



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Metanación de CO₂ con hidrógeno en lecho fluidizado
para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores
Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

Methanation of carbon dioxide by hydrogen in fluidized
bed for biogas upgrading: analysis of Ni/Al₂O₃ and
Ru/Al₂O₃ catalysts.

Autor

Daniel Aylagas Delgado

Director

Javier Herguido Huerta

Escuela de Ingeniería y Arquitectura.

2018



*Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás:
análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃*

AGRADECIMIENTOS

Con este capítulo finaliza una gran etapa de mi vida para dar comienzo a nuevas experiencias. Este trabajo fin de grado ha abarcado un intenso periodo de esfuerzo y aprendizaje que de nada hubiera sido posible sin todo el trabajo realizado a lo largo de estos 4 años. Es por ello, que me gustaría agradecer a todas aquellas personas que han estado conmigo durante este periodo.

En primer lugar, a Javier Herguido y Paul Durán por la oportunidad de haber podido realizar el trabajo fin de grado a su lado, así como la ayuda, enseñanza, atención y tiempo dedicado en todo momento.

A José Ángel Peña y Eva Francés por su comprensión, dedicación y conocimientos aportados durante todo este periodo.

En general, me gustaría agradecer la ayuda prestada ante cualquier percance a las personas del CREG y personal de laboratorio que han estado presentes en la realización de este proyecto.

Por último, me gustaría dar las gracias a toda mi familia y especialmente a las personas más importantes de mi vida, mis padres, hermana y abuela por todo el apoyo y energía recibida a lo largo de estos 4 años, ya que sin vuestra ayuda nada de esto hubiera sido posible. Gracias por haberme dado todo y seguir siendo un apoyo constante cada día.

Agradecer a todas las personas presentes en mi vida que han contribuido a la realización de este trabajo fin de grado directa o indirectamente haciendo de cada día momentos únicos. Cada página de este trabajo fin de grado está dedicada a vosotros.

*Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás:
análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃*



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. Daniel Aylagas Delgado,

con nº de DNI 72835244-V en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo

de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la

Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)

Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Metanación de CO₂ con hidrógeno en lecho fluidizado para

"upgrading" de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y

Ru/Al₂O₃.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada
debidamente.

Zaragoza, 28 de Junio de 2018

Fdo: _____

*Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás:
análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃*

Metanación de CO₂ con hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

RESUMEN

Con objeto de abordar la problemática acarreada por el excedente de energía en periodos de baja demanda que atraviesan las energías renovables, en el actual proyecto se afronta una solución al almacenamiento de este tipo de energía. Para ello, se parte del concepto ‘*Power to gas*’ pretendiéndose transformar esa energía en metano. Por un lado, es necesaria la presencia de H₂ (que se obtendría previamente por electrólisis del agua, usando esa energía excedente procedente de fuentes renovables). Por otro, la de CO₂ atmosférico, de conocido efecto invernadero, procedente de procesos de combustión y/o captura.

El trabajo estudia la obtención de CH₄ mediante la reacción de *Sabatier* utilizando un reactor catalítico de lecho fluidizado. Se analizarán dos catalizadores soportados en alúmina, uno de níquel (10 % en peso) y otro de Rutenio (3 % en peso). El porcentaje está medido como cantidad de fase metálica presente en cada catalizador.

Este trabajo plantea la evaluación del comportamiento de dichos catalizadores en condiciones idénticas. Para ello, se analizan dos variables principales: la influencia de la temperatura y el efecto de la presión parcial de los reactivos alimentados. La temperatura en el reactor está comprendida entre 400 °C y 250 °C (en intervalos de 25 °C). La presión parcial de los reactivos se varía en función de la relación H₂:CO₂ en el rango de 2:1 a 6:1. La hidrogenación se lleva a cabo tanto para corrientes de CO₂ como de biogás sintético (mezclas CO₂+CH₄).

ÍNDICE GENERAL.

AGRADECIMIENTOS.....	III
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD.....	V
RESUMEN.....	VII
ÍNDICE GENERAL.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABLAS.....	XIII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Situación actual y problemática a investigar.....	1
1.2 Obtención y usos del H ₂	2
1.3 Obtención del CO ₂	3
1.4 Concepto “Power to Gas”.....	3
1.5 Biogás en el proceso “Power to Gas”.....	5
1.6 Plantas en Funcionamiento.....	6
1.7 Catalizadores y soporte utilizados.....	6
1.8 Objetivos y alcance del trabajo fin de grado.....	7
2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	8
2.1 Descripción de la planta experimental.....	8
2.1.1 Zona de alimentación.....	9
2.1.2 Zona de reacción.....	9
2.1.3 Zona de adquisición de datos.....	10
2.2 Descripción de los sólidos utilizados.....	11
2.3 Caracterización de los sólidos empleados.....	11
2.3.1 Determinación de la superficie específica (BET).....	11
2.3.2 Difractometría de rayos X (XRD).....	12
2.3.3 Fluorescencia.....	13
2.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	13
2.4 Condiciones de operación.....	14
3. ESTUDIOS PREVIOS.....	15
3.1 Estudio termodinámico.....	15
3.2 Estudio velocidad mínima fluidización.....	16

4. RESULTADOS.....	17
4.1 Activación de los catalizadores.....	17
4.2 Análisis de condiciones para la alimentación de CO ₂ (sin metano).....	18
4.2.1 Catalizador de rutenio: Efecto de la temperatura y la presión parcial.....	18
4.2.2 Ensayo repetitibilidad con catalizador de rutenio.....	20
4.2.3 Catalizador de níquel: Efecto de la temperatura y la presión parcial.....	22
4.2.4 Ensayo repetitibilidad con catalizador de níquel.....	24
4.2.5 Comparativa de actividad entre catalizador de rutenio y níquel para una alimentación sin metano.....	26
4.3 Análisis de condiciones para la alimentación de biogás.....	27
4.3.1 Catalizador de rutenio: efecto de la temperatura a diferentes relaciones H ₂ :CO ₂ alimentando biogás.....	27
4.3.2 Catalizador de níquel: efecto de la temperatura a diferentes relaciones H ₂ :CO ₂ alimentando biogás.....	30
4.3.3 Comparativa de actividad entre catalizador de rutenio y de níquel para una alimentación de biogás.....	33
4.4 Comparativa de actividad específica de ambos catalizadores.....	34
4.5 Comparativa de rendimiento para los catalizadores frente a otros estudios previos de literatura.....	35
5. CONCLUSIONES.....	37
6. TRABAJO FUTURO.....	38
7. BIBLIOGRAFÍA.....	39
8. ANEXOS.....	42
A. Calibración medidores de flujo másico.....	42
B. Programación del horno.....	43
C. Descripción del método cromatográfico y calibración cromatográfica.....	43
C1. Calibración cromatográfica.....	44
D. Puesta en marcha de la planta experimental.....	45
D1. Carga del reactor.....	45
D2 Encendido de equipos y aperturas de válvulas.....	46
D3 Ensayo de activación.....	46
D4 Ensayo de reacción.....	47
E. Cálculo preparación de catalizadores.....	47
F. Método de preparación de catalizadores.....	47
G. Descripción de los métodos de caracterización.....	48

*Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás:
análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃*

G1. BET	48
G2. XRD	48
G3. TPR.	49
G.4 XRF.....	49
H. Cálculo velocidad de mínima fluidización.....	49
I. Activación de los catalizadores.....	51
J. Estudios de Repetibilidad.	52
K. Cálculos de actividad por gramo de catalizador.	54
L. Balance de materia y errores en los ensayos.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo energía primaria en España, Europa y mundial 2015 [BP, 2016].....	1
Figura 2. Ejemplo del proceso Power to Gas. Figura adaptada de [Götz et al., 2016].....	4
Figura 3. Esquema de la instalación experimental.	8
Figura 4. Esquema del reactor catalítico de lecho fluidizado.....	10
Figura 5. Resultados pruebas XRD de los sólidos utilizados.....	12
Figura 6. Ensayos TPR para las fases activas de los catalizadores usados.	13
Figura 7. Estudio del comportamiento de los flujos molares en función de la temperatura. Relación estequiométrica H ₂ :CO ₂ 4:1.	15
Figura 8. Conversión de hidrógeno: Influencia de la temperatura a distintas relaciones H ₂ :CO ₂ utilizando catalizador de rutenio.	19
Figura 9. Conversión de dióxido de carbono: Influencia de la temperatura a distintas relaciones H ₂ :CO ₂ utilizando catalizador de rutenio.	19
Figura 10. Comparación entre las conversiones experimentales y de equilibrio para los experimentos de metanación con catalizador de rutenio y 90 % de reactivos.	20
Figura 11. Repetición experimento con catalizador de rutenio relación H ₂ :CO ₂ = 4:1..	21
Figura 12. Representación experimento con catalizador de rutenio frente al equilibrio relación H ₂ :CO ₂ = 4:1.....	21
Figura 13. Influencia de la temperatura y la ratio de reactivos en la conversión de H ₂ utilizando el catalizador Ni 10% en peso/Al ₂ O ₃ para alimentación sin metano.....	22
Figura 14. Influencia de la temperatura y la ratio de reactivos en la conversión de CO ₂ utilizando el catalizador Ni 10% en peso/Al ₂ O ₃ para alimentación sin metano.....	23
Figura 15. Comparación entre las conversiones experimentales y de equilibrio para los experimentos de metanación con catalizador de níquel y 90 % de reactivos.....	24
Figura 16. Repetición experimento con catalizador de níquel relación H ₂ :CO ₂ = 4:1 ...	25
Figura 17. Representación experimento con catalizador de níquel frente al equilibrio relación H ₂ :CO ₂ = 4:1.....	25
Figura 18. Comparativa de conversión para el catalizador de níquel y rutenio con respecto al equilibrio para una alimentación sin metano.	26
Figura 19. Conversión de hidrógeno a diferentes temperaturas y relaciones H ₂ :CO ₂ , usando como alimentación biogás con ratio CH ₄ :CO ₂ de 7:3. Catalizador Ru.....	28
Figura 20. Conversión de dióxido de carbono a diferentes temperaturas y relaciones H ₂ :CO ₂ , usando como alimentación biogás con ratio CH ₄ :CO ₂ de 7:3. Catalizador Ru.	29
Figura 21. Comparativa de las conversiones experimentales y de equilibrio para el biogás usando catalizador de rutenio. Ratio CH ₄ :CO ₂ 7:3.....	30
Figura 22. Conversión de hidrógeno con catalizador de níquel para alimentación de biogás.....	31
Figura 23. Conversión de dióxido de carbono con catalizador de níquel para alimentación de biogás.....	31

Figura 24. Comparativa de las conversiones experimentales y de equilibrio para el biogás usando catalizador de níquel. Ratio CH ₄ :CO ₂ 7:3	32
Figura 25. Comparativa de conversión para el catalizador de níquel y rutenio con respecto al equilibrio para una alimentación de biogás.	33
Figura 26. Comparativa de la velocidad de reacción por gramo de catalizador para la relación 4:1.	34
Figura 27. Comparativa del rendimiento obtenido a partir de los catalizadores usados a diferentes temperaturas.....	36
Figura A.1 Calibrado medidor CH ₄	42
Figura A.2 Calibrado medidor N ₂	42
Figura A.3 Calibrado medidor CO ₂	42
Figura A.4 Calibrado medidor Ar	42
Figura A.5 Calibrado medidor H ₂	43
Figura A.6 Calibración CH ₄ canal 1.....	44
Figura A.7 Calibración CH ₄ canal 2.....	44
Figura A.8 Calibración CH ₄ canal 3.....	45
Figura A.9 Calibración CO ₂ canal 3.....	45
Figura A.10 Calibración N ₂ canal 2.....	45
Figura A.11 Calibración H ₂ canal 2.....	45
Figura A.12 Determinación ΔP del lecho.....	50
Figura A.13 Cálculo U _{mf} a 298K.	50
Figura A.14 Activación acumulada cat. Ru.....	51
Figura A.15 Activación por día cat. Ru.....	51
Figura A.16 Ensayo repetitibilidad para alimentación de H ₂ :CO ₂ con relación 4:1 con catalizador de rutenio.....	52
Figura A.17 Ensayo repetitibilidad para alimentación de H ₂ :CO ₂ con relación 2:1 con catalizador de rutenio.....	53
Figura A.18 Ensayo repetitibilidad para una alimentación de H ₂ :CO ₂ con relación 4:1 con catalizador de níquel.	53
Figura A.19 Representación actividad catalítica por gramo de catalizador para la relación 2:1.	54
Figura A.20 Representación actividad catalítica por gramo de catalizador para la relación 6:1.	55
Figura A.21 Balances de materia para alimentación de CO ₂	56
Figura A.22 Balances de materia para alimentación de biogás.	56

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Conversión y selectividad a diferentes temperaturas para la metanación en condiciones estequiométricas usando catalizador de Ru (3% en peso) en lecho fijo. GHSV: 10000h ⁻¹ . Adaptada de [Zheng et al., 2016].	5
Tabla 2. Comparativa conversión y rendimientos en el proceso de metanación usando catalizadores de Ru y Ni. Ratio H ₂ :CO ₂ 4:1 en lecho fijo. GHSV:55000h ⁻¹ . Obtenido de [Garbarino et al., 2016].....	5
Tabla 3. Valores superficie específica para los sólidos preparados.	12
Tabla 4. Fluorescencia del catalizador de Ni.....	13
Tabla 5. Fluorescencia del catalizador Rutenio.....	13
Tabla 6. Condiciones experimentales para una alimentación sin metano.	14
Tabla 7. Condiciones experimentales para una mezcla representativa de biogás.	14
Tabla 8. Influencia de la temperatura en la velocidad de mínima fluidización.....	16
Tabla 9. Condiciones activación catalizador de rutenio.....	17
Tabla 10. Condiciones de activación catalizador de níquel.....	17
Tabla A.1 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo alimentación de CO ₂ sin metano con catalizador de rutenio.....	57
Tabla A.2 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo con alimentación de CO ₂ sin metano con catalizador de níquel.	57
Tabla A3 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo con alimentación de biogás y catalizador de rutenio.	57
Tabla A.4 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo con alimentación de biogás y catalizador de níquel.....	58

*Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás:
análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃*

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Situación actual y problemática a investigar.

En la actualidad el consumo de energía procedente de combustibles fósiles continúa al alza, por ejemplo, países como China o India prevén un aumento de consumo de petróleo. Teniendo en cuenta la dependencia que se tiene de esta fuente fósil, países como EEUU, se comprometen a un descenso del consumo de 4.9 millones de barriles diarios.

En este contexto, China, Estados Unidos, India y la Unión Europea se han propuesto como objetivo un descenso gradual del consumo de energías fósiles alcanzando un pico para el 2020 y a partir de este momento, alcanzar progresivamente la previsión de que el 60 % de la energía eléctrica generada en el año 2040, provenga de energías renovables siendo de este porcentaje la mitad energías solar y eólica [Minetad, 2016a].

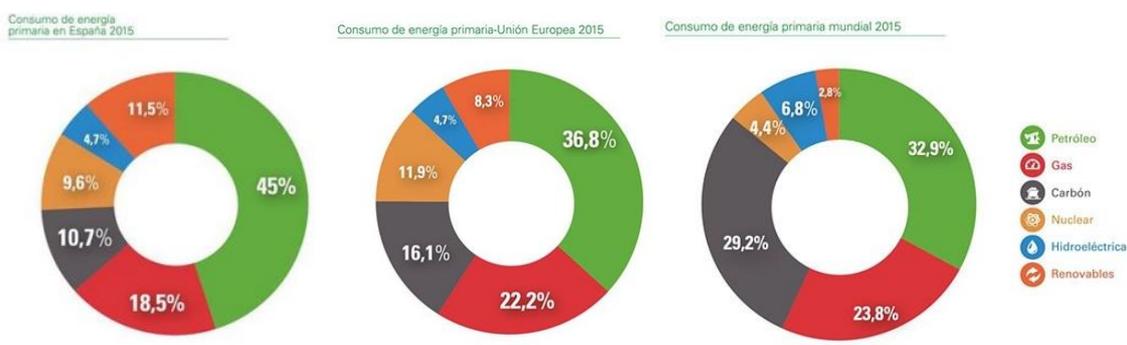


Figura 1. Consumo energía primaria en España, Europa y mundial 2015 [BP, 2016].

En España se estima una disminución significativa del consumo de petróleo, así como de energía nuclear debido a la sustitución por gas en generación eléctrica. En el lado opuesto, se sitúa la demanda de gas natural para la que se estima un aumento del 2.4 % anual hasta su estabilización representando un 27.5 % del total del consumo de energías primarias en 2020. Así como un aumento paulatino de las energías renovables, hasta alcanzar su tope en 19.5 % superando las contribuciones de carbón y energía nuclear para el año 2020 [Minetad, 2016b].

Por otro lado, se presenta la problemática de la obtención de energía a partir de combustibles fósiles, que es la de las emisiones de CO₂ generadas. Siendo los países desarrollados los causantes de la mayor parte de las emisiones [Word Bank Group, 2014]. Estas emisiones son las causantes del efecto invernadero, lo que contribuye al cambio climático. Como consecuencia, se establece el Acuerdo de París cuyo objetivo es reducir las emisiones globales de CO₂ en un 50 % así como evitar que el incremento de la temperatura media global aumente 2 °C respecto a los niveles preindustriales [Mapama, 2015].

A causa del aumento de los niveles de emisiones que conducen al efecto invernadero, así como del aumento de la demanda energética, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías más respetuosas con el medio ambiente [Gahleitner, 2013]. En consecuencia, la Unión Europea, ha propuesto el objetivo de que el 20 % de la energía suministrada en Europa proceda de fuentes renovables para el año 2020. Es ahí donde la energía solar y la eólica juegan un papel fundamental. Sin embargo, este tipo de energía es fluctuante e intermitente, ya que depende directamente de las condiciones climáticas, lo que supone un problema para el suministro equilibrado actual a la red eléctrica [Götz et al., 2016].

Hasta ahora, el almacenamiento de este tipo de energía se ha visto solucionado a corto plazo con el uso de condensadores, baterías, etc., pero la idea de potenciar esta forma de obtención de energía en países como Alemania o Finlandia plantea la necesidad de desarrollar técnicas de almacenamiento a largo plazo.

Es aquí donde adquiere gran importancia el concepto ‘‘Power to Gas’’, que consiste en una transformación de la energía en combustibles gaseosos, aprovechando los excedentes de energía de origen renovable producidos en periodos de baja demanda para conseguir reactivos como el H₂ (mediante la hidrólisis del agua) que, junto al dióxido de carbono, pueda producir compuestos de gran energía y fácilmente transportables aprovechando la red gasista actual [Tsupari et al., 2016].

1.2 Obtención y usos del H₂.

En la actualidad, la producción mundial de hidrógeno está en torno a 50 millones de toneladas por año. La utilización de éste como vector energético es muy prometedora ya que no contribuye al efecto invernadero. Sin embargo, debido a su alta difusividad en muchos materiales, su almacenamiento requiere altas presiones, bajas temperaturas y materiales especiales para limitar su difusión y fugas, ya que éstas pueden provocar riesgo de explosión. Este problema de almacenamiento junto con la escasa red de distribución estandarizada para hidrógeno implica la necesidad de desarrollar otras alternativas tecnológicas [Gahleitner, 2013].

La mayor parte del hidrógeno es producida a partir de combustibles fósiles por procesos de reformado. Una mínima parte es producida mediante hidrólisis del agua, que permite obtener hidrógeno de alta pureza, pero con costes y necesidades energéticas elevadas. Sin embargo, si dicha energía proviene del excedente de electricidad a partir de fuentes renovables y si además se consume alguna fuente de carbono como el CO₂ o el biogás, hace el proceso muy atractivo desde un punto de vista medioambiental. El producto obtenido mayoritariamente será metano, cuyo almacenamiento no es problemático y puede ser incluido en la red gasística actual [Gahleitner, 2013] y [Götz et al., 2016].

1.3 Obtención del CO₂.

El dióxido de carbono puede ser obtenido a partir de combustibles fósiles mediante la captura del carbono en plantas de quemado de carbón o como subproducto en la producción industrial de cemento o cal. El dióxido de carbono regenerado es proporcionado como subproducto en procesos de fermentación de biogás y en la gasificación de biomasa. También puede ser extraído del aire atmosférico. [Gahleitner, 2013].

La acumulación de emisiones de CO₂ en la atmósfera debido a la industrialización está siendo una de las principales responsables del cambio climático, lo cual ha despertado un interés creciente en el entorno de la comunidad científica que investiga cómo reducir las emisiones [Duyar et al., 2015]. Se pueden aplicar diferentes estrategias para disminuir las emisiones de dióxido de carbono de carácter antropogénico, siendo una de las alternativas más prometedoras su hidrogenación en combustibles útiles para posteriores usos químicos.

Uno de los productos que se puede obtener a través de la hidrogenación de dióxido de carbono es metano, el cual puede ser usado para varios fines ya que se inyecta directamente en la red de gas existente [García-García et al., 2016]. Además, este proceso de metanación basado en la reacción de Sabatier [Ec.1] reduciría los requerimientos energéticos debidos al almacenamiento y transporte de CO₂.



Así mismo, la producción de este gas natural sintético está en estudio y hasta ahora se ha observado que se puede llevar a cabo con grandes eficiencias, pudiendo ser reutilizado como combustible en instalaciones industriales al mismo tiempo que se reducen las emisiones de CO₂ [Duyar et al., 2015].

1.4 Concepto “Power to Gas”.

La estrategia “Power to Gas” parte de la conversión del exceso de energía eléctrica producida, por ejemplo, de las fuentes de energía renovables (solar o eólica) que debido a su naturaleza son siempre fluctuantes, en combustibles gaseosos como metano u otro tipo de gas natural sintético (SNG). Estos productos pueden ser usados como sustitutivos de los combustibles tradicionales, contribuyendo a la disminución del impacto medioambiental, de acuerdo con la Directiva Europea 2009/28/CE (2009) que promueve la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y el uso de energía procedente de recursos renovables. La tecnología “Power to Gas” forma parte de la integración de procesos que se plantea desarrollar desde 2010 hasta 2050 y que se plantean para ser cada día más sostenibles y eficientes [Leonzio, 2017]. En la Figura 2 se representa un esquema del proceso “Power to Gas”.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

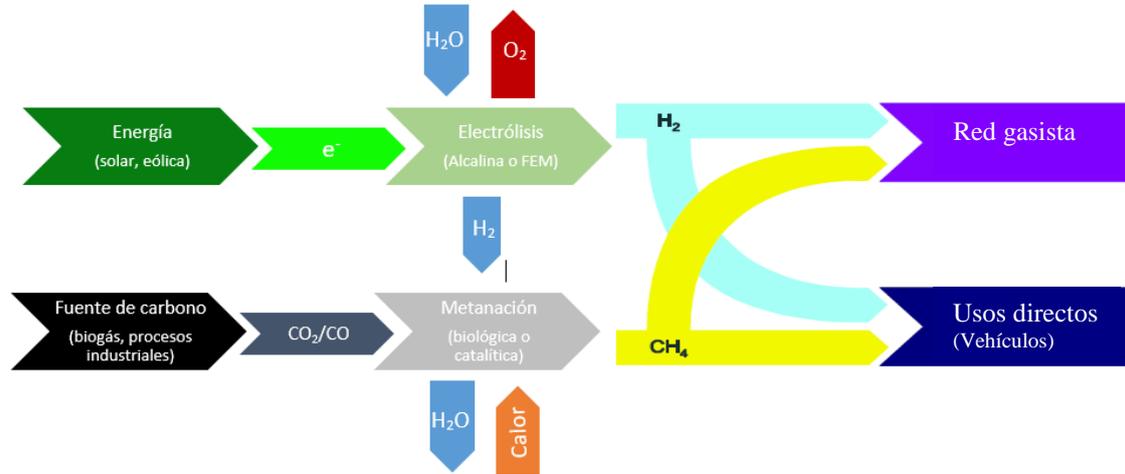


Figura 2. Ejemplo del proceso *Power to Gas*. Figura adaptada de [Götz et al., 2016].

El presente estudio se centrará en la etapa de metanación del proceso “*Power to Gas*” que se basa en la reacción de Sabatier [Ec. 1] [Götz et al., 2016]. Por la cual se hace reaccionar hidrógeno con una fuente de carbono (CO₂/CO) en un reactor de lecho catalítico. Las reacciones llevadas a cabo son fuertemente exotérmicas y requiere catalizadores como níquel o rutenio para no favorecer la selectividad a monóxido de carbono mediante la reacción de *Water Gas Shift (WGS)* inversa [Ec. 2] [Gahleitner, 2013] y [García-García et al., 2016]. Además, otro tipo de reacciones pueden verse implicadas, reduciendo el rendimiento a metano, tales como la reacción de reformado con vapor (*steam reforming*) [Ec. 3] o la reacción de *Boudouard* [Ec. 4].



En las Tablas 1 y 2 se muestran resultados del proceso de metanación de CO₂, correspondientes a bibliografía reciente y con catalizadores basados en Ni y/o Ru [Zheng et al., 2016] y [Garbarino et al., 2016]. El proceso de metanación se realiza en unas condiciones de temperaturas relativamente bajas, entre 250 °C y 400 °C con intervalos de variación de temperaturas de 25 °C. A temperatura por encima de 400 °C reportan un descenso de la conversión. Lo mismo ocurre al disminuir la temperatura por debajo de 250 °C, obteniéndose la mayor conversión a temperaturas en torno a 350 °C. La selectividad a metano a temperaturas menores de 350 °C fue del 100%, mientras que pequeñas proporciones de CO fueron detectadas a temperaturas mayores de 400 °C. Además, al trabajar a temperaturas mayores de 500 °C aumentaba el castigo térmico sobre el catalizador pudiéndose provocar sinterización.

Tabla 1. Conversión y selectividad a diferentes temperaturas para la metanación en condiciones estequiométricas usando catalizador de Ru (3% en peso) en lecho fijo. GHSV: 10000h⁻¹. Adaptada de [Zheng et al., 2016].

T ^a (°C)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{CO} (%)
150	0,1	100	0
200	5,6	100	0
250	36.7	100	0
300	69.1	100	0
350	81.7	100	0
400	75.8	99.1	0.9
450	69.4	94.1	5.9

Tabla 2. Comparativa conversión y rendimientos en el proceso de metanación usando catalizadores de Ru y Ni. Ratio H₂:CO₂ 4:1 en lecho fijo. GHSV:55000h⁻¹. Obtenido de [Garbarino et al., 2016].

T ^a (°C)	3%Ru/Al ₂ O ₃			20% Ni/Al ₂ O ₃		
	X _{CO2}	Y _{CH4}	Y _{CO}	X _{CO2}	Y _{CH4}	Y _{CO}
250	3%	3%	0%	4%	4%	0%
300	4%	4%	0%	20%	20%	0%
350	23%-39%	23%-39%	0%	58%	54%	4%
400	72%-79%	69%-77%	3%	77%	73%	4%
450	76%	69%	7%	79%	72%	7%
500	69%	55%	15%	74%	62%	12%
450	76%	68%	8%	79%	76%	4%
400	85%	82%	3%	81%	78%	2%
350	86%	86%	0%	59%	59%	0%
300	59%	59%	0%	21%	21%	0%
250	11%	11%	0%	4%	4%	0%

Dada la exotermicidad de la reacción de Sabatier, estos trabajos realizados en reactor de lecho fijo, están expuestos a la formación de ‘hot spots’ o puntos calientes en el lecho, con los consiguientes problemas de pérdida de selectividad, y también de estabilidad por formación de coque y sinterización del catalizador. Esto ya fue comprobado en un trabajo previo en este laboratorio [Esteban, 2017]. En este trabajo se propone el lecho fluidizado como alternativa que eliminaría el problema de la isotermicidad en el lecho.

1.5 Biogás en el proceso “Power to Gas”.

En la actualidad existe un creciente interés por el desarrollo de procesos de transformación de energía. El biogás se muestra como una prometedora fuente de carbono renovable alternativa a los combustibles (fósiles y gaseosos) convencionales. El biogás es producido mediante una digestión anaerobia a partir de desechos orgánicos y su composición es altamente dependiente de la materia prima originada, conteniendo principalmente un 60-65 % de CH₄, 30-35 % CO₂, 1 % N₂ y pequeños porcentajes de H₂S, H₂ y vapor de agua [Izquierdo-Colorado et al., 2018].

El uso de una corriente de biogás permite obtener un alto contenido de metano en la corriente de salida (hasta un 96%). A su vez, este incremento de metano en la corriente de salida viene acompañado de una disminución del contenido en CO en comparación con una mezcla resultante obtenida a partir de H₂ y CO₂ [Kirchbacher et al., 2018]. Sin embargo, el uso de mezclas con alto contenido de metano presenta el inconveniente de la necesidad de altas presiones en el reactor y bajas velocidades espaciales para llegar a alcanzar un alto contenido de metano a la salida. Además de la necesidad de múltiples etapas y la presencia de dos reactores para alcanzar los requisitos necesarios para ser incorporado a la red gasista [Kirchbacher et al., 2018] y [Witte et al., 2018].

También es importante destacar la influencia del tipo de catalizador utilizado, ya que, en este proceso, un reactor de lecho fijo necesita una carga de catalizador 3 veces mayor que un reactor de lecho fluidizado. Además, al segundo reactor de metanación no debe incorporarse una mezcla H₂:CO₂ mayor de 4.03 lo cual no es fácil de conseguir debido a las fluctuaciones en la composición del biogás [Witte et al., 2018].

1.6 Plantas en Funcionamiento.

La producción de gas natural sintético procedente de la hidrogenación de CO₂ con H₂ renovable es una de las opciones más prometedoras [Duyar et al., 2015]. Es por ello, que muchos países estén centrando sus esfuerzos en la creación de plantas piloto “*Power to Gas*”. La mayor parte de estos proyectos (95%) están situados en Europa y América del Norte [Gahleitner, 2013]. Alemania ha mostrado un gran énfasis en el desarrollo de estos proyectos, ya que estima que la energía excedentaria generada para el año 2050 se situará entre 90 kWh y 270 kWh dependiendo del desarrollo de las mejoras en la red eléctrica y de la capacidad de control de generación y carga a la red [Kühn et al., 2014].

Estas estimaciones se tradujeron en la instalación más grande construida en el mundo hasta la fecha (6MWe). Es la planta e-gas de Audi, operativa desde 2013 y ubicada en Werlte (Alemania). Basada en la metanación catalítica de hidrógeno puro y dióxido de carbono en un reactor de lecho fijo. El hidrógeno procede de la hidrólisis alcalina de los excedentes energéticos de un parque eólico en el mar del norte. El CO₂ proviene de una planta de biogás cercana. La planta es capaz de producir 325 Nm³/h de CH₄ obteniéndose una cantidad energética de 6MWe e introduciendo una corriente de H₂ de 1300 Nm³/h. [Bailera et al., 2017] y [Gahleitner, 2013].

1.7 Catalizadores y soporte utilizados.

En sus primeros trabajos, Sabatier y Senderens descubrieron que el níquel era capaz de catalizar la reacción de metanación [Ec. 1]. Más de 100 años después se ha comprobado que otros metales, principalmente entre los grupos 8-10 de la Tabla Periódica, son aptos para esta reacción. La clasificación de la fase activa según su actividad y selectividad es la siguiente: Ru>Fe>Ni>Co>Mo y Ni>Co>Fe>Ru, respectivamente [Steffgen et al., 2006]. En este estudio se utiliza, en primer lugar, un

catalizador de Rutenio, puesto que *a priori* es el más activo catalíticamente. Como desventaja importante está su costo elevado, mucho mayor que el níquel, que restringe su uso hacia aplicaciones a menor escala [Rönsch et al., 2016]. Por otro lado, se trabaja con un catalizador de níquel, ya que se trata del más selectivo dentro de la clasificación anterior y, además, tiene menor coste lo que facilita su escalado a nivel industrial. Además, catalizadores con alto contenido en níquel presentan gran actividad a bajas temperaturas 250-450 °C y por tanto, son adecuados para trabajar con altas velocidades espaciales [Garbarino et al., 2016]. El principal inconveniente que presenta es que puede generar deposición de coque que, puede desactivar el catalizador.

Otra de las variables influyentes en la conversión y rendimiento que se vaya a obtener es el soporte [Frontera et al., 2017]. Por lo que han sido estudiados múltiples soportes metálicos, determinando que una de las mejores opciones es el soporte Al₂O₃ por su conversión y rendimiento [Pandey & Deo, 2016]. Además, existen otro tipo de soportes a partir de polímeros de interés en los cuales no se entrará en el presente proyecto [Frontera et al., 2017].

1.8 Objetivos y alcance del trabajo fin de grado.

El proyecto en estudio se centra en la fase de metanación del proceso “*Power to Gas*” de forma que partiendo de materias primas como el hidrógeno electrolítico y CO₂ secuestrado, por ejemplo, se obtiene metano mediante la reacción de Sabatier. El objetivo es establecer una comparativa entre los catalizadores que mayor rendimiento ofrecen según la bibliografía estudiada. Así, se busca determinar cuál de ellos ofrece mayores ventajas operacionales. El estudio se llevará a cabo en un reactor de lecho fluidizado donde se estudiará la influencia de la temperatura y la presión parcial de los reactivos. Los resultados de la reacción se cuantificarán mediante cromatografía de gases y su posterior traducción a efectos de conversión y rendimiento.

Hay que añadir la realización de un estudio preliminar para determinar las condiciones de operación del reactor de lecho fluidizado, mediante la realización de un estudio de fluidización de los sólidos.

2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

A continuación, se muestra un esquema y los detalles de la planta experimental del laboratorio en la que se ha llevado a cabo el presente proyecto, así como una breve justificación de los materiales y sólidos escogidos para llevar a cabo el estudio, incluyendo la caracterización de los sólidos ‘frescos’ (previa a su uso en la reacción).

2.1 Descripción de la planta experimental

El presente proyecto se ha llevado a cabo en el “Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno” dentro del grupo de *Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería de reactores* (CREG) que a su vez está integrado en el *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón* (I3A) ubicado en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

En la Figura 3 se puede observar un esquema de la planta experimental en la que se pueden apreciar tres zonas principales: la zona de alimentación, la zona de reacción y la zona de adquisición de datos.

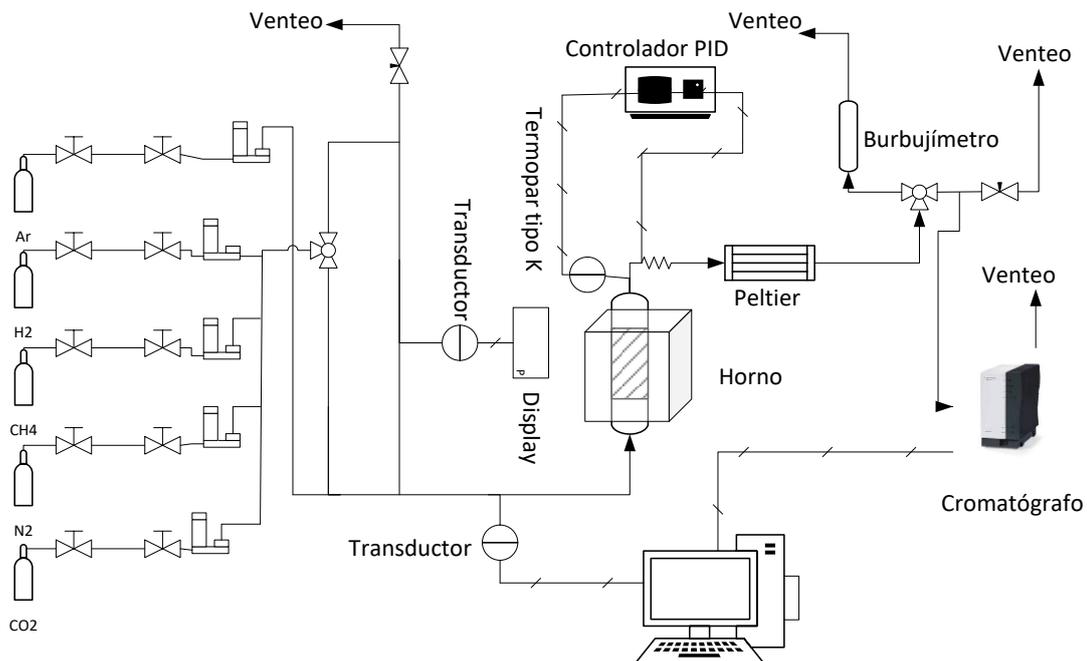


Figura 3. Esquema de la instalación experimental.

2.1.1 Zona de alimentación

En esta zona se encuentran los gases utilizados durante todo el proceso, siendo: H₂, Ar, N₂ (con una pureza del 99.995%), CH₄ (99.5%), y CO₂ (99.98%). El N₂ se utilizará como patrón interno para cuantificar la contracción por reacción sufrida por la corriente de gases reactivos en los periodos de activación y reacción y así poder determinar las conversiones obtenidas. A su vez, junto con el Ar, también tienen la función de actuar como diluyentes del H₂ reduciendo así la explosividad de la mezcla. Los caudales de estos gases son medidos y alimentados mediante medidores-controladores de flujo másico *Brooks* (H₂) y *Alicat Scientific* (Ar, N₂, CO₂, CH₄). La calibración de estos medidores puede observarse en el Anexo A.

En el montaje de la planta se pueden diferenciar dos vías de introducción de gases, una línea de argón y una línea compuesta por los gases de reacción CO₂, H₂, CH₄ el patrón interno (N₂) que desemboca en una válvula de 3 vías, permitiendo su mezcla con la línea de argón o su envío hacia venteo. Esta disposición facilita el calentamiento del lecho con gas inerte hasta la temperatura deseada. Además, se hacen pasar los reactivos hacia venteo para estabilizar el caudal de dicha línea. Una vez en la temperatura deseada, se iguala la presión entre la línea de venteo de gases reactivos y la línea de inerte que pasa por el reactor mediante una válvula de aguja. Dichas presiones se miden mediante transductores de presión RS (medición de 0 a 10 bar). Para empezar la reacción, se conmutará la válvula de 3 vías de los reactivos para obtener la mezcla de los gases de reacción. En todo momento se mide y registra la presión que genera el lecho de catalizador junto a la placa porosa mediante un transductor de 0 a 1 bar.

2.1.2 Zona de reacción.

Se trabaja con un reactor de lecho fluidizado de cuarzo en posición vertical (ver Figura 4). Sus dimensiones son de 26 mm de diámetro interno, 2 mm de espesor y 540 mm de longitud. En su interior se halla un soporte constituido por una placa porosa de cuarzo de diámetro de poro >90 μm que soporta un lecho catalítico de 72 mm de longitud en reposo (20 g de catalizador). En la parte superior del reactor se sitúa un tapón de silicona que cumplirá la función de cierre y por su parte central, se dispone un termopar tipo K (la zona de medición quedará ubicada radialmente en la mitad del reactor y a mitad de altura del lecho catalítico) con el cuál se realizará la medición y el control de la temperatura, esto último mediante un horno eléctrico de 1.5 kW_e de potencia y un controlador PID (para la programación y control de dicha la temperatura). La programación utilizada se muestra en el Anexo B.

La salida de los gases se realiza por una tubería lateral situada en la parte superior del reactor, la cual se encuentra calefactada (alrededor de 180°C) a través de una resistencia eléctrica *Omega*, controlada mediante un termopar tipo K y un controlador tipo PID. El objetivo es evitar cualquier condensación de agua antes del módulo *Peltier*. Este módulo tiene la función de retirar los líquidos condensables producidos en la reacción que podrían provocar daños en el sistema electrónico del cromatógrafo de gases.

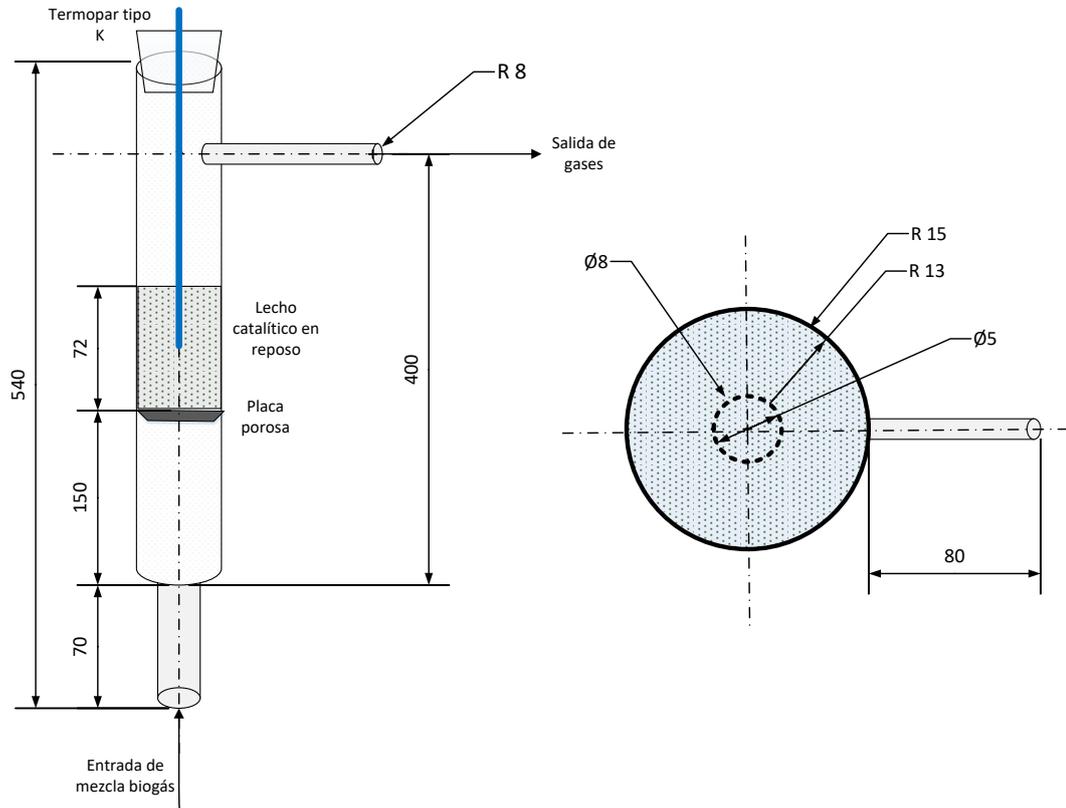


Figura 4. Esquema del reactor catalítico de lecho fluidizado.

2.1.3 Zona de adquisición de datos.

Seguido del módulo *Peltier* se sitúa una válvula de 3 vías, pudiendo conmutar la salida de gases hacia un burbujímetro (con salida a venteo) o hacia el cromatógrafo de gases. La función del burbujímetro es la cuantificación de los caudales de gases. A su vez, en la línea del cromatógrafo se dispone de una válvula de aguja que restringe el paso de caudal de gases repartiéndose entre venteo y entrada al cromatógrafo (Agilent 490 Micro GC) con el fin de controlar la entrada de caudal de gas a éste. En el Anexo C se dispone de más información acerca de funcionamiento, configuración de columnas y detectores, y calibraciones de los gases medidos.

La interconexión de las diferentes zonas de la planta se ha realizado mediante tuberías de nylon o acero inoxidable ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, y $\frac{1}{16}$ de pulgada), habiéndose utilizado acero inoxidable para aquellas que transportan vapores condensables.

En el Anexo D se dispone de una información detallada acerca del funcionamiento y puesta en marcha de la planta experimental.

2.2 Descripción de los sólidos utilizados.

En este apartado se hace un breve comentario acerca de los sólidos (metales y soportes) utilizados en la realización de los ensayos.

En primer lugar, en cuanto a la fase activa de los catalizadores se decidió utilizar níquel y rutenio. La elección de níquel se realizó atendiendo a las razones de su bajo coste, su interés industrial y su buena actividad y selectividad [Danaci et al., 2016]. Por otro lado, se utilizó rutenio debido a su alta actividad por gramo de catalizador, así como una muy buena selectividad a metano [Garbarino et al., 2016].

Otra de las variables influyentes en el proceso es el soporte utilizado ya que puede afectar al grado de actividad y selectividad del catalizador [Muroyama et al., 2016]. Además, para este estudio en concreto, es importante la elección de un material que tenga buenas características fluidodinámicas debido a la importancia de éstas en el proceso, tal y como se verá en el Apartado 3.2. Con todo ello, y basándose en el estudio de investigadores como [Jalama, 2017] se ha optado por utilizar la alúmina como soporte de la fase activa.

La preparación del catalizador se realiza mediante el método de impregnación a humedad incipiente a partir de los precursores Ni(NO₃)₃·6H₂O y RuCl₃·3H₂O (ambos Sigma-Aldrich) y el soporte de Al₂O₃ (*Sasol- Puralox® SCCa-150/200*). Los cálculos realizados y el método de preparación pueden observarse más detalladamente en los Anexos E y F respectivamente.

2.3 Caracterización de los sólidos empleados.

Con el fin de conocer las propiedades más importantes de los sólidos de partida, se llevó a cabo un análisis de éstos mediante una serie de técnicas de caracterización. Las técnicas utilizadas fueron: determinación de la superficie específica del soporte sin calcinar y los catalizadores frescos mediante el método BET (*Brunauer, Emmet y Teller*), el análisis de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X (XRD), el análisis del contenido en metales de los catalizadores ‘frescos’ mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y la identificación de los grados de reducción mediante la reducción a temperatura programada (TPR). Es posible ver una descripción más detallada en el Anexo G.

2.3.1 Determinación de la superficie específica (BET).

El resultado obtenido de la superficie específica de cada sólido se puede observar en la Tabla 3. Cabe destacar el valor de alta superficie específica de la alúmina de partida, aunque presenta una pequeña pérdida de superficie tras la calcinación a 500 °C. Para

ambos catalizadores, tras ser calcinados, se observa una ligera pérdida de superficie específica respecto al soporte, siendo algo mayor en el caso del catalizador de níquel. Esto se atribuye al cubrimiento de poros/superficie por la fase activa depositada, que es mayor para el catalizador con Ni (valores nominales del 10%, frente al 3% del de Ru).

Tabla 3. Valores superficie específica para los sólidos preparados.

Sólido	Superficie específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃ sin calcinar	200 ± 0.4
10% Ni Al ₂ O ₃	174 ± 0.3
3% Ru/ Al ₂ O ₃	190 ± 0.6

2.3.2 Difractometría de rayos X (XRD).

En este ensayo se han determinado las diferentes fases cristalinas presentes para el caso de la alúmina, el catalizador de níquel y el de rutenio ‘frescos’. Los resultados se muestran en la Figura 5. Es necesario destacar la presencia de *gamma alúmina* (γ -Al₂O₃), en todas las muestras analizadas, así como la presencia de óxido de níquel y aluminato de níquel en el catalizador con base Ni y de óxido de rutenio en el catalizador con base Ru.

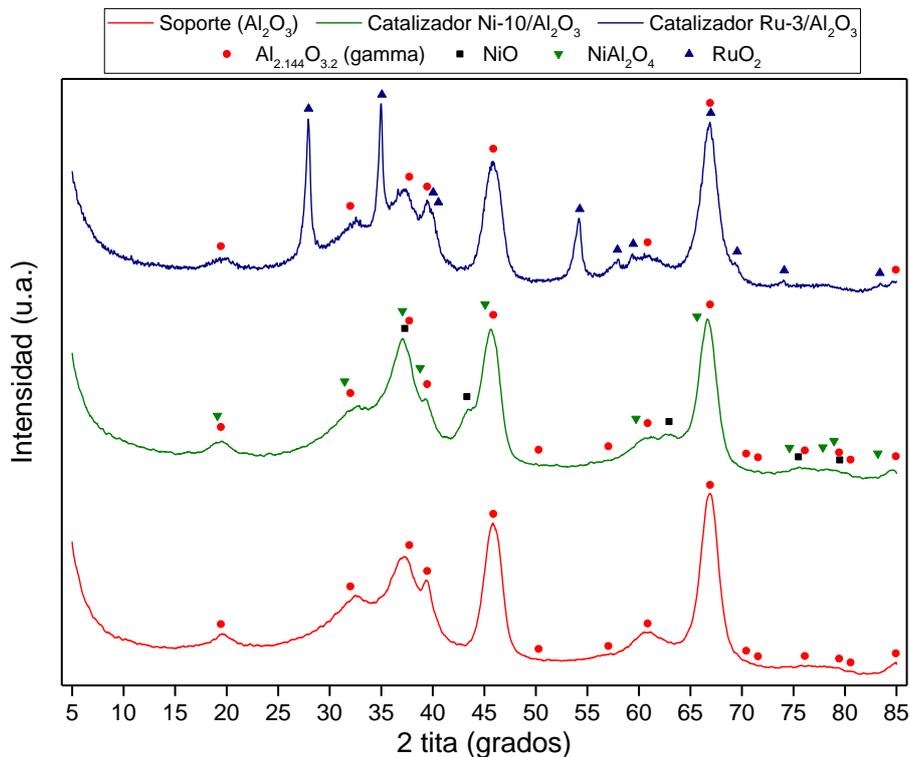


Figura 5. Resultados pruebas XRD de los sólidos utilizados.

2.3.3 Fluorescencia.

En este ensayo se presentan los componentes más significativos que han sido obtenidos en el análisis de la muestra de base Ni (Tabla 4) y la de base Ru (Tabla 5). En ambos casos se puede comprobar que la preparación es correcta, aunque la cantidad de níquel y rutenio metal obtenidas fueron algo superiores a los valores nominales.

Tabla 4. Fluorescencia del catalizador de Ni.

Elemento	Peso (%)	Error Estándar
Al	45.73	0.09
Ni	10.27	0.13
Mg	0.154	0.008
Ti	0.060	0.003
Si	0.015	0.002

Tabla 5. Fluorescencia del catalizador de Ru.

Elemento	Peso (%)	Error Estándar
Al	49.58	0.060
Ru	3.720	0.080
Cl	0.717	0.036
Mg	0.092	0.005
Ti	0.069	0.003

2.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR).

En la Figura 6 se muestran los ensayos TRP realizados para los catalizadores. En ambos casos, se utilizaron 0.1 g de muestra y una rampa de temperatura de 5 °C/min. Los resultados obtenidos para el catalizador de níquel muestran una sola reducción del compuesto NiO a Ni en el rango de temperaturas cercano a 500 °C.

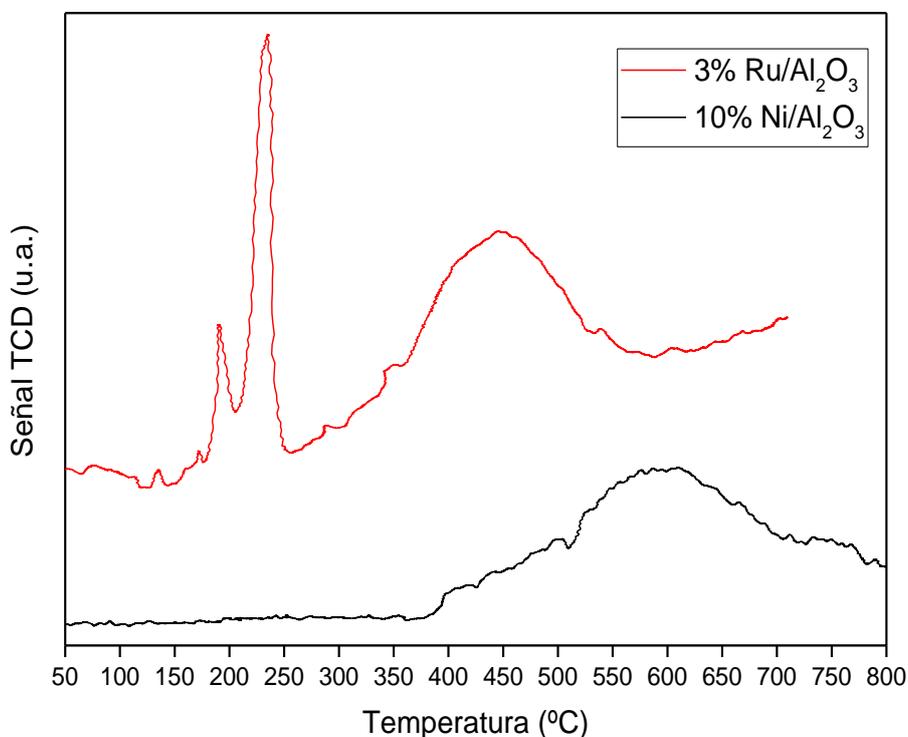


Figura 6. Ensayos TPR para las fases activas de los catalizadores usados.

En cuanto al de rutenio, se observan dos zonas de reducción. Sin embargo, no queda muy clara la causa, ya que es poco probable que se deba a la existencia de RuO₄ o RuO₃, que necesitan temperaturas más altas para su formación y además el ensayo de XRD del catalizador de partida sólo mostraba la presencia de RuO₂.

2.4 Condiciones de operación.

En este apartado se definen las condiciones de operación en las que se trabajará durante los ensayos. Estas condiciones vienen determinadas por las variables a evaluar en el trabajo (temperatura y presión parcial) así como otras variables influentes en el proceso resultantes de los sólidos utilizados, el tipo de reactor, etc... A continuación, en las Tablas 6 y 7 se muestran las condiciones en las que se han llevado a cabo los ensayos estándar para las alimentaciones de CO₂ (sin metano) y biogás, respectivamente.

Tabla 6. Condiciones experimentales para una alimentación sin metano.

pH ₂ (bar)	pAr (bar)	pCO ₂ (bar)	pN ₂ (bar)	Q total (mL STP/min)	T ^a (°C)	d _p (μm)	Peso lecho (g)
0.72	0.05	0.18	0.05	300	400-250 °C	100-200	20

Tabla 7. Condiciones experimentales para una mezcla representativa de biogás.

pH ₂ (bar)	pAr (bar)	pCO ₂ (bar)	pN ₂ (bar)	pCH ₄ (bar)	Q total (mL STP/min)	T ^a (°C)	d _p (μm)	Peso lecho (g)
0.491	0.05	0.123	0.05	0.286	300	400-250 °C	100-200	20

Es necesario destacar que para las Tablas 6 y 7 se han tomado los valores de presión parcial correspondientes al ensayo de referencia (una relación H₂:CO₂ de 4:1), por lo tanto, hay que tener en cuenta que la presión parcial de estos compuestos introducidos variará en función de esa relación (de 6:1 a 2:1) manteniéndose constante una relación CH₄:CO₂ de 7:3 para el caso del biogás.

3. ESTUDIOS PREVIOS.

Antes de realizar las series experimentales, se llevó a cabo un estudio de la termodinámica del proceso, así como estudios fluidodinámicos para los dos catalizadores, para así obtener las condiciones de operación. El estudio de la termodinámica del proceso se llevará a cabo con el programa *Aspen Hysys* por medio de un reactor donde se minimiza la energía libre de Gibbs. Como base de cálculo se utilizarán 100 kmol siendo las proporciones de N_2 y Ar de 5 kmol para todos los casos, es decir un 90 % de reactivos y variando las concentraciones iniciales de H_2 , CO_2 y CH_4 según el caso. En cuanto al estudio fluidodinámico, se ensayan las condiciones de mínima fluidización tanto en frío como en el intervalo de temperaturas de trabajo, para así obtener un caudal de gas en el que se garantice una correcta fluidización teniendo en cuenta que la reacción de metanación genera contracción volumétrica.

3.1 Estudio termodinámico.

El objetivo de este estudio es conocer las condiciones límite de trabajo en la parte experimental y establecer el rango de operación en el que se debe trabajar. En principio, se parte de las condiciones estequiométricas para la reacción de Sabatier [Ec. 1], suponiendo una relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 4:1 (sin metano) a la entrada. (Figura 7).

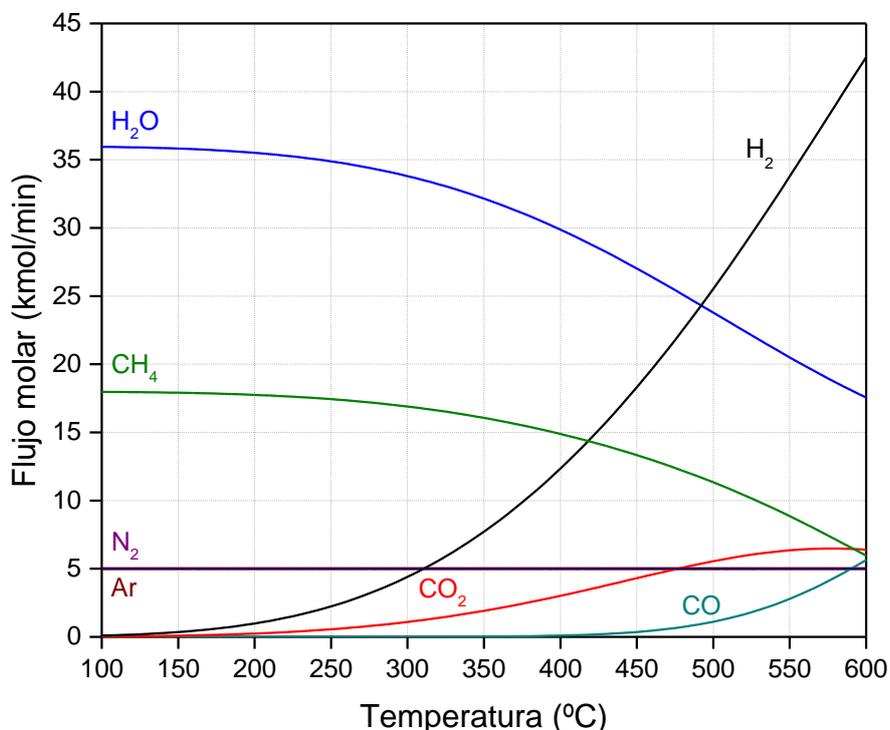


Figura 7. Estudio del comportamiento de los flujos molares en función de la temperatura. Relación estequiométrica $\text{H}_2:\text{CO}_2$ 4:1.

Se puede observar que la generación máxima de CH₄ se produce por debajo de los 200 °C disminuyendo progresivamente hasta un valor de la mitad a 550 °C. También es importante destacar la ausencia de CO a temperaturas inferiores a 350 °C, siendo mínima su producción hasta llegar a los 400 °C. En vista de los resultados, se decide establecer la temperatura de referencia a 300 °C ya que no se produce un descenso significativo de la proporción de metano en equilibrio y se trata de una temperatura común para reacciones de metanación de CO₂.

3.2 Estudio velocidad mínima fluidización.

Se realizó un estudio con el objetivo de conocer la cantidad de flujo que era necesario introducir para mantener el lecho fluidizado durante los ensayos. Para ello, se realizaron varias pruebas a diferentes temperaturas: 25 °C (temperatura ambiente), 250 °C y 500 °C, según el procedimiento convencional de variación del caudal introducido (de Argón) y analizando la evolución de la pérdida de carga originada a través del lecho. Como resultado, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 8. En el Anexo H se muestra el procedimiento llevado a cabo.

Tabla 8. Influencia de la temperatura en la velocidad de mínima fluidización.

Ensayos	Temperatura (°C)	d_p (µm)	U_{mf} (STPcm³/min·cm²)
Ensayo 1	25	100-200	55.95
Ensayo 2	250	100-200	22.74
Ensayo 3	400	100-200	16.18

Como resultado se puede observar que la velocidad de mínima fluidización disminuye al aumentar la temperatura, esto se debe a que la fuerza de fricción del flujo de gas sobre las es mayor ya que aumenta su viscosidad. Estos resultados se traducen en que al aumentar la temperatura se necesita un menor caudal de gas para mantener el lecho fluidizado. A causa de esto, se determinó que el caudal mínimo de flujo a pasar por el reactor sería de 300mL STP/min, lo que asegura la fluidización dentro del intervalo de temperaturas de trabajo (250 a 400 °C), teniendo además en cuenta la contracción volumétrica de gases al reaccionar en el lecho del reactor. La determinación de la velocidad de mínima fluidización teórica se realizó para un tamaño intermedio de partícula (150 µm) dentro del rango de partícula del catalizador.

4. RESULTADOS.

En este apartado se mostrará una comparativa de conversión alcanzada entre ensayos con el catalizador de rutenio y con el de níquel, ante una variación de temperatura y presión parcial de reactivos. Posteriormente, se estudiarán las variaciones producidas al cambiar la composición de la mezcla introducida para ambos catalizadores (CO₂ o biogás). Para finalizar el estudio, se establecerá una comparativa de actividad específica entre los catalizadores de rutenio y níquel.

4.1 Activación de los catalizadores

Antes de empezar las series de ensayos se llevó a cabo la activación de los catalizadores. Las condiciones de activación para el Rutenio se muestran en la Tabla 9 y para el Níquel en la Tabla 10.

Tabla 9. Condiciones activación catalizador de rutenio.

pH₂ (bar)	pCO₂ (bar)	pN₂ (bar)	pAr (bar)	Q total (mL STP/min)	T^a (°C)	d_p (μm)	Peso lecho (g)	Tiempo Activación (h)
0.72	0.18	0.05	0.05	300	400	100-200	20	34

Tabla 10. Condiciones de activación catalizador de níquel.

pH₂ (bar)	pAr (bar)	pN₂ (bar)	Q total (mL STP/min)	T^a (°C)	D_p (μm)	Peso lecho (g)	Tiempo Activación (h)
0.5	0.45	0.05	300	500	100-200	20	8

La activación del catalizador de rutenio se llevó a cabo a 400 °C con un caudal de 300 mL STP/min manteniendo constante la proporción reactivos:inertes = 90:10 y la relación H₂:CO₂ = 4:1 emulando así las condiciones estequiométricas de la reacción de Sabatier [Ec. 1] y llevando a cabo una ‘activación reactiva’ demostrada eficientemente en trabajos previos para lecho fijo [Duran et al., 2018]. En cuanto a la activación de níquel, se realizó a 500 °C con una mezcla de H₂ que actúa como agente reductor de los óxidos formados en la calcinación del precursor. Los resultados de activación pueden verse más detalladamente en el Anexo I.

4.2 Análisis de condiciones para la alimentación de CO₂ (sin metano).

En primer lugar, se muestra un análisis del efecto de temperatura y presión parcial mediante la introducción de una mezcla de metanación consistente en H₂, CO₂, Ar y N₂ (variando la proporción de presión parcial introducida y manteniendo siempre la relación reactivos:inertes=90:10). De la misma manera, se establece la comparativa de los catalizadores de 3% en peso de rutenio y 10% en peso de níquel para las condiciones establecidas. Los ensayos se llevaron a cabo con catalizador fresco el cual fue necesario activar previamente en ambos casos.

4.2.1 Catalizador de rutenio: Efecto de la temperatura y la presión parcial.

Una vez finalizada la activación dieron comienzo los ensayos de reacción en los cuales se introduce un caudal de 300 mL STP/min compuesto en estos ensayos por una relación H₂:CO₂ comprendida entre 2:1 y 6:1, partiendo de una temperatura de 400 °C y realizando descensos escalonados de 25 °C cada hora hasta llegar a la temperatura definitiva de 250 °C, dando por finalizado el experimento tras 7 horas de duración total.

Cabe destacar en todos los experimentos la ausencia de gradientes de temperatura debido a la utilización del lecho fluidizado. A pesar de esto, durante los primeros 5 minutos de cada ensayo se produce un incremento temporal de la temperatura de unos 15 °C como efecto de la alta exotermicidad de las reacciones estudiadas. Dicho aumento desaparece rápidamente debido a la capacidad de transferencia térmica efectiva del lecho fluidizado y el buen funcionamiento del controlador PID del horno.

En las Figuras 8 y 9 se pueden observar los resultados obtenidos de conversión de H₂ y CO₂, respectivamente. En ambos casos, a menor relación H₂:CO₂ introducida menor temperatura se requiere para alcanzar la conversión máxima, siendo ésta de 325 °C para la relación 2:1, 350 °C para la 3:1 y 375 °C para las relaciones más altas. A partir de 300 °C se detecta una caída en la actividad importante para todas las ratios probadas.

Se puede observar como las conversiones de los dos reactivos se mantienen estables a lo largo del tiempo independientemente de la presión parcial o de la temperatura, no mostrando en ningún momento pérdida de actividad. Por ello se destaca que se utiliza siempre la misma carga de catalizador (20 g), el cual, tras su activación previa, y durante todos los experimentos estudiados, no ha necesitado ningún tratamiento ni de regeneración ni de reactivación.

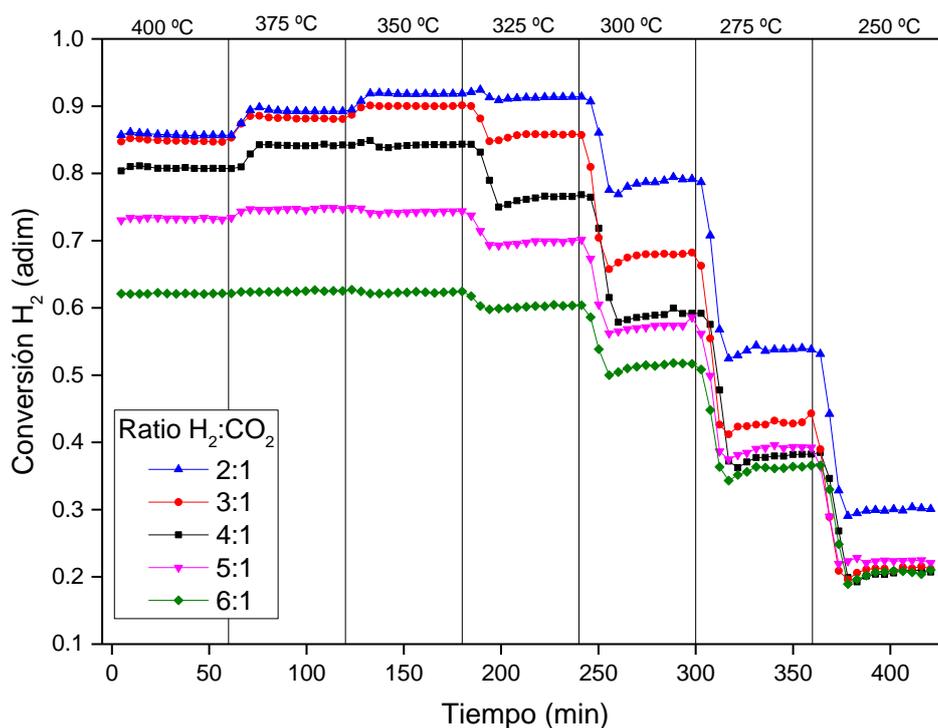


Figura 8. Conversión de hidrógeno: Influencia de la temperatura a distintas relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$ utilizando catalizador de rutenio.

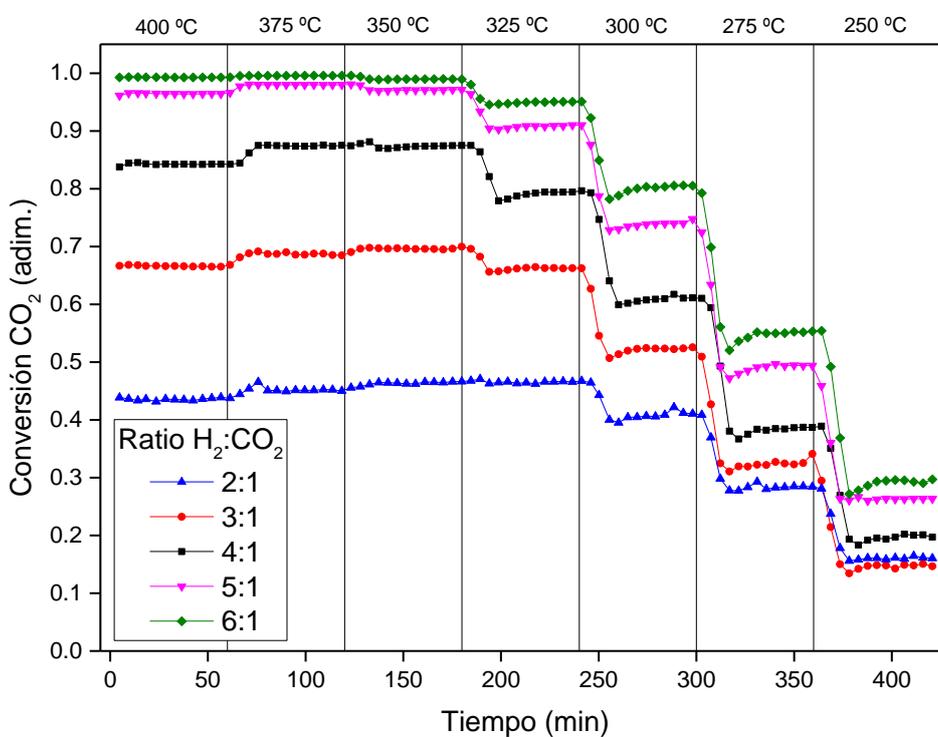


Figura 9. Conversión de dióxido de carbono: Influencia de la temperatura a distintas relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$ utilizando catalizador de rutenio.

Por otro lado, es importante destacar que para relaciones subestequiométricas el hidrógeno actúa como reactivo limitante proporcionando las mayores conversiones de éste, mientras que para relaciones superestequiométricas ocurre justo lo contrario actuando el CO₂ de limitante y produciendo para estos casos sus mayores conversiones. Además, para la condición estequiométrica H₂:CO₂ de 4:1 se esperaba obtener conversiones iguales para los dos reactivos, sin embargo, la conversión de H₂ es ligeramente menor para todas las temperaturas probadas. Esto puede atribuirse a un error experimental en la medición del flujo de hidrógeno ya que se incrementa proporcionalmente con la ratio H₂:CO₂ alimentada al compararlo con los valores de conversiones de equilibrio mostrados en la Figura 10. A pesar de ello, los valores experimentales se ajustan correctamente con los valores teóricos calculados, sobre todo en el caso de los obtenidos para el CO₂.

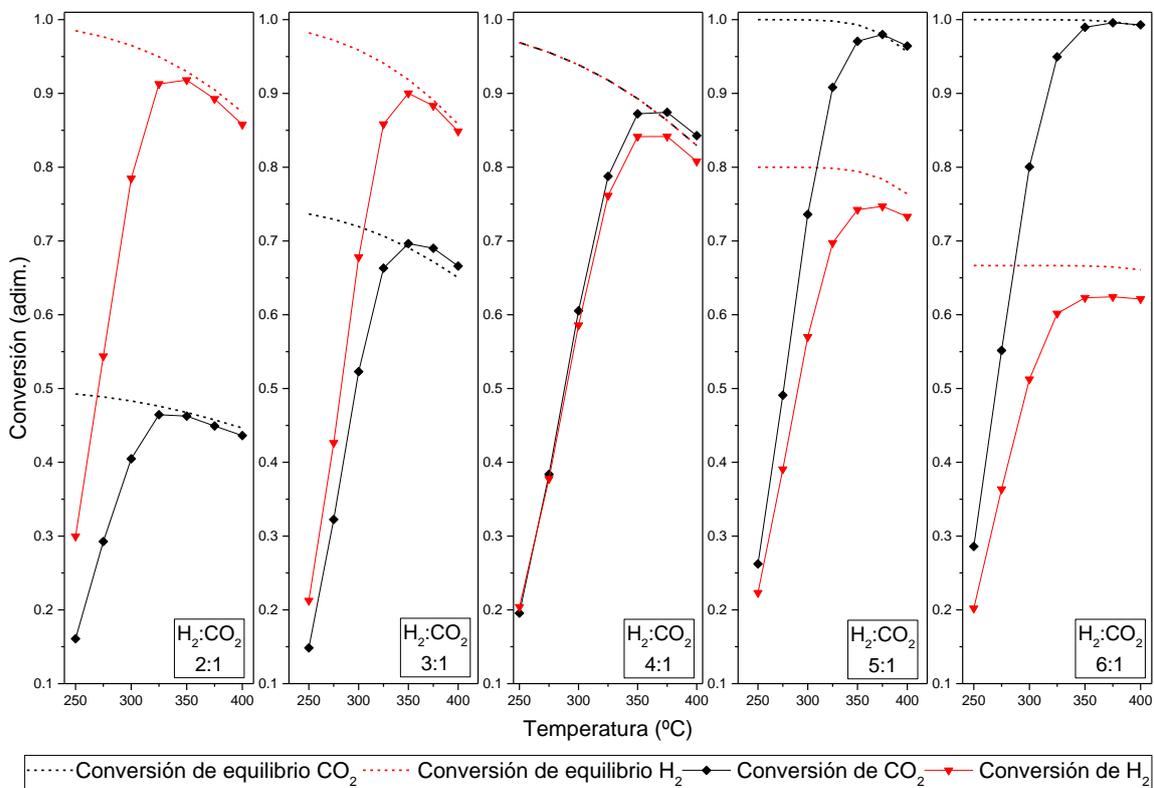


Figura 10. Comparación entre las conversiones experimentales y de equilibrio para los experimentos de metanación con catalizador de rutenio y 90 % de reactivos.

4.2.2 Ensayo repetitibilidad con catalizador de rutenio.

Con el fin de asegurar la validez de los resultados, así como la actividad del catalizador de rutenio, se realizó una repetición del ensayo con relación H₂:CO₂ = 4:1 para analizar posibles diferencias. Entre los dos ensayos se habían hecho nueve experimentos modificando tanto temperatura como presión parcial de reactantes. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11, donde se puede observar que la conversión en el nuevo ensayo fue ligeramente superior para las temperaturas más bajas.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

Se puede deducir que, debido a que el catalizador se activó usando los gases reactivos, parte de dicho catalizador todavía no estaba totalmente activado con lo cual cuanto más tiempo ha estado reaccionando, mejores conversiones a temperatura baja se han obtenido. En la Figura 12 se ve la comparación de los dos experimentos con los datos de equilibrio. La ligera mejora que todavía se experimentó en actividad, lógicamente, sólo se apreciaba para las condiciones en las que no se llegaba al equilibrio, es decir a bajas temperaturas. En cualquier caso, lo exiguo de la diferencia permite dar por totalmente activado el catalizador.

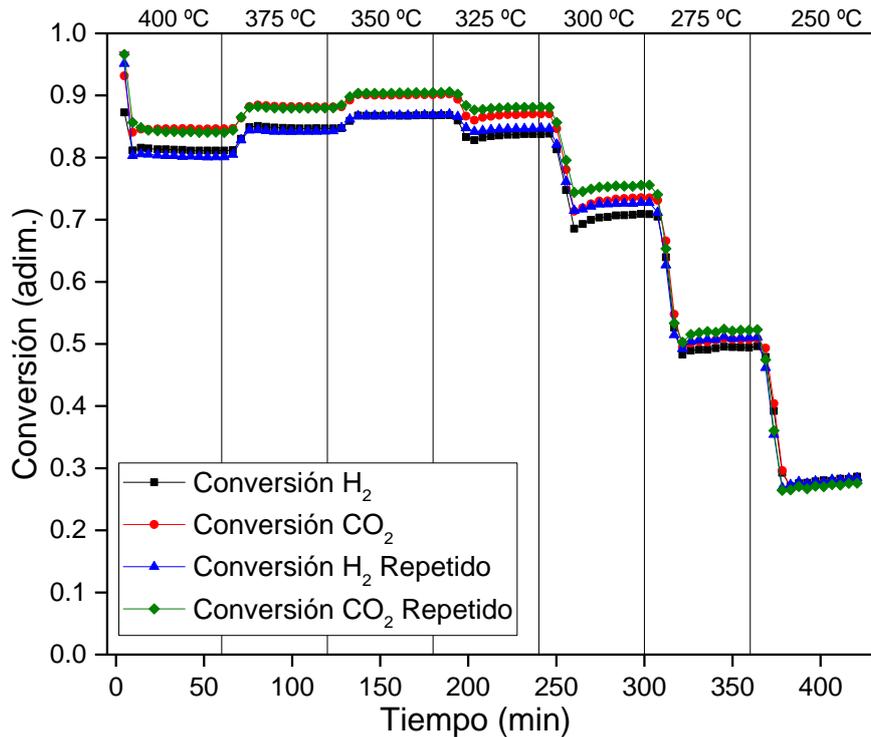


Figura 11. Repetición experimento con catalizador de rutenio relación H₂:CO₂ = 4:1

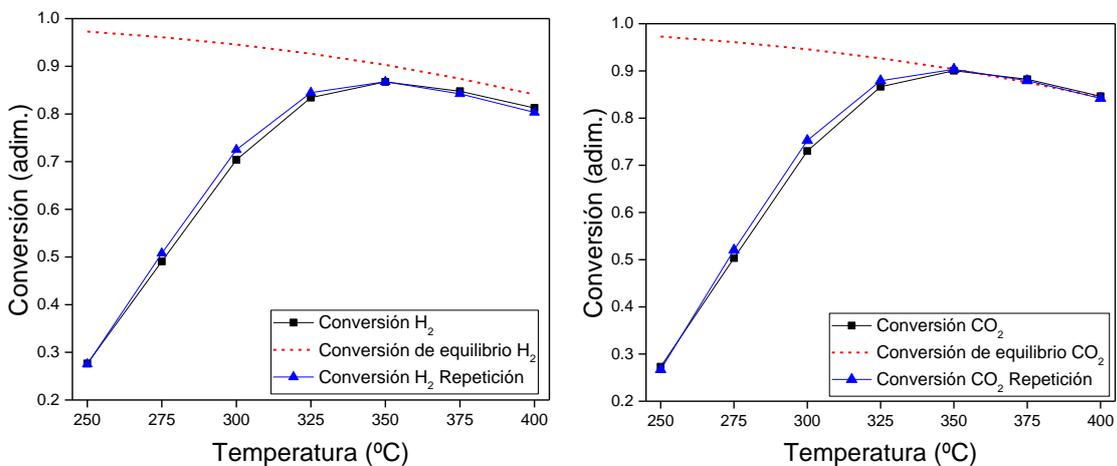


Figura 12. Representación experimento con catalizador de rutenio frente al equilibrio relación H₂:CO₂ = 4:1

4.2.3 Catalizador de níquel: Efecto de la temperatura y la presión parcial.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos utilizando el catalizador de níquel manteniendo las mismas condiciones que en el Apartado 4.2.1. La activación del catalizador se realizó según lo mostrado en el Apartado 4.1 y en el Anexo I. En primer lugar, se realizó un estudio de la temperatura y de la presión parcial, introduciendo diferentes proporciones de reactivos a la entrada y disminuyendo la temperatura desde 400 °C hasta 250 °C como se ha venido haciendo hasta ahora. En las Figuras 13 y 14 pueden verse los resultados.

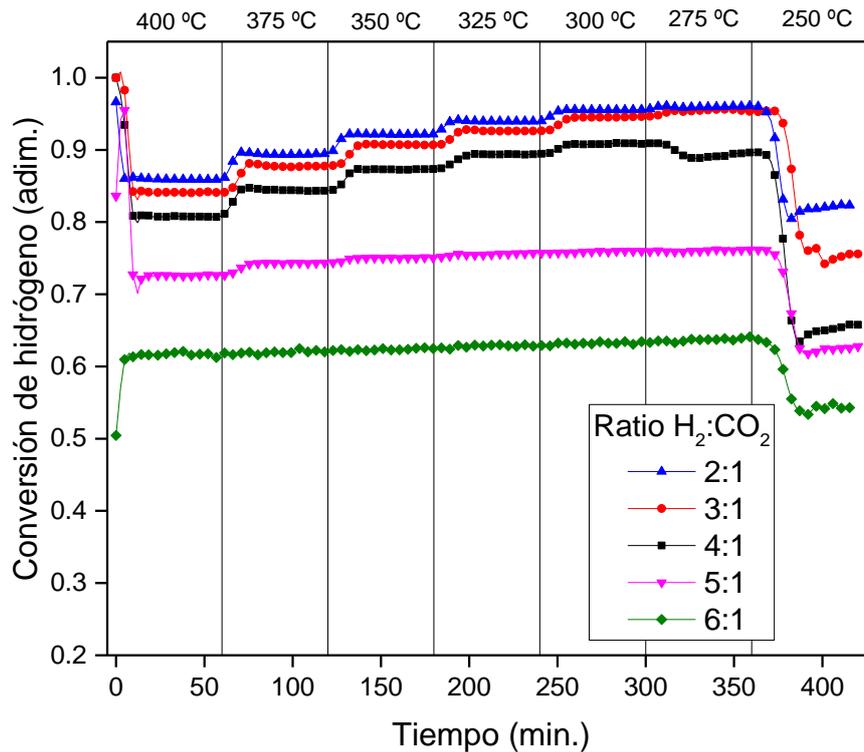


Figura 13. Influencia de la temperatura y la ratio de reactivos en la conversión de H₂ utilizando el catalizador Ni 10% en peso/Al₂O₃ para alimentación sin metano.

Se observa un aumento de la conversión progresivo a medida que disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo a 300 °C para las relaciones H₂:CO₂ más altas y a 275 °C cuando se introducen relaciones de 3:1 y 2:1. Sólo a 250 °C se detecta una caída significativa de la conversión para todas las relaciones probadas.

Además, se observa que el catalizador de níquel también mantiene valores de conversiones estables a lo largo del tiempo y para todas las temperaturas.

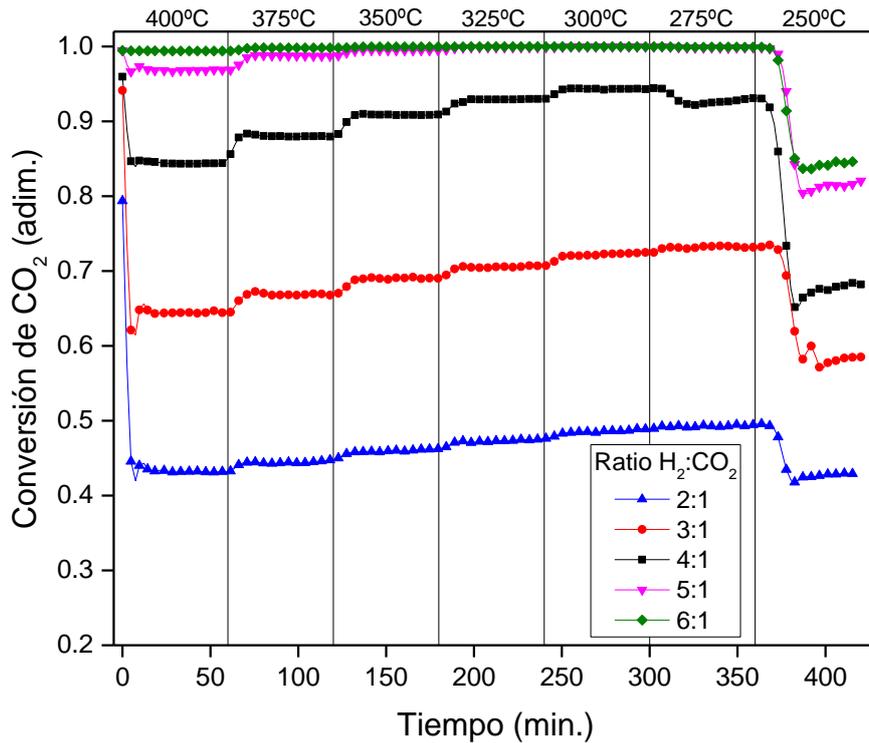


Figura 14. Influencia de la temperatura y la ratio de reactivos en la conversión de CO₂ utilizando el catalizador Ni 10% en peso/Al₂O₃ para alimentación sin metano.

Para tener una mejor visión de los resultados, se realizó una representación de la conversión con respecto a la línea de conversión de equilibrio (representadas en discontinuo). Para ello se representó un punto de conversión experimental, para cada temperatura y a tiempos de 30, 90, 150, 210 minutos, etc. Los resultados se pueden observar en la Figura 15.

Se aprecia como para la mayoría de los casos la coincidencia entre la conversión de CO₂ experimental y la de equilibrio teórico es óptima, habiendo un pequeño desajuste para la relación 4:1 que puede ser debido a un error experimental y para la relación 2:1 en la que no llega a coincidir con el equilibrio para temperaturas altas (no obstante, estos desajustes son en general, errores menores al 3 %).

En cuanto a la conversión de H₂ se observa el mismo *offset* detectado para los experimentos con el catalizador de rutenio. Se ha visto que dicho desfase es proporcional al caudal de hidrógeno introducido y por ello es compatible con un posible error de calibración del medidor de flujo o de la estimación cromatográfica.

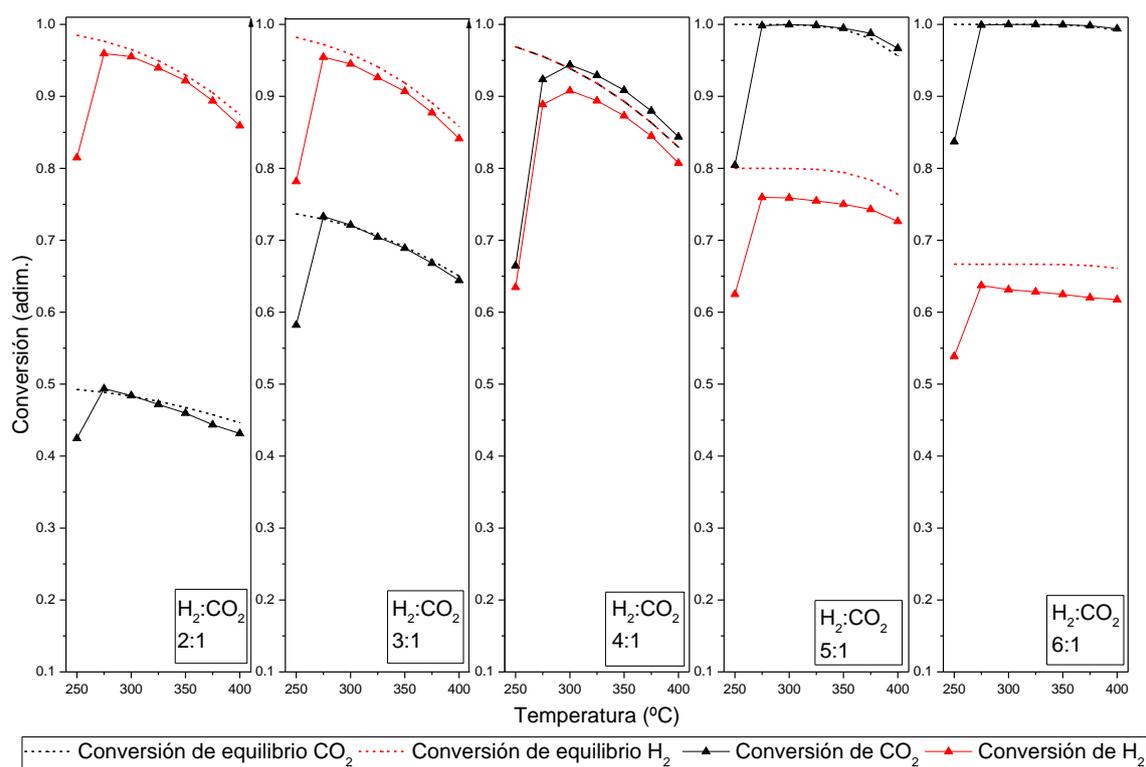


Figura 15. Comparación entre las conversiones experimentales y de equilibrio para los experimentos de metanación con catalizador de níquel y 90 % de reactivos.

Se observa también como con el catalizador de níquel en las condiciones experimentales probadas, no sería necesario trabajar a temperaturas altas, ya que para todas las relaciones introducidas se alcanza un máximo de conversión entre 275 °C y 300 °C dependiendo de la relación de reactivos. Además, al aumentar la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ aumenta la conversión del reactivo CO_2 hasta alcanzar la unidad (siendo en estos casos el reactivo limitante) en el rango de temperaturas desde 275 °C a 350 °C. Sin embargo, para las relaciones $\text{H}_2:\text{CO}_2$ más bajas, donde el H_2 actúa como limitante, no se llega a alcanzar la conversión unidad para éste, siendo el máximo de 0,96 a 275 °C.

4.2.4 Ensayo repetibilidad con catalizador de níquel.

Al igual que para el caso de rutenio se realizó una repetición del experimento con relación $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ en idénticas condiciones, teniendo en cuenta que entre el primero y el repetido, se realizó el barrido de experimentos a diferentes relaciones molares y temperaturas, así como aquellos experimentos en los que se analizó el efecto de adición de biogás sintético (Apartado 4.3). Los resultados mostraron un ligero incremento de la conversión a las temperaturas de 275 °C y menores. Los resultados se muestran en la Figura 16.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

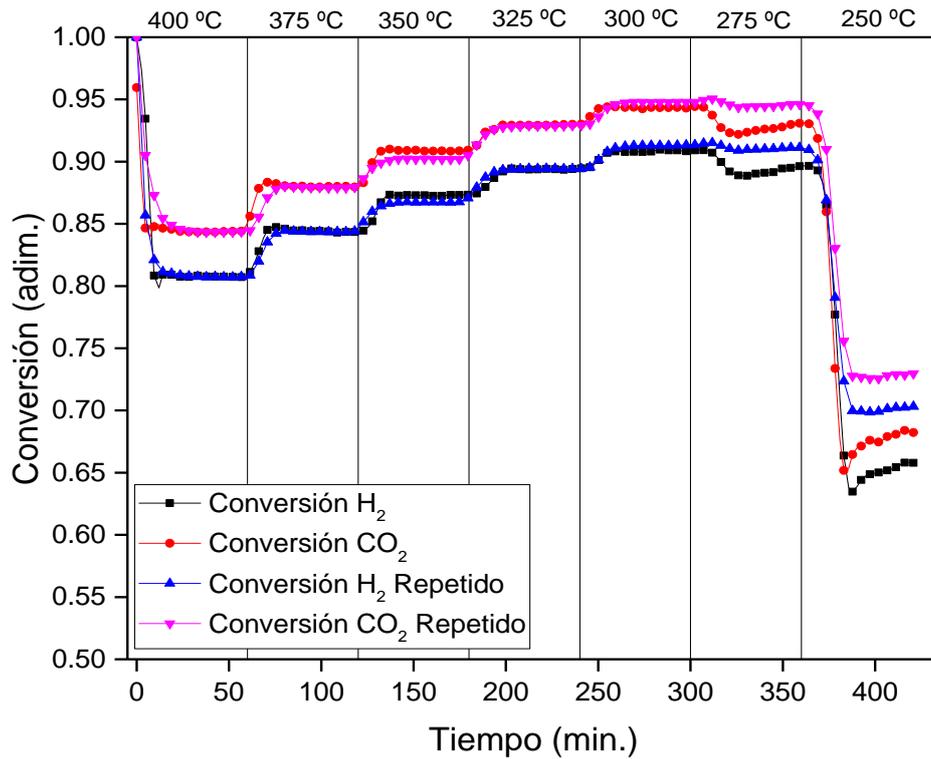


Figura 16. Repetición experimento con catalizador de níquel relación H₂:CO₂ = 4:1

Al comparar las conversiones experimentales con las teóricas de equilibrio mostradas en la Figura 17, se ve que, a bajas temperaturas, donde se aleja la conversión experimental de la línea de equilibrio, se produce un aumento de la conversión para el último experimento realizado tras varios ensayos, lo que indica que el catalizador necesita un periodo de estabilización que ha adquirido tras la realización éstos.

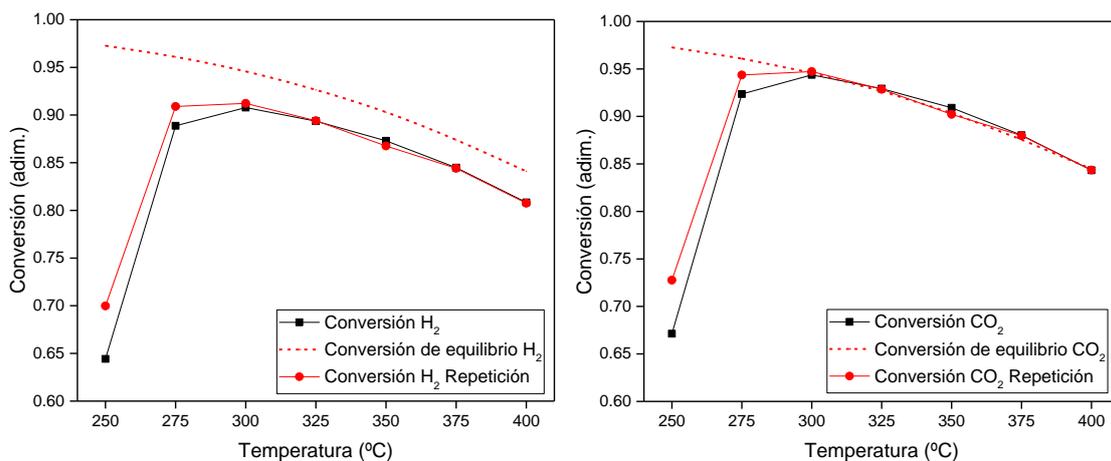


Figura 17. Representación experimento con catalizador de níquel frente al equilibrio relación H₂:CO₂ = 4:1

4.2.5 Comparativa de actividad entre catalizador de rutenio y níquel para una alimentación sin metano.

En la Figura 18 se muestra una comparativa entre los ensayos llevados a cabo con catalizadores de rutenio y de níquel. Como en las gráficas previas, se representa un punto de conversión experimental para cada temperatura analizada y los resultados se representan frente al correspondiente equilibrio (líneas en discontinuo).

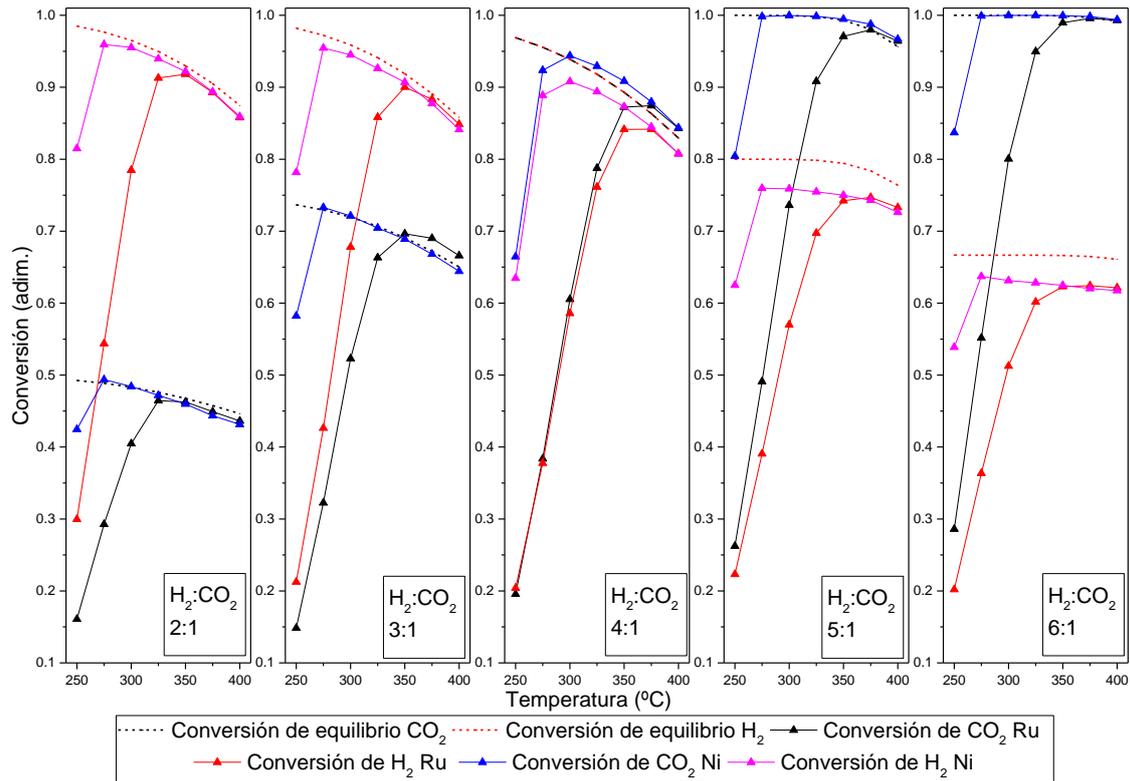


Figura 18. Comparativa de conversión para el catalizador de níquel y rutenio con respecto al equilibrio para una alimentación sin metano.

Al comparar los resultados obtenidos con ambos catalizadores, trabajando con igual caudal y tamaño de lecho, se vio que en el caso del níquel es necesaria una menor temperatura que con rutenio para llegar a conseguir una máxima conversión y estar cerca del equilibrio. En el caso del níquel se alcanza un máximo entre 275 y 300 °C dependiendo de la relación H₂:CO₂ introducida, mientras que con el rutenio se necesita una temperatura de 350 °C para alcanzar el máximo en todos los casos. En cuanto al efecto de las relaciones H₂:CO₂; para ambos catalizadores únicamente en las relaciones más altas (5:1 y 6:1) se consigue obtener la reacción completa de uno de los reactivos. Para el caso estequiométrico de la reacción de Sabatier, con el catalizador de rutenio se consigue alcanzar el equilibrio para temperaturas de 375 °C y 400 °C obteniéndose una conversión de 0.87 y 0.84 respectivamente para CO₂ y H₂, siendo a 375 °C cuando se obtiene la máxima conversión alcanzada para el experimento. Sin embargo, con el catalizador de níquel se consigue estar prácticamente en el equilibrio para todo el rango de temperaturas

entre 300 °C y 400 °C, alcanzándose el máximo valor de conversión a 300 °C siendo esta de 0.94 para CO₂. Lo mismo ocurre a las temperaturas más bajas donde el catalizador de níquel, aunque experimenta una caída de conversión, esta es menor que para el caso de rutenio, lo que arroja unos resultados de conversión mayores. Si se toma como ejemplo la relación 4:1 de la Figura 18 se puede ver como a 250 °C las conversiones de CO₂ con rutenio y níquel son 0.19 y 0.66 respectivamente. En vista de los resultados, se puede concluir diciendo que el níquel es más activo y por tanto lleva a mayores valores de conversión para igual velocidad espacial de trabajo. Lógicamente, si la temperatura es suficientemente alta para que se alcance el equilibrio se igualan las conversiones para ambos catalizadores puesto que ya han alcanzado su valor máximo.

4.3 Análisis de condiciones para la alimentación de biogás.

En este apartado se mostrará un análisis del efecto de la presión parcial y la temperatura en los ensayos realizados para una alimentación de biogás sintético. Se mantiene una proporción de 90 % de reactivos y 10 % de inertes y la relación CH₄:CO₂ de 7:3, relación típica de un biogás obtenido por degradación anaerobia de residuos. Además, para analizar la influencia de la relación H₂:CO₂, ésta se varía desde 2:1 hasta 6:1. El objetivo del estudio es evaluar la influencia, en términos de conversión, de la presencia de metano en la alimentación, ya que podría desplazar el equilibrio hacia los reactivos [Ec. 1] o generar reacciones secundarias no deseadas.

También a modo de resumen se establecerá la comparativa entre los dos catalizadores: el de 3% en peso de rutenio y 10% en peso de níquel para este tipo de alimentación.

4.3.1 Catalizador de rutenio: efecto de la temperatura a diferentes relaciones H₂:CO₂ alimentando biogás.

A diferencia del estudio anterior, en esta secuencia de ensayos no hizo falta activación de catalizador puesto que no se observó desactivación en los ensayos donde no se adicionó metano, es por ello, que los catalizadores de partida son los provenientes del estudio anterior.

Los ensayos se llevaron a cabo partiendo de una temperatura de 400 °C y disminuyendo la temperatura cada hora 25 °C hasta llegar a 250 °C, temperatura a la cual se finalizaba el ensayo. Estas condiciones se llevaron a cabo para cada presión parcial introducida, llegando a obtener los resultados mostrados en las Figuras 19 y 20.

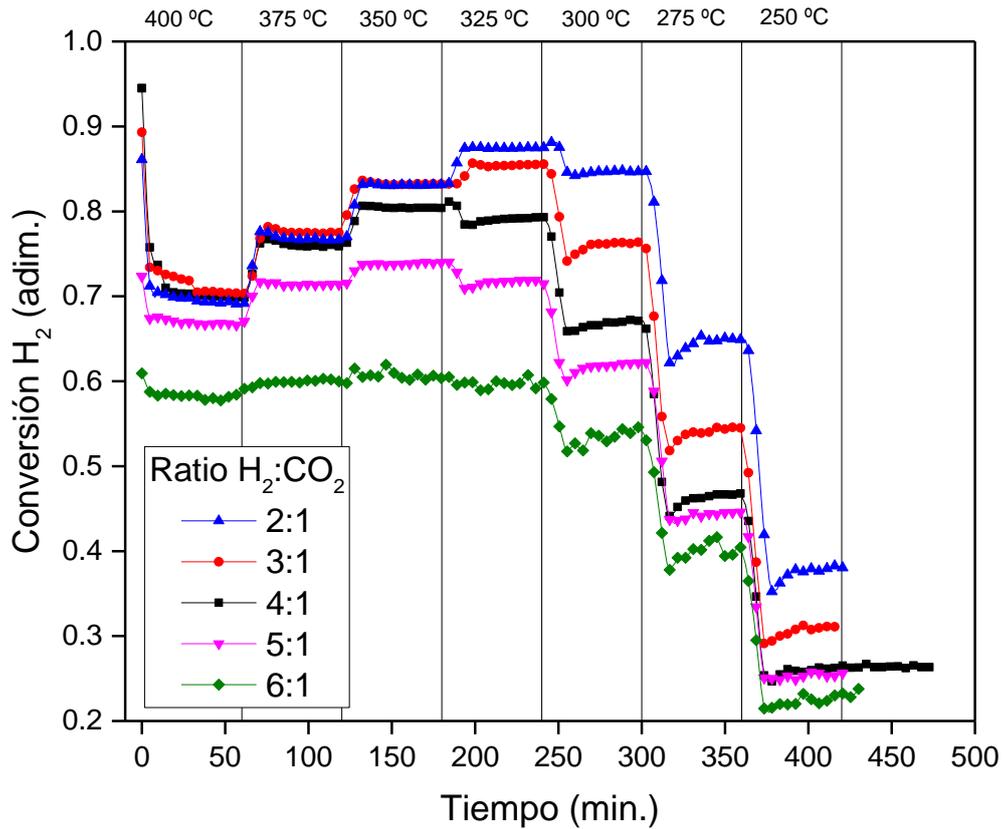


Figura 19. Conversión de hidrógeno a diferentes temperaturas y relaciones H₂:CO₂, usando como alimentación biogás con ratio CH₄:CO₂ de 7:3. Catalizador Ru.

En la Figura 19 se aprecia claramente como para las relaciones más bajas, 3:1 y 2:1 se alcanza el máximo de conversión de hidrógeno (0.85 y 0.87 respectivamente) a 325 °C. Sin embargo, tal y como sucedía al introducir una alimentación sin metano, a medida que aumenta la relación H₂:CO₂ alimentada, se observa cómo se necesita una mayor temperatura (350 °C) para alcanzar la máxima conversión, llegando ésta a ser muy próxima a la unidad para el reactivo limitante (CO₂) en el caso de la relación 6:1 (véase Figura 20). Al comparar los resultados obtenidos para esta alimentación con los resultados alimentando CO₂, se observa como la presencia de metano ha hecho disminuir la temperatura necesaria para alcanzar el máximo de conversión para todas las relaciones introducidas. Además, también disminuye el valor máximo de conversión para cada relación. Teniendo en cuenta las Figuras 8 y 19 y las Figuras 9 y 20, y en vista de los resultados, se puede concluir que la presencia de metano en la mezcla reaccionante es asimilable a la de una sustancia inerte disminuyendo la proporción de los reactivos, por lo que consecuentemente disminuye la conversión.

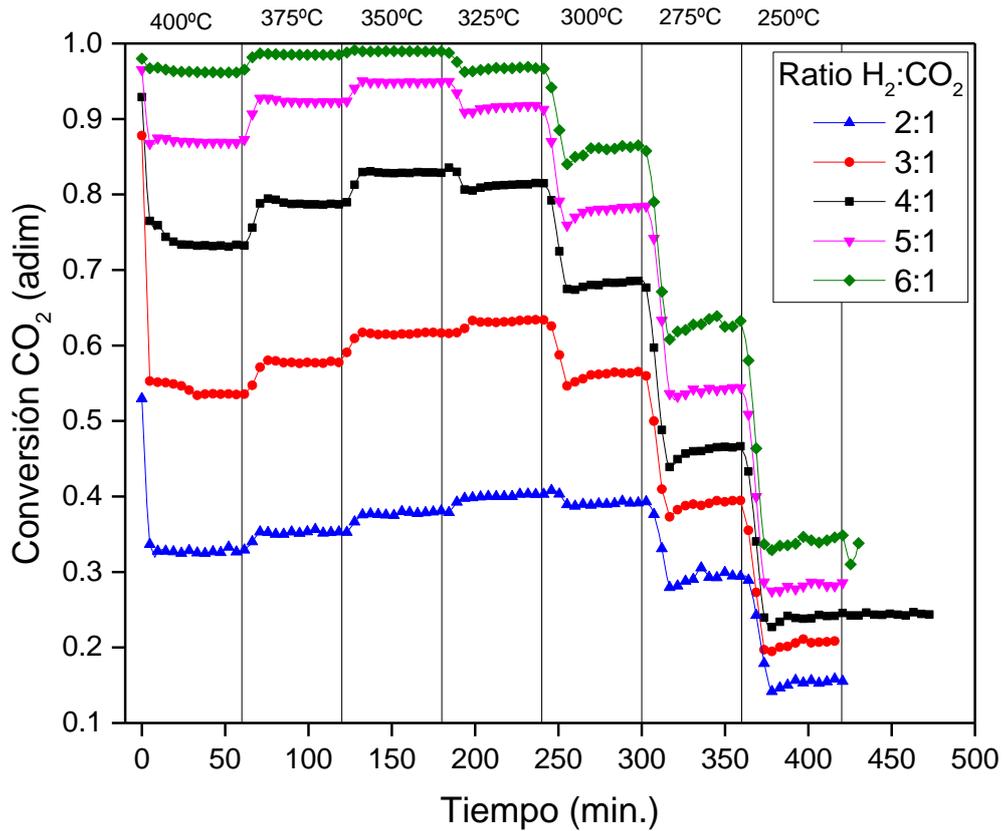


Figura 20. Conversión de dióxido de carbono a diferentes temperaturas y relaciones H₂:CO₂, usando como alimentación biogás con ratio CH₄:CO₂ de 7:3. Catalizador Ru.

Es necesario indicar que se prolongó el ensayo de relación 4:1 a 250 °C para poder comprobar la estabilidad del catalizador a bajas temperaturas, donde no se alcanzan condiciones de equilibrio. Se puede ver que la actividad se mantiene estable también en este periodo adicional, sin existir incrementos en las conversiones, lo que corrobora que en estos experimentos se contaba con un catalizador de rutenio totalmente activo.

Para comparar los resultados experimentales con los máximos posibles a obtener se escogió un punto de conversión experimental significativo para cada temperatura y se representaron frente al equilibrio para cada relación introducida. El resultado se muestra en la Figura 21.

Al igual que ocurría al introducir una alimentación de CO₂ libre de metano, al aumentar la relación H₂:CO₂ el reactivo CO₂ (limitante en relaciones altas) se veía favorecido llegando a alcanzar conversiones muy próximas a la unidad. Justo lo contrario ocurre al disminuir la relación hasta niveles subestequiométricos donde en ningún caso se llegaba a alcanzar esa conversión total para el reactivo de H₂ que en estos casos actuaría como limitante.

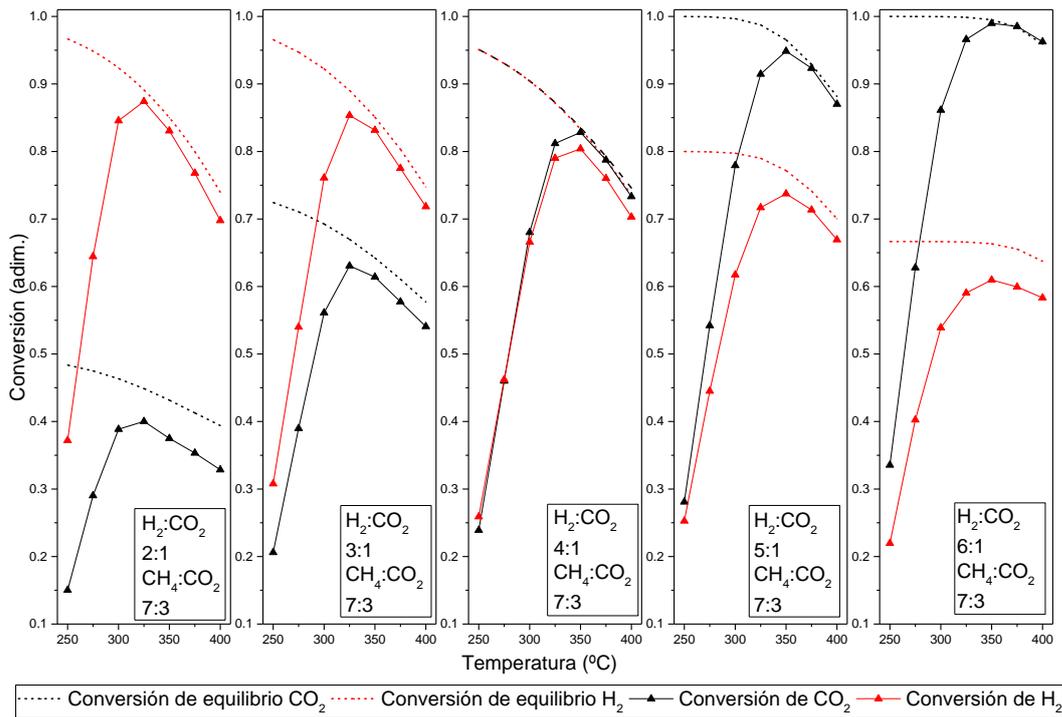


Figura 21. Comparativa de las conversiones experimentales y de equilibrio para el biogás usando catalizador de rutenio. Ratio CH₄:CO₂ 7:3.

Si se compara esta Figura 21, con la figura similar obtenida sin la presencia de metano en la mezcla reactiva (Figura 10), se observa como las conversiones de equilibrio han disminuido su valor para todos los casos, lo que provoca que aun alcanzando ese equilibrio se obtengan conversiones menores. Esto se puede justificar con la cantidad de metano introducida en la mezcla, la cual disminuye la capacidad de reacción. En concreto, si se atiende a la relación 4:1, se observa como la conversión máxima de CO₂ disminuye desde 0.87 hasta 0.83 respectivamente.

4.3.2 Catalizador de níquel: efecto de la temperatura a diferentes relaciones H₂:CO₂ alimentando biogás.

En este apartado se analizarán los efectos de la temperatura y la presión parcial para el catalizador de níquel manteniendo la misma forma de operar de los ensayos, es decir, variando la temperatura desde 400 °C hasta 250 °C con descensos escalonados de 25 °C. Los resultados obtenidos para la conversión del hidrógeno y dióxido de carbono se muestran en las Figuras 22 y 23 respectivamente.

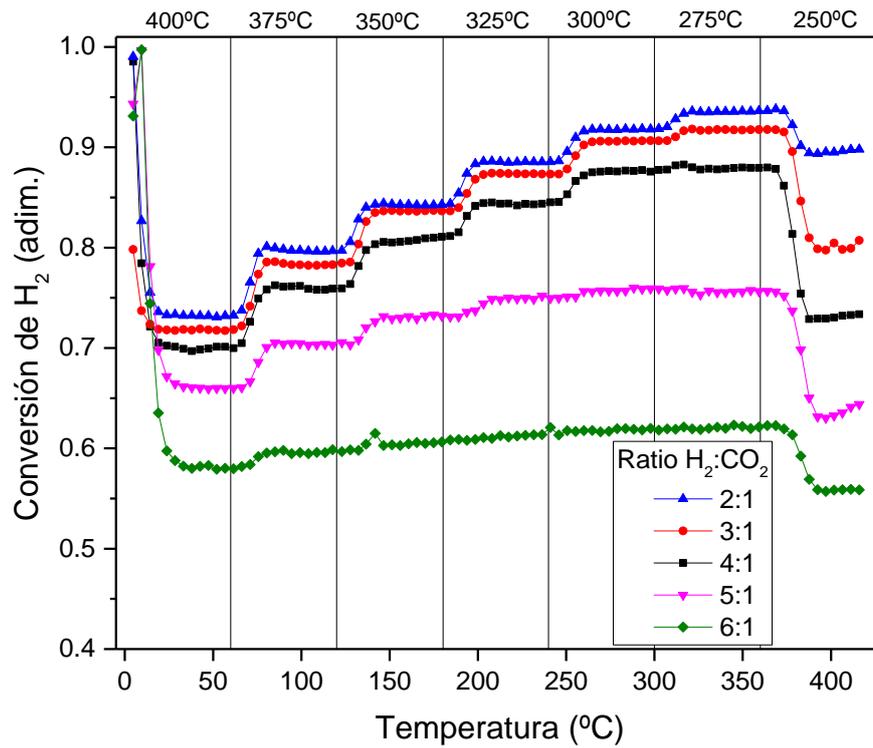


Figura 22. Conversión de hidrógeno con catalizador de níquel para alimentación de biogás.

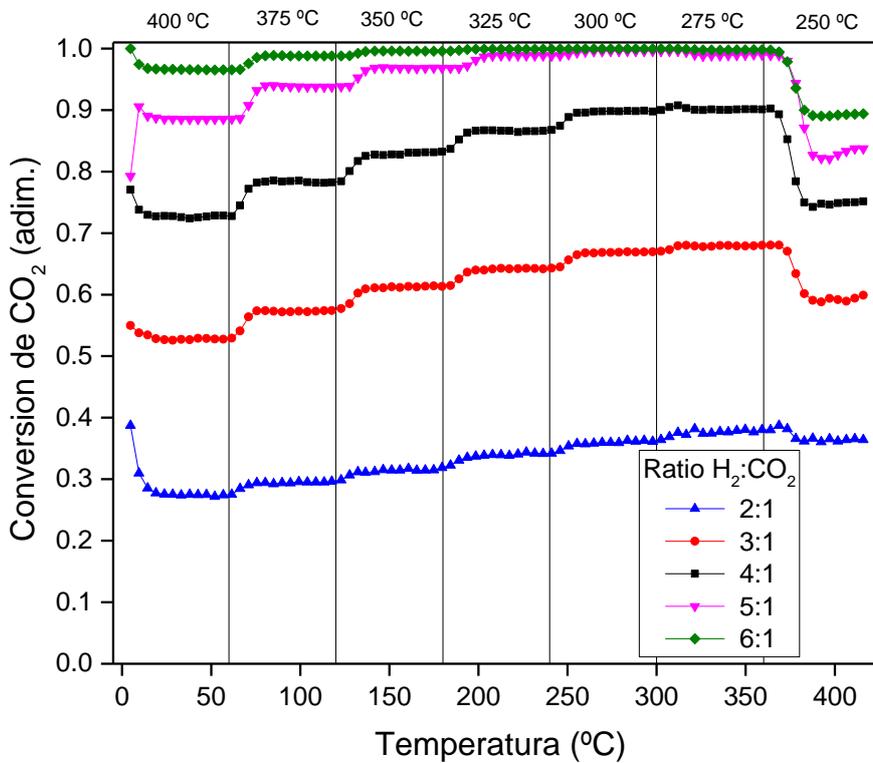


Figura 23. Conversión de dióxido de carbono con catalizador de níquel para alimentación de biogás.

Se puede observar el efecto que produce el catalizador de níquel sobre la mezcla de biogás. Destaca sobre todo la estabilidad en la conversión de hidrógeno para relaciones H₂:CO₂ altas, tal y como puede observarse en la Figura 22. Por otro lado, también destaca el punto de máxima conversión que se observa para todos los casos en 275 °C, aunque para las relaciones más altas ese punto de máxima conversión se comparte con 300 °C. Finalmente, como era el caso de la alimentación de CO₂ sin metano, se puede observar como hay una caída significativa de actividad, aunque menor que para el caso de rutenio, a 250 °C.

Una vez más, se muestran los resultados del catalizador de níquel mediante la representación de 7 puntos experimentales de conversión significativos de cada una de las temperaturas. Estos resultados son visibles en la Figura 24.

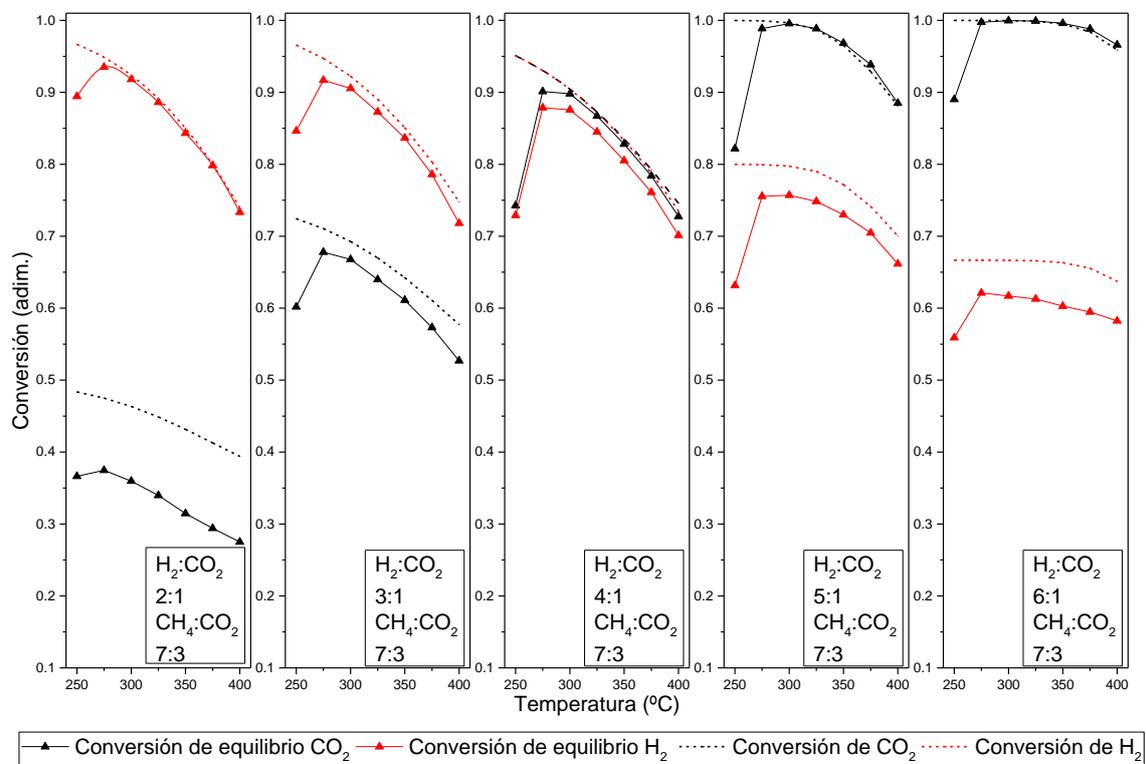


Figura 24. Comparativa de las conversiones experimentales y de equilibrio para el biogás usando catalizador de níquel. Ratio CH₄:CO₂ 7:3

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 24, se observa como los valores de conversión de equilibrio han disminuido respecto a la introducción de una alimentación de CO₂ sin metano y, además, se observa como para las relaciones más bajas, no se llega a alcanzar esa conversión de equilibrio que si se había conseguido. Por otro lado, a partir de la relación 4:1, siempre se alcanza el equilibrio con unos resultados coincidentes con los equilibrios teóricos para el CO₂. Además, se produce una disminución del desfase en las conversiones obtenidas para el hidrógeno, que

aparentemente parece corregido para la relación 2:1 (se ha producido una disminución del error junto con el tamaño de escala) y minimizado en el resto de relaciones, ya que se ha producido una disminución del caudal de entrada de hidrógeno para cada condición, al introducir como parte de la alimentación metano.

4.3.3 Comparativa de actividad entre catalizador de rutenio y de níquel para una alimentación de biogás.

Del mismo modo que se realizó una comparativa entre catalizadores para los ensayos realizados alimentando CO₂, se realiza la comparativa para esta secuencia de estudios. Los resultados para cada relación H₂:CO₂ introducida son representados junto a los equilibrios correspondientes en la Figura 25.

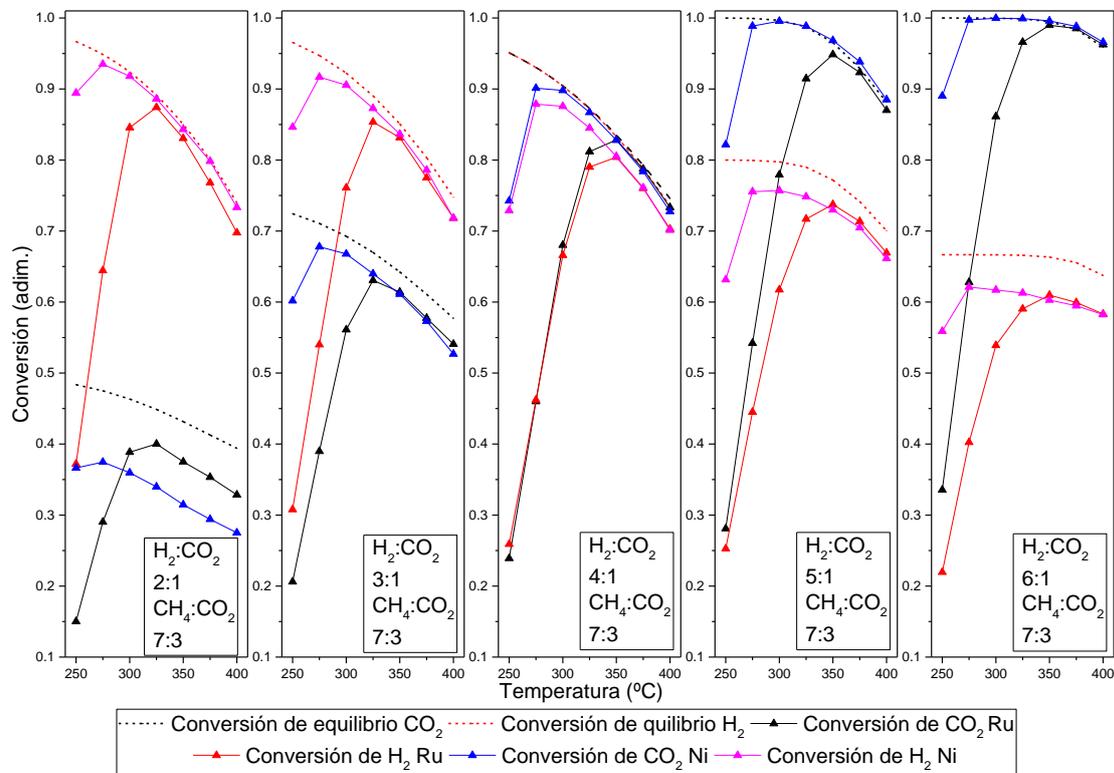


Figura 25. Comparativa de conversión para el catalizador de níquel y rutenio con respecto al equilibrio para una alimentación de biogás.

En primer lugar, se observa como el catalizador de níquel arroja unos valores de conversión más cercanos al equilibrio comparado con el de rutenio para un mayor rango de temperaturas, lo cual es positivo puesto que permite alcanzar mayores valores de conversión con una menor necesidad energética, ya que para el níquel los máximos de conversión se producen a temperaturas comprendidas entre 275 °C y 300 °C dependiendo de la relación molar de reactivos introducida. Por otro lado, cabe destacar, una ligera ventaja del catalizador de níquel sobre el de rutenio a relaciones bajas (2:1 y 3:1) donde se produce una mayor conversión, (aunque no es muy significativa) del reactivo limitante (en este caso el hidrógeno). Justo lo contrario ocurriría a relaciones altas (5:1 y 6:1) donde

el catalizador de rutenio parece sacar ventaja para el rango de temperaturas comprendido entre 350 °C y 400 °C. Si se analiza la relación 4:1 se observa claramente una igualdad de conversión entre catalizadores a temperaturas altas, mientras que por debajo de 350 °C se manifiesta un descenso más acentuado para el caso del rutenio que el del níquel, llegando a tener a 250 °C una conversión de dióxido de carbono para el rutenio de 0.24 frente a 0.74 del níquel. Para concluir, conviene recalcar que una alimentación de biogás reduce la temperatura necesaria para lograr alcanzar el máximo de conversión, pero por el contrario disminuye el valor de conversión máximo que se puede lograr si se compara con una alimentación de solamente CO₂. Para ambos casos, el catalizador de níquel demuestra mejores resultados de conversión si se comparan a temperaturas bajas (menores de 350 °C) y se igualan en el rango comprendido entre 350 °C y 400 °C.

4.4 Comparativa de actividad específica de ambos catalizadores.

A la vista de los resultados obtenidos (mayor actividad general del catalizador de base Ni), para determinar el metal más efectivo como fase activa, se realizó una comparativa específica de actividad por gramo de metal en el catalizador. En la Figura 26 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de Sabatier en condiciones estequiométricas (ratio H₂:CO₂ = 4:1). Las masas respectivas de los catalizadores de níquel y rutenio se obtuvieron a partir de los valores de caracterización por fluorescencia mostrados en las Tablas 4 y 5. En el Anexo K se muestran los cálculos realizados, así como los resultados para las relaciones 2:1 y 6:1.

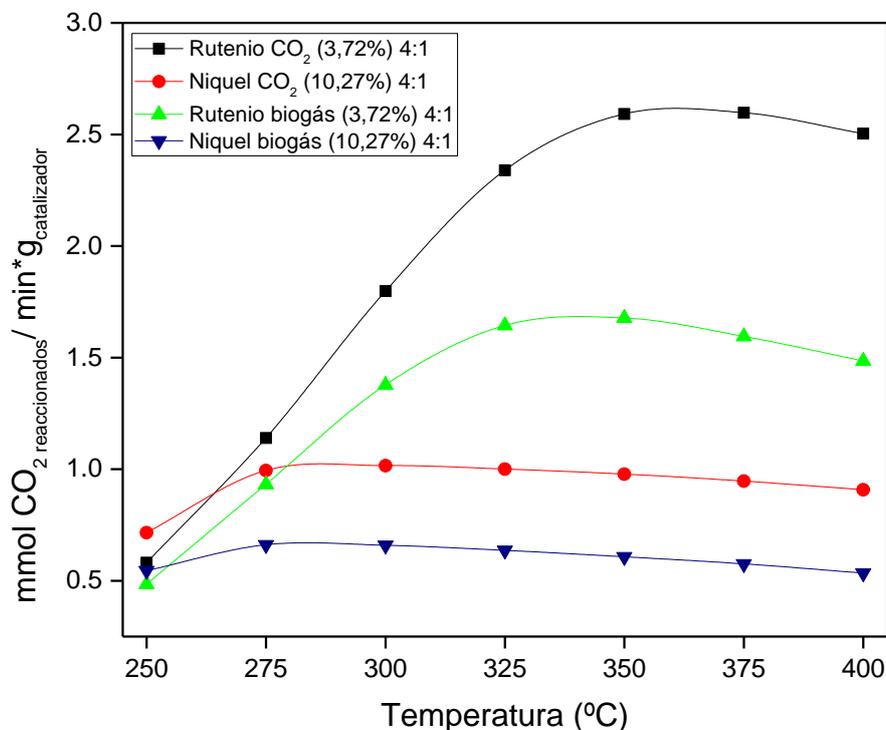


Figura 26. Comparativa de la velocidad de reacción por gramo de catalizador para la relación 4:1.

Para todo el rango de temperaturas por encima de 275 °C se observa como el catalizador de rutenio es mucho más activo que el de níquel por gramo de metal. Sin embargo, a 250 °C, para ambas alimentaciones introducidas, se puede observar como el catalizador de níquel proporciona una mayor conversión por gramo de fase activa.

Si se observan los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, es conveniente decir que el rango de temperaturas en el que se trabajará estará siempre por encima de 250 °C y atendiendo a la Figura 26 se puede asegurar que el catalizador de rutenio es mucho mejor para trabajar a estas temperaturas. A pesar de ello, en las Figuras 18 y 25, como se comentó con anterioridad, se puede ver como para ese rango de temperaturas en el que se desea trabajar actúa mejor el catalizador de níquel. Esto es debido al uso de una carga de catalizador mayor de la necesaria, lo cual enmascararía o ralentizaría la pérdida de actividad. Un análisis adicional debería tener en cuenta el coste de ambas fases activas, siendo para el Ru del orden de 300 veces mayor que para el níquel.

4.5 Comparativa de rendimiento para los catalizadores frente a otros estudios previos de literatura.

Para concluir con el estudio, se presenta una comparativa de los resultados obtenidos, expresados en términos de rendimiento a metano, frente a los resultados de los trabajos referidos en la introducción de [Zheng et al., 2016] para el caso del rutenio y de [Garbarino et al., 2016] para los catalizadores de rutenio y níquel. Como en ninguno de los ensayos realizados en este trabajo se han detectado compuestos de carbono en fase gaseosa diferentes a CO₂ o CH₄, se pueden equiparar los valores de conversión de CO₂ a rendimiento de éste a CH₄.

En la Figura 27 se observa que los rendimientos con Ru de *Zheng et al. 2016* son mayores que los obtenidos en este trabajo para temperaturas bajas. Justo lo contrario ocurre para las temperaturas más altas. Si se comparan los resultados obtenidos para el rutenio en el presente trabajo con los equivalentes de *Garbarino et al. 2016*, se puede ver cómo ha habido una mejora del rendimiento para todas las temperaturas. Por último, si se atiende a los resultados con níquel, los rendimientos obtenidos en este trabajo mejoran considerablemente los obtenidos por *Garbarino et al. 2016*.

En el lecho fluidizado usado en este trabajo el valor GHSV es de en torno a 500 h⁻¹, lo que supone una velocidad espacial relativamente baja dada la alta carga de sólido catalítico del lecho. Los trabajos citados en esta comparativa se realizaron en lecho fijo con valores de velocidad espacial GHSV 10000 h⁻¹ y 55000 h⁻¹, respectivamente para *Zheng et al. 2016* y *Garbarino et al. 2016*. Se puede concluir con que la mejora en rendimientos a metano lograda en este trabajo con respecto a los valores bibliográficos es consecuencia de la menor velocidad espacial. No obstante, cuando se tienen peores rendimientos a bajas temperaturas (en concreto, respecto a los valores de *Zheng et al. 2016*), cabe suponer que los resultados obtenidos en lecho fijo estén afectados por la existencia de puntos calientes a mayor temperatura que la nominal.

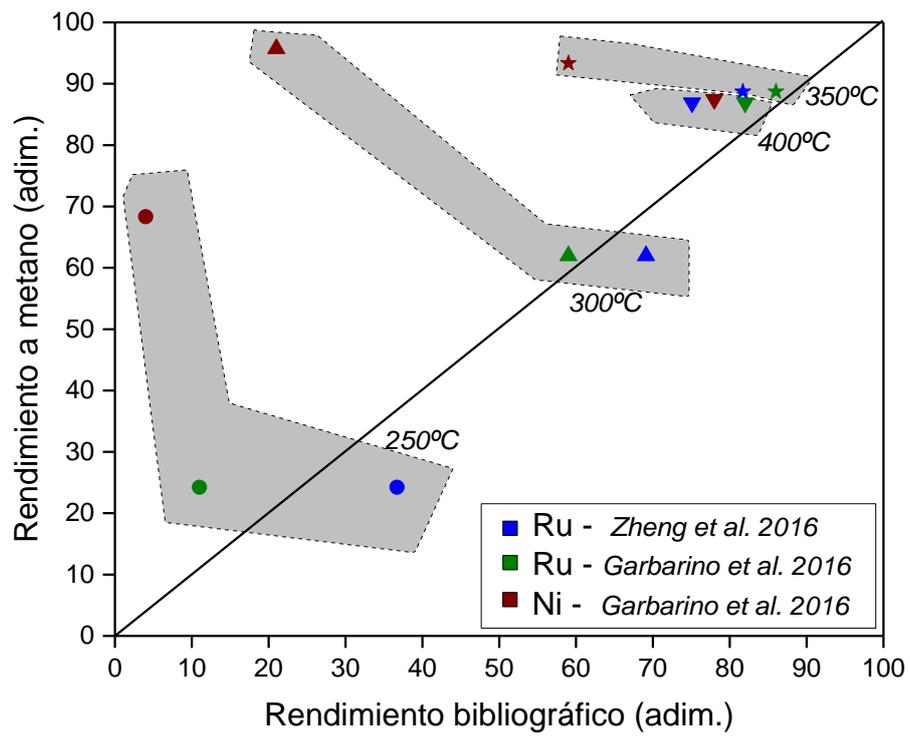


Figura 27. Comparativa del rendimiento obtenido a partir de los catalizadores usados a diferentes temperaturas.

5. CONCLUSIONES

Se ha realizado el estudio de dos catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación a humedad incipiente y se ha evaluado su comportamiento siendo sometidos a diferentes condiciones de reacción de metanación. Por un lado, se tiene un catalizador de rutenio con 3% en peso y por otro uno de níquel con un 10% en peso.

Se realizó una activación con diferentes mezclas reactivas para el caso de níquel y rutenio. Se determinó que el tiempo de activación para el rutenio era mucho mayor que para el níquel a temperaturas altas. A temperaturas más bajas, el catalizador de rutenio se seguía activando transcurridos varios ensayos. Se vio que en ambos catalizadores no se apreciaba desactivación.

En la metanación de una corriente de CO₂, se determinó que el catalizador de rutenio necesitaba mayor temperatura para alcanzar la conversión máxima. Además, con el catalizador de rutenio solo se lograba una proximidad al equilibrio para temperaturas superiores a 350 °C mientras que con el de níquel esta proximidad se obtenía a temperaturas superiores a 300 °C.

El comportamiento de los catalizadores era similar para la metanación de una mezcla representativa de biogás que para la metanación de una corriente de CO₂. No obstante, con ambos era necesario trabajar a una temperatura en torno a 25 °C superior para metanación del biogás de cara a alcanzar las máximas conversiones. Este comportamiento se achacó a que la presencia de metano en la alimentación disminuía la presión parcial de reactivos y por lo tanto la velocidad de reacción.

En conclusión, se observó que el níquel presentaba unos resultados mejores que el rutenio para todos los casos. No obstante, realizando un estudio de velocidad de reacción por gramo de catalizador se determinó una mayor actividad específica, prácticamente a todas las temperaturas, para el catalizador de rutenio. Esto concuerda con la bibliografía y confirma que el mejor comportamiento del níquel estaba relacionado con la introducción de una mayor carga de catalizador. Por otra parte, con las condiciones ensayadas de carga de catalizador en el lecho y caudales de reactivos empleados, no se observa pérdida de actividad por deposición de coque u otros factores.

6. TRABAJO FUTURO

En vista del estudio realizado, de los resultados obtenidos y del reactor y condiciones empleadas, se pueden realizar algunos de los trabajos siguientes con el fin de profundizar en el tema.

- Trabajar con mezclas de biogás reales, ya que la realizada en el presente proyecto no contempla otros componentes como el H₂S e impurezas minoritarias.
- Llevar a cabo ensayos de reacción con periodos más largos de tiempo con el fin de comprobar posibles desactivaciones o ganancias de actividad en los catalizadores.
- Hacer ensayos con otro tipo de catalizadores y elaborar una comparativa con los expuestos.
- Comparar experimentalmente rendimientos entre lecho fluidizado y lecho fijo, trabajando a valores análogos de velocidad espacial. Determinación del efecto relativo producido por la mejora de la isothermicidad.

7. BIBLIOGRAFÍA.

[Bailera et al., 2017] Bailera M., Espatolero S., Lisbona P. and Romeo L. M. «Power to gas-electrochemical industry hybrid systems: A case study.» *Applied Energy*, 202, 2017: 435-446.

[BP, 2016] British Petroleum. Statistical Review of World Energy. Disponible en: https://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html [Último acceso: 24 mayo 2018]

[Danaci et al., 2016] Danaci S., Protasova L., Lefevre J., Bedel L., Guilet R. and Marty P. «Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts.» *Catalysis Today*, 273, 2016: 234-243.

[Duran et al., 2018] Durán P., Esteban I., Francés E., Herguido J. and Peña J.A. «CO₂ methanation using Ru based catalysts for storage and distribution of energy: activation of catalysts strategies.» *European Hydrogen Energy Conference, Proceedings Book*, 2018: 243-244.

[Duyar et al., 2015] Duyar M.S., Arellano Treviño M. A. and Farrauto R. J. «Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂.» *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169, 2015: 370-376.

[Esteban, 2017] Esteban I. «Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema.» Trabajo Fin de Grado, Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2017).

[Frontera et al., 2017] Frontera P., Macario A., Ferraro M. and Antonucci P. «Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review.» *Catalysts*, 7, 2017: 59-87.

[Gahleitner, 2013] Gahleitner, G. «Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications.» *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2013: 2039-2061.

[Garbarino et al., 2016] Garbarino G., Bellotti D., Finocho E., Magistri L. and Busca G. «Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic activity and infrared study.» *Catalysis Today*, 277, 2016: 21-28.

[García-García et al., 2016] García-García I., Izquierdo U., Barrio V.L., Arias P.L. and Cambra J.F. «Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy. Study of Al₂O₃ support modification.» *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 2016: 19587-19594.

[Götz et al., 2016] Götz M., Lefebvre J., Mörs F., Koch A.M., Graf F., Bajohr S., Reimert R. and Kolb T. «Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review.» *Renewable Energy* 85, 2016: 1371-1390.

[Izquierdo-Colorado et al., 2018] Izquierdo-Colorado A., Deç bek R., Da Costa P. and Galvez M.E. «Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing

hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas.» *International journal of hydrogen energy*, 43, 2018: 11981-11989.

[Jalama, 2017] Jalama K. «Carbon dioxide hydrogenation over nickel, ruthenium, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism.» *Catalysis Reviews*, 59:2, 2017: 95-164.

[Kirchbacher et al., 2018] Kirchbacher F., Biegger P., Miltner M., Lehner M. and Harasek M. «A new methanation and membrane based power-to-gas process for the direct integration of raw biogas e Feasibility and comparison.» *Energy*, 146, 2018: 34-46.

[Kühn et al., 2014] Kühn M., Streibel M., Nakaten N. and Kempka T. «Integrated underground gas storage of CO₂ and CH₄ to decarbonise the “power-to-gas-to-gas-to-power” technology.» *Energy Procedia* 59, 2014: 9-15.

[LABTE, 2018] Universidad Rey Juan Carlos. Laboratorio de técnicas Espectroscópicas. Disponible en: <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-termoquimico/tpd> [Último acceso: 06 Junio 2018].

[Leonzio, 2017] Leonzio, G. «Design and feasibility analysis of a Power-to-Gas plant in Germany.» *Journal of Cleaner Production* 162, 2017: 609-623.

[Mapama, 2015] Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente de España. Ministerio de España. Disponible en: <http://www.mapama.gob.es/es/cambio-climatico/temas/cumbre-cambio-climatico-cop21/resultados-cop-21-paris/default.aspx> [Último acceso: 26 mayo 2018].

[Minetad, 2016a] Ministerio de Industria, Economía y Energía. Gobierno de España. Disponible en: <http://www.minetad.gob.es/energia/balances/Balances/LibrosEnergia/energia-espana-2016.pdf> [Último acceso: 28 mayo 2018].

[Minetad, 2016b] Ministerio de Industria, Economía y Energía. Gobierno de España. Planificación Energética Indicativa 2020. Disponible en: http://www.minetad.gob.es/energia/esES/Novedades/Documents/Planificacion_indicativa_2012-2020.pdf [Último acceso: 28 mayo 2018].

[Muroyama et al., 2016] Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T. and Eguchi K. «Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides.» *Journal of catalysis*, 343, 2016: 178-184.

[Pandey & Deo, 2016] Pandey D. and Deo G. «Effect of support on the catalytic activity of supported Ni–Fe catalysts.» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 2016: 99-107.

[Rönsch et al., 2016] Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P. and Bajohr S. «Review on methanation – From fundamentals to current projects.» *Fuel* 166, 2016: 276-296.

[Stangeland et al., 2017] Stangeland K., Kalai D., Li H. and Yu Z. «CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions.» *Energy procedia* 105, 2017: 2022-2027.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

[Steffgen et al., 2006] Steffgen, G. Mills A. and Fred W. «Catalytic Methanation.» *Catalysis Reviews*, 8:1, 2006: 159-210.

[Tsupari et al., 2016] Tsupari E., Kärki J. and Vakkilainen E. «Economic feasibility of power-to-gas integrated with biomass fired CHP plant.» *Journal of energy Storage* 5 , 2016: 62-69.

[Witte et al., 2018] Witte J., Settino J., Biollaz S.M.A. and T. J. Schildhauer. «Direct catalytic methanation of biogas – Part I: New insights into biomethane production using rate-based modelling and detailed process analysis.» *Energy Conversion and Management*, 171, 2018: 750-768.

[Word Bank Group, 2014] World Bank Group. Disponible en: <https://datos.bancomundial.org/indicador/en.atm.co2e.pc> [último acceso: 25 de mayo de 2018].

[Zheng et al., 2016] Zheng J., Wang C., Chu W., Zhou Y. and Köhler K. «CO₂ methanation over Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Mechanistic Studies by In situ Infrared Spectroscopy.» *ChemistrySelect*, 1, 2016: 3197-3203.

8. ANEXOS

A. Calibración medidores de flujo másico.

Como trabajo inicial dentro del proyecto se realizó la calibración de los medidores-controladores de flujo másico para que la adición de gases alimentados al sistema fuese lo más preciso posible. Para ello y con ayuda de un burbujímetro, se calibró cada gas en las condiciones del laboratorio y posteriormente se realizó la conversión de los caudales a condiciones estándar. En el caso del medidor *Brooks* el valor de pantalla es mediante porcentaje y para el caso de los *Alicat* mediante caudal másico en mL. En las Figuras A.1, A.2, A.3, A.4 y A.5 se pueden observar los resultados de calibración.

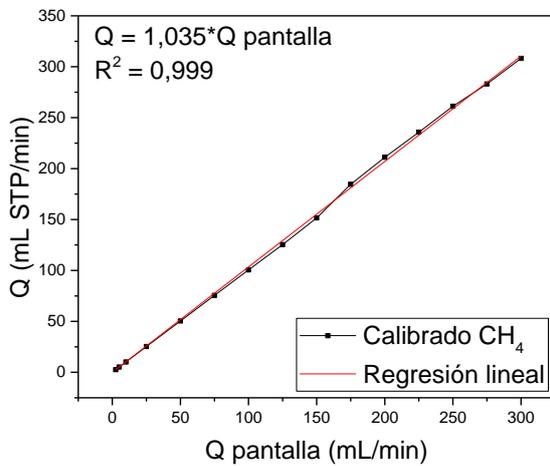


Figura A.1 Calibrado medidor CH₄

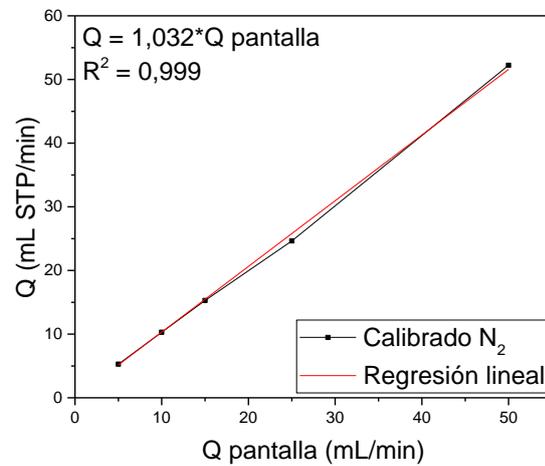


Figura A.2 Calibrado medidor N₂

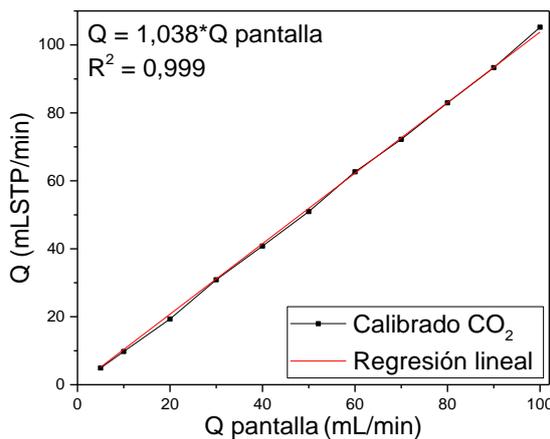


Figura A.3 Calibrado medidor CO₂

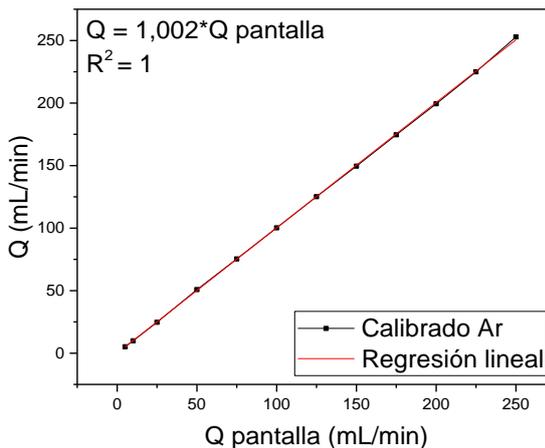


Figura A.4 Calibrado medidor Ar

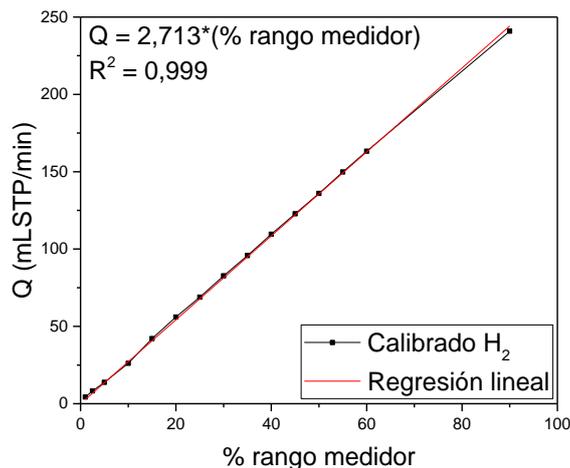


Figura A.5 Calibrado medidor H₂

B. Programación del horno.

La programación del horno se realiza en función del ensayo que se va a llevar a cabo mediante la introducción de unos valores de rampa de calentamiento. Se efectuaron dos ensayos, uno de activación del catalizador y los ensayos de reacción.

En el ensayo de activación, la temperatura ascendía desde 25 °C hasta 500 °C. Este calentamiento se realizaba en dos fases, una primera fase en la que se introducían valores de rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 300 °C y una vez alcanzado el valor, la segunda fase consistía en introducir una rampa de 5 °C/min hasta alcanzar los 500 °C. Una vez alcanzada esta última temperatura, se mantenía durante todo el experimento.

En los ensayos de reacción, la temperatura variaba desde temperatura ambiente hasta los 400 °C. Para lograr los 400 °C se introducía una rampa de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura. Una vez estabilizada la temperatura, se comenzaba el ensayo.

C. Descripción del método cromatográfico y calibración cromatográfica.

El equipo usado para el análisis en la planta experimental es un micro-cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro GC. La separación de los compuestos se realizará por tres columnas, la primera y la segunda tienen el mismo tipo de columna cromatográfica, un tamiz molecular (MS 5A plot), y se diferencian en el gas portador de referencia. Aunque los dos canales separan los mismos gases permanentes, en un caso al usar Ar como portador se puede analizar con mucha resolución el H₂, por otra parte, al usar He como portador, se gana resolución del resto de gases permanentes, N₂, CH₄, CO. La tercera columna que utiliza como gas portador He tiene una columna capilar (PPQ 10) que permite la medición del CO₂, así como hidrocarburos y alcoholes de cadena corta (hasta C_{4s}). En cuanto a los detectores de análisis se tratan de tres TCDs (detector de conductividad térmica) cada uno ubicado detrás de su respectiva columna. Estos

detectores nos permiten la lectura de los gases de salida que posteriormente serán mostrados en unidades de área en la pantalla del ordenador.

C1. Calibración cromatográfica.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la calibración cromatográfica realizada a los compuestos que se utilizan en los ensayos. En este proceso se introducen las cantidades de caudal deseadas de cada compuesto (gracias a la calibración previa de los medidores-controladores del Anexo A) con el objetivo de tener una referencia de los valores que se obtendrán en los ensayos llevados a cabo. Es por ello, que es necesario realizar la calibración en el rango de valores con el que se trabajará en los experimentos.

Las calibraciones se realizaron introduciendo un caudal del compuesto a calibrar junto con un caudal de inerte (Ar) y se fue variando la proporción introducida para conseguir valores de áreas a diferentes presiones parciales introducidas.

El método de calibración consistió en realizar varios muestreos hasta verificar la estabilización de las áreas de los compuestos introducidos y posteriormente realizar secuencias de 8 análisis para cada mezcla de gases introducida. A continuación, se realizó una selección de los valores más próximos descartando los máximos y mínimos y elaborando una media aritmética de los restantes obteniendo así el valor representado de cada área. Como resultado del procedimiento se obtienen las Figuras A.6, A.7, A.8, A.9, A.10 y A.11. Cabe destacar a la vista de los resultados la utilización del canal 2 para la lectura del metano y de todos los componentes que se leen en él debido a su precisión en comparación con los otros canales.

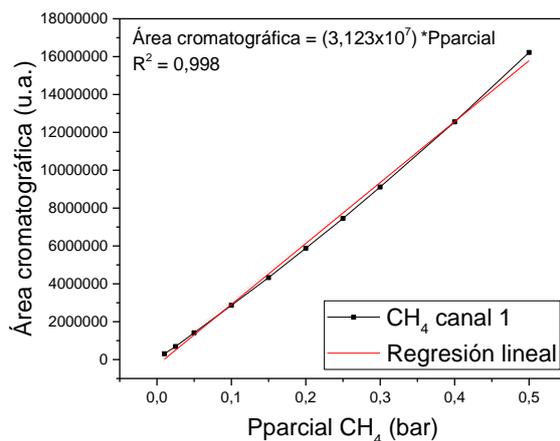


Figura A.6 Calibración CH₄ canal 1.

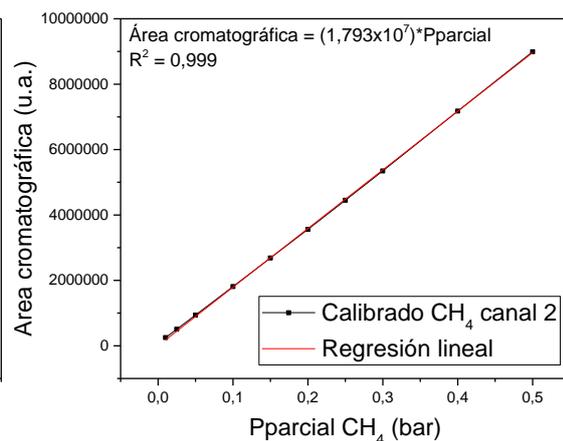


Figura A.7 Calibración CH₄ canal 2.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

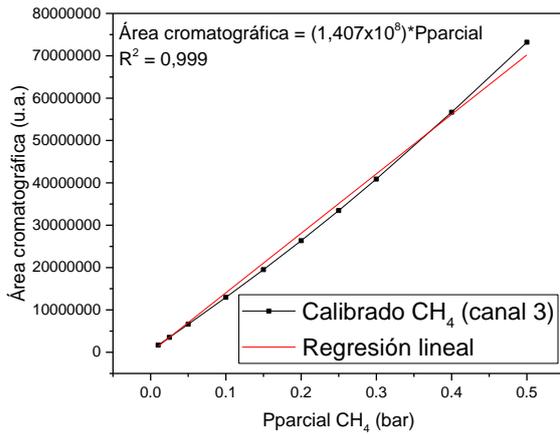


Figura A.8 Calibración CH₄ canal 3.

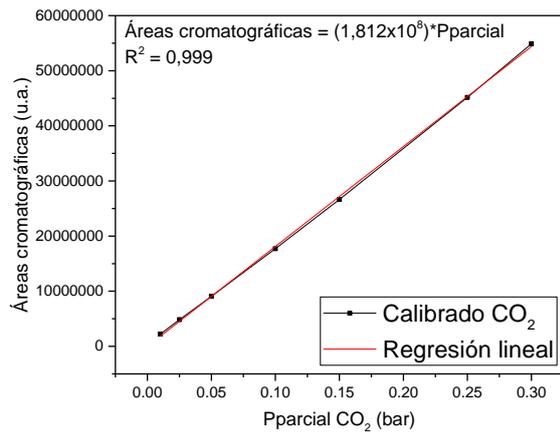


Figura A.9 Calibración CO₂ canal 3.

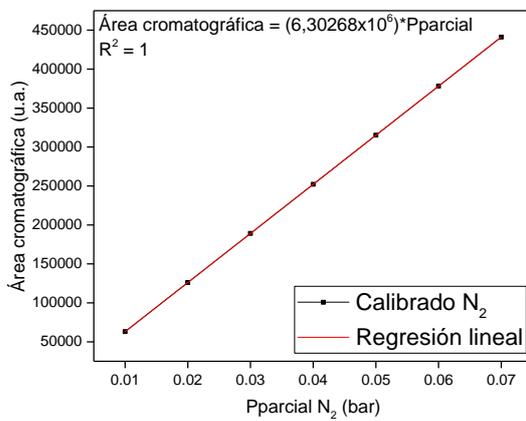


Figura A.10 Calibración N₂ canal 2.

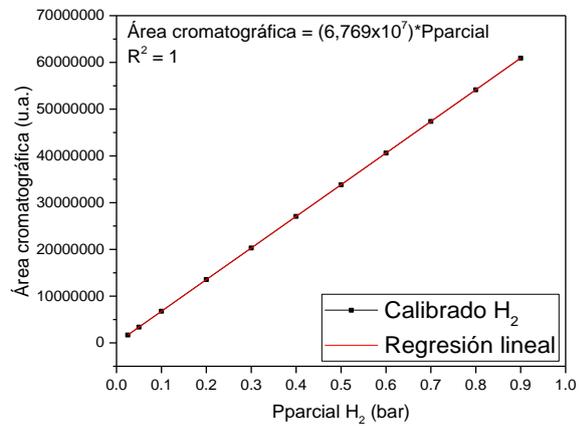


Figura A.11 Calibración H₂ canal 2.

D. Puesta en marcha de la planta experimental.

El objetivo de la planta experimental es la realización de experimentos de conversión variando las condiciones iniciales de temperatura y presión parcial de reactivos introducidos. Es por ello, que la planta requiere de un buen control térmico, así como la rápida estabilización de los productos gaseosos obtenidos.

D1. Carga del reactor.

En primer lugar, se lleva a cabo la preparación del reactor. Para ello, se lava con agua destilada, posteriormente, se realiza otro lavado con acetona y se deja secar unos minutos al aire. Transcurridos esos minutos, se inyecta aire comprimido al reactor usando un soplador. Por último, se deja secar en un horno a 100 °C durante una hora aproximadamente.

En segundo lugar, se pesan 20 gramos de catalizador previamente preparado (ver Anexo F) en una balanza de precisión. A continuación, se introducen dentro del reactor con sumo cuidado mediante un embudo de sólidos. Una vez llenado, se mide el volumen del sólido en reposo y se procede a su colocación dentro del horno. Se conectan las tuberías de entrada al reactor y de salida, estas últimas son de vitón (que es un polímero que soporta temperaturas de hasta 220 °C y es inerte a los gases de reacción). Se coloca el tapón de silicona en la parte superior del reactor y se hace pasar el termopar justo por el centro del tapón hasta colocarlo debidamente. Se coloca otro termopar en la tubería de salida del reactor, el cual es necesario para asegurar que la temperatura en todo el tramo desde la salida del reactor al módulo Peltier esté alrededor de los 180 °C para evitar condensaciones. Finalmente, se hace pasar un flujo de gas a través del reactor para comprobar si hay fugas y realizar un control de la temperatura, aislándolo térmicamente con fibra de vidrio en las zonas de pérdida de calor si fuera necesario.

D.2 Encendido de equipos y aperturas de válvulas.

En primer lugar, se carga el método de análisis del cromatógrafo para que se estabilice, puesto que es lo que más tiempo requiere.

Posteriormente, se enciende la campana extractora y se abren las válvulas todo/nada de pared para permitir el paso de flujo de argón utilizado para fluidizar y calentar el lecho. A continuación, se enciende el módulo Peltier y el horno con las condiciones del ensayo que se vayan a llevar a cabo (ver Anexo B) y a la vez se enciende la resistencia eléctrica que calefacta la tubería de salida del reactor.

D.3 Ensayo de activación.

En los ensayos de activación llevados a cabo con el catalizador de níquel, se hace pasar una alimentación constituida por 50 % de hidrógeno, 45 % de argón y 5 % de nitrógeno constituyendo un caudal total de 300 STPmL/min. El objetivo de esta mezcla es la reducción de los óxidos formados sobre el catalizador en la fase de síntesis. Es por ello, que se introduce hidrógeno, ya que es el compuesto más reactivo y que antes se observó que contribuía a la activación del catalizador. A su vez, se acompaña de una alta proporción de inertes debido a la alta inflamabilidad del hidrógeno.

El método de operación consiste en la introducción de un caudal de 250 STPmL/min de Ar con el objetivo de inertizar el lecho y de fluidizarlo al mismo tiempo que se aumenta la temperatura del horno a 500 °C. Al mismo tiempo, se hacen pasar los caudales de hidrógeno y nitrógeno que constituyen la mezcla reaccionante por la línea de venteo. Una vez que se igualan las presiones en ambas líneas y se tienen las condiciones requeridas, se disminuye el caudal de argón a 135 STPmL/min y se conmuta la válvula de la línea de venteo hacia el reactor.

Por otra parte para el caso del catalizador de Ru, la activación se realiza con una mezcla de H₂:CO₂ y a 400 °C, pues por estudios previos se vio que la activación usada con el catalizador de níquel en este caso no era efectiva.

D.4 Ensayo de reacción.

En primer lugar, se pasa un caudal de argón de 250 STPmL/min para fluidizar el lecho al mismo tiempo que se incrementa la temperatura hasta 400 °C. Alcanzadas estas condiciones, se hace pasar la mezcla reaccionante de cada ensayo (con un caudal total de 275 STPmL/min) por la línea de venteo. Una vez que se tiene la presión en ambas líneas igualada, se reduce el caudal de argón a 15 STPmL/min y se conmuta la válvula de 3 vías para dar entrada al caudal total de gases (300 STPmL /min) al reactor. Se contabiliza el tiempo de retardo en función del tiempo medio de residencia de la planta (24 segundos) y se comienzan las mediciones.

E. Cálculo preparación de catalizadores.

A continuación, se muestran los cálculos realizados en la preparación del catalizador de rutenio. Los mismos cálculos se llevaron a cabo con el catalizador de níquel.

Se parte de un precursor comercial de RuCl₃·3H₂O (*sigma Aldrich*) por lo que en primer lugar se calcula la cantidad de rutenio por gramo de precursor. [Ec. A1]. Y la cantidad de precursor que se necesita para obtener 3 gramos de rutenio. [Ec. A2].

$$\frac{g \text{ rutenio}}{g \text{ precursor}} = \frac{Pm \text{ Ru}}{Pm \text{ precursor}} = 0.3864 \frac{\frac{g}{mol} \text{ Ru}}{\frac{g}{mol} \text{ precursor}} \quad [\text{Ec. A1}]$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ g precursor} &\longrightarrow 0.3864 \text{ g Ru} && [\text{Ec. A2}] \\ X \text{ g precursor} &\longrightarrow 3 \text{ g Ru} \end{aligned}$$

$$X = 7.764 \text{ g del precursor necesarios.}$$

Como se deseaba obtener 100 gramos en total de catalizador con un 3% en peso de rutenio, a los 3 gramos de rutenio puro obtenidos se le añadió 97 gramos de soporte (Al₂O₃). De la misma manera se calcularían los gramos necesarios para la preparación de catalizador de níquel.

F. Método de preparación de catalizadores.

Tanto el catalizador de níquel como el de rutenio se preparó mediante el método de humedad incipiente. Este método consiste en la determinación de la cantidad de disolvente (en este caso H₂O) que es capaz de absorber 1 gramo de soporte (en este caso Al₂O₃) sin observar disolvente excedente. Como resultado se observó que se absorbían 0.942 g de H₂O por gramo de soporte. De manera que para los 97 gramos que se tenían

en la muestra se necesitaron 91.37 g de H₂O. Esta cantidad se añadió a la cantidad de precursor calculada en el Anexo E para cada catalizador.

Seguidamente, se distribuyeron los 97 gramos de soporte sobre una superficie plana en un recipiente de vidrio. A continuación, se impregnó el soporte con las disoluciones de los precursores sobre dicha superficie.

Por último, se introduce el recipiente con la mezcla homogénea en una estufa a 120 °C durante 12 horas. Seguido se calcina en la mufla durante 8 horas a 500 °C con una rampa de 1 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se extrae de la mufla y se deja enfriar para finalmente tamizar el catalizador para obtener un d_p de 100-200µm.

G. Descripción de los métodos de caracterización.

G1. BET

Se llevó a cabo este estudio debido a la importancia de la superficie específica en la velocidad de reacción. La determinación de la superficie específica se llevó a cabo mediante el método BET (acrónimo de los autores Brunauer-Emmett-Teller) en un equipo Micrometrics modelo ASAP 2020. Las mediciones se realizaron a la temperatura de -196.15°C (correspondiente a la temperatura de condensación de nitrógeno gas a presión atmosférica).

Como resultado de la determinación, se obtienen las isotermas de adsorción de nitrógeno líquido que permiten obtener el valor de superficie específica.

G2. XRD

El método de difracción de rayos X es el único método analítico capaz de suministrar un análisis cualitativo y cuantitativo sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el haz de rayos X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Esta dispersión, da lugar a interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

Las medidas se realizaron en un difractómetro Rigaku/Max System, provisto de un ánodo rotatorio de cobre. Se ha empleado un monocromador de grafito a fin de seleccionar la radiación CuK α del ánodo $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Las condiciones de toma de datos fueron un paso de 0.03 grados y un rango de barrido (2θ) desde 10 a 85 grados.

G3. TPR.

La técnica de reducción a temperatura programada permite estudiar el efecto de la temperatura sobre la superficie de reacción. Se trata de una técnica basada en la etapa de quimisorción de los procesos catalíticos. Estos análisis se utilizan para determinar la eficiencia relativa del catalizador en la promoción de una reacción en particular, para estudiar el envenenamiento de catalizadores y para controlar la degradación de la actividad catalítica con el tiempo de uso.

La técnica, usada para la caracterización de óxidos metálicos, se realizó mediante la introducción de nitrógeno e hidrógeno con un flujo total de 100 NmL/min y una presión parcial de 0.05 bar (siendo $P_{TOTAL} = 1\text{bar}$) en un reactor de cuarzo de 6mm de diámetro interno contenido en un horno de 1000W pudiendo alcanzar 1200 °C. A su vez, la rampa de calentamiento utilizada es de 5 °C/min. [LABTE, 2018].

G.4 XRF.

La espectrometría de fluorescencia es una técnica que se basa en la incidencia de un haz de luz que excita a los electrones en ciertas moléculas o átomos y causa la emisión de luz visible. En el análisis se ha usado un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de Thermo Electrón serie ARL modelo ADVANT XP. Tubo de rayos X de Rodio (Rh) y se ha utilizado el programa UNIQUANT. El objetivo es conocer el % en peso de níquel y rutenio que contiene el sólido analizado. Como resultado se obtienen unos valores próximos, aunque ligeramente superiores a los teóricos calculados con anterioridad.

H. Cálculo velocidad de mínima fluidización.

El objetivo es determinar el mínimo caudal necesario para asegurar la fluidización del lecho en todo momento. Se llevaron a cabo 3 ensayos a diferentes temperaturas (25 °C, 250 °C y 500 °C) que consistían en medir la variación de presión en el lecho ante variaciones de caudal de gas a la entrada. Cada ensayo se realizó de dos formas diferentes, primero partiendo de caudal 0 STPmL/min e incrementándolo progresivamente hasta llegar a 600 STPmL/min y otro disminuyendo progresivamente el caudal desde 600 STPmL/min hasta llegar a 0 STPmL/min. Como resultado, se observó que fluidizar primero el lecho para luego disminuir el caudal progresivamente arrojaba resultados de presión más estables, por lo que se decidió realizar los cálculos de esta manera.

Para llevar a cabo el estudio de la presión, se realizaron dos mediciones con el manómetro situado en la entrada de los gases. En la primera se obtuvieron los resultados del reactor sin carga y en la segunda, del reactor con carga, teniendo en cuenta la caída de presión en la placa en ambos casos (Figura A.12), de manera que restando una de otra, se obtuvo la caída de presión provocada únicamente por el lecho. (Figura A. 13).

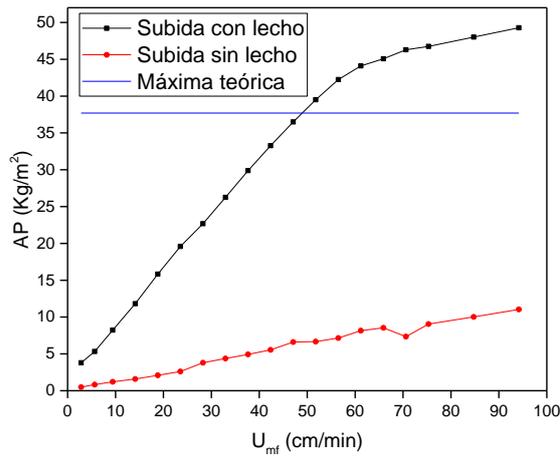


Figura A.12 Determinación ΔP del lecho.

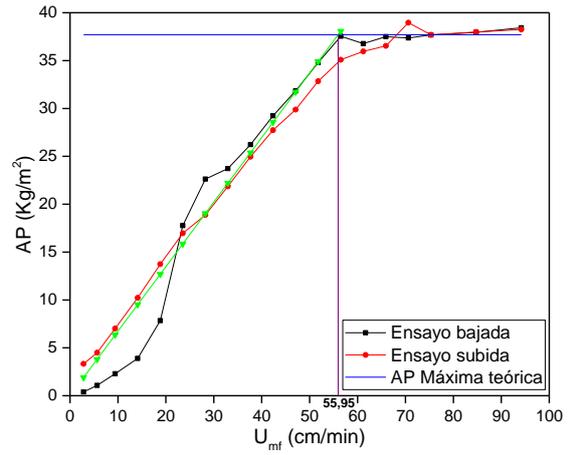


Figura A.13 Cálculo U_{mf} a 298K.

Debido a la inestabilidad de las mediciones de presión, se realiza una aproximación lineal en el ensayo de bajada con el fin de obtener la velocidad de mínima fluidización. El resultado mostrado en la Figura A.13 muestra un valor de mínima fluidización de 55.95 cm/min, con lo que teniendo en cuenta la sección interna del reactor (5.31 cm²) equivale a un caudal de 297.09 STPmL/min necesario para fluidizar el lecho. La obtención de los resultados en los demás ensayos se realizó de la misma manera arrojando resultados de fluidización menores, tal y como se mostraron en la Tabla 8.

Por otro lado, se realizaron cálculos teniendo en cuenta la contracción de gases que se produce por reacción. Suponiendo un caudal de entrada de 300 STPmL/min (requisito de mínima fluidización), una relación molar de gases a la entrada reactivos/inertes 90:10 y H₂:CO₂ de 4:1 (puesto que se produce la mayor conversión de ambos reactivos de todos los casos estudiados) y una conversión de 0.92 (conversión máxima que puede obtenerse termodinámicamente), se realizaron los cálculos a partir de la reacción de Sabatier [Ec. 1] para valorar si el caudal elegido mantendría el lecho fluidizado en todos los casos.

	4H ₂	+ CO ₂	+ I	→	CH ₄	+ 2H ₂ O	+ I
F _O (mol/min)	8.84	2.21	1.23		-	-	-
F _{REACCIÓN} (mol/min)	-8.13	-2.03	-		2.03	4.06	-
F _{FINAL} (mol/min)	0.71	0.18	1.23		2.03	4.06	1.23

N_{TOTAL} = 8.21 mol/min.

PV=nRT

[Ec. A3]

Aplicando la [Ec. A3] se obtiene que $Q = 200.62$ (mLSTP/min), lo que indica que se trabajará aproximadamente 1.7 veces sobre el mínimo caudal necesario de fluidización en el peor de los casos, asegurando la fluidización para el resto de experimentos.

I. Activación de los catalizadores.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos como producto de la activación de los catalizadores. La activación de rutenio se llevó a cabo con una mezcla de metanación (0.72 H₂, 0.18 CO₂, 0.05 N₂ y 0.05 Ar), esto fue debido a que en ensayos de activación llevados a cabo con hidrógeno e inertes, se obtenía como resultado una activación incompleta tras un largo periodo de activación. La activación se llevó a cabo en 4 días durante 8-9 horas por día haciendo un total de 34 horas de activación hasta asegurar que la reacción de hidrógeno se mantenía estable a 400°C, entonces, se dio lugar al comienzo de los ensayos de reacción. Los resultados pueden observarse gráficamente en las figuras A.14 y A.15.

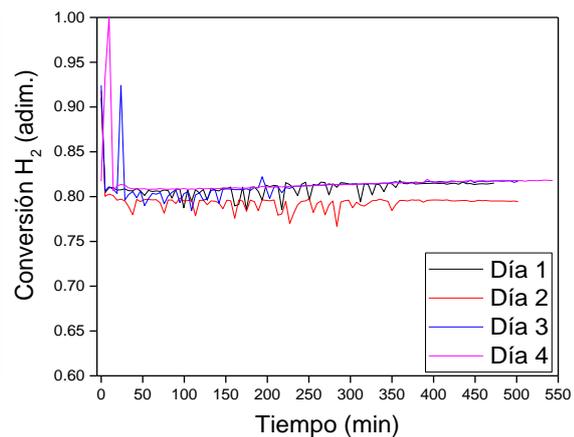
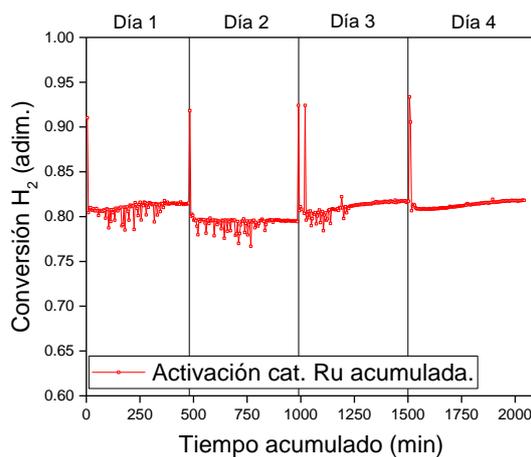


Figura A.14 Activación acumulada cat. Ru. Figura A.15 Activación por día cat. Ru.

La activación de níquel se llevó a cabo a 500 °C introduciendo una mezcla de 0.5 H₂, 0.45 Ar y 0.05 N₂. La activación fue rápida puesto que a la hora ya se observaba una conversión nula de hidrógeno lo que suponía que todos los óxidos formados en la calcinación habían reaccionado. No obstante, debido a la alta carga de catalizador en el reactor se decidió mantener el ensayo de activación durante 8 horas para asegurar la activación del total de la carga y evitar la desactivación en los ensayos de reacción por deposición de coque o sinterización.

J. Estudios de Repetibilidad.

Se realizaron múltiples repeticiones para el ensayo de una alimentación de CO₂ sin metano y relación H₂:CO₂ 4:1 para los casos con catalizador de rutenio y con catalizador de níquel.

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio de repetibilidad repitiendo el ensayo con un intervalo de tiempo entre ellos de 40 días. Durante este periodo, el reactor cargado con el catalizador de rutenio había estado en funcionamiento un mínimo de 80 horas de manera intermitente. Los resultados, transcurrido ese tiempo, se muestran en la Figura A.16.

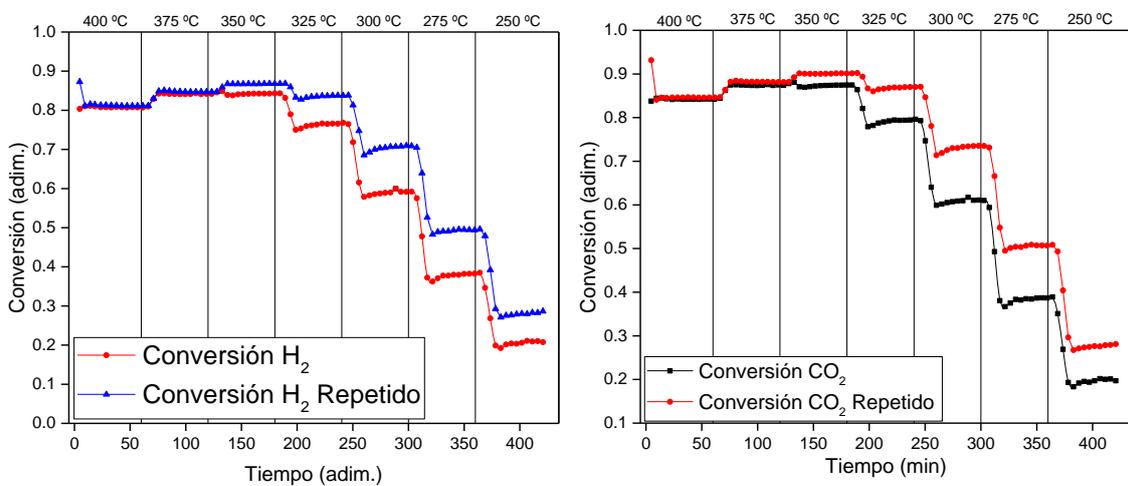


Figura A.16 Ensayo repetibilidad para alimentación de H₂:CO₂ con relación 4:1 con catalizador de rutenio.

Se observa cómo se produjo un aumento de la conversión en la repetición del ensayo lo cual se pensó que podía ser producto de una activación incompleta del catalizador para temperaturas por debajo de 350 °C.

A causa del primer experimento se realizó otro ensayo de repetición para la relación 2:1 que se puede ver en la figura A.17.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

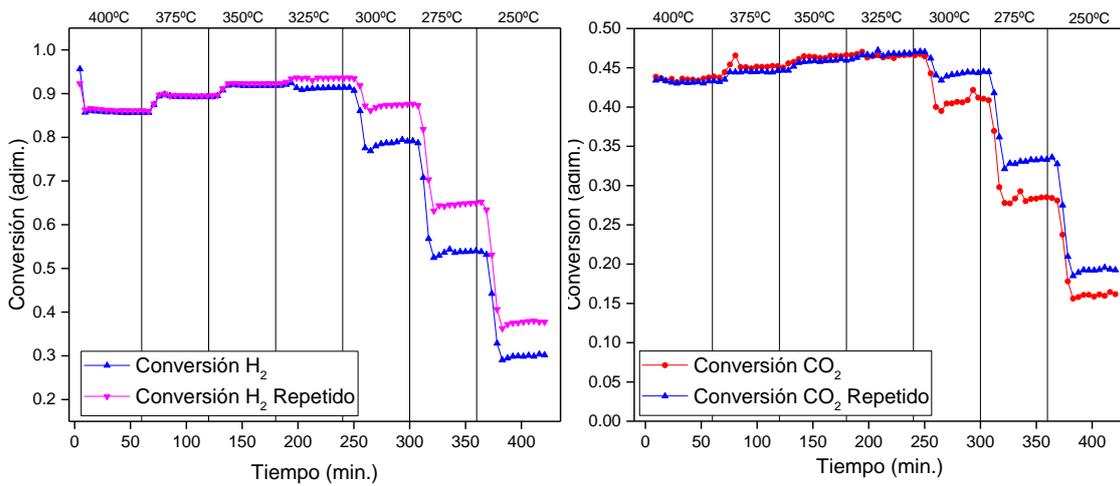


Figura A.17 Ensayo repetitibilidad para alimentación de H₂:CO₂ con relación 2:1 con catalizador de rutenio.

Entre la repetición de ambos ensayos transcurrió un tiempo de 36 días en los cuales se mantuvo el reactor en funcionamiento. Los resultados arrojaron al igual que en la Figura A.17 un aumento de la conversión, pero menos notable que en el caso anterior, por lo que se decidió realizar otra repetición del ensayo 4:1 mostrado en el punto 4.2.2 de resultados y con el que se confirmó un aumento de la conversión con respecto al ensayo inicial, pero no tan brusco.

En el caso del catalizador de níquel, se realizó un ensayo para los últimos puntos puesto que no coincidían con lo establecido. (Ver Figura A.18).

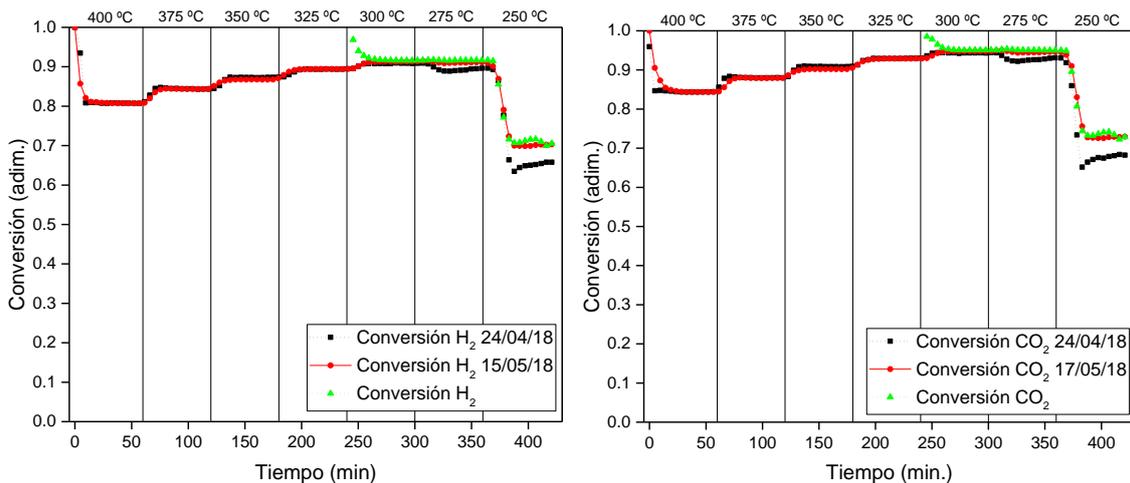


Figura A.18 Ensayo repetitibilidad para una alimentación de H₂:CO₂ con relación 4:1 con catalizador de níquel.

K. Cálculos de actividad por gramo de catalizador.

Para la realización de la comparativa entre catalizadores se hace una representación de la velocidad de descomposición de dióxido de carbono por gramo de catalizador frente a cada temperatura. A continuación, se muestran las Figuras A.19 y A.20 en las que se representan la actividad de cada catalizador para las relaciones 2:1 y 6:1 respectivamente.

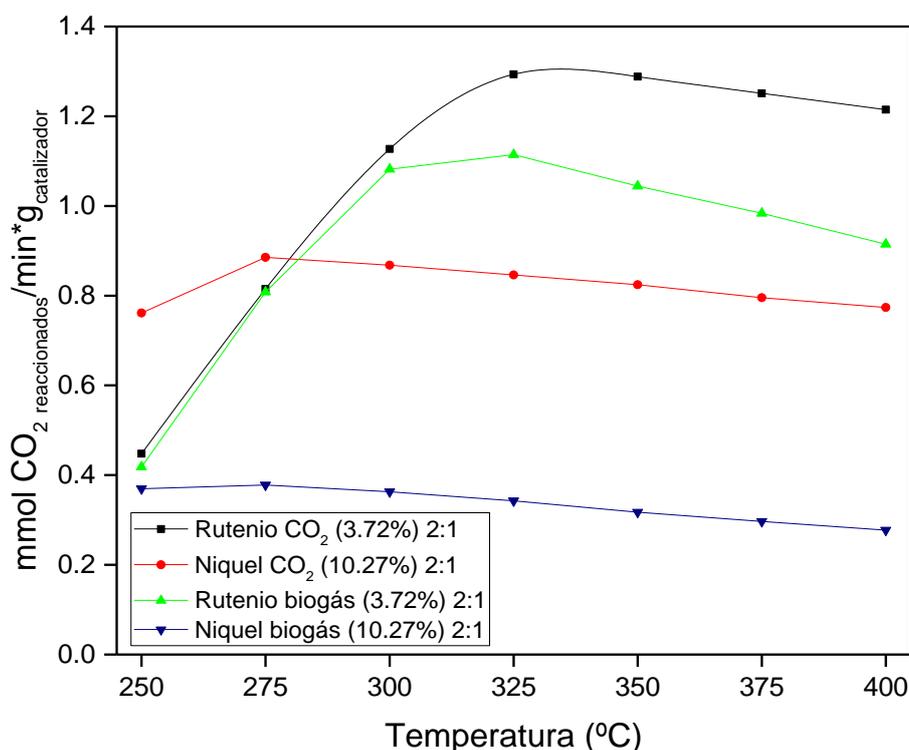


Figura A.19 Representación actividad catalítica por gramo de catalizador para la relación 2:1.

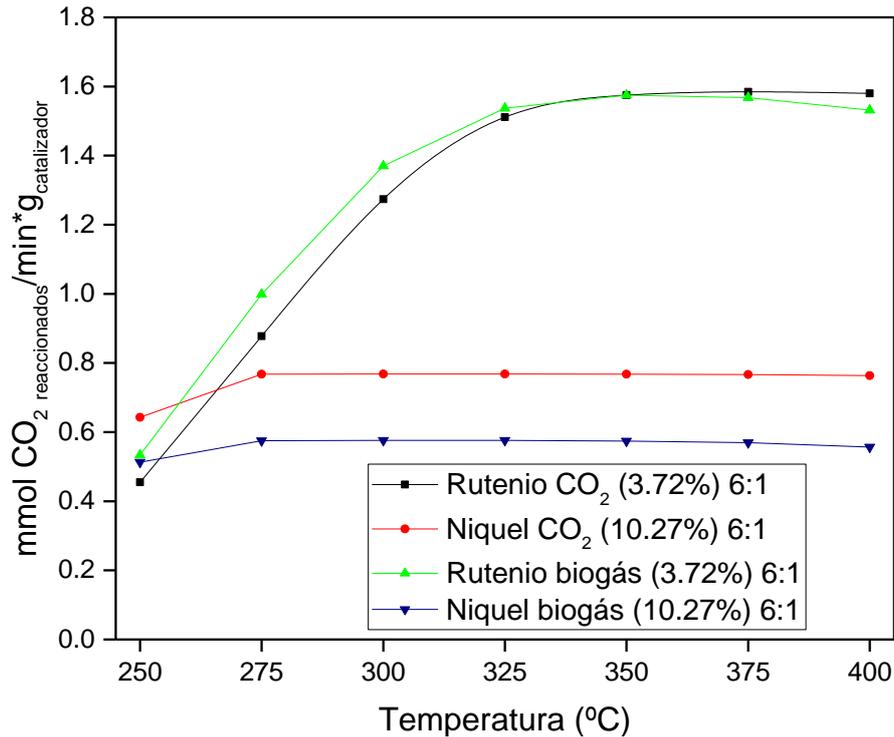


Figura A.20 Representación actividad catalítica por gramo de catalizador para la relación 6:1.

Para la obtención de la velocidad de reacción, se obtuvo el flujo molar a la entrada, partiendo del flujo volumétrico y teniendo en cuenta condiciones estándar mediante la fórmula de los gases ideales, obteniendo así el flujo molar total (12.85 mmol/min). Seguidamente, se calculó el flujo molar de dióxido de carbono a la entrada, a partir de la fracción molar de CO₂ según el ensayo. Por último, se obtuvo el flujo molar de CO₂ que había reaccionado, mediante el producto del flujo molar de CO₂ con la conversión de CO₂ para cada temperatura. Llegados a este punto, se dividió el flujo reaccionado para cada punto para un gramo de catalizador de rutenio y níquel. En el caso de rutenio se tenían 0,744 g de fase activa (3.72% de 20 gramos) y para el caso del níquel 2.054 g de fase activa (10.27% en 20 gramos). Obtenida la velocidad de reacción, se representa un punto significativo para cada temperatura dando lugar a las figuras representadas.

L. Balance de materia y errores en los ensayos.

En este apartado se muestran las comprobaciones llevadas a cabo para asegurar en todo momento que los valores obtenidos en el ensayo eran posibles. Para ello, se realizó un balance de materia al carbono estableciendo como error la diferencia entre entrada y salida de carbono en los compuestos.

Para elaborar el balance se tuvieron en cuenta los flujos molares introducidos. Para ello, se calculó el flujo molar total a la entrada mediante la ecuación de los gases ideales y posteriormente, se calculó el flujo molar para cada compuesto teniendo en cuenta la

presión parcial introducida para cada ensayo. En cuanto a los flujos de salida, se obtiene el valor para cada presión parcial de cada compuesto a la salida mediante la calibración cromatográfica y una vez obtenido el valor de presión parcial, se calcula la concentración a través del patrón interno (N₂) introducido, tal y como se muestra en la [Ec. A4].

$$F \text{ salida } \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right) = \frac{P \text{ Compuesto (bar)}}{P \text{ N}_2 \text{ (bar)}} * F \text{ entrada N}_2 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right) \quad [\text{Ec. A4}]$$

Una vez obtenido el flujo de salida para cada compuesto se calcula la cantidad de carbono a la salida en función de las moléculas de carbono que contenga cada compuesto. De esta manera, el balance quedaría como en la figura A.21 para la alimentación de CO₂ sin metano y como en la figura A. 22 para la alimentación de biogás.

Bal. C	CO ₂ entrada = CO ₂ salida + CH ₄ salida
Bal. H	2*H ₂ entrada = 2*H ₂ salida + 2*H ₂ O salida + 4*CH ₄ salida
Bal. O	2*CO ₂ entrada = 2*CO ₂ salida + H ₂ O salida

Figura A.21 Balances de materia para alimentación de CO₂.

Bal. C	CO ₂ entrada + CH ₄ entrada = CO ₂ salida + CH ₄ salida
Bal. H	2*H ₂ entrada + 4*CH ₄ entrada = 2*H ₂ salida + 2*H ₂ O salida + 4*CH ₄ salida
Bal. O	2*CO ₂ entrada = 2*CO ₂ salida + H ₂ O salida

Figura A.22 Balances de materia para alimentación de biogás.

Es importante destacar dos cosas, por un lado, la realización de diferentes balances de materia en función del tipo de ensayo que se trate y la alimentación reaccionante que se introduce y, por otro lado, que la evaluación de los errores se realizó mediante el balance de carbono, ya que el cierre de balance del hidrógeno y del oxígeno es difícilmente cuantificable puesto que el agua producida se condensa antes de la entrada de los gases al cromatógrafo. No obstante, se realizó una medición del agua condensada al final de cada experimento con la cual es posible realizar una aproximación a los moles de agua formados durante cada proceso y sería posible llegar a cerrar el balance. Esta última comprobación no llegó a efectuarse debido a la previsión de un gran error experimental. A continuación, se muestran los cálculos realizados para obtener los errores en la ecuación A5.

$$\text{Error \%} = \frac{\text{Entrada de carbono } \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right) - \text{Salida de carbono } \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right)}{\text{Entrada de carbono } \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right)} * 100 \quad [\text{Ec. A5}]$$

En las siguientes tablas se muestran los errores calculados para cada punto significativo de temperatura en los ensayos realizados, obteniendo los 7 valores de error para cada ensayo mostrados en las Tablas A.1, A.2, A.3 y A.4.

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

Tabla A.1 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo alimentación de CO₂ sin metano con catalizador de rutenio.

Relación \ Temperatura	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
400°C	-1.83%	0.90%	-2.05%	-2.33%	-2.47%
375°C	-1.54%	0.24%	-1.98%	-2.20%	-2.23%
350°C	-1.11%	-0.41%	-1.64%	-1.09%	-1.91%
325°C	-0.59%	-0.56%	-1.55%	-1.07%	-1.81%
300°C	-0.55%	-2.38%	-2.18%	-1.70%	-2.68%
275°C	-0.44%	-3.80%	-3.47%	-2.58%	-4.41%
250°C	-0.72%	-6.06%	-4.15%	-4.25%	-5.91%

Tabla A.2 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo con alimentación de CO₂ sin metano con catalizador de níquel.

Relación \ Temperatura	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
400°C	-2.99%	-3.63%	-3.07%	-3.97%	-3.29%
375°C	-3.49%	-4.15%	-2.92%	-3.87%	-2.82%
350°C	-2.90%	-4.08%	-2.43%	-3.29%	-2.82%
325°C	-2.20%	-3.35%	-1.76%	-2.79%	-2.49%
300°C	-1.53%	-2.54%	-1.34%	-2.29%	-2.27%
275°C	-0.45%	-1.57%	-0.84%	-2.06%	-1.33%
250°C	-0.43%	-1.66%	-1.88%	-2.39%	-2.09%

Tabla A3 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo con alimentación de biogás y catalizador de rutenio.

Relación \ Temperatura	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
400°C	-4.41%	-4.84%	-6.00%	-5.39%	-6.53%
375°C	-4.37%	-4.61%	-6.06%	-5.14%	-6.12%
350°C	-4.57%	-4.28%	-5.40%	-4.76%	-4.83%
325°C	-3.47%	-3.02%	-4.61%	-3.59%	-6.35%
300°C	-2.89%	-2.93%	-4.84%	-3.62%	-3.93%
275°C	-2.76%	-3.15%	-5.15%	-3.68%	-4.08%
250°C	-3.29%	-3.30%	-5.29%	-4.60%	-6.32%

Metanación de CO₂ con Hidrógeno en lecho fluidizado para “upgrading” de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃

Tabla A.4 Error experimental en el balance de carbono para el ensayo con alimentación de biogás y catalizador de níquel.

Relación \ Temperatura	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
400°C	-8.01%	-9.73%	-8.02%	-7.56%	-7.83%
375°C	-8.01%	-9.07%	-8.12%	-6.95%	-8.17%
350°C	-7.50%	-8.18%	-7.33%	-6.76%	-7.80%
325°C	-6.48%	-7.48%	-6.81%	-5.71%	-6.36%
300°C	-5.71%	-6.46%	-5.87%	-4.74%	-5.90%
275°C	-4.89%	-5.87%	-3.97%	-3.91%	-4.89%
250°C	-3.16%	-5.74%	-5.11%	-4.12%	-4.56%

Es necesario destacar la maximización de los errores a medida que aumenta la presión parcial de metano en la mezcla de gases analizada, ya que se produce una cuantificación de la medida del área cromatográfica de metano, originando una lectura superior en la salida con respecto a la entrada, lo que se traduce en errores negativos.