.; de Jong, W. Pure Methane from CO₂ Hydrogenation Using a Sorption Enhanced Process with Catalyst/Zeolite Bifunctional Materials. *Appl. Catal., B* **2021**, *297*, No. 120399.
- (24) Agirre, I.; Acha, E.; Cambra, J. F.; Barrio, V. L. Water Sorption Enhanced CO₂Methanation Process: Optimization of Reaction Conditions and Study of Various Sorbents. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *237*, No. 116546.
- (25) Mercader, V. D.; Durán, P.; Aragüés-Aldea, P.; Francés, E.; Herguido, J.; Peña, J. A. Biogas Upgrading by Intensified Methanation (SESaR): Reaction plus Water Adsorption - Desorption Cycles with Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst and LTA 5A Zeolite. *Catal. Today* **2024**, *433*, No. 114667.
- (26) Cañada-Barcala, A.; Larriba, M.; Maté, V. I. A.; Dobladez, J. A. D. CO₂Methanation Enhanced with a Cyclic SERP Process Using a Commercial Ni-Based Catalyst Mixed with 3A Zeolite as Adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2023**, *461*, No. 141897.
- (27) Kiefer, F.; Nikolic, M.; Borgschulte, A.; Eggenschwiler, P. D. Sorption-Enhanced Methane Synthesis in Fixed-Bed Reactors. *Chem. Eng. J.* **2022**, *449*, No. 137872.
- (28) Bareschino, P.; Piso, G.; Pepe, F.; Tregambi, C.; Mancusi, E. Numerical Modelling of a Sorption-Enhanced Methanation System. *Chem. Eng. Sci.* **2023**, *277*, No. 118876.
- (29) Gómez, L.; Martínez, I.; Grasa, G.; Murillo, R. Experimental Demonstration of a Sorption-Enhanced Methanation (SEM) Cyclic Process on a Lab-Scale TRL-3 Fixed Bed Reactor. *Chem. Eng. J.* **2024**, *491*, No. 151744.
- (30) Gómez, L.; Martínez, I.; Navarro, M. V.; Murillo, R. Selection and Optimisation of a Zeolite/Catalyst Mixture for Sorption-Enhanced CO₂ Methanation (SEM) Process. *J. CO₂ Util.* **2023**, *77*, No. 102611.
- (31) Martínez, I.; Grasa, G.; Callén, M. S.; López, J. M.; Murillo, R. Optimised Production of Tailored Syngas from Municipal Solid Waste (MSW) by Sorption-Enhanced Gasification. *Chem. Eng. J.* **2020**, *401*, No. 126067.
- (32) Martínez, I.; Callén, M. S.; Grasa, G.; López, J. M.; Murillo, R. Sorption-Enhanced Gasification (SEG) of Agroforestry Residues: Influence of Feedstock and Main Operating Variables on Product Gas Quality. *Fuel Process. Technol.* **2022**, *226*, No. 107074.
- (33) Veeramani, K.; Janani, G.; Kim, J.; Surendran, S.; Lim, J.; Jesudass, S. C.; Mahadik, S.; Lee, H.; Kim, T. H.; Kim, J. K.; Sim, U. Hydrogen and Value-Added Products Yield from Hybrid Water Electrolysis: A Critical Review on Recent Developments. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2023**, *177*, No. 113227.
- (34) Faria, A. C.; Miguel, C. V.; Ferreira, A. F. P.; Rodrigues, A. E.; Madeira, L. M. CO₂ Capture and Conversion to Methane with Ni-Substituted Hydrotalcite Dual Function Extrudates. *Chem. Eng. J.* **2023**, *476*, No. 146539.
- (35) Rönsch, S.; Schneider, J.; Matthischke, S.; Schlüter, M.; Götz, M.; Lefebvre, J.; Prabhakaran, P.; Bajohr, S. Review on Methanation - From Fundamentals to Current Projects. *Fuel* **2016**, *166*, 276–296.
- (36) Gao, J.; Wang, Y.; Ping, Y.; Hu, D.; Xu, G.; Gu, F.; Su, F. A Thermodynamic Analysis of Methanation Reactions of Carbon Oxides for the Production of Synthetic Natural Gas. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2358–2368.
- (37) Jaffar, M. M.; Nahil, M. A.; Williams, P. T. Parametric Study of CO₂Methanation for Synthetic Natural Gas Production. *Energy Technol.* **2019**, *7* (11), No. 1900795.
- (38) Mollo-Varillas, V. R.; Bougie, F.; Iliuta, M. C. Selective Adsorption of Water Vapor in the Presence of Carbon Dioxide on

Hydrophilic Zeolites at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 282, No. 120008.

(39) Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. Methanation in a Fluidized Bed Reactor with High Initial CO Partial Pressure: Part I-Experimental Investigation of Hydrodynamics, Mass Transfer Effects, and Carbon Deposition. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66 (5), 924–934.

(40) Martínez, I.; Kulakova, V.; Grasa, G.; Murillo, R. Experimental Investigation on Sorption Enhanced Gasification (SEG) of Biomass in a Fluidized Bed Reactor for Producing a Tailored Syngas. *Fuel* **2020**, 259, No. 116252.

(41) Martínez, I.; Callén, M. S.; Grasa, G.; López, J. M.; Murillo, R. Sorption-Enhanced Gasification (SEG) of Agroforestry Residues: Influence of Feedstock and Main Operating Variables on Product Gas Quality. *Fuel Process. Technol.* **2022**, 226, No. 107074.

(42) Martínez, I.; Grasa, G.; Callén, M. S.; López, J. M.; Murillo, R. Tailored Syngas Production from the Gasification of Biogenic Waste in the Presence of a CO₂ Sorbent. *Chem. Eng. Trans.* **2020**, 80, 13–18.

(43) Gómez, L.; Grasa, G.; Martínez, I.; Murillo, R. Performance Study of a Methanation Process for a Syngas Obtained from a Sorption Enhanced Gasification Process. *Chem. Eng. Sci.* **2023**, 267, No. 118291.

(44) Stangeland, K.; Kalai, D.; Li, H.; Yu, Z. CO₂Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. *Energy Procedia* **2017**, 105, 2022–2027.

(45) Schmid, M.; Beirrow, M.; Schweitzer, D.; Waizmann, G.; Spörl, R.; Scheffknecht, G. Product Gas Composition for Steam-Oxygen Fluidized Bed Gasification of Dried Sewage Sludge, Straw Pellets and Wood Pellets and the Influence of Limestone as Bed Material. *Biomass Bioenergy* **2018**, 117, 71–77.

(46) *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A., Eds.; Wiley, 2016.

(47) Bartik, A.; Benedikt, F.; Lunzer, A.; Walcher, C.; Müller, S.; Hofbauer, H. Thermodynamic Investigation of SNG Production Based on Dual Fluidized Bed Gasification of Biogenic Residues. *Biomass Convers. Biorefinery* **2020**, 11, 95–110.

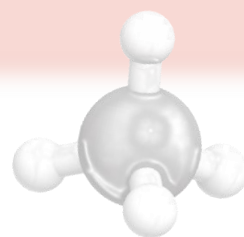
(48) Wu, Y.; Ye, X.; Wang, Y.; Wang, L. Methane Production from Biomass by Thermochemical Conversion: A Review. *Catalysts* **2023**, 13 (4), No. 771.

■ NOTE ADDED AFTER ASAP PUBLICATION

This paper was published ASAP on August 28, 2024. “Study of” was removed from the Title and the corrected version was reposted on August 29, 2024.

PUBLICACIÓN VI

*Performance Study of a Methanation Process for a Syngas
Obtained from a Sorption Enhanced Gasification Process*





Performance study of a methanation process for a syngas obtained from a sorption enhanced gasification process

Laura Gómez, Gemma Grasa, Isabel Martínez*, Ramón Murillo

Environmental Research group, Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council, ICB-CSIC), Miguel Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza Spain

HIGHLIGHTS

- Two-stage methanation is studied for a syngas generated from biomass gasification.
- The need of adding green H₂ produced from renewable sources was assessed.
- A final CH₄ purity of 78 vol% is produced due to poor CO₂ conversion.
- Alternative conditions and/or schemes would raise the purity for this specific route.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 July 2022

Received in revised form 18 October 2022

Accepted 6 November 2022

Available online 12 November 2022

Keywords:

Biomass-to-SNG

Methanation

Fixed bed reactor

Ni-based catalyst

ABSTRACT

Synthetic Natural Gas (SNG) produced from renewable sources constitutes a solution for the transition to net-zero emissions for natural gas relying sectors. From the different biomass-to-SNG routes, the gasification of biomass to produce a syngas that is further converted into SNG has a large potential in a near future. In this work, the methanation process under quasi commercial conditions was demonstrated for a syngas generated from biomass gasification. The influence of process variables like pressure, steam/CO ratio and syngas composition (i.e. content of CO₂, CH₄ and light hydrocarbons) were analyzed to evaluate the maximum CH₄ purity achieved in a commonly used two-step methanation process. Moreover, the need of adding green H₂ produced from renewable sources was studied to adjust the H₂/CO/CO₂ ratio for methanation. A product gas with 78 %vol. CH₄ was produced using a commercial Ni-based catalyst, being the conversion of CO₂ the limiting factor towards the fulfilment of a higher CH₄ content (only 37 % of CO₂ conversion was reached in the second methanation reactor at 270 °C, 4 bar and 2140 h⁻¹ of gas space velocity). Alternative operating conditions and/or intensified process schemes stand as the most promising alternatives for the conversion of syngas into high purity SNG.

© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Environmentally friendly and cost-effective technologies are urgently needed to deal with the huge amount of waste produced worldwide. The EU Commission has highlighted the need of improving the efficiency of waste-to-energy routes and promoting those able to decarbonize key sectors such as heating or transport (Circular economy action plan, 2017). In this scenario, the production of synthetic fuels from waste could be essential for the EU roadmap. The production of methane or synthetic natural gas (SNG) from organic wastes or biomass has advantages in terms of energy use and storage compared to other synthetic fuels. SNG produced from renewable energy offers a potential solution in the transition to net-zero emissions for sectors that rely on natural

gas, such as power plants, industries and households. Thus, SNG could replace fossil fuels in their current applications, abating in this way fossil CO₂ emissions, while could be easily stored and distributed through the already available natural gas grid without limitations (Gas, 2018; Romeo et al., 2022).

Syngas refers to the gas mixture mainly containing H₂, CO and CO₂ that is an intermediate used for the production of SNG and other chemicals. Among the different biomass-to-syngas conversion technologies, steam or O₂/steam gasification of biomass is the leading thermochemical route when focused on syngas production to be used as feedstock for a downstream catalytic process (Rauch et al., 2014), since it allows producing a N₂-free syngas. However, one of the main disadvantages of using steam as gasifying agent is that gasification reactions become very endothermic. This forces the need of searching for an energy supply in the gasifier. The use of an O₂/steam mixture as gasifying agent could solve this problem, but the oxidation reactions occurring in this case

* Corresponding author.

E-mail address: imartinez@icb.csic.es (I. Martínez).

would enrich the syngas produced in CO₂. In the recent years, there has been a growing interest in the development of allothermal gasification processes in dual fluidized bed (DFB) systems for the conversion of biomass into a syngas suitable for synthetic fuel production. Moreover, when looking for SNG production from biomass, this gasification technology has reported the highest process efficiency for the biomass-to-SNG production route (van der Meijden et al., 2010). In this process, the heat for the endothermic gasification reactions with steam is provided by cooling a hot solid stream circulating from a high temperature reactor, where the combustion of the unconverted char occurs. In this case, an inert solid material such as sand or olivine is used as heat carrier between reactors. When the solid circulating between reactors is CaO, the energy needed in the gasifier would be supplied by the sensible heat of the circulating solids and by the exothermic reaction of the CaO with the CO₂ produced during gasification. This last process is the so-called Sorption Enhanced Gasification (SEG), and it has demonstrated the advantage of producing syngas with a suitable composition for the methanation process (Martínez et al., 2020; Martínez and Romano, 2016). In addition, when renewable H₂ obtained from other sources is available, the efficiency of the biomass-to-SNG production route is increased.

Existing methanation technologies aim to produce CH₄ from H₂ and carbon oxides (CO and CO₂). Historically, catalytic methanation process has been used as an efficient method for the removal of CO traces from H₂-rich gases in ammonia plants. However, the interest in SNG production from coal gasification increased from the 1950 due to the rising prices for natural gas that motivated the desire for a secure energy supply (Kopyscinski et al., 2010; Schildhauer and Biollaz, 2016; Rönsch et al., 2016). The main challenge of any catalytic methanation reactor is to achieve efficient removal of heat to minimize catalyst deactivation, which is favored at temperatures above 500°C (Bader et al., 2011) and to increase CH₄ synthesis that is limited at high temperature due to equilibrium restrictions. In the literature, different alternatives have been proposed to reduce the increment of temperature in the reactors in methanation process (Kopyscinski et al., 2010; Ghaib et al., 2016). Among these strategies the use of internal recycles, multiple steps (with intermediate cooling steps...) or the use of fluidized bed reactors have been suggested. One of the most widely used commercial processes in methanation is the use of a cascade of adiabatic fixed bed reactors with internal recirculation to manage the heat balance of the process due to the high exothermicity of the methanation reaction. One of the advantages of using reactors in series is that the space velocity of any of the reactants can be reduced in the second stage of the process. Also, the presence of a significant content of CH₄ in the product gas will help to dilute the reactants and, thus limit the reaction rate and temperature in the methanation reactor. The most commonly used commercial methanation processes are LURGI, HICOM and TREMP processes. Lurgi process consists of two adiabatic fixed bed reactors with internal recycle, operating at 18 bar and 450 °C (Schaaf et al., 2014). The feed gas consists in a mixture of H₂/CO/CO₂/CH₄ and, a gaseous stream mainly comprised of CH₄ and CO₂ is obtained at the outlet of the second fixed bed reactor. A cleaning step to remove CO₂ via Rectisol scrubbing is therefore implemented in the process to purify the final SNG stream. HICOM process combines the water gas shift and methanation reactions. In this process, the product gas from the gasifier is desulfurized and then conducted to the methanation unit, which is followed by CO₂ removal. The design consists of four adiabatic fixed bed reactors with internal recycle, operating at 25–70 bar and a range of temperature between 230°C and 640°C (Kopyscinski et al., 2010). Both processes require a CO₂ separation step before the CH₄ can be injected into the gas grid. The third cost-efficient technology which can produce SNG from carbon source feed gas without CO₂ removal step is

the TREMP process. This methanation process is designed for a feed gas with an M-module (i.e. $M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$) equal to 3 and consists of three adiabatic fixed bed reactors with an internal recycle between the first and the second reactor. Two different catalysts provided by Haldor Topsoe are used to be able to operate over a wide temperature range from 250°C to well above 700°C during adiabatic operation (Wei et al., 2021).

Most of the published studies evaluating the production of SNG from biomass through a gasification route focus on process simulations to assess global performance or to evaluate the potential of alternative process layouts (van der Meijden et al., 2010; Duret et al., 2005; Gassner and Maréchal, 2009; Zwart et al., 2006; Rehling et al., 2011; Molino and Braccio, 2015; Haro et al., 2016; Bartik et al., 2020; Tremel et al., 2013). The most common assessed technology for biomass gasification in these studies is the allothermal gasification layout due to its advantages in terms of process efficiency and high syngas quality (van der Meijden et al., 2010). However, recent published works have demonstrated the superior performance of the biomass-to-SNG route when allothermal gasification using CaO as bed material (referred to as SEG) is chosen as conversion process for biomass (Martínez and Romano, 2016; Bartik et al., 2020; Žalec et al., 2022). Regarding methanation technology, several fixed-bed reactors operating in series with intermediate gas cooling/recycling is the common choice in most of the cases, usually followed by CO₂ separation for boosting CH₄ content in the final SNG product (van der Meijden et al., 2010; Duret et al., 2005; Tremel et al., 2013). Few studies have reported experimental data on methanation performance (Schaaf et al., 2014; Van Der et al., 2014; Bartik et al., 2022; Seemann et al., 2010), and most of the data found were reviewed by Kopyscinski et al. from experimental experiences from the sixties and seventies (Kopyscinski et al., 2010).

The aim of this work is to evaluate experimentally the feasibility of a two-step fixed bed methanation process for producing SNG from a syngas obtained from a SEG process that uses biomass as feedstock. The theoretical performance of a methanation process converting syngas from a SEG process has been already evaluated by several authors in the literature (Martínez and Romano, 2016; Bartik et al., 2020; Žalec et al., 2022). To the authors' knowledge, there is just one recent experimental work investigating the methanation of a syngas produced from biomass through a SEG process using a cooled bubbling fluidized bed reactor (Bartik et al., 2022). However, the novelty of this work is that the methanation of a syngas from a SEG process is being experimentally evaluated for the first time in the literature in a two-stage fixed bed methanation process. In this study, the operating conditions of the different stages of the methanation process are modified in order to analyze the maximum content of CH₄ obtained at the outlet of the second methanation reactor. Thus, different operating aspects of the methanation process have been studied, such as the need of adding renewable H₂, the need of recycling part of the product gas and/or the content of light hydrocarbons in the syngas.

2. Experimental section

2.1. Materials description

2.1.1. Syngas composition

The syngas composition considered in this study corresponded to biomass gasification experiments reported in by Martínez et al. 2022, where the sorption-enhanced gasification (SEG) technology was studied. For the study performed in that work, the syngas composition considered has been included in Table 1, which resulted in an M-module (i.e. $M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$) of 1.6. This

Table 1

Syngas composition considered for this study obtained from biomass gasification through SEG technology (Martínez et al., 2022).

SEG experimental conditions	S/B = 1.7, S/C = 1.4, T _{bed} = 697 °C (M = 1.6)
Syngas composition [%vol dry basis, N ₂ free]	
H ₂	53.3
CO	13.7
CO ₂	12.4
CH ₄	12.8
C ₂ H ₆	1.4
C ₂ H ₄	2.8
C ₂₊	1.07

M-module did not fulfil the requirements for CH₄ production in a downstream catalytic process, which require from a syngas richer in H₂ and/or poorer in carbon species (i.e. M-module of 3). However, a syngas with a higher content of carbon species was chosen in this work with the aim of maximizing the total carbon conversion into CH₄. The syngas stream considered contained an important amount of CH₄ and light hydrocarbons, being C₂H₄ the most abundant.

2.1.2. Catalyst

The methanation catalyst used in this study was a commercial Ni-based catalyst provided by Haldor Topsoe. The catalyst was crushed and sieved to obtain particles with average size of 150 µm that were used for the methanation experiments. The catalyst was texturally, physically and crystallographically characterized, fresh and after being used in the experiments described below. Crystalline structure was determined in an X-ray diffractometer Bruker AXS D8Advance using the Cu K α radiation. The XRD pattern of the fresh catalyst showed Ni metal and MgAl₂O₄, together with a residual Al₂O₃ phase probably from synthesis method. After being used for the experiments performed in this work, the XRD pattern did not indicate any interaction between the Ni and the support. The Ni crystallite size was calculated by the Rietveld method and it did not change significantly after its use during ca. 25 h in methanation, being equal to 8 nm for the fresh material and 14 nm for the material once discharged from the reactor.

2.2. Experimental facilities description

Two experimental installations were used for the experiments compiled in this work. First, a lab scale micro fixed-bed reactor was used and served to evaluate the activity of the catalyst, as well as to explore the operation limits in terms of gas space velocity (i.e. as kg_{CO}/h·kg_{cat} or kg_{CO2}/h·kg_{cat}) at a given range of temperatures. The second installation was a TRL-3 fixed bed reactor where the typical composition of a syngas generated from biomass gasification could be reproduced.

2.2.1. Lab scale micro fixed-bed reactor

Catalyst performance was evaluated in a micro fixed-bed reactor operating at atmospheric pressure, which is shown in Fig. 1. This reactor was a 300-mm-long tubular stainless-steel reactor, with an inner diameter of 6.8 mm. For the methanation tests, a mass of catalyst in the range 0.21 g – 0.59 g was used, resulting in space velocities between 0.29 kg_{CO}/h·kg_{cat} and 1.8 kg_{CO}/h·kg_{cat}. The catalyst was diluted with SiC (3210 kg/m³) that acted as inert and so avoided the formation of hot spots in the fixed bed of solids. The reactor was located inside a cylindrical electrically heated oven whose temperature was controlled by a PID controller with a thermocouple placed at the top of the solid bed. The reactor also had a second thermocouple placed at the bottom of the solid bed that was used for monitoring the temperature at this point along

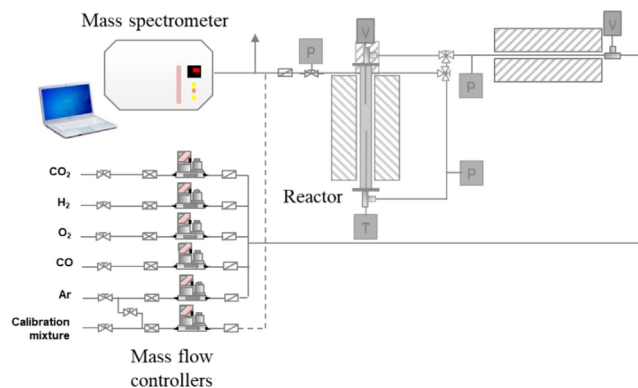


Fig. 1. Lab scale micro fixed-bed reactor used for methanation experiments.

the experiment. The gas mixture fed into the reactor was generated by a set of mass flow controllers calibrated for CH₄, CO, CO₂ and Ar. H₂/CO and H₂/CO₂ in stoichiometric proportions were used as reactive mixtures in this reactor, depending on whether CO methanation or CO₂ methanation was to be evaluated. These reactive mixtures were stabilized in a secondary line bypassing the reactor before each experiment. Gas product composition was analyzed online using a quadrupole mass spectrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum), monitoring the following masses: $m/z = 2$ for H₂, $m/z = 15$ for CH₄, $m/z = 18$ for H₂O, $m/z = 28$ for CO, $m/z = 40$ for Ar, and both $m/z = 28$ and 44 for CO₂.

2.2.2. TRL-3 fixed bed reactor

The TRL-3 fixed bed experimental rig used in this study is shown in Fig. 2. This rig consisted of a stainless-steel reactor, electrically heated by an electric heating wire placed externally around the reactor, with an inner diameter of 0.018 m and a hot zone standing 0.75 m. Bed material consisted of a mixture of 20 g catalyst and 40 g SiC (VWR Chemicals BDH Prolabo 200–300 µm), resulting in a bed of solids of 0.1 m length. With the aim of reaching quasi-adiabatic conditions, the reactor was externally insulated with a thick layer of quartz wool. Along the reactor, there were 15 thermocouples (type K) located horizontally throughout the reactor bed, immersed 5 mm in bed, and spaced at 2.5 cm intervals that allow the temperature to be measured while reaction was taking place. The control thermocouple is located just above the porous plate (i.e., this is the last portion of the bed facing the reaction front). The system included a back-pressure valve that made possible pressurized operation, and two differential pressure sensors measured the pressure through the bed of solids. A set of gas mass flow controllers (CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂ and C₂H₄/N₂) allowed setting the desired concentration for reactants, and a liquid mass flow controller introduced water in the system that was evaporated in a secondary furnace. Finally, gas analysis of an aliquot of the gas stream exiting the reactor was performed in a micro-chromatograph (Varian CP-4900) that was previously calibrated for measuring the gases involved in the reactions. A volume flow rate of 5 Nl/h of N₂ was introduced as an internal standard in the rig to estimate the produced gas yield.

2.3. Experimental procedure

The experimental routine for the methanation tests in the micro fixed-bed reactor was initiated with a heating period of the bed material with a mixture of 10 vol% H₂/Ar from room temperature up to 700 °C, using a total gas flow of 30 Nml/min, for reducing the Ni-based catalyst. This final temperature was maintained until there was no H₂ consumption detected by the online gas analyzer,

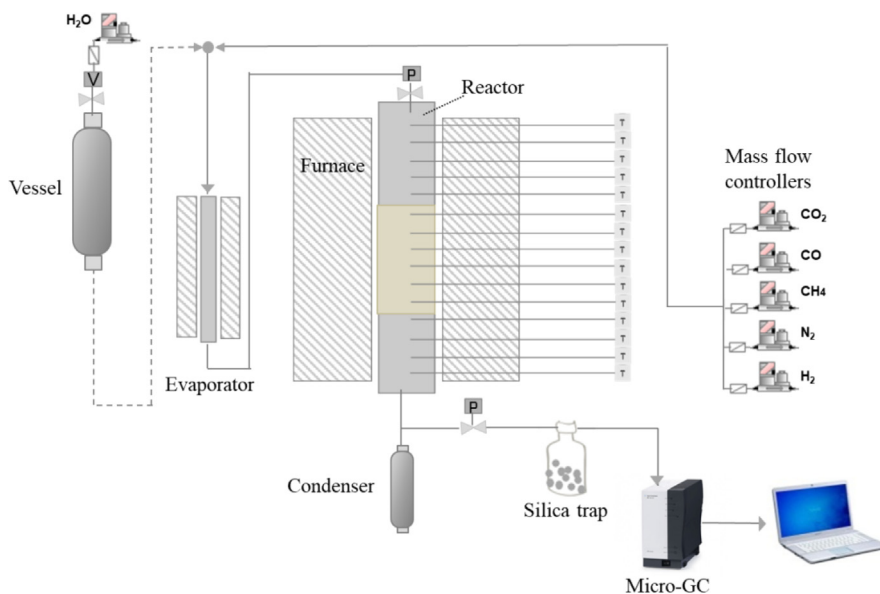


Fig. 2. TRL-3 fixed bed reactor used for methanation experiments.

which ensured a complete reduction of the catalyst. Subsequently, the system was cooled down to 200 °C in pure Ar to initiate the methanation test. The catalyst was tested at different temperatures (200–225–250–275–300 °C) with stoichiometric mixtures of H₂/CO or H₂/CO₂ as feed gas, i.e. H₂/CO and H₂/CO₂ proportions of 3:1 and 4:1, respectively. The gas space velocities explored for the methanation tests were 0.29–1.88 kg_{CO}/h·kg_{cat} and 0.29–0.62 kg_{CO₂}/h·kg_{cat} for CO and CO₂, respectively.

The experimental routine followed in the fixed bed reactor at TRL-3 commenced with a catalyst reduction step using a gas mixture of 10 vol% H₂ and 20 vol% H₂O in N₂, with a total flow of 100 Nl/h at 700 °C until no H₂ consumption was detected in the gas analyzer. H₂O was introduced during this reduction step to ensure that any coke that could have been formed in the previous methanation experiment was fully decomposed into CO and CO₂. After this initial stage, the bed material was cooled down to the reaction temperature using a 20 vol% H₂ in N₂ gas stream. Finally, once the bed was at a stable temperature for methanation, the feed gas was introduced. Operational variables analyzed at this TRL-3 reactor were the total pressure, the gas composition (i.e. H₂/CO gas mixtures with and without CO₂, including CH₄, C₂H₄ and/or steam), and the space velocities for CO and CO₂ as reactants. Fig. 3 (top) shows an example of the evolution of temperature profile along the solid bed with increasing reaction time during a CO methanation test in this reactor. As it can be observed, a maximum temperature close to 500 °C was reached within the solid bed when steady-state operation was achieved after 50–60 min for the conditions chosen in this figure. This temperature profile was due to the exothermic nature of the methanation reaction. Fig. 3 (bottom) presents the product gas composition obtained in this experiment. It can be appreciated that the reactants (CO and H₂) started to decrease at the same time that CH₄ and CO₂ appeared produced by CO methanation (R1) and Water Gas Shift (R3) reactions, respectively (see Table 2).

Table 2 compiles possible reactions involved in the methanation of CO and CO₂ (Gao et al., 2012). From a thermodynamic point of view, the main gaseous species that are involved in the methanation reaction system are CH₄, CO₂, H₂, CO and H₂O. According to thermodynamics, the methanation reactions are favored at low temperature and high pressure. Equilibrium calculations for each

of the conditions tested experimentally in this work were calculated using HSC Chemistry software (version 5.1).

To evaluate the performance of the catalyst, different indexes were proposed. Concretely, CO and CO₂ conversion (X_{CO} and X_{CO_2}), selectivity to CH₄ (S_{CH_4}) and CH₄ yield (Y_{CH_4}) (Bartik et al., 2020) were calculated according to equations [1]–[3], where F^{in} and F^{out} correspond to the inlet and outlet molar flow rates of the defined species and N_i to the number of carbon atoms of species i :

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{F_{CO}^{in}} \times 100 ; X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad [1]$$

$$S_{CH_4}^{CO} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO_2}^{out}} \times 100 ; S_{CH_4}^{CO_2} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{out} + F_{CO}^{out}} \times 100 \quad [2]$$

$$Y_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{out}}{\sum N_i F_i^{in}} \times 100 \quad [3]$$

3. Results and discussion

3.1. Catalytic tests in the micro fixed-bed reactor

CO and CO₂ methanation experiments were performed in the micro fixed-bed reactor to identify the operational limits of the catalyst under study. As already described in section 2.3, different space velocities were studied in the temperature range between 200°C and 300°C with stoichiometric mixtures of CO/H₂ or CO₂/H₂ as feed gas. The evolution of X_{CO} and X_{CO_2} with the temperature is plotted in Fig. 4. Theoretical equilibrium conversions are also depicted with dashed lines in these figures. It can be observed that in CO methanation under conditions of 0.29–0.51 kg_{CO}/h·kg_{cat} and a ratio H₂/CO of 3 between 275 and 300°C, the experimental values of X_{CO} were fairly close to the equilibrium. Similar behavior was observed for CO₂ methanation using a space velocity of 0.29 kg_{CO₂}/h·kg_{cat} at 300°C, whereas at lower temperatures and/or higher space velocities X_{CO_2} separated from equilibrium. In any case,

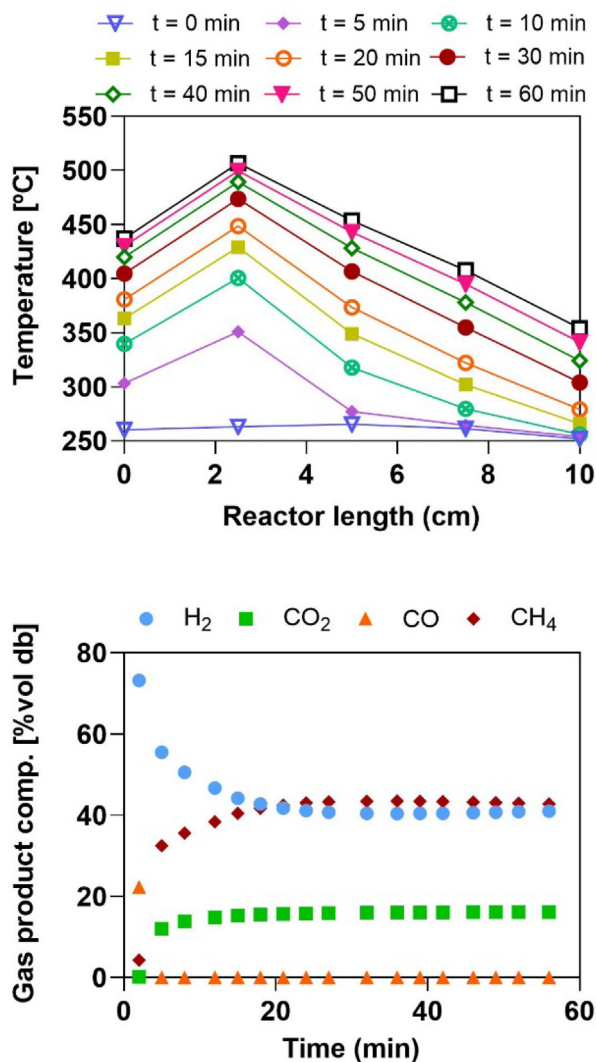


Fig. 3. Evolution of temperature (top) and gas concentration (bottom) profile during the methanation performed at 260 °C of initial bed temperature at 1 bar using a H₂/CO ratio of 3.

Table 2
Reactions involved in the methanation of carbon oxides.

Reac no.	Reaction formula	ΔH_{298K} (kJ mol ⁻¹)	Reaction type
R1	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206.1	CO methanation
R2	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165	CO ₂ methanation
R3	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.2	Water-gas shift (WGS)
R4	$2CO \leftrightarrow CO_2 + C$	-172.4	Boudouard reaction

experimental values for CO and CO₂ conversion increased when the space velocity decreased (Navarro et al., 2017).

3.2. Performance of the methanation catalyst in the TRL-3 fixed bed reactor

Firstly, the effect of operating variables such as pressure, content of CO₂ as well as content of CH₄ was evaluated individually at the TRL-3 fixed bed reactor. To this aim, simplified gas mixtures were introduced in the reactor (i.e. H₂/CO, H₂/CO/CO₂ and H₂/CO/CO₂/CH₄). CO space velocity was kept at 1.9 kg_{CO}/h.kg_{cat} for all these experiments, based on the catalyst performance observed

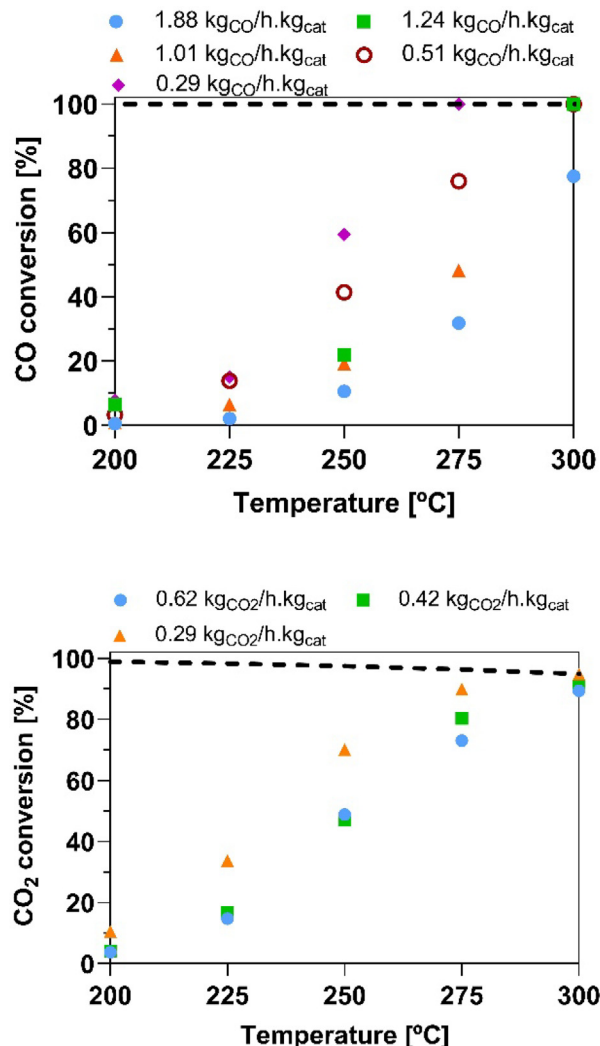


Fig. 4. Evolution of (top) CO conversion and (bottom) CO₂ conversion with the reaction temperature at different space velocities using stoichiometric H₂/CO or H₂/CO₂ mixtures as a feed gas. Dashed lines correspond to the equilibrium calculated using HSC 5.1.

at the micro fixed-bed reactor in section 3.1. A first series of tests were performed to analyze the effect of the total pressure with a gas stream containing H₂/CO in a molar ratio of 3, using an initial solid bed temperature of 260°C. Three different total pressures were analyzed, as compiled in Table 3 that summarizes the outlet stable gas composition (dry and free of N₂) as well as X_{CO}, S_{CH₄} and Y_{CH₄} obtained in these experiments. Experimental results showed that, regardless the total pressure, CO was completely converted into CH₄ and CO₂ for the selected conditions. Contrarily to the results found at the micro fixed-bed reactor, total conversion of CO was reached at the space velocity of 1.9 kg_{CO}/h.kg_{cat} due to the increase in the solid bed temperature during the experiment (shown in Fig. 3) that favored such conversion. S_{CH₄} was above 80 % for the three operating pressures analyzed, indicating that the WGS reaction (R3) occurred at a lesser extent than the CO methanation (R1). Moreover, it was observed that Y_{CH₄} increased when increasing the operating pressure, reaching a value of 90.1 % when operating at 7 bar. The reduction in the gas space velocity when increasing the operating pressure made the CO₂ formed through the WGS reaction to be further converted into CH₄, resulting in such increase in Y_{CH₄}. Maximum temperature reached within the solid bed (T_{max}) followed the opposite trend,

Table 3Experimental results obtained in the TRL-3 fixed bed for the experiments analyzing the effect of the operating pressure and the presence of CO₂ and CH₄ in the feed gas.

	Effect of pressure			Effect of CO ₂		Effect of CH ₄
kg _{CO} /h·kg _{cat}	1.9	1.9	1.9	1.9	–	1.9
kg _{CO2} /h·kg _{cat}	–	–	–	1.9	0.61	3.3
Gas space velocity (h ^{−1})	14,863	3660	2051	25,401	3200	24,702
P (bar)	1	4	7	1	4	1
ΔT max	271	248	240	310	69	212
T max	531	508	500	565	352	488
Gas _{in} (% vol. no N ₂)						
H ₂	74.6	74.8	74.2	74.7	25	59.4
CO	25.4	25.6	25.8	15.5	–	13.3
CO ₂	–	–	–	9.8	4.8	15.8
CH ₄	–	–	–	–	37.1	11.4
C ₂ H ₄	–	–	–	–	–	–
H ₂ O	–	–	–	–	33.1	–
Q in (L/h)	115.8	115.8	115.8	192.4	123.4	206.4
Gas _{out} (% vol. dry no N ₂)						
H ₂	27.2	15.4	12.3	51.5	15.4	24.4
CO	–	–	–	–	–	2.6
CO ₂	11.9	9.2	8.6	15.0	2.1	30.2
CH ₄	60.9	75.4	79.1	34.5	82.5	42.7
Q out (L/h)	40.5	34.4	33.2	81.6	59.6	100.4
X _{CO}	100	100	100	100	–	90.4
X _{CO2}	–	–	–	35.6	79.2	7.0
S _{CH4} ^{CO}	83.7	89.1	90.1	69.2	–	58.5
S _{CH4} ^{CO2}	–	–	–	100	100	94.1
Y _{CH4}	83.7	89.1	90.1	57.4	95.5	51.3

slightly decreasing from 531°C for the experiment at 1 bar to 500°C when raising the pressure up to 7 bar. This behavior may be due to the abrupt change in the gas space velocity when increasing the pressure, which makes the feed gas to be noticeably slowed down and so make the heat losses through the outer wall of the reactor to be dominant over the heat produced within the reactor due to the WGS reaction.

The syngas produced in the SEG process considered as a reference in this work contains CO₂ that will be also converted into CH₄ through reaction R2 in Table 2. Therefore, CO₂ methanation performance was also evaluated under different operational conditions. First of all, CO₂ methanation was tested at 1 bar using a feed gas containing H₂/CO/CO₂, considering the same space velocity for CO and CO₂ (1.9 kg_C/kg_{cat}·h) and increasing the H₂ flow rate to ensure that there was enough H₂ for the CO₂ methanation to occur. Based on the results obtained, it was noticed that introducing CO₂ in the feed gas did not limit CO conversion, which was complete, whereas X_{CO2} resulted in 35.6 %. T_{max} reached within the solid bed was 565°C, around 30°C higher than in the experiment using a H₂/CO mixture at the same pressure due to the lack of the extra heat released from CO₂ methanation in this case. Looking into the outlet gas composition reached, the CH₄ content achieved was 34.5 %vol. for the experiment introducing H₂/CO/CO₂ as feed gas, which was smaller than the content reached when feeding exclusively H₂ and CO due to the dilution effect caused by the CO₂ and the increased volume flow rate of H₂ used. According to the results shown in the micro fixed-bed reactor, the CO₂ space velocity of 1.9 kg_{CO2}/kg_{cat}·h chosen for this experiment did not allow the Ni-based catalyst to reach high X_{CO2}. Therefore, in order to favor X_{CO2} a lower space velocity for CO₂ would be desirable. An experiment using CO₂ and H₂ as reactants (accompanied with CH₄ and H₂O) in the feed gas and a total pressure of 4 bar was performed, whose results have been included in the “Effect of CO₂” section in Table 3. Under these conditions, CO₂ space velocity resulted in 0.6 kg_{CO2}/h·kg_{cat}. As appreciated, X_{CO2} increased up to 79.2 % when decreasing the CO₂ space velocity by three.

Finally, the presence of CH₄ in syngas stream was assessed. Typically, syngas produced in SEG contains significant amount of CH₄ due to the low temperature used in the gasifier (Martínez et al.,

2020; Martínez et al., 2022; Fuchs et al., 2019). Moreover, the first reaction stage in methanation processes is usually operated by recycling a fraction of the cooled outlet gas product to moderate the maximum temperature reached under strict catalyst performance limits (Kopyscinski et al., 2010). For these reasons, the feed gas introduced into the first methanation stage will usually contain CH₄. To evaluate the presence of CH₄ in the feed gas, it was performed an experiment at atmospheric pressure using a H₂/CO/CO₂/CH₄ mixture that was calculated based on the syngas composition indicated in Table 1. The space velocity for CO was kept at 1.9 kg_{CO}/h·kg_{cat}, whereas such velocity for the CO₂ resulted in 3.3 kg_{CO2}/h·kg_{cat} according to the composition of the syngas considered. As it is shown in Table 3, X_{CO} reached was 90.4 % and T_{max} achieved was 488°C, which was lower than the maximum of temperature obtained when only CO and H₂ comprised the syngas (i.e. 531°C). There was practically no conversion of the CO₂ under such conditions due to the extremely high CO₂ space velocity used as well as to the lack of H₂ for both CO and CO₂ methanation reactions to occur. Based on these data, it can be concluded that the CH₄ in the feed gas may act as an inhibitor since the X_{CO} and S_{CH4} decreased from 100 % to 90 % and 69 % to 58 %, respectively, compared to those obtained for a free CH₄ feed gas (Table 3). The inhibition effect caused by the CH₄ together with the lower T_{max} achieved due to the thermal ballast caused by the unconverted CO₂ and CH₄ flows may be the reasons for the lower X_{CO} reached in this experiment.

Once the individual effect of the operating pressure, CO₂ and CH₄ contents was analyzed, a second series of experiments was performed using a H₂/CO/CO₂/CH₄ mixture in order to evaluate the effect of the steam content, the M-module (i.e. (H₂-CO₂)/(CO + CO₂) proportion) and the presence of light hydrocarbons. For these experiments feed gas composition was adjusted to 55–57 % H₂, 11–12 % CO, 14 % CO₂ and 10–11 % of CH₄, taking as a reference the syngas composition detailed in Table 1. For most of these experiments, CO space velocity was kept at ca. 1.9 kg_{CO}/h·kg_{cat}, whereas H₂, CO₂ and CH₄ were adjusted accordingly to reach the aforementioned syngas composition.

The effect of the steam content was assessed in the first place. Usually in a commercial methanation process, syngas produced

in the first methanation reactor is partially recycled into the reactor after being cooled in order to limit the maximum temperature reached along the first methanation step (Kopyscinski et al., 2010). In this way, steam produced in methanation reactions (R1 and R2) will be fed back to the reactor. For this reason, steam was introduced into the reactor together with the syngas mixture indicated before. Thus, in order to evaluate the effect of the steam content in the syngas introduced into the methanation reactor, different steam/CO molar ratios were considered when operating at different pressures. Information about these experiments is summarized in Table 4. Experiments No. 1 and 2 were carried out using a steam/CO molar ratio of 0.5 at atmospheric pressure and 4 bar, respectively, whereas experiment No.3 was performed at 4 bar with a steam/CO ratio of 1.

To understand the individual effect of the addition of steam into the reactor inlet, results of experiment No.1 in Table 4 should be compared with the results of the experiment included in Table 3 for assessing the effect of CH₄, since both experiments were performed under the same conditions of gas velocity and pressure except for the steam addition. Based on the results obtained in these experiments, it can be noticed that the presence of H₂O in the feed gas did not affect the final X_{CO} reached since it remained constant at ca. 90 %. Taking into account CO conversion reactions (R1 and R3 in Table 2), the addition of steam may be slightly inhibiting the CO methanation reaction as already happened with the addition of CH₄, but it promoted the CO conversion through the WGS reaction, resulting in an overall constant CO conversion. The lower exothermicity of the WGS reaction together with the dilution effect of the steam added would explain the lower value of T_{max} fulfilled in the experiment No. 1 in Table 4 (468°C vs 488°C). The formation of CO₂ through the WGS turned out into a null overall CO₂ conversion, considering that X_{CO2} was only 7 % for the experiment in the absence of steam. However, CH₄ formation through the CO₂ methanation reaction may be unaltered by

the addition of steam (i.e. the formation of additional CO₂ through WGS compensated by the inhibition effect of the steam addition) since the S_{CH₄}^{CO} remained unaltered at 58.5 %.

When increasing the total pressure up to 4 bar at a constant steam/CO ratio of 0.5, the X_{CO} improved up to 98 % whereas the X_{CO2} turned out to be 14 % due to the reduction in the gas space velocity (25486 h⁻¹ vs 6883 h⁻¹). As a result, T_{max} reached was 525°C, which was 57°C higher than the T_{max} achieved when operating at atmospheric pressure. In this case, the heat generated inside the reactor due to CO and CO₂ methanation reactions was noticeable and was above the heat losses through the reactor wall, resulting in an increase of the T_{max} reached with respect to the experiment performed at lower pressure.

Similar behavior was observed when increasing the amount of steam up to a steam/CO of 1 in the feed gas (experiment No.3), which allowed for a complete X_{CO} and an improved X_{CO2} (c.a. 19 %). Despite the improvement in the X_{CO2} by means of an increase in the total pressure, the maximum Y_{CH₄} obtained was 58.1 % obtaining a stream with a content of CH₄ of 52.7 %vol., which is still <95 %vol. CH₄ content needed for the injection of the gas produced into the gas grid.

When using a Ni-based catalyst in the methanation reactor, optimum performance of the methanation process needs from a syngas composition that fulfils an M-module of 3 (Burger et al., 2021). From the syngas composition shown in Table 1, it can be seen that the M-module of the syngas considered corresponded to 1.6, which was well below the target value of 3. One of the possibilities for further improving the H₂ content of the syngas is to integrate renewable H₂ produced via water electrolysis downstream the gasifier before the methanation process (Martínez and Romano, 2016). In order to evaluate the effect of the M-module in the feed gas of the methanation reactor experiment No. 4 in Table 4 was performed, which considers the addition of renewable H₂ to the syngas considered in experiment No. 3 to reach an

Table 4

Experimental results obtained in the TRL-3 fixed bed for the experiments performed with H₂/CO/CO₂/CH₄ feed gas analyzing the effect of the steam, H₂ and light hydrocarbons contents.

	Effect of steam			Effect of H ₂ addition	Effect of hydrocarbons
N° Exp	1	2	3	4	5
M _{in}	1.6	1.6	1.6	3.3	3
kg _{CO} /h·kg _{cat}	1.7	1.6	1.8	1	1
kg _{CO2} /h·kg _{cat}	3.1	3.2	3.7	2.2	1.3
Gas space velocity (h ⁻¹)	25,486	6883	8475	7035	5912
P (bar)	1	4	4	4	4
Steam/CO	0.5	0.5	1	1	1.4
ΔT max	189	247	272	237	218
T max	468	525	532	505	485
Gas _{in} (% vol. no N ₂)					
H ₂	56.3	57.3	54.9	64.7	58.3
CO	12	11.2	10.7	6.8	9.2
CO ₂	13.9	14.3	13.7	9.7	7.6
CH ₄	11.1	10.6	9.9	11.7	9.7
C ₂ H ₄	—	—	—	—	2.2
H ₂ O	6.6	6.6	10.8	7.1	13
Q _{in} (NI/h)	219.7	218.9	265.9	225.6	172.4
Gas _{out} (% vol. dry no N ₂)					
H ₂	29.6	20.1	17.7	37.5	24.7
CO	2.6	0.5	—	—	—
CO ₂	28.3	29.3	29.6	7.1	17.1
CH ₄	39.6	50.1	52.7	55.2	58.1
C ₂ H ₄	—	—	—	—	—
Q _{out} (NI/h)	112.5	92.1	100	93.9	65.3
X _{CO}	89	98	100	100	100
X _{CO2}	—	14.3	18.8	69.3	14.9
S _{CH₄} ^{CO}	58.5	63.1	64.1	88.6	77.3
S _{CH₄} ^{CO2}	—	98.9	100	100	100
Y _{CH₄}	55	58.1	58.1	81.5	71.3
M _{out}	< 1	< 1	< 1	5.3	1.4

M-module of 3. As noticed from the results obtained, increasing the amount of H_2 in the feed gas resulted in an increased X_{CO_2} up to ca. 70 % for the resulting CO_2 space velocity of $2.2 \text{ kg}_{CO_2}/\text{h} \cdot \text{kg}_{cat}$. X_{CO} remained complete and the CH_4 content reached at the reactor outlet was 55.2 %vol., which corresponded to the composition predicted by the equilibrium. As a result of these conversions, an increment of 237°C was measured in reactor temperature profile, reaching a T_{max} of 505°C . Y_{CH_4} increased noticeably when raising the M-module at the reactor inlet from 58.1 % when M was 1.6 to 81.5 % when M was ca. 3. Finally, for this specific experiment, it can be appreciated that the ratio H_2/CO_2 in the product gas was over stoichiometric for CO_2 methanation (i.e. > 4), so increasing the renewable H_2 addition would not improve X_{CO_2} at these conditions. In order to improve X_{CO_2} , and so be able to reach a higher CH_4 content at the reactor outlet, it would be necessary either operating at a higher total pressure or with a more active catalyst towards CO_2 methanation at lower temperature.

Finally, the effect of the presence of light hydrocarbons in the feed gas was evaluated. One of the characteristics of a syngas produced from biomass gasification through a SEG process is the presence of light hydrocarbons in the syngas, being C_2H_4 the most abundant (Martínez et al., 2022; Walspurger et al., 2014; Pfeifer et al., 2009; Hawthorne et al., 2012; Müller et al., 2017). Some authors in the literature have elucidated that the presence of these hydrocarbons may enhance coke deposition while others indicated that such hydrocarbons can be hydrogenated to CH_4 in a hydrogenolysis reaction, increasing in this way the final CH_4 concentration (Schildhauer and Biollaz, 2016). With the aim of understanding the effect that the presence of light hydrocarbons may have on the design of the methanation process, experiment No.5 in Table 4 was performed. As appreciated in this table, a feed gas containing H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 and C_2H_4 was used in this experiment. A C_2H_4 content of ca. 2 %vol. was considered in this case, which is a reasonable value for a syngas produced from a SEG process (Martínez et al., 2020; Martínez et al., 2022; Martínez et al., 2020). The experimental results indicated complete X_{CO} and $X_{C_2H_4}$ conversions, while only 14.9 % of CO_2 was converted as shown in Table 4. Compared to experiment No.4 performed in the absence of C_2H_4 , it can be observed that X_{CO} was not influenced by the addition of C_2H_4 because in both cases X_{CO} was total. However, $S_{CH_4}^{CO}$ was reduced from 88.6 %vol. to 77.3 %vol. since the amount of CH_4 formed was reduced. C_2H_4 and CO_2 competed to react with H_2 what made CH_4 formation through CO_2 methanation reaction (R2) to be reduced. X_{CO_2} decreased from 69 % to 15 % due to this fact and to the promotion of the WGS reaction when steam is present as already explained before, which results into a lower CH_4 production. The H_2/CO_2 ratio in the product gas was below the stoichiometric proportion of R2, limiting in this way the X_{CO_2} that may be achieved. Thus, based on these numbers, it could be deduced that larger amounts of renewable H_2 should be added into the feed gas when light hydrocarbons are present to account for the H_2 need for the hydrogenation reactions. T_{max} reached in this case was 485°C , which is lower than the T_{max} reached in experiment No.4 due to the noticeable reduction of CO_2 conversion into CH_4 . The CH_4 content reached at the reactor outlet was 58.1 % vol., close to the content of 58.5 %vol. predicted by the equilibrium at 485°C and 4 bar.

3.3. Performance of a two-stage methanation process for the conversion of a syngas into CH_4

Based on the information obtained from the previous analyses, the feasibility of a two-step methanation process for producing SNG from the syngas produced from biomass gasification was assessed. Fig. 5 shows the scheme proposed for the conversion of

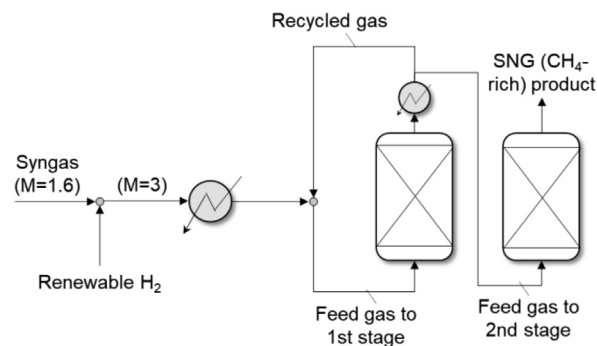


Fig. 5. Scheme of the two-stage methanation proposed for the production of SNG from syngas.

the syngas considered into a CH_4 -rich product. The syngas considered in this work (Table 1) should be mixed with renewable H_2 in order to raise the M-module up to a value of 3 before being mixed with part of the product gas obtained from the first methanation reactor. Operating conditions of the first and second methanation reactors in Fig. 5 have been reproduced at the TRL-3 fixed bed reactor used in this work. Operating pressure considered in this feasibility analysis has been 4 bar for the two methanation stages. Table 5 summarizes the results obtained for the experiments performed undergoing the first and second methanation stages of the process shown in Fig. 5.

For carrying out the experiment under the conditions of the first methanation reactor, it was first calculated a reasonable composition for the feed gas to be introduced into the reactor, which will be the mixture of the syngas from SEG enriched with renewable H_2 and with the recycled product gas from the outlet of the first methanation reactor (Fig. 5). To do so, experiment No.4 in Table 4 was considered as a reference since it was performed considering

Table 5

Experimental results obtained in the TRL-3 fixed bed for the experiments done to reproduce the performance of the first and second methanation reactors shown in Fig. 5.

	1st stage	2nd Stage
M_{in}	3	–
$kg_{CO}/h \cdot kg_{cat}$	1.1	–
$kg_{CO_2}/h \cdot kg_{cat}$	1.9	0.4
Gas space velocity (h^{-1})	6746	2140
P (bar)	4	4
Steam/ CO	–	–
ΔT_{max}	182	31
T max	452	291
Gas_{in} (%vol. no N_2)		
H_2	52.3	15.3
CO	7.1	–
CO_2	7.8	4.4
CH_4	20.5	41.3
C_2H_4	–	–
H_2O	12.3	39.01
Q_{in} (NI/h)	238.2	96.1
Gas_{out} (%vol. dry no N_2)		
H_2	26.2	17.0
CO	–	–
CO_2	6.3	5.0
CH_4	67.4	78.0
C_2H_4	–	–
Q_{out} (NI/h)	111.4	52.9
X_{CO}	100	–
X_{CO_2}	62.4	36.6
$S_{CH_4}^{CO}$	91.4	–
$S_{CH_4}^{CO_2}$	100	100
Y_{CH_4}	86.1	93.9
M_{out}	3.2	–

the addition of renewable H_2 and reasonable CO and CO_2 space velocities of $1 \text{ kg}_{CO}/\text{h}\cdot\text{kg}_{cat}$ and $2.2 \text{ kg}_{CO_2}/\text{h}\cdot\text{kg}_{cat}$ respectively. The amount of internal recycle considered was 47 % (defined as molar flow rate ratio between the recycled gas and the stream leaving the system), which was consistent with the values found in the literature for temperature control in fixed bed methanation processes (i.e. 0.5–0.9) (Kopyscinski et al., 2010) and allows keeping a $H_2O/(CO + CO_2)$ ratio of ca. 1 that contributes to the minimization of coke formation (Gao et al., 2012). As a result of these assumptions, feed gas composition considered for emulating the first methanation reactor in Fig. 5 was 52.3 %vol. H_2 , 7.1 %vol. CO , 7.8 %vol. CO_2 , 20.5 %vol. CH_4 and 12.3 %vol. H_2O as indicated in Table 5. Fig. 6 shows the temperature and gas composition profiles obtained for this experiment. As expected, according to the findings of the previous analyses, complete CO conversion was fulfilled in this experiment whereas a lower conversion for the CO_2 was calculated, i.e. 62.4 %. The T_{max} reached in the reactor during this experiment was 452°C at approximately 40 min from the beginning of the operation (as shown in Fig. 6 top). A product gas with 67 %vol. of CH_4 was obtained in this experiment, expressed in dry basis. Y_{CH_4} reached was 86.1 %, which was a significantly high value.

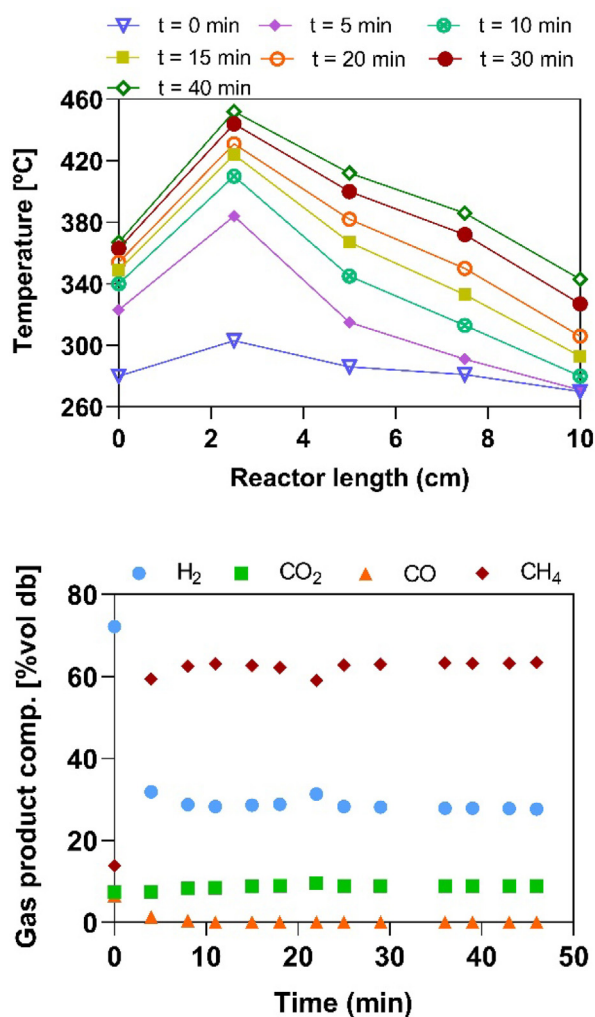


Fig. 6. Evolution of temperature (top) and gas concentration (bottom) profiles at the TRL-3 fixed reactor for the experiment performed for reproducing the first methanation reactor shown in Fig. 5 (initial solid bed temperature considered was 270°C).

Once the performance of the first stage of the methanation process shown in Fig. 5 was assessed, the second methanation stage was studied. To do so, the bed material was conditioned through a reduction step at 700°C (following the operating conditions detailed in section 2.3) and then cooled down to 270°C , before performing second methanation stage. Feed gas composition considered in this case was 15.3 %vol. H_2 , 4.4 %vol. CO_2 , 41.3 %vol. CH_4 and 39 %vol. H_2O , which corresponded to the outlet gas composition reached in the previous experiment. Gas flow rate used was 96 NL/h, corresponding to the non-recirculated gas to the first methanation reactor, which resulted in a CO_2 space velocity of $0.4 \text{ kg}_{CO_2}/\text{h}\cdot\text{kg}_{cat}$. Table 5 summarizes the results obtained in this experiment, whereas the temperature and gas composition profiles obtained are shown in Fig. 7. As appreciated, X_{CO_2} resulted in 36.6 % whereas T_{max} reached was 291°C , which implied a temperature variation of only 21°C . The high contents of CH_4 and H_2O in the feed gas helped in limiting the T_{max} reached, which was fulfilled in approximately 10 min. The CH_4 content reached at the outlet gas was 78 %vol. (dry basis), which was far from the equilibrium content of 91.7 %vol. (dry basis) calculated at 4 bar and 291°C . The low methanation activity of this catalyst under these conditions of CO_2 space velocity and temperature may be the reason behind the difference with respect to the equilibrium. At the end of the experiment, solid bed material was cooled down in N_2 to be pulled out from the reactor. An aliquot of the bed material was analyzed by TGA in order to quantify the amount of coke formed in this experiment. The experimental procedure followed in the TGA consisted of a heating period in N_2 up to 800°C followed by an oxidation

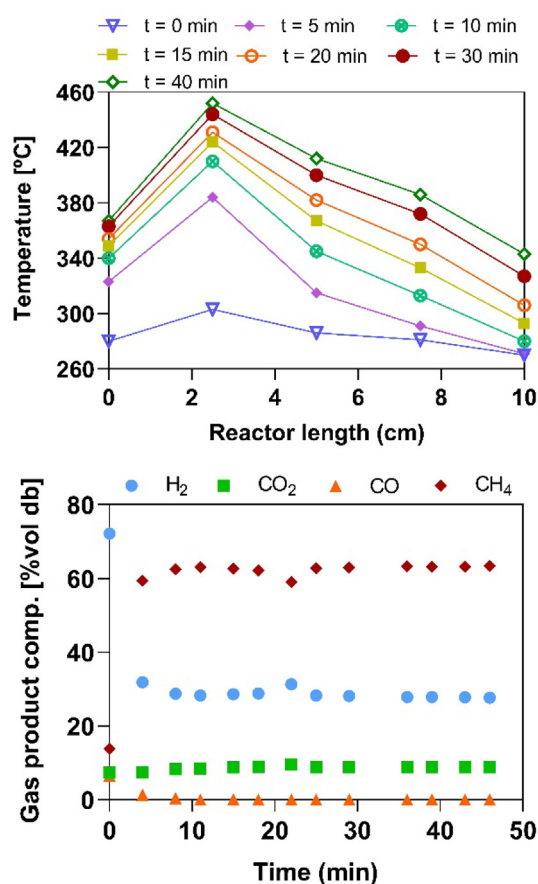


Fig. 7. Evolution of temperature (top) and gas concentration (right) profiles at the TRL-3 fixed reactor for the experiment performed for reproducing the second methanation reactor shown in Fig. 5 (initial solid bed temperature considered was 260°C).

stage with air at the same temperature and a final reduction stage using a gas mixture of 10 %vol. H₂ in Ar. From the information obtained in this analysis, it was estimated that the amount of coke formed represented 0.7 wt% of the solid bed at the end of the experiment.

Performance of the first and second methanation stages in this work was compared in Table 6 with experimental results found in the literature for similar methanation layouts to that evaluated in this study (i.e. two methanation fixed-bed reactors, syngas from coal/biomass gasification...). As appreciated, CH₄ purity reached at the exit of a second methanation stage is below 81 %vol. in most of the cases, which is similar to the final purity of 78 %vol. reached in this work operating at significantly lower pressure. Moreover, the study from Bartik et al. (Bartik et al., 2022) evaluating the performance of a fluidized bed methanation reactor being fed with a syngas from a SEG process has been included in Table 6 for the sake of comparison. As appreciated in the table, a final CH₄ purity of 73.5 %vol. was fulfilled in an atmospheric cooled fluidized bed methanation reactor in this case, which is 5 points lower than the purity reached in this work with a two-stage methanation process. Significant deviations in the final purity reached can be appreciated when the syngas composition is understoichiometric (i.e. M-module is below 1), which limits the final purity reached to ca. 40 %vol. (Van Der et al., 2014; Seemann et al., 2010). In any case, CO₂ and/or H₂ are the compounds diluting CH₄ in the final SNG product, and a final purification step is usually proposed for reaching the high quality requirements of the SNG. In Spain, a CH₄ purity of 95.5 %vol. is required for injecting the product into the natural gas grid (Industria and Ministerio de Industria, 2011).

However, separating the CO₂ would lead to a reduction in the overall CH₄ yield, which may be significantly low when the CO₂ represents ca. 50 %vol. of the final SNG. The possible alternatives would be looking for a different use of the product gas obtained or increasing the operating pressure and/or modifying the scheme of the methanation process to improve the CH₄ content up to such value. A potential application for this product gas quality could be as hythane, which is defined as a mixture of 10–25 %vol. H₂/90–75 %vol. CH₄ suitable for being used as transportation fuel (Mishra et al., 2017). By combining the advantages of H₂ and CH₄, hythane is one of the most important fuels to achieve the transition from a fossil fuel-based society to a hydrogen-based society. The final gas composition reached in the feasibility analysis performed resulted in a stream with 78 %vol. CH₄ and 17 %vol. H₂, being then suitable to be considered as hythane.

Alternatively, the proposed two-stage methanation process could be modified to increase the CH₄ purity achieved to meet

the requirements for its injection into the natural gas grid. One option could be raising the operating pressure of the second methanation reactor to push CO₂ conversion kinetics towards CH₄ production. Based on the equilibrium calculations made by the HSC software, increasing the operating pressure in the second methanation reactor up to 10 bar would be enough for reaching 95.5 %vol. of CH₄ at the reactor outlet if temperature keeps constant at 275°C. However, since there is an unavoidable temperature increase in the reactor, due to the exothermicity of the CO₂ methanation reaction, the operating pressure should be further increased. Considering an adiabatic operation in the second reactor, it has been calculated that the operating pressure in this reactor should be raised above 50 bar to fulfill 95.5 %vol. of CH₄ purity while temperature increases from 275°C up to 330°C due to the CO₂ methanation reaction. The high operating pressure needed for reaching very high CH₄ purities is one of the main disadvantages of the conventional methanation process as already discussed in the literature (Liu et al., 2013).

An alternative to the high-pressure operation would be to place in the second methanation reactor an alternative catalyst, suitable for CO₂ methanation at low temperatures and low pressures. Commercial TREMP process uses a PK7R catalyst, provided by Haldor Topsoe, for the conversion of CO₂ to CH₄ at low temperatures (250°C and below) throughout an extensive lifetime. In the published literature, different catalysts for CO₂ methanation have demonstrated activity at low temperatures and pressures. For example, Liu et al. synthesized a catalyst with 15 wt.% NiO on TiO₂, which achieved a X_{CO2} of 96 % and S_{CH4} of 99 % at 260°C, atmospheric pressure and a gas spatial velocity of 2000 h⁻¹ (Guo et al., 2019). Guo et al. developed a catalyst precursor of Ni-Al layered double hydroxides modified by 5 % of CeO₂ that showed a X_{CO2} of 91 % and S_{CH4} of 90 % at 250°C with a gas hourly space velocity of 2400 h⁻¹ (van Kampen et al., 2021). Any of the experimental conditions indicated are close to those used in the second methanation stage experiment shown in Table 5, making any of the catalysts described above suitable for being used in the second stage of the proposed methanation process to obtain the required CH₄ content (>95 %vol.).

Finally, there would be a third alternative for enhancing CO₂ conversion in the second methanation reactor that would be to implement a sorption-enhanced methanation (SEM) concept in this reactor. In this case, the methanation catalyst would be mixed with a H₂O adsorbent in the reactor that adsorbs the H₂O formed through the methanation reactions, pushing the reaction equilibrium towards the production of CH₄. In addition to CH₄ production, this sorption-enhanced concept has been also proposed for metha-

Table 6
Results reported on the literature for experimental works on methanation from syngas.

Reference	Syngas composition (%vol. dry basis)				First methanation reactor			Second methanation reactor			Final CH ₄ purity (% vol.)
	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	P (atm)	GHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (atm)	GHSV (h ⁻¹)	T (°C)	
Schaaf et al. (Schaaf et al., 2014)	28.0	7.0	65.0	–	–	–	–	20	2000	400	81
Van der Meijden, et al. (Van Der et al., 2014)	30	43	20	5	6	2000	240	6	2000	230	40
Seemann et al. (Seemann et al., 2010)*	36.9	18.2	9.7	25.3	3	–	385	–	–	–	39.6
Bartik et al. (Bartik et al., 2022)*	67.7	9.9	13.2	7.4	1	–	360	–	–	–	73.5
Kopyscinski et al. (Kopyscinski et al., 2010)- Lurgi process	60.1	13.0	10.3	15.5	–	–	300	–	–	260	75.9
Kopyscinski et al. (Kopyscinski et al., 2010)- TREMP process**	65.5	9.0	11.3	9.8	27.3	–	300	27.1	–	300	82.9* (72.5)
This work	59.6	8.9	23.4	8.1	4	6746	270	4	2140	260	78

*Methanation is performed in one fluidized bed reactor.

**TREMP process has 3 methanation reactors in series and a final tuning step. CH₄ purity reached at the final tuning step is given in the table, whereas CH₄ purity at the exit of the second methanation stage is reported in brackets.

nol and dimethyl ether synthesis, as well as for CO production from CO₂ (Pieterse et al., 2022; Liuzzi et al., 2020; Borgschulte et al., 2013). When focused on CH₄ production, the CH₄ purity specification of 95.5 %vol. would be met operating at a lower operating pressure than the conventional methanation option. Experimental evidence published for SEM has demonstrated the potential of this intensified process for CO₂ conversion (Wei et al., 2021; Walspurger et al., 2014; Delmelle et al., 2016; Gómez et al., 2022). Walspurger et al. studied SEM process for a rich-CH₄ gas containing small quantities of CO₂, which were similar conditions to those used in the second stage experiment shown in Table 5 (Liu et al., 2013). These authors demonstrated the good performance of a Ni-based catalyst mixed with zeolite 4A since full conversion of CO₂ was reached at 250°C and atmospheric pressure, using a gas hourly space velocity of 2500 h⁻¹ (0.7 kg_{CO2}/h·kg_{cat}). Wei et al. also focused on the same CH₄-rich gas but using different adsorbents (zeolites 5A, 13X and L in this case), and complete CO₂ conversion was also reported at 260–320°C at 0.7 kg_{CO2}/h·kg_{cat} of gas space velocity (Wei et al., 2021), reaching a CH₄ content above 95 %vol.. Gómez et al. demonstrated the conversion of a pure CO₂ stream through a SEM process using a zeolite 5A mixed with a Rh-based catalyst, obtaining complete CO₂ conversion at 275°C and atmospheric pressure [47]. Based on these promising outcomes, the implementation of this SEM concept in the second stage of the methanation scheme proposed would be a solution to reach the CH₄ purity of 95.5 %vol. for its injection into the natural gas grid.

4. Conclusions

In this work, the feasibility of a two-step methanation process for producing SNG from a syngas obtained from biomass gasification was evaluated at a TRL-3 fixed bed reactor. Firstly, the influence of the main operating conditions such as pressure, CO₂ and CH₄ contents was studied. This study concluded that complete CO conversion was easily fulfilled at every operating pressure studied and space velocities as high as 1.9 kg_{CO}/h·kg_{cat}, whereas the presence of CH₄ slightly inhibited methanation reactions. CO₂ conversion was not as high as CO conversion, and lower space velocities were needed for reaching high CO₂ conversions (i.e. 0.6 kg_{CO2}/h·kg_{cat} for achieving X_{CO2} of 79 %). Secondly, the effect of the M-module, the steam and the light hydrocarbons contents were assessed. It was demonstrated that having enough H₂ in the feed gas is crucial for reaching high CH₄ production, even when light hydrocarbons are present in the feed gas since these compounds consume H₂ in their hydrogenation towards lighter compounds. The maximum CH₄ content reached in these analyses was 58 % vol., indicating that a second methanation stage would be needed for raising the final CH₄ purity achieved. Finally, the performance of a two-stage methanation process with product recycle in the first reactor was evaluated. Considering a real syngas composition and the addition of renewable H₂ to achieve an M-module of 3 at the first reactor inlet, a final gas product with 78 %vol. (dry basis) of CH₄ was produced in the methanation scheme proposed. Alternative uses for the CH₄-rich gas product obtained as well as different operation strategies for raising the CH₄ purity were discussed in order to make it suitable for their injection into the natural gas grid.

CRediT authorship contribution statement

Laura Gómez: Investigation. **Gemma Grasa:** Investigation. **Isabel Martínez:** Conceptualization, Investigation, Writing – original draft, Supervision. **Ramón Murillo:** Supervision, Funding acquisition.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors thank the project RTI2018-095575-BI00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ and “ERDF A way of making Europe” and Diputación General de Aragón (DGA) through the project INV01 B2 of the R + D projects focused on the RIS3 priority lines (2018–2020 projects). Laura Gómez also acknowledges DGA for the pre-doctoral fellowship. Isabel Martínez thanks the grant RYC2019-026929-I funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and EI “ESF Investing in your future.”

References

- Bader A, Bauersfeld S, Brunhuber C, Pardemann R, Meyer B. Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant. Proc from 8th Int Model Conf Tech University, Dresden, Ger 2011;63:572–8. <https://doi.org/10.3384/ecp11063572>.
- Bartik A, Benedikt F, Lunzer A, Walcher C, Müller S, Hofbauer H. Thermodynamic investigation of SNG production based on dual fluidized bed gasification of biogenic residues. Biomass Convers Biorefinery 2020;11:95–110. <https://doi.org/doi.org/10.1007/s13399-020-00910-y>.
- Bartik A, Fuchs J, Pacholik G, Föttinger K, Hofbauer H, Müller S, et al., 2022. Experimental investigation on the methanation of hydrogen-rich syngas in a bubbling fluidized bed reactor utilizing an optimized catalyst. Fuel Process Technol 237. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107402> 107402.
- Borgschulte A, Gallandat N, Probst B, Suter R, Callini E, Ferri D, et al., 2013. Sorption enhanced CO₂ methanation. Phys Chem Chem Phys 15, 9620–9625. <https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>.
- Burger, T., Donaubaue, P., Hinrichsen, O., 2021. On the kinetics of the co-methanation of CO and CO₂ on a co-precipitated Ni-Al catalyst. Appl Catal B Environ 282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119408> 119408.
- Circular economy action plan 2017. https://ec.europa.eu/environment/strategy/circular-economy-action-plan_es (accessed November 10, 2021).
- Delmelle R, Duarte R, Franken T, Burnat D, Holzer L, Borgschulte A, et al., 2016. Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation. Int J Hydrogen Energy 41, 20185–20191. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.045>.
- Duret A, Friedli C, Maréchal F., 2005. Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification. J Clean Prod 13, 1434–1446. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.04.009>.
- Fuchs J, Schmid J.C., Müller S, Hofbauer H., 2019. Dual fluidized bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: A review. Renew Sustain Energy Rev 107, 212–231. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.013>.
- Gao J, Wang Y, Ping Y, Hu D, Xu G, Gu F, et al., 2012. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. RSC Adv 2, 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- Gas 2018: analysis and forecasts to 2023. IEA. n.d.
- Gassner M, Maréchal F., 2009. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. Biomass and Bioenergy 33, 1587–1604. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.08.004>.
- Ghaib K, Nitz K, Ben-Fares F.Z., 2016. Chemical methanation of CO₂: A review. ChemBioEng Rev 3, 266–275. <https://doi.org/10.1002/cben.201600022>.
- Gómez L, Martínez I, Navarro M.V., García T, Murillo R., 2022. Sorption-enhanced CO and CO₂ methanation (SEM) for the production of high purity methane. Chem Eng J 440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135842> 135842.
- Guo X, He H, Traiawong A, Gong M, Meeyoo V, Li P, et al., 2019. Ceria imparts superior low temperature activity to nickel catalysts for CO₂ methanation. Catal Sci Technol 9, 5636–5650. <https://doi.org/10.1039/c9cy01186b>.
- Haro P, Johnson F, Thunman H., 2016. Improved syngas processing for enhanced Bio-SNG production: A techno-economic assessment. Energy 101, 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.037>.
- Hawthorne C, Poboss N, Dieter H, Gredinger A, Zieba M, Scheffknecht G., 2012. Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with

- adsorption-enhanced reforming. *Biomass Convers Biorefinery* 2, 217–227. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0053-3>.
- Industria, España. Ministerio de Industria T y C. BOE-A-2011-15496, 2011.
- Kopyscinski, J., Schildhauer, T.J., Biollaz, S.M.A., 2010. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89, 1763–1783. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>.
- Liu, J., Li, C., Wang, F., He, S., Chen, H., Zhao, Y., et al., 2013. Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst. *Catal Sci Technol* 3, 2627–2633. <https://doi.org/10.1039/c3cy00355h>.
- Liuzzi, D., Peinado, C., Peña, M.A., Van Kampen, J., Boon, J., Rojas, S., 2020. Increasing dimethyl ether production from biomass-derived syngas: via sorption enhanced dimethyl ether synthesis. *Sustain Energy Fuels* 4, 5674–5681. <https://doi.org/10.1039/d0se01172j>.
- Martínez, I., Romano, M.C., 2016. Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production. *Energy* 113, 615–630. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.026>.
- Martínez, I., Grasa, G., Callén, M.S., López, J.M., Murillo, R., 2020. Optimised production of tailored syngas from municipal solid waste (MSW) by sorption-enhanced gasification. *Chem Eng J* 401, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126067> 126067.
- Martínez, I., Kulakova, V., Grasa, G., Murillo, R., 2020. Experimental investigation on sorption enhanced gasification (SEG) of biomass in a fluidized bed reactor for producing a tailored syngas. *Fuel* 259, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116252> 116252.
- Martínez, I., Callén, M.S., Grasa, G., López, J.M., Murillo, R., 2022. Sorption-enhanced gasification (SEG) of agroforestry residues: Influence of feedstock and main operating variables on product gas quality. *Fuel Process Technol* 226, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107074> 107074.
- Mishra, P., Balachandrar, G., Das, D., 2017. Improvement in biohythane production using organic solid waste and distillery effluent. *Waste Manag* 66, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.040>.
- Molino, A., Braccio, G., 2015. Synthetic natural gas SNG production from biomass gasification - Thermodynamics and processing aspects. *Fuel* 139, 425–429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.005>.
- Müller, S., Fuchs, J., Schmid, J.C., Benedikt, F., Hofbauer, H., 2017. Experimental development of sorption enhanced reforming by the use of an advanced gasification test plant. *Int J Hydrogen Energy* 42, 29694–29707. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.119>.
- Navarro, M.V., López, J.M., García, T., Grasa, G., Murillo, R., 2017. Catalyst evaluation for high-purity H₂ production by sorption-enhanced steam-methane reforming coupled to a Ca/Cu process. *J Power Sources* 363, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.075>.
- Pfeifer, C., Puchner, B., Hofbauer, H., 2009. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chem Eng Sci* 64, 5073–5083. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.014>.
- Pieterse, J.A.Z., Elzinga, G.D., Booneveld, S., van Kampen, J., Boon, J., 2022. Reactive Water Sorbents for the Sorption-Enhanced Reverse Water-Gas Shift. *Catal Letters* 152, 460–466. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03645-1>.
- Rauch, R., Hrbek, J., Hofbauer H. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 2014;3:343–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wene.97>.
- Rehling, B., Hofbauer, H., Rauch, R., Aichernig, C., 2011. BioSNG-process simulation and comparison with first results from a 1-MW demonstration plant. *Biomass Convers Biorefinery* 1, 111–119. <https://doi.org/10.1007/s13399-011-0013-3>.
- Romeo LM, Cavana M, Bailera M, Leone P, Peña B, Lisbona P. Non-stoichiometric methanation as strategy to overcome the limitations of green hydrogen injection into the natural gas grid. *Appl Energy* 2022;309:118462. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118462>.
- Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., et al., 2016. Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel* 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- 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 Sustain Soc* 4, 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>.
- Schildhauer, T.J., Biollaz, S.M.A. (Eds.), 2016. *Synthetic Natural Gas From Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*. Wiley.
- Seemann, M.C., Schildhauer, T.J., Biollaz, S.M.A., 2010. Fluidized bed methanation of wood-derived producer gas for the production of synthetic natural gas. *Ind Eng Chem Res* 49, 7034–7038. <https://doi.org/10.1021/ie101898w>.
- Tremel, A., Gaderer, M., Splirthoff, H., 2013. Small-scale production of synthetic natural gas by allothermal biomass gasification. *Int J Energy Res* 37, 1318–1330. <https://doi.org/10.1002/er.2933>.
- Meijden C Van Der, Rabou L, Drift B Van Der, Overwijk M. International Gas Union Research Conference 2014 - Production of BIO Methane . 2014. <https://doi.org/10.13140/2.1.2909.1844>.
- van der Meijden, C.M., Veringa, H.J., Rabou, L.P.L.M., 2010. The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency. *Biomass and Bioenergy* 34, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.001>.
- van Kampen, J., Boon, J., van Sint, A.M., 2021. Separation enhanced methanol and dimethyl ether synthesis. *J Mater Chem A* 9, 14627–14629. <https://doi.org/10.1039/d1ta03405g>.
- Walspurger, S., Elzinga, G.D., Dijkstra, J.W., Sarić, M., Haije, W.G., 2014. Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. *Chem Eng J* 242, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
- Wei, L., Azad, H., Haije, W., Grenman, H., de Jong, W., 2021. Pure methane from CO₂ hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials. *Appl Catal B Environ* 297, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399> 120399.
- Žalec, D., Hanak, D.P., Može, M., Golobič, I., 2022. Process development and performance assessment of flexible calcium looping biomass gasification for production of renewable gas with adjustable composition. *Int J Energy Res* 46, 6197–6215. <https://doi.org/10.1002/er.7558>.
- Zwart, R.W., Boerrigter, H., Deurwaarder, E., van der Meijden, C., van Paasen, S.V., 2006. *Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass Development and operation of an integrated. SenterNovem*, 1–61.

Referencias

- Agirre, I., Acha, E., Cambra, J. F., & Barrio, V. L. (2021). Water sorption enhanced CO₂ methanation process: Optimization of reaction conditions and study of various sorbents. *Chemical Engineering Science*, 237, 116546. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116546>
- Agueda, V. I., Delgado, J. A., Uguina, M. A., Brea, P., Spjelkavik, A. I., Blom, R., & Grande, C. (2015). Adsorption and diffusion of H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ in UTSA-16 metal-organic framework extrudates. *Chemical Engineering Science*, 124, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.08.039>
- AIE. (2022a). *CO₂ Emissions in 2022*.
- AIE. (2022b). *Direct Air Capture 2022*. <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022>
- AIE. (2023a). *Energy Statistics Data Browse*. Accessed 9/02/2024. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>
- AIE. (2023b). *Net Zero Roadmap A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach*. <https://www.iea.org/reports/fossil-fuel-supply#dashboard>
- AIE. (2024). <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022> *Direct Air Capture*. Accessed 02/03/2024. <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>
- Aldana, P. A. U., Ocampo, F., Kobl, K., Louis, B., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., Bazin, P., Thomas, S., & Roger, A. C. (2013). Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 215, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>
- Amhamed, A. I., Qarnain, S. S., Hewlett, S., Sodiq, A., Abdellatif, Y., Amhamed, A. I., Qarnain, S. S., Hewlett, S., Sodiq, A., Abdellatif, Y., Isaifan, R. J., & Alrebei, O. F. (2022). Ammonia Production Plants – A Review Ammonia Production Plants – A Review. *Fuels*, 2022(3), 408–435.
- Aragüés-Aldea, P., Sanz-Martínez, A., Durán, P., Francés, E., Peña, J. A., & Herguido, J. (2022). Improving CO₂ methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel*, 321(March). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124075>
- Aragüés, P. (2022). Pablo Aragüés - Sorption-enhanced CO₂ methanation to SNG: optimizing conditions in a Ni-Fe/Al₂O₃ fixed bed reactor. *Jornada de Jóvenes Investigadores Del I3A*, 10, 2–4. <https://doi.org/10.26754/jjii3a.20227140>
- Ashraf Talesh, S. S., Fatemi, S., Hashemi, S. J., & Emrani, P. (2010). Comparative Study of Carbon Dioxide and Methane adsorption by synthesized fine particles of SAPO-34 molecular sieve. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 29(3), 37–45.
- Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., & Ahmad, A. (2015). CO₂ methanation over

- heterogeneous catalysts: Recent progress and future prospects. *Green Chemistry*, 17(5), 2647–2663. <https://doi.org/10.1039/c5gc00119f>
- Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Mukti, R. R., Taufiq-Yap, Y. H., & Sazegar, M. R. (2014). Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.015>
- Azzolina-jury, F., Aceto, D., Bacariza, Maria Carmen Travert, A., & Henriques, C. (2023). Ru / Zeolite : A Mechanistic Study Using In-Situ Operando FTIR. *Catalysts*, 13(3).
- Bacariza, M. C., Graça, I., Lopes, J. M., & Henriques, C. (2018). Enhanced activity of CO₂ hydrogenation to CH₄ over Ni based zeolites through the optimization of the Si/ Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 267(February), 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.010>
- Banat, F., Al-lagtah, N., & Al-sheh, S. (2004). Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A7), 855–864.
- Baninaam, M., Hosseini, S. A., & Abbasian, A. R. (2020). Isothermal study of asphaltene adsorption over 4A, 13X, ZSM-5, clinoptilolite zeolites, and phoslock. *Applied Petrochemical Research*, 10(1), 49–54. <https://doi.org/10.1007/s13203-020-00243-x>
- Bareschino, P., Piso, G., Pepe, F., Tregambi, C., & Mancusi, E. (2023). Numerical modelling of a sorption-enhanced methanation system. *Chemical Engineering Science*, 277, 118876. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118876>
- Barreto, R. A. (2018). Fossil fuels, alternative energy and economic growth. *Economic Modelling*, 75(February), 196–220. <https://doi.org/10.1016/j.econmod.2018.06.019>
- Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2), 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- Bell, J. G., Benham, M. J., & Thomas, K. M. (2021). Adsorption of carbon dioxide, water vapor, nitrogen, and sulfur dioxide on activated carbon for capture from flue gases: Competitive adsorption and selectivity aspects. *Energy and Fuels*, 35(9), 8102–8116. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00339>
- Bohdan, A., Klosa, S., & Romaniuk, U. (2023). Fluctuations of Natural Gas Prices for Households in the 2017–2022 Period – Polish Case Study. *Energies*, 16(4). <https://doi.org/10.3390/en16041824>
- Bolhàr-Nordenkamp, M., Rauch, R., Bosch, K., Aichernig, C., & Hofbauer, H. (2003). Biomass CHP Plant Güssing – Using Gasification for Power Generation. *Proceeding of the 2nd Regional Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment, December 2014*, 566–572.
- Bolt, A., Dincer, I., & Agelin-Chaab, M. (2020). A critical review of synthetic natural gas production techniques and technologies. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 84(August), 103670. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103670>

- Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., & Hausler, R. (2008). Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007>
- Borgschulte, A., Delmelle, R., Duarte, R. B., Heel, A., Boillat, P., & Lehmann, E. (2016). Water distribution in a sorption enhanced methanation reactor by time resolved neutron imaging. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(26), 17217–17223. <https://doi.org/10.1039/c5cp07686b>
- Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H., & Züttel, A. (2013). Sorption enhanced CO₂ methanation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24), 9620–9625. <https://doi.org/10.1039/c3cp51408k>
- Brandani, F., & Ruthven, D. M. (2004). The Effect of Water on the Adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites. *Scientific Journal from the Experimental Faculty of Sciences, at the Universidad Del Zulia*, 1(2), 8339–8344.
- Burnham, A., Han, J., Clark, C. E., Wang, M., Dunn, J. B., & Palou-Rivera, I. (2012). Life-cycle greenhouse gas emissions of shale gas, natural gas, coal, and petroleum. *Environmental Science and Technology*, 46(2), 619–627. <https://doi.org/10.1021/es201942m>
- Cañada-Barcala, A., Larriba, M., Águeda Maté, V. I., & Delgado Dobladez, J. A. (2023). CO₂ methanation enhanced with a cyclic SERP process using a commercial Ni-based catalyst mixed with 3A zeolite as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141897>
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
- Carvill, B. T., Hufton, J. R., Anand, M., & Sircar, S. (1996). Sorption Enhanced Reaction Processes. *Alcje J*, 42, 2765–2772.
- Catarina Faria, A., Miguel, C. V., & Madeira, L. M. (2018). Thermodynamic analysis of the CO₂ methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.005>
- Chai, S., Men, Y., Wang, J., Liu, S., Song, Q., An, W., & Kolb, G. (2019). Boosting CO₂ methanation activity on Ru/TiO₂ catalysts by exposing (001) facets of anatase TiO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 33(June), 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.031>
- Cheung, O., & Hedin, N. (2014). Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. *RSC Advances*, 4(28), 14480–14494. <https://doi.org/10.1039/c3ra48052f>
- Chudasama, C. D., Sebastian, J., & Jasra, R. V. (2005). Pore-size engineering of zeolite A for the size/shape selective molecular separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(6), 1780–1786. <https://doi.org/10.1021/ie049333l>

- Coenen, K., Gallucci, F., Cobden, P., van Dijk, E., Hensen, E., & van Sint Annaland, M. (2016). Chemisorption working capacity and kinetics of CO₂ and H₂O of hydrotalcite-based adsorbents for sorption-enhanced water-gas-shift applications. *Chemical Engineering Journal*, 293, 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.050>
- Coppola, A., Massa, F., Salatino, P., & Scala, F. (2019). Fluidized bed CaO hydration-dehydration cycles for application to sorption-enhanced methanation. *Combustion Science and Technology*, 191(9), 1724–1733. <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1640689>
- Coppola, A., Massa, F., Salatino, P., & Scala, F. (2021). Evaluation of two sorbents for the sorption-enhanced methanation in a dual fluidized bed system. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(1), 111–119. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00829-4>
- Corella, J., Toledo, J. M., & Molina, G. (2007). A review on dual fluidized-bed biomass gasifiers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(21), 6831–6839. <https://doi.org/10.1021/ie0705507>
- Corona, O. L., Hernández, M. A., Hernández, F., Rojas, F., Portillo, R., Lara, V. H., & Carlos, F. M. (2009). Adsorption properties in zeolites containing 8-membered rings I. Microporosity and external surface area. *Revista Materia*, 14(3), 918–931. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762009000300004>
- da Costa-Serra, J. F., Cerdá-Moreno, C., & Chica, A. (2020). Zeolite-supported Ni catalysts for CO₂ methanation: Effect of zeolite structure and Si/Al ratio. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(15). <https://doi.org/10.3390/app10155131>
- Dahiru, A. R., Vuokila, A., & Huuhtanen, M. (2022). Recent development in Power-to-X: Part I - A review on techno-economic analysis. *Journal of Energy Storage*, 56(PA), 105861. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105861>
- Dai, J., & Whitty, K. J. (2022). Chemical looping gasification and sorption enhanced gasification of biomass: A perspective. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 174(February), 108902. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108902>
- Debecker, D. P., Gaigneaux, E. M., & Busca, G. (2009). Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. *Chemistry - A European Journal*, 15(16), 3920–3935. <https://doi.org/10.1002/chem.200900060>
- Delmelle, R., Duarte, R. B., Franken, T., Burnat, D., Holzer, L., Borgschulte, A., & Heel, A. (2016). Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 20185–20191. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.045>
- Desgagnés, A., & Iliuta, M. C. (2023). Intensification of CO₂ hydrogenation by in-situ water removal using hybrid catalyst-adsorbent materials: Effect of preparation method and operating conditions on the RWGS reaction as a case study. *Chemical Engineering Journal*, 454(November 2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140214>

- Dou, B., Wang, C., Song, Y., Chen, H., Jiang, B., Yang, M., & Xu, Y. (2016). Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 536–546. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.068>
- Duyar, M. S., Treviño, M. A. A., & Farrauto, R. J. (2015). Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169, 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.025>
- Energía, S. de E. de. (2023). *Balance energético de españa 2021-2022*.
- Er-rbib, H., & Bouallou, C. (2014). Modeling and simulation of CO methanation process for renewable electricity storage. *Energy*, 75, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.115>
- EurObserv'ER. (2024). *Annual primary energy production from solid biomass in the European Union (EU-27) from 2000 to 2022 (in million metric tons of oil equivalent) [Graph]*. In Statista. <https://www.statista.com/statistics/799329/solid-biomass-energy-production-european-union-eu/>
- Fache, A., Marias, F., Guerré, V., & Palmade, S. (2018). Optimization of fixed-bed methanation reactors : Safe and efficient operation under transient and steady-state conditions. *Chemical Engineering Science*, 192, 1124–1137. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.08.044>
- Faramawy, S., Zaki, T., & Sakr, A. A. E. (2016). Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 34–54. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030>
- Fetting, C. (2020). “The European Green Deal”, ESDN Report. *European Commission*, 53(9), 24. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52019DC0640&from=EN>
- Flangien, E. ., Broach, R. ., & Wilson, S. . (2010). Introduction. In: Kulprathipanja S (ed) *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 6.
- Florin, N. H., & Harris, A. T. (2008). Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science*, 63(2), 287–316. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.011>
- Galhotra, P., Navea, J. G., Larsen, S. C., & Grassian, V. H. (2009). Carbon dioxide (C₁₆O₂ and C₁₈O₂) adsorption in zeolite y materials: Effect of cation, adsorbed water and particle size. *Energy and Environmental Science*, 2(4), 401–409. <https://doi.org/10.1039/b814908a>
- Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z., & Su, F. (2015a). Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 5(29), 22759–22776. <https://doi.org/10.1039/c4ra16114a>
- Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z., & Su, F. (2015b). Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*,

- 5(29), 22759–22776. <https://doi.org/10.1039/c4ra16114a>
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2(6), 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>
- Gao, W., Liang, S., Wang, R., Jiang, Q., Zhang, Y., Zheng, Q., Xie, B., Toe, C. Y., Zhu, X., Wang, J., Huang, L., Gao, Y., Wang, Z., Jo, C., Wang, Q., Wang, L., Liu, Y., Louis, B., Scott, J., ... Park, S. E. (2020). Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges. *Chemical Society Reviews*, 49(23), 8584–8686. <https://doi.org/10.1039/d0cs00025f>
- García, Y. C., Martínez, I., & Grasa, G. (2024). Determination of the hydration and carbonation kinetics of CaO for low-temperature applications. *Chemical Engineering Science*, 295(November 2023), 120146. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120146>
- Gardner, D. C., & Bartholomew, C. H. (1981). Gravimetric Study of Adsorbed Intermediates in Methanation of Carbon Monoxide. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 20(3), 229–234. <https://doi.org/10.1021/i100003a008>
- Garshasbi, V., Jahangiri, M., & Anbia, M. (2017). Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Applied Surface Science*, 393, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.161>
- Ghaib, K., Nitz, K., & Ben-Fares, F. Z. (2016). Chemical methanation of CO₂: A review. *ChemBioEng Reviews*, 3(6), 266–275. <https://doi.org/10.1002/cben.201600022>
- Ghaiba, K., & Ben-Fares, F.-Z. (2018). Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 433–446.
- Giziene, V., & Zalgiryte, L. (2015). The Assessment of Natural Gas Pricing. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 213(8 37), 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.11.412>
- Global Bioenergy Statistics. (2022). GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2022 World Bioenergy Association. *GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2022*.
- Gómez-Flores, K. A., Solís-García, A., Lam, S. A. J., Cervantes-Gaxiola, M. E., Castillo-López, R. I., Leyva, J. P. R., Gómez, S. A., Flores-Aquino, E., & Zepeda, T. A. (2024). Modulating selectivity in CO₂ Methanation through Rhodium catalysts supported on Zirconia-Chemically grafted SBA-15. *Molecular Catalysis*, 558(February). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114035>
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., & Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371–1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- Graça, I., González, L. V., Bacariza, M. C., Fernandes, A., Henriques, C., Lopes, J. M., & Ribeiro, M. F. (2014). CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.010>

- Grismer, M. E. (1987). Kinetics of water vapor adsorption on soils. *Soil Science*, 143(5), 367–371. <https://doi.org/10.1097/00010694-198705000-00006>
- Haldor Topsøe. (2009). From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP. *Technical Report*, Halder Topsøe, 8.
[http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:From+solid+fuels+to+substitute+natural+gas+\(SNG\)+using+TREMP?#4](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:From+solid+fuels+to+substitute+natural+gas+(SNG)+using+TREMP?#4)
- Han, Z., Wu, Y., Yu, H., & Zhou, S. (2022). Location-dependent effect of nickel on hydrogen dissociation and diffusion on Mg (0001) surface: Insights into hydrogen storage material design. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(6), 1617–1630.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.03.002>
- Hannah, R., & Roser, M. (2020). *CO2 Emissions*. Our World in Data.
<https://ourworldindata.org/co2-emissions>
- Harrison, D. P. (2008). Sorption-enhanced hydrogen production: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(17), 6486–6501.
<https://doi.org/10.1021/ie800298z>
- Hawthorne, C., Poboss, N., Dieter, H., Gredinger, A., Zieba, M., & Scheffknecht, G. (2012). Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2(3), 217–227. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0053-3>
- Hervy, M., Maistrello, J., Brito, L., Rizand, M., Basset, E., Kara, Y., & Maheut, M. (2021). Power-to-gas: CO₂ methanation in a catalytic fluidized bed reactor at demonstration scale, experimental results and simulation. *Journal of CO₂ Utilization*, 50(May), 101610. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101610>
- Ho, S. Van, & Harriott, P. (1980). The kinetics of methanation on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 64(2), 272–283. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90502-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90502-3)
- Hudson, M. J., Carlino, S., & Apperley, D. C. (1995). Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 5(2), 323–329. <https://doi.org/10.1039/jm9950500323>
- Iliuta, I., Iliuta, M. C., & Larachi, F. (2011). Sorption-enhanced dimethyl ether synthesis-Multiscale reactor modeling. *Chemical Engineering Science*, 66(10), 2241–2251.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.047>
- IMF. (2024). *atural gas price index worldwide from 1992 to 2023 [Graph]*. In Statista.
<https://www.statista.com/statistics/1303056/natural-gas-price-index-worldwide/>
- BOE-A-2011-15496, 39355 (2011). <http://www.minetur.gob.es/>
- Ischenko, O. V., Dyachenko, A. G., Saldan, I., Lisnyak, V. V., Diyuk, V. E., Vakaliuk, A. V., Yatsymyrskyi, A. V., Gaidai, S. V., Zakharova, T. M., Makota, O., Ericsson, T., & Häggström, L. (2021). Methanation of CO₂ on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(76), 37860–37871.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.034>

- IZA. (2017). *Database of Zeolite Structures*. Database of Zeolite Structures. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php
- Jansen, D., Gazzani, M., Manzolini, G., Dijk, E. Van, & Carbo, M. (2015). Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>
- Jiang, L., Liu, W., Wang, R. Q., Gonzalez-Diaz, A., Rojas-Michaga, M. F., Michailos, S., Pourkashanian, M., Zhang, X. J., & Font-Palma, C. (2023). Sorption direct air capture with CO₂ utilization. *Progress in Energy and Combustion Science*, 95(December 2022), 101069. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101069>
- Jwa, E., Lee, S. B., Lee, H. W., & Mok, Y. S. (2013a). Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni-zeolite catalysts. *Fuel Processing Technology*, 108, 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.008>
- Jwa, E., Lee, S. B., Lee, H. W., & Mok, Y. S. (2013b). Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni-zeolite catalysts. *Fuel Processing Technology*, 108, 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.008>
- Kattel, S., Liu, P., & Chen, J. G. (2017). Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. *Journal of the American Chemical Society*, 139(29), 9739–9754. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>
- Kentish, S. E., Scholes, C. A., & Stevens, G. W. (2010). Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 52–66. <https://doi.org/10.2174/1874478810801010052>
- Kiefer, F., Nikolic, M., Borgschulte, A., & Dimopoulos Eggenschwiler, P. (2022). Sorption-enhanced methane synthesis in fixed-bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, 449, 137872. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137872>
- Koppatz, S., Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., Marquard-Moellenstedt, T., & Specht, M. (2009). H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology*, 90(7–8), 914–921. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.016>
- Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J., & Biollaz, S. M. A. (2010). Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 89(8), 1763–1783. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>
- Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J., & Biollaz, S. M. A. (2011). Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I-Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. *Chemical Engineering Science*, 66(5), 924–934. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.042>
- Kotek, P., Selei, A., Takácsné Tóth, B., & Felsmann, B. (2023). What can the EU do to address the high natural gas prices? *Energy Policy*, 173(April 2022). <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2022.113312>

- Krkljus, I., Steriotis, T., Charalambopoulou, G., Gotzias, A., & Hirscher, M. (2013). H₂/D₂ adsorption and desorption studies on carbon molecular sieves with different pore structures. *Carbon*, 57, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.069>
- Lalik, E., Mirek, R., Rakoczy, J., & Groszek, A. (2006). Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A. *Catalysis Today*, 114(2–3), 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.006>
- Ledley, T. S., Sundquist, E. T., Schwartz, S. E., Hall, D. K., Fellows, J. D., & Killeen, T. L. (1999). Climate change and greenhouse gases. *Eos*, 80(39). <https://doi.org/10.1029/99EO00325>
- Lee, C. H., Kim, K., Kim, J., Cho, K., Han, S. S., Kim, H. W., Lee, K. B., Kim, B. H., Park, J. H., Kim, K., & Park, J. H. (2023). Unexpected Penetration of CO Molecule into Zeolitic Micropores Almost Plugged by CuCl via π -Complexation of CO-CuCl. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(22), 27411–27421. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04849>
- Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., & Lim, S. (2021a). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368(November 2019), 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>
- Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., & Lim, S. (2021b). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368(February 2020), 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>
- Li, H., Mehmood, D., Thorin, E., & Yu, Z. (2017). Biomethane Production Via Anaerobic Digestion and Biomass Gasification. *Energy Procedia*, 105, 1172–1177. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.490>
- Li, S., Liu, G., Zhang, S., An, K., Ma, Z., Wang, L., & Liu, Y. (2020). Cerium-modified Ni-La₂O₃/ZrO₂ for CO₂ methanation. *Journal of Energy Chemistry*, 43, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.024>
- Liang, L., Gu, W., Jiang, J., Miao, C., Krasilin, A. A., & Ouyang, J. (2022). Effective CO₂ methanation over site-specified ruthenium nanoparticles loaded on TiO₂/palygorskite nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 623, 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.071>
- Liu, J., Li, C., Wang, F., He, S., Chen, H., Zhao, Y., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2013). Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst. *Catalysis Science and Technology*, 3(10), 2627–2633. <https://doi.org/10.1039/c3cy00355h>
- Liu, Q., Sun, J., Feng, Q., Ji, S., & Wang, Z. jun. (2020). A La-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalyst with superior methanation performance for the production of synthetic natural gas. *Catalysis Today*, 339(July 2019), 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.034>
- Liu, Z., Xu, B., Jiang, Y. J., Zhou, Y., Sun, X., Wang, Y., & Zhu, W. (2023). Photocatalytic Conversion of Methane: Current State of the Art, Challenges, and Future

- Perspectives. *ACS Environmental Au.*
<https://doi.org/10.1021/acsenvironau.3c00002>
- Lopes, F. V. S., Grande, C. A., Ribeiro, A. M., Loureiro, J. M., Evaggelos, O., Nikolakis, V., & Rodrigues, A. E. (2009). Adsorption of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂ and H₂O in activated carbon and zeolite for hydrogen production. *Separation Science and Technology*, 44(5), 1045–1073. <https://doi.org/10.1080/01496390902729130>
- Lu, X., Jiang, J., Sun, K., Zhu, G., & Lin, G. (2016). Enhancement of Pb²⁺ removal by activating carbon spheres/activated carbon composite material with H₂O vapor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.042>
- Lunde, P. J., & Kester, F. L. (1974). Carbon Dioxide Methanation. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 13(1), 27–33.
- LV, Z., Du, H., Xu, S., Deng, T., Ruan, J., & Qin, C. (2024). Techno-economic analysis on CO₂ mitigation by integrated carbon capture and methanation. *Applied Energy*, 355(October 2023), 122242. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122242>
- Machado-Silva, R. B., Da Costa-Serra, J. F., & Chica, A. (2024). Enhancement of catalytic activity in CO₂ methanation in Ni-based catalysts supported on delaminated ITQ-6 zeolite. *Journal of Catalysis*, 436(June), 115609. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115609>
- Mannschreck, R., & Agirre, I. (2019). Sorption Enhanced Methanation: A Study on Reactor Configuration and Sorption Effects on the Sabatier Process. *Nevada State Undergraduate Research Journal*, 5, 40–45. https://doi.org/10.15629/6.7.8.7.5_5-1_S-2019_5
- Marco, S. (2020). *EGD ASSESSING ITS CURRENT STATE And FUTURE IMPLEMENTATION*. May, 8.
- Martínez, I., Callén, M. S., Grasa, G., López, J. M., & Murillo, R. (2022). Sorption-enhanced gasification (SEG) of agroforestry residues: Influence of feedstock and main operating variables on product gas quality. *Fuel Processing Technology*, 226(August 2021), 107074. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107074>
- Martínez, I., Kulakova, V., Grasa, G., & Murillo, R. (2020). Experimental investigation on sorption enhanced gasification (SEG) of biomass in a fluidized bed reactor for producing a tailored syngas. *Fuel*, 259, 116252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116252>
- Martínez, I., & Romano, M. C. (2016). Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production. *Energy*, 113, 615–630. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.026>
- Mauerhofer, A. M., Müller, S., Benedikt, F., Fuchs, J., Bartik, A., & Hofbauer, H. (2021). CO₂ gasification of biogenic fuels in a dual fluidized bed reactor system. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(4), 1101–1116. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00493-3>

- McQueen, N., Gomes, K. V., McCormick, C., Blumanthal, K., Pisciotta, M., & Wilcox, J. (2021). A review of direct air capture (DAC): Scaling up commercial technologies and innovating for the future. *Progress in Energy*, 3(3). <https://doi.org/10.1088/2516-1083/abf1ce>
- Meloni, E., Cafiero, L., Renda, S., Martino, M., & Pierro, M. (2023a). Ru- and Rh-Based Catalysts for CO₂ Methanation Assisted by Non-Thermal Plasma. *Journal of Catalysts*, 13(1).
- Meloni, E., Cafiero, L., Renda, S., Martino, M., & Pierro, M. (2023b). Ru- and Rh-Based Catalysts for CO₂ Methanation Assisted by Non-Thermal Plasma. 1.
- Mercader, V. D., Durán, P., Aragüés-Aldea, P., Francés, E., Herguido, J., & Peña, J. A. (2024). Biogas upgrading by intensified methanation (SESaR): Reaction plus water adsorption - desorption cycles with Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst and LTA 5A zeolite. *Catalysis Today*, 433. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114667>
- Mikhaylov, A., Moiseev, N., Aleshin, K., & Burkhardt, T. (2020). Global climate change and greenhouse effect. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7(4), 2897–2913. [https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4\(21\)](https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4(21))
- Milton, R. M. (1953). Molecular Sieve Adsorbents. US 2882244. In *U.S. Patent*.
- Milton, R. M. (1959). Molecular Sieve Adsorbents. Us 2882243. In *U.S. Patent*.
- Mollo-Varillas, V. R., Bougie, F., & Iliuta, M. C. (2022). Selective adsorption of water vapor in the presence of carbon dioxide on hydrophilic zeolites at high temperatures. *Separation and Purification Technology*, 282(PB), 120008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120008>
- Montanari, T., Finocchio, E., Salvatore, E., Garuti, G., Giordano, A., Pistarino, C., & Busca, G. (2011). CO₂ separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents. *Energy*, 36(1), 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.038>
- Montzka, S. A., Dlugokencky, E. J., & Butler, J. H. (2011). Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. *Nature*, 476(7358), 43–50. <https://doi.org/10.1038/nature10322>
- Nicolopoulos, S., González-Calbet, J. M., Vallet-Regi, M., Camblor, M. A., Corell, C., Corma, A., & Díaz-Cabañas, M. J. (1997). Use of electron microscopy and microdiffraction for zeolite framework comparison. *Journal of the American Chemical Society*, 119(45), 11000–11005. <https://doi.org/10.1021/ja963703i>
- Pahija, E., Golshan, S., Blais, B., & Boffito, D. C. (2022). Perspectives on the process intensification of CO₂ capture and utilization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176(April), 108958. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108958>
- Pan, Y., Han, X., Chang, X., Zhang, H., Zi, X., Hao, Z., Chen, J., Lin, Z., Li, M., & Ma, X. (2023). Enhanced Low-Temperature CO₂ Methanation over Bimetallic Ni-Ru Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 62(10), 4344–4355.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04560>

- Pandey, D., & Deo, G. (2016). Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.019>
- Pérez-Botella, E., Valencia, S., & Rey, F. (2022). Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 122(24), 17647–17695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>
- Pfeifer, C., Puchner, B., & Hofbauer, H. (2009). Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chemical Engineering Science*, 64(23), 5073–5083. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.014>
- Pieterse, J. A. Z., Elzinga, G. D., Booneveld, S., van Kampen, J., & Boon, J. (2022). Reactive Water Sorbents for the Sorption-Enhanced Reverse Water–Gas Shift. *Catalysis Letters*, 152(2), 460–466. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03645-1>
- Polisi, M., Grand, J., Arletti, R., Barrier, N., Zaarour, M., Mintova, S., Vezzalin, G., Polisi, M., Grand, J., Arletti, R., Barrier, N., & Komaty, S. (2020). CO₂ Adsorption / Desorption in FAU Zeolite Nanocrystals : In Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction and in Situ FTIR Spectroscopic Study To cite this version : HAL Id : hal-03027974.
- Poto, S., Gallucci, F., & Fernanda Neira d'Angelo, M. (2021). Direct conversion of CO₂ to dimethyl ether in a fixed bed membrane reactor: Influence of membrane properties and process conditions. *Fuel*, 302(May), 121080. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121080>
- Qiao, Z., Wang, Z., Zhang, C., Yuan, S., Zhu, Y., & Wang, J. (2012). PVAm-PIP/PS composite membrane with high performance for CO₂/N₂ separation. *AIChE Journal*, 59(4), 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic>
- Quindimil, A., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., & González-Velasco, J. R. (2018). Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238(April), 393–403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.034>
- Ram, V., & Salkuti, S. R. (2023). An Overview of Major Synthetic Fuels. *Energies*, 16(6). <https://doi.org/10.3390/en16062834>
- Ramakrishna, C., Saini, B. K., Racharla, K., Gujarathi, S., Sridara, C. S., Gupta, A., Thakkallapalli, G., & Rao, P. V. L. (2016). Rapid and complete degradation of sulfur mustard adsorbed on M/zeolite-13X supported (M = 5 wt% Mn, Fe, Co) metal oxide catalysts with ozone. *RSC Advances*, 6(93), 90720–90731. <https://doi.org/10.1039/c6ra17215f>
- Rauch, R., Hrbek, J., & Hofbauer, H. (2014). Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(4), 343–362. <https://doi.org/10.1002/wene.97>
- Ren, J., Guo, H., Yang, J., Qin, Z., Lin, J., & Li, Z. (2015). Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory. *Applied*

- Surface Science*, 351, 504–516. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.173>
- Research, E. C. (Joint. (2001). Greenhouse Gas Emissions From Fossil Fuel Fired Power Generation Systems. In *EUROPEAN COMMISSION JOINT RESEARCH CENTRE (DG JRC) INSTITUTE FOR ADVANCED MATERIALS*. <http://www.jrc.nl>
- Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., & Bajohr, S. (2016). Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- Roque-Malherbe, R. (2000). Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 41(1–3), 227–240. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00296-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00296-1)
- Rosa, R. (2017). The Role of Synthetic Fuels for a Carbon Neutral Economy. *C*, 3(4), 11. <https://doi.org/10.3390/c3020011>
- Rostrup-Nielsen, J. R., Pedersen, K., & Sehested, J. (2007). High temperature methanation. Sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis A: General*, 330(1–2), 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.015>
- Sanz-Martínez, A., Durán, P., Mercader, V. D., Francés, E., Peña, J. Á., & Herguido, J. (2022). Biogas Upgrading by CO₂ Methanation with Ni-, Ni-Fe-, and Ru-Based Catalysts. *Catalysts*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/catal12121609>
- Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A., & Jones, C. W. (2016). Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews*, 116(19), 11840–11876. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173>
- 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), 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>
- Schildhauer, T. J. (2016). Methanation for synthetic natural gas production - chemical reaction engineering aspects. In *Synthetic Natural Gas from Coal and Dry Biomass, and Power?to?Gas Applications* (pp. 77–159). <https://doi.org/10.1002/9781119191339.ch4>
- Schmider, D., Maier, L., & Deutschmann, O. (2021). Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation over Nickel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(16), 5792–5805. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00389>
- Seo, Y. K., Yoon, J. W., Lee, J. S., Hwang, Y. K., Jun, C. H., Chang, J. S., Wuttke, S., Bazin, P., Vimont, A., Daturi, M., Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Horcajada, P., Serre, C., & Férey, G. (2012). Energy-efficient dehumidification over hierarchically porous metal-organic frameworks as advanced water adsorbents. *Advanced Materials*, 24(6), 806–810. <https://doi.org/10.1002/adma.201104084>
- Shang, H., Li, Y., Liu, J., Tang, X., Yang, J., & Li, J. (2019). CH₄/N₂ separation on methane molecules grade diameter channel molecular sieves with a CHA-type structure. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(5), 1044–1049. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.007>

- Sharifian, S., & Asasian-Kolur, N. (2020). Studies on COx hydrogenation to methane over Rh-based catalysts. *Inorganic Chemistry Communications*, 118(June), 108021. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108021>
- Sowunmi, A. R., Folayan, C. O., Anafi, F. O., Ajayi, O. A., Omisanya, N. O., Obada, D. O., & Dodoo-Arhin, D. (2018). Dataset on the comparison of synthesized and commercial zeolites for potential solar adsorption refrigerating system. *Data in Brief*, 20, 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.07.040>
- Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., & Yu, Z. (2017). CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. *Energy Procedia*, 105(1876), 2022–2027. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>
- Struis, R. P. W. J., Schildhauer, T. J., Czekaj, I., Janousch, M., Biollaz, S. M. A., & Ludwig, C. (2009). Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. *Applied Catalysis A: General*, 362(1–2), 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.030>
- Sudiro, M., & Bertucco, A. (2010). Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: a Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives. *Open Issues and Perspectives, Natural Gas*. <https://doi.org/10.5772/9835>
- Suzuki, M., Tsutsumi, K., & Takahashi, H. (1982). Characterization and catalytic activity of nickel-zeolite catalysts. IV. Effects of support on dispersion of nickel and catalytic activity. *Zeolites*, 2(3), 193–199. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(82\)80051-1](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(82)80051-1)
- Terreni, J., Trottmann, M., Franken, T., Heel, A., & Borgschulte, A. (2019). Sorption-Enhanced Methanol Synthesis. *Energy Technology*, 7(4), 1–9. <https://doi.org/10.1002/ente.201801093>
- Thomas, A. M., Nag, S., Yadav, D. K., Uniyal, S., Uma, S., & Subramanian, Y. (2020). A new empirical potential for zeolite with variable Si/Al ratio: Simulations vs. experiments. *Microporous and Mesoporous Materials*, 300(November 2019), 110119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110119>
- Thunman, H., Gustavsson, C., Larsson, A., Gunnarsson, I., & Tengberg, F. (2019). Economic assessment of advanced biofuel production via gasification using cost data from the GoBiGas plant. *Energy Science and Engineering*, 7(1), 217–229. <https://doi.org/10.1002/ese3.271>
- Tlili, N., Grévillet, G., & Vallières, C. (2009). Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(5), 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.04.005>
- U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy. (2006). *Energy*, April.
- UNFCCC. (2016). The Paris Agreement. *United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*. <https://doi.org/10.1038/127600a0>
- United Nations. (2022). *What-Is-Climate-Change @ Www.Un.Org*. <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>

- Valinejad, S., & Rezaei, M. (2018a). ScienceDirect Carbon dioxide methanation over Ni-M / Al₂O₃ (M : Fe , CO , Zr , La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(34), 16522–16533. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.013>
- Valinejad, S., & Rezaei, M. (2018b). ScienceDirect Carbon dioxide methanation over Ni-M / Al₂O₃ (M : Fe , CO , Zr , La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(34), 16522–16533. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.013>
- van der Zwaan, B., Detz, R., Meulendijks, N., & Buskens, P. (2022). Renewable natural gas as climate-neutral energy carrier? *Fuel*, 311(August 2021), 122547. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122547>
- van Kampen, J., Boon, J., van Berkel, F., Vente, J., & van Sint Annaland, M. (2019). Steam separation enhanced reactions: Review and outlook. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1286–1303. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.031>
- Van Kampen, J., Boon, J., Vente, J., & Van Sint Annaland, M. (2020a). Sorption enhanced dimethyl ether synthesis for high efficiency carbon conversion: Modelling and cycle design. *Journal of CO₂ Utilization*, 37, 295–308. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.021>
- Van Kampen, J., Boon, J., Vente, J., & Van Sint Annaland, M. (2020b). Sorption enhanced dimethyl ether synthesis for high efficiency carbon conversion: Modelling and cycle design. *Journal of CO₂ Utilization*, 37(October 2019), 295–308. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.021>
- Van Kampen, J., Booneveld, S., Boon, J., Vente, J., & Van Sint Annaland, M. (2020). Experimental validation of pressure swing regeneration for faster cycling in sorption enhanced dimethyl ether synthesis. *Chemical Communications*, 56(88), 13540–13542. <https://doi.org/10.1039/d0cc06093c>
- Vu, T. T. N., Desgagnés, A., & Iliuta, M. C. (2021). Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. *Applied Catalysis A: General*, 617(January). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118119>
- Walspurger, S., Elzinga, G. D., Dijkstra, J. W., Sarić, M., & Haije, W. G. (2014a). Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. *Chemical Engineering Journal*, 242, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>
- Walspurger, S., Elzinga, G. D., Dijkstra, J. W., Sarić, M., & Haije, W. G. (2014b). Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. *Chemical Engineering Journal*, 242, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>
- Walspurger, S., Haije, W. G., & Louis, B. (2014). CO₂ reduction to substitute natural gas: Toward a global low carbon energy system. *Israel Journal of Chemistry*, 54(10), 1432–1442. <https://doi.org/10.1002/ijch.201300135>

- Wang, C., Guo, H., Leng, S., Yu, J., Feng, K., Cao, L., & Huang, J. (2021). Regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of aluminosilicate zeolites: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 46(4), 330–348. <https://doi.org/10.1080/10408436.2020.1819198>
- Wang, Y., Zhao, L., Otto, A., Robinius, M., & Stolten, D. (2017). A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. *Energy Procedia*, 114(November 2016), 650–665. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>
- Wei, L., Azad, H., Haije, W., Grenman, H., & de Jong, W. (2021a). Pure methane from CO₂ hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297(March), 120399. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399>
- Wei, L., Azad, H., Haije, W., Grenman, H., & de Jong, W. (2021b). Pure methane from CO₂ hydrogenation using a sorption enhanced process with catalyst/zeolite bifunctional materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297(May), 120399. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120399>
- Wei, L., Haije, W., Kumar, N., Peltonen, J., Peurla, M., Grenman, H., & de Jong, W. (2021a). Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO₂ methanation. *Catalysis Today*, 362(May 2020), 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.025>
- Wei, L., Haije, W., Kumar, N., Peltonen, J., Peurla, M., Grenman, H., & de Jong, W. (2021b). Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO₂ methanation. *Catalysis Today*, 362, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.025>
- Welsby, D., Price, J., Pye, S., & Ekins, P. (2021). Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world. *Nature*, 597(7875), 230–234. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8>
- Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M. C., Graça, I., Ribeiro, M. F., Lopes, J. M., & Henriques, C. (2015). Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>
- Wierzbicki, D., Baran, R., Dębek, R., Motak, M., Grzybek, T., Gálvez, M. E., & Da Costa, P. (2017). The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23548–23555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.148>
- Wu, F., Argyle, M. D., Dellenback, P. A., & Fan, M. (2018). Progress in O₂ separation for oxy-fuel combustion—A promising way for cost-effective CO₂ capture: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 188–205. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.004>
- Wu, Y., Ye, X., Wang, Y., & Wang, L. (2023). Methane Production from Biomass by Thermochemical Conversion: A Review. *Catalysts*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/catal13040771>

- Xin Lan, N., & Ralph Keeling. (2024). *data @ gml.noaa.gov*. Institution of Oceanography. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/data.html>
- Younas, M., Sethupathi, S., Kong, L. L., & Mohamed, A. R. (2018). CO₂ methanation over Ni and Rh based catalysts: Process optimization at moderate temperature. *International Journal of Energy Research*, 42(10), 3289–3302. <https://doi.org/10.1002/er.4082>
- Yusak, Y. A., & Sapawe, N. (2020). A short review on carbon dioxide (CO₂) methanation process. *Materials Today: Proceedings*, 31, 394–397. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.191>
- Zhan, Y., Li, X., Zhang, Y., Han, L., & Chen, Y. (2013). *Phase and morphology control of LTA/FAU zeolites by adding trace amounts of inorganic ions*. *Ceramics International*; Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.005>
- Zhao, K., Li, Z., & Bian, L. (2016). RESEARCH ARTICLE CO₂ methanation and co-methanation of CO and CO₂ over Mn-promoted Ni / Al₂O₃ catalysts. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 10(2), 273–280. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1563-5>
- Zhen, W., Li, B., Lu, G., & Ma, J. (2015). Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion. *Chemical Communications*, 51(9), 1728–1731. <https://doi.org/10.1039/c4cc08733j>
- Zheng, X., Streimikiene, D., Balezentis, T., Mardani, A., Cavallaro, F., & Liao, H. (2019). A review of greenhouse gas emission profiles, dynamics, and climate change mitigation efforts across the key climate change players. *Journal of Cleaner Production*, 234, 1113–1133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.140>
- Zichittella, G., & Pérez-Ramírez, J. (2021). Status and prospects of the decentralised valorisation of natural gas into energy and energy carriers. *Chemical Society Reviews*, 50(5), 2984–3012. <https://doi.org/10.1039/d0cs01506g>
- Zwart, R. W. ., Boerrigter, H., Deurwaarder, E. ., van der Meijden, C. ., & van Paasen, S. V. . (2006). Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass Development and operation of an integrated. *SenterNovem, January 2006*, 1–61. <file:///C:/Users/HP/OneDrive/Favoritos/doutorado/Doutorado/escrevendo artigos/Introdução/zwart 2006.pdf>

