



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Institut de Recerca en Energia de Catalunya
Catalonia Institute for Energy Research

CATALIZADORES DE ALTA ACTIVIDAD A BAJA TEMPERATURA PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO

Autor: Cristina Martín San José

Tutor: Teresa Andreu/Jordi Guilera

Curso académico: 2019/2020

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



Agradecimientos

En primer lugar, dar las gracias a Teresa Andreu y Jordi Guilera, por la paciencia y los conocimientos aportados, no solo a nivel de investigación sino también durante la elaboración de este trabajo. Pero sobre todo por brindarme la oportunidad de formar parte de este maravilloso equipo de **investigación en IREC** que lleva a cabo proyectos de vital importancia para el futuro.

A Andreina Alarcón, por su continua implicación en mi paso por el laboratorio, proporcionándome la ayuda necesaria ante cualquier inconveniente que pudiese encontrarme.

A mis amigos, Carlos y Sasha, por brindarme un hogar en Barcelona que pudiera considerar mi casa.

Y por último, darle las gracias a mi familia, ya que de no ser por ellos y los grandes esfuerzos que han realizado por mi este año, no estaría ahora mismo escribiendo esto.

Índice

Resumen	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
1.1. Políticas energéticas.....	4
1.2. Situación energética en España	5
1.3. Perspectivas de las energías renovables.....	5
1.4. Power-to-Gas	7
1.5. Catalizadores.....	9
1.5.1. Soporte	9
1.5.2. Promotor.....	10
1.5.3. Agente activo	10
1.5.4. Condiciones de trabajo	11
2. Objetivos.....	11
2.1. Objetivo general.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3. Método experimental.....	12
3.1. Catalizador	12
3.2. Síntesis del catalizador	12
3.3. Caracterización.....	15
3.3.1. Densidad aparente.....	15
3.3.2. BET	15
3.3.3. SEM	15
3.4. Actividad catalítica	15
3.4.1. Reactor.....	15
3.4.2. Cromatógrafo.....	17
3.4.3. Conversión y selectividad	17
4. Resultados y discusión	18
4.1. Caracterización de los catalizadores	18
4.1.1. Densidad aparente.....	18
4.1.2. Método BET	19
4.1.3. SEM	20
4.2. Actividad catalítica	20

4.2.1.	Selectividad de los catalizadores	20
4.2.2.	Conversión de los catalizadores.....	21
4.2.3.	Influencia del CH ₄	22
4.2.4.	Efectos del CeO ₂	22
4.2.5.	Efectos del Ru	23
4.2.6.	Catalizador óptimo a baja temperatura.....	24
4.2.7.	Comparación con el catalizador de 16%Ni23%Ce y Meth 134	25
5.	Conclusiones	26
6.	Bibliografía	27
Anexos.....		29

Resumen

El exceso de emisiones de CO₂ atmosférico y otros gases de efecto invernadero (GEI), debido al uso intensivo de las fuentes energéticas de origen fósil, están provocando un descontrolado aumento de la temperatura mundial poniendo en riesgo la salud de los seres vivos y el medioambiente. Este excedente puede ser mitigado mediante la transición global a un sistema energético sostenible a partir de la implementación de fuentes de energías renovables.

En la actualidad existen técnicas que permiten reutilizar el CO₂ atmosférico para transformarlo en gas natural mediante la reacción de Sabatier: el concepto “power-to-gas”. Este proceso comienza con el aprovechamiento del excedente de energía eléctrica para la obtención de H₂ mediante electrólisis del H₂O y su posterior mezcla con el CO₂ captado de la atmósfera. Para favorecer la producción de CH₄ de manera óptima y evitar la producción de productos no deseados, se desarrolla y estudia la aplicación de distintos tipos de catalizadores variando las condiciones en el interior del reactor.

Este trabajo se ha centrado en proponer un catalizador formado por un sistema ternario: rutenio (Ru), como agente activo; óxido de cerio (CeO₂), como promotor; y alúmina (γ-Al₂O₃), como soporte; que optimice la reacción de Sabatier al ser aplicado en un reactor que se encuentra en condiciones críticas, es decir, a baja temperatura y alta concentración de CH₄. Ambas condiciones reducen la cinética de la reacción y de aquí la relevancia de proponer un catalizador con alta actividad.

Se estudió la actividad de diferentes catalizadores con composiciones variables de Ru, CeO₂ y γ-Al₂O₃ para unas condiciones de operación de 5 bar y rangos de temperatura de 25°C que oscilaron desde los 200°C a los 300°C. Los resultados de conversión del CO₂ para los distintos catalizadores mostraron que la conversión a baja temperatura se veía favorecida con la adición del promotor, alcanzando una conversión alrededor del 20% en comparación con la baja actividad producida por los catalizadores que solo contaban con el agente activo. Por otro lado, se comprobó que un exceso de Ru y CeO₂ perjudica la actividad del catalizador debido a la obstrucción de los poros.

La caracterización de los catalizadores permitió justificar su funcionamiento a través de la densidad aparente, el área superficial (método Brunauer, Emmett y Teller, BET) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se comprobó que aumentaba tanto la densidad y disminuía el área del catalizador al adicionar una mayor cantidad de los componentes del sistema ternario. También se obtuvieron imágenes del SEM en la que se mostraron cómo se había dado la impregnación en los distintos catalizadores.

A partir de este trabajo experimental se concluyó que el catalizador óptimo a bajas condiciones de temperatura en este trabajo es el que contiene 4%Ru25%Ce. Si este catalizador se compara con el catalizador óptimo sintetizado en estudios previos, 16%Ni23%Ce, y un catalizador de Ni comercial de referencia, se observa que el catalizador propuesto en este estudio es más activo para las condiciones exigidas.

Abstract

The intensive use of energy sources derived from fossil fuels has caused the continued increase of atmospheric CO₂ and other Greenhouse Gases (GHGs). An undesirable consequence of increased concentrations of GHGs is an uncontrolled increase in global temperatures. This temperature increase is compromising the health of living organisms and the environment. These surplus emissions can be mitigated by a global transition to a more sustainable energy system - through implementation of renewable energy sources.

There are also techniques that allow the reuse of atmospheric CO₂, one method is to transform it into natural gas with the Sabatier reaction: the “power-to-gas” concept. This process begins with the exploitation of surplus electrical energy to obtain H₂ by the electrolysis of H₂O, followed by mixing the hydrogen with CO₂ captured from the atmosphere, producing CH₄. To optimize CH₄ production and avoid the production of undesirable compounds, application of different catalysts is developed and studied.

This work focused on a catalyst formed by a ternary system: ruthenium (Ru) as an active agent, cerium oxide (CeO₂) as a promoter, and alumina (γ-Al₂O₃) as a support. These conditions optimize performance of the Sabatier reaction, in a reactor that is operating in critical conditions, defined by low temperatures and high CH₄ concentration. Both conditions reduce the kinetics of the reaction and hence the relevance of proposing a catalyst with high activity.

The activity of different catalysts with variable compositions of Ru, CeO₂ and γ-Al₂O₃ were studied at operating conditions of five bar and temperature ranges of 25°C, from 200°C to 300°C. The CO₂ conversion rates for the different catalysts showed that low temperature conversion was favoured with the addition of the promoter, reaching a conversion of around 20%. Additionally, it was found that an excess of Ru and CeO₂ harms the catalyst's activity, this is a result of the obstruction of the pores on the catalyst.

The characterization of the catalysts was analysed to justify their operation by the apparent density, the surface area (Brunauer, Emmett and Teller method, BET), and the Scanning Electron Microscope (SEM). It was verified that the density and the surface area increased when adding a larger quantity of the components of the ternary system and the SEM's images showed how the impregnation had occurred with the different catalysts.

A comparison was also made between the catalyst proposed as optimal, at low temperature conditions, 4%Ru25%Ce, with the optimal catalyst synthesized in previous studies, 16%Ni23%Ce, and a commercial catalyst of reference, obtaining better conversion with the catalyst 4% Ru25% Ce for the required conditions.

1. Introducción

Las actividades antropogénicas son las principales responsables del cambio climático en la actualidad provocando un descontrolado aumento de la temperatura superficial del planeta (1). Este efecto es principalmente ocasionado por las emisiones originadas durante la producción de energía a partir de combustibles fósiles. Dichas emisiones constituyen los denominados gases de efecto invernadero (GEI) que no solo afectan de manera indirecta en los fenómenos meteorológicos sino que también provoca efectos directos sobre la salud (2).

A pesar del gran incremento de producción de energía a partir de fuentes renovables en los últimos años, aún más del 80% de esta energía continúa produciéndose a partir de combustibles fósiles, tal y como se muestra en la Figura 1 (3).

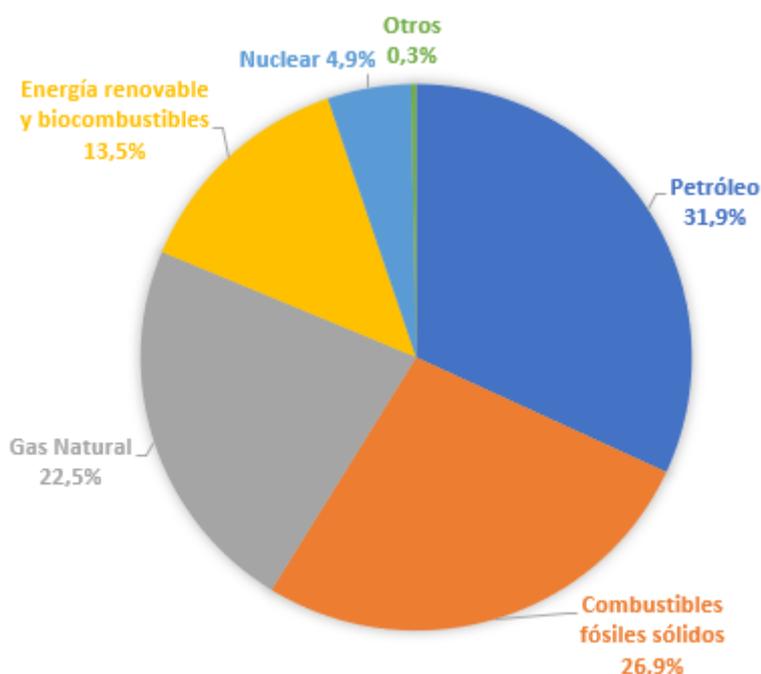


Figura 1. Producción energética a partir de diferentes fuentes en 2019 Fuente: EU Energy in Figures (4).

Los calificados GEI están constituidos por el vapor de H₂O, CO₂, CO, CFC's, NO_x, y CH₄. Sin embargo, el CO₂ es conocido como el principal GEI debido a las grandes cantidades en las que es emitido. Sus emisiones han ido menguando anualmente en Europa aunque existe una gran probabilidad de que para 2030 estas emisiones aumenten un 50% como consecuencia de las actividades energéticas generadas por los países en vías de desarrollo (3). En la Figura 2 se muestra la variación de la emisión de este gas en diferentes actividades a lo largo de los años.

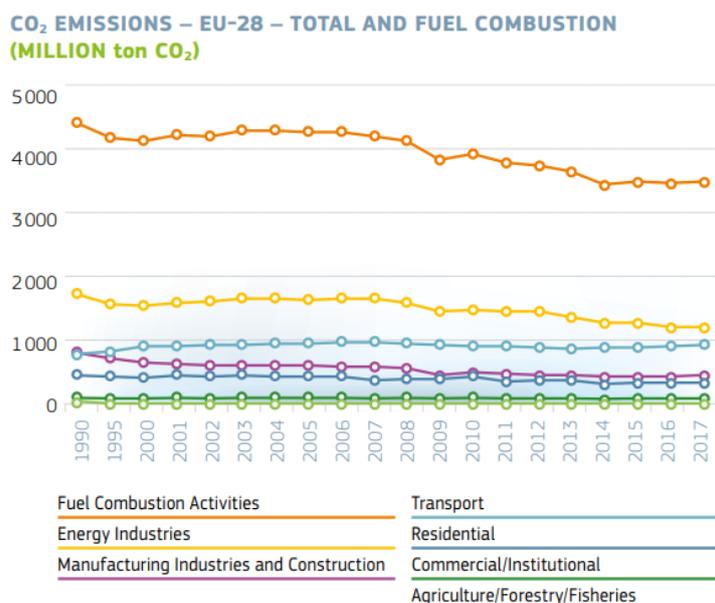


Figura 2. Emisiones de CO₂ por sector a nivel mundial. Fuente: EU Energy in figures (4).

Existen métodos naturales que pretenden reequilibrar el efecto del CO₂ antropogénico, uno de ellos es mediante la absorción de este gas por parte de los océanos atenuando sus efectos sobre el cambio climático (5). Aunque al mismo tiempo que se mitigan estos efectos, se produce la acidificación de los océanos causando importantes daños sobre el ecosistema marino (6).

Otro gran sumidero de las emisiones de CO₂ son las plantas y árboles: estas absorben las emisiones produciendo la disminución de estos GEI para mantener un equilibrio. Pero, por otro lado, un gran aumento de este gas provocaría el desplazamiento de este equilibrio generando estrés térmico sobre las plantas, tierra y árboles que acarrearía una mayor emisión del CO₂ almacenado por la vegetación.

1.1. Políticas energéticas

La cuestión energética es de vital importancia a nivel mundial. El desarrollo económico de los países está directamente relacionado con los elevados niveles de consumo de energía y, por lo tanto, también con las emisiones generadas por estas tecnologías (7).

La crisis del petróleo en la década de los 70 puso en evidencia la vulnerabilidad de muchas economías por su dependencia con los combustibles fósiles. El incremento de los precios de esta fuente de energía incidió sobre el crecimiento y bienestar de estos países afectados (7). Como consecuencia se empezaron a implantar políticas energéticas, entre ellas, el Marco sobre clima y energía para 2030 cuyos objetivos se citan a continuación (8):

- al menos un 40% de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (con respecto a 1990),
- al menos un 32% de cuota de energías renovables,
- al menos un 32,5% de mejora de la eficiencia energética.

Otra propuesta ambiciosa es el Green Deal, cuyos objetivos también se centran en solventar los problemas relacionados con la crisis energética y climática actual, apostando por la energía limpia, industria sostenible, renovación y construcción eficiente y movilidad sostenible, además de ejercer políticas para la protección de la biodiversidad, alimentación y limpieza de mares y océanos (9).

1.2. Situación energética en España

A fin de cumplir con los objetivos establecidos en el marco Europa 2020 en materia de clima y energía, España empezó incrementando notablemente la energía nuclear en la década de los 80, mientras que las energías renovables no comenzaron a tener protagonismo hasta la década de los 90 (7). Cabe destacar que España es una nación totalmente dependiente de la producción exterior, sobre todo de fuentes petrolíferas debido a la carencia de estos yacimientos en territorio español. Sin embargo, el uso de las energías renovables y el gas natural han reducido esta dependencia en la última década (7).

Durante el año 2019 la potencia instalada no contaminante en España experimentó un crecimiento del 10% con respecto al año anterior, el origen de la energía obtenida ese año se muestra en la Figura 3 (10). Hoy en día, las energías renovables representan el 49,3% de la capacidad de generación en España.

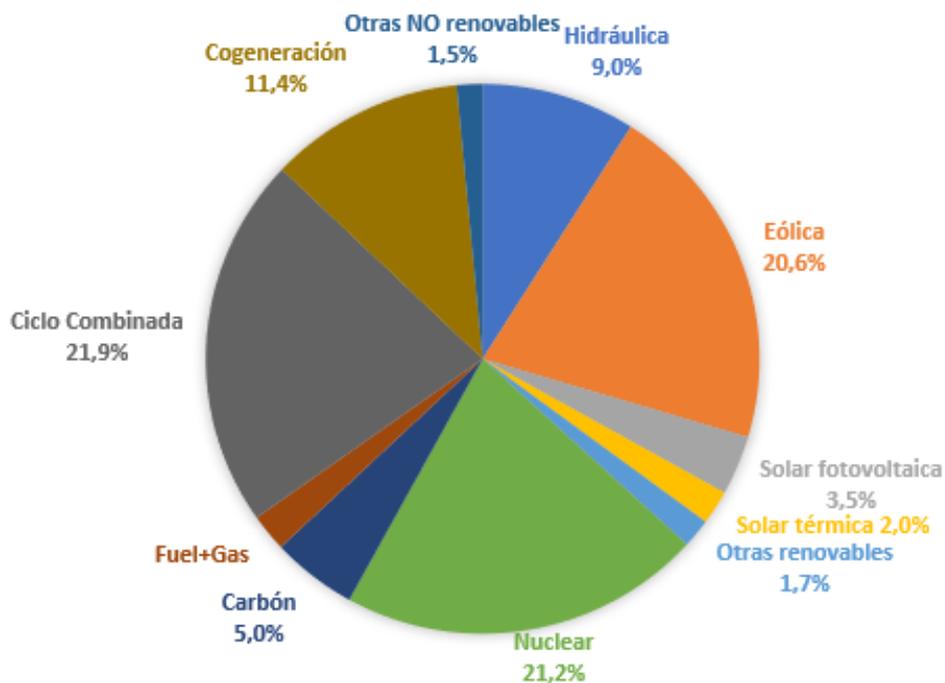


Figura 3. Producción de energía primaria en España en el año 2019. Fuente: REE (10).

La reducción de emisiones de CO₂ se pueden conseguir, tal y como ya ha sido mencionado, a partir del uso de energías no intensivas en carbono como las energías de fuentes renovables. Sin embargo, este trabajo se centrará en estudiar la reducción de CO₂ mediante su uso en sectores difíciles de descarbonizar como la red de gas natural.

1.3. Perspectivas de las energías renovables

Las energías renovables suponen la principal solución a los problemas medioambientales relacionados con la generación energética. Estas energías son consideradas un flujo energético que se restablece al mismo ritmo del que se utiliza sin ocasionar un gran impacto ambiental en comparación con otras fuentes de energía como las procedentes de combustible fósiles o energía nuclear (11).

Estas tecnologías desarrolladas para el aprovechamiento de fuentes renovables ya están perfectamente establecidas y perfeccionadas como es el caso de las centrales hidroeléctricas. Pero aún existen ciertas barreras que algunas energías renovables deben superar como la dificultad de abastecimiento al depender en gran medida de las condiciones atmosféricas que se den, como es el caso de la energía mareomotriz.

Todas las energías renovables presentan un inconveniente común relacionado con el almacenamiento de energía. Este problema surge cuando la cantidad de energía generada, la oferta, no se acopla con el consumo, la demanda, por lo que requieren de reservorios que permitan almacenar dichos excedentes y así no desperdiciarlos (12). En la Figura 4 se representa el desajuste entre oferta-demanda eléctrica que se produjo el 29 de marzo de 2020 estrago del periodo de alarma por el COVID-19 en la península, también permite comprobar como la energía eólica actuó sobre dicho déficit para reajustar los valores de oferta y demanda.

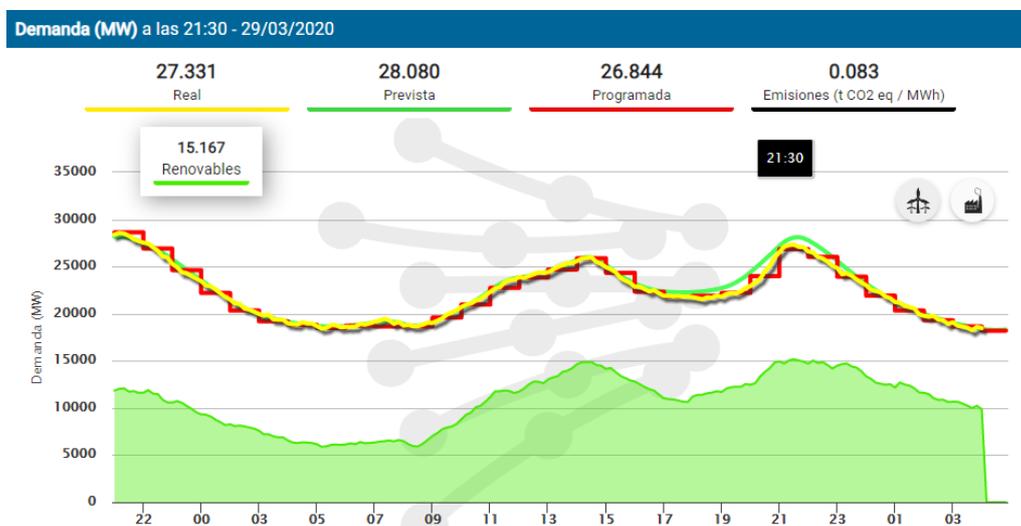


Figura 4. Desajuste oferta-demanda de electricidad el 30/03/20. Fuente: REE.

Las baterías para el almacenamiento de energía supondrían una gran solución para garantizar el equilibrio oferta-demanda, ya que actualmente se posee de una gran variedad de tecnologías a usar en función de cantidad de energía a almacenar. Aunque muestran serios inconvenientes que les impiden ser económicamente viables para el almacenamiento masivo de energía: elevado coste de producción, fragilidad, problemas debido a los materiales empleados además del tamaño que exigen estos dispositivos para almacenar una cantidad moderada de energía.

Mientras se investigan nuevas o mejoradas tecnologías que optimicen las baterías, las fuentes renovables han dado un paso más desarrollando distintas formas de almacenamiento en función del tipo de fuente renovable, como por ejemplo la fotovoltaica, que utiliza un ciclo de refrigeración por absorción (12), o la hidráulica, que destina el exceso de energía eléctrica para transformarla en mecánica y así bombear el agua hacia el embalse de superior nivel (13).

Un claro ejemplo de aprovechamiento del exceso energético se da habitualmente en la isla de El Hierro en España, también conocida como “La Isla Sostenible”, en la que su central hidroeólica Gorona del Viento (ver Figura 5) ha batido el récord mundial del uso de energías renovables en territorios aislados durante 24 días seguidos.



Figura 5. Central Hidroeléctrica de Gorona del Viento en El Hierro.

Estas fuentes de almacenamiento mencionadas no permiten el almacenamiento estacional y por ello en este trabajo se estudiará el uso de químicos, como el hidrógeno (H_2) o metano (CH_4), para el almacenamiento de energía a partir de la tecnología “Power-to-Gas” (PtG) que será descrita a continuación.

1.4. Power-to-Gas

El concepto PtG nace como consecuencia de la búsqueda de un sistema de almacenamiento de electricidad a largo plazo y de gran capacidad que permite producir H_2 como fuente de almacenamiento de energía. En la Figura 6 se muestra y compara la eficacia de los distintos tipos de almacenamiento de energía en función de su capacidad y tiempo de descarga, en ella destaca el PtG como aquel capaz de proporcionar gran almacenamiento de energía para largos periodos de tiempo de descarga.

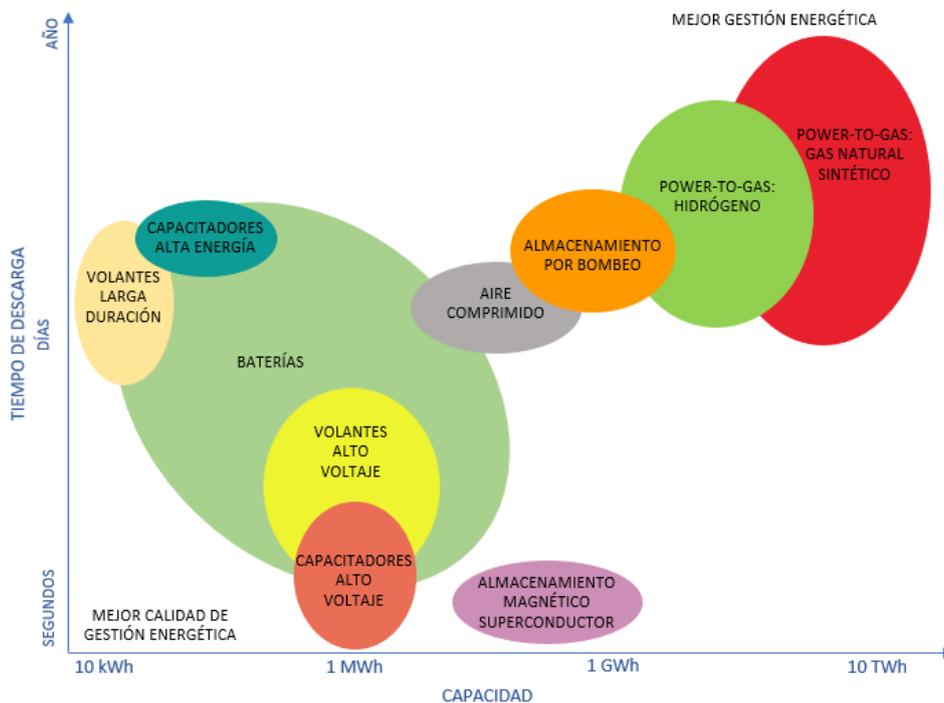
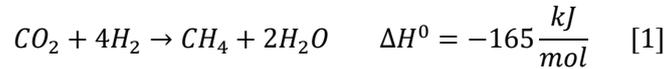
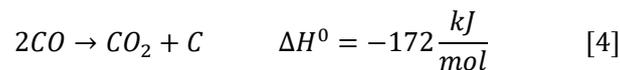


Figura 6. Capacidad de almacenamiento eléctrico. Fuente: Almacenamiento de energías (14).

Debido a la carencia de infraestructuras y tecnologías que impiden el uso directo del H₂ obtenido mediante el proceso PtG como fuente de energía, en la actualidad este es usado para conectar la red eléctrica con la red de gas natural a partir del gas natural sintético (GNS). El proceso PtG para la producción de GNS está constituido por dos etapas: producción de H₂ a partir de electrólisis con el excedente de energía eléctrica y posterior metanización al reaccionar con el CO o CO₂ capturado en la atmósfera (15), mediante la reacción de Sabatier [1], metanación del CO [2] y “Water-Gas-Shift” (WGS) [3], que se muestran a continuación.



Las reacciones [1] y [2] son exotérmicas y espontáneas a baja temperatura, se encuentran desplazadas hacia los productos favoreciendo la producción de CH₄ (16). Sin embargo, se debe realizar un riguroso control de la temperatura ya que al tratarse de reacciones exotérmicas podrían favorecer la producción de residuos carbonosos, a partir de la reacción de Bourdouard [4], que podrían perjudicar el reactor y contaminar el catalizador.



El GNS obtenido puede inyectarse a la red o también almacenarse. Ambos casos supondrían una forma de almacenamiento económicamente viable y más aún si se compara con el almacenamiento de electricidad en baterías, como ya ha sido mencionado, estas tecnologías aún requieren de muchos avances tecnológicos. El proceso para la obtención de gas de síntesis vendría a ser el que se muestra en la Figura 7.

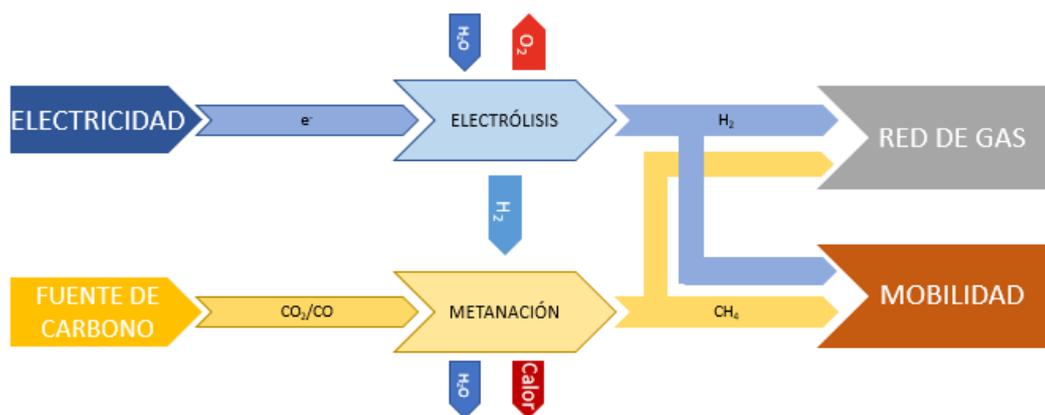


Figura 7. Esquema del proceso Power to Gas. Fuente: Prediction of temperatures profiles (17).

A pesar de las tentadoras ventajas que ofrece el proceso PtG, también se deben tener en cuenta sus inconvenientes principales: eficiencia relativamente baja y costes de producción superiores al gas de origen fósil (15). La optimización de este proceso será el objetivo de este trabajo.

La cadena PtG ha comenzado a crecer, especialmente en Europa, impulsado por la creciente producción de energía solar y eólica (18). Como consecuencia, actualmente se realizan numerosos estudios cuyos objetivos son aumentar la viabilidad de este proceso (16)(17)(19)(20), la mayoría de estos estudios se centran en el empleo de catalizadores que aumenten la velocidad de reacción y favorecen la producción de CH_4 a bajas temperaturas para así impedir que se desarrollen reacciones indeseadas, como la reacción de Boudouard.

1.5. Catalizadores

Los procesos catalíticos cumplen un papel muy importante en la mayoría de procesos químicos debido a la reducida cantidad de residuos que genera evitando la formación de productos secundarios (20). Los catalizadores son sustancias que incrementan la velocidad de reacción sin consumirse en el proceso, disminuyen la energía de activación requerida para que se produzca una reacción química (tal y como se muestra en la Figura 8), e inhiben la producción de reacciones no deseadas.

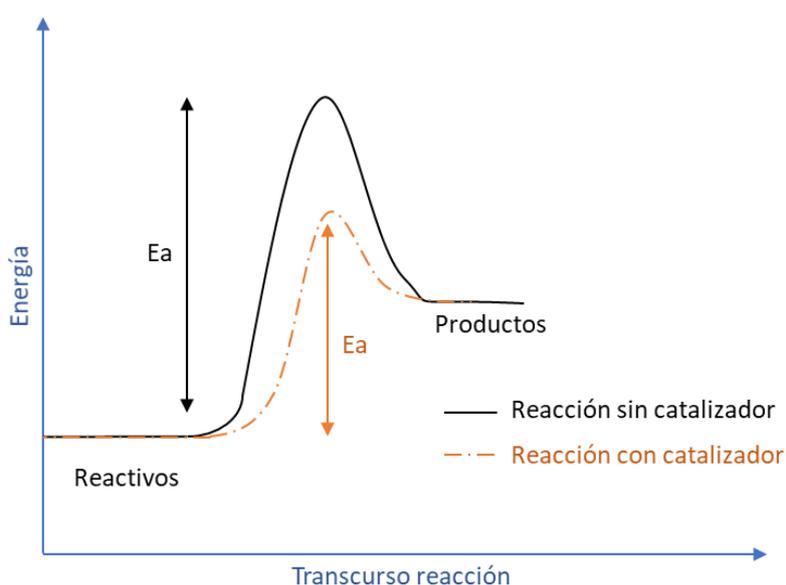


Figura 8. Efecto del catalizador. Fuente: Fabricación de catalizadores de metanación (16).

El concepto fundamental es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios dando lugar a unos productos que son desprendidos restaurando así el sitio activo original (21).

La gran mayoría de los catalizadores heterogéneos están formados por varios componentes que serán analizados a continuación.

1.5.1. Soporte

Es la parte del catalizador menos activa que cuenta con una gran superficie específica y porosidad. Tiene como objetivo principal extender el área del agente activo y proporcionar (21):

- Estabilidad al catalizador evitando la unión de los sitios activos como consecuencia de las elevadas temperaturas.
- Facilidad en la transferencia de calor de las reacciones exotérmicas.
- Mejoras en las características mecánicas.

Los soportes más comunes en el proceso de metanación son: alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), óxido de titanio (TiO_2), óxido de cerio (CeO_2), óxido de circonio (ZrO_2), óxido de lantano (La_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2). Las esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las más estudiadas en la industria puesto que han demostrado ser un soporte muy eficaz y económico para la metanación de CO_2 (22)(23). Estas proporcionan una gran superficie específica ($100\text{-}250\text{ m}^2/\text{g}$) y básica para la activación del CO_2 y a partir de la cual la fase activa puede ser dispersada (24).

1.5.2. Promotor

Un promotor es una sustancia química, poco activa o sin actividad, que se agrega al catalizador para mejorar sus propiedades catalíticas. Aunque al adicionarse con un agente activo aumenta de manera significativa su selectividad, actividad o resistencia a la desactivación (21).

La acción del promotor se puede dar de distintas maneras: mantener la integridad física del soporte y del agente catalítico (promotores físicos), o favoreciendo la actividad intrínseca del agente catalítico (promotores químicos). La pérdida de actividad de los catalizadores con el tiempo se pueden controlar mediante la adición de estas sustancias promotoras que mejoran la eficiencia del catalizador (16).

Los promotores más comunes son: óxido de cerio (CeO_2), óxido de lantano (La_2O_3), óxido de praseodimio (Pr_2O_3), óxido de europio (Eu_2O_3), óxido de gadolinio (Gd_2O_3), óxido de circonio (ZrO_2), óxido de manganeso (MnO_2) y monóxido de magnesio (MgO).

El CeO_2 es el promotor más estudiado actualmente por propósitos económicos y por su efectividad (25): se descubrió que adicionando una cierta cantidad de CeO_2 a un catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ proporcionaba un óptimo rendimiento catalítico (26). En otro estudio se comprobó que el catalizador con promotor mejoraba altamente el rendimiento catalítico en comparación con el catalizador sin promotor (27). Además, el CeO_2 también posee un importante rol en la promoción de la metanización de CO_2 y mejorando la selectividad de CH_4 : una cantidad suficiente de CO_2 absorbida en CeO_2 se redujo fácilmente debido a la falta de oxígeno en el soporte de CeO_2 , lo que conlleva altas conversiones de CO_2 a bajas temperaturas (alrededor de 350°C)(28).

Por lo tanto, a partir de la dispersión de CeO_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se espera: incrementar la adsorción de CO_2 por unidad de peso catalítica en los catalizadores de CeO_2 e incrementar el número de vacantes de oxígeno útiles dando lugar a una mayor conversión del CO_2 a baja temperatura.

1.5.3. Agente activo

Se trata de la sustancia catalítica y, por lo tanto, la que produce la aceleración en la reacción química. Estos agentes catalíticos pueden ser (21):

- Metálicos, principalmente metales que pueden formar óxidos factibles de reducir.
- Aislantes, se caracterizan por su acidez y en general son irreductibles.
- Semiconductores, presentan variación proporcional en su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura.

Entre todos los agentes activos que hay, los más comunes son: níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe), molibdeno (Mo) y rutenio (Ru). La elección más habitual en industria son los catalizadores basados en Ni por su alta selectividad y bajo coste de $5,63\text{€}/\text{g}$ con un contenido en Ni del 99% y $290,8\text{g}/\text{mol}$ de masa molecular (29). Sin embargo, presentan el inconveniente de tener una rápida desactivación

como consecuencia de los depósitos carbonosos en su superficie (25)(30)(31). El Ru, por otro lado, es el catalizador más activo para la metanización de CO₂ a baja temperatura, además presenta una alta selectividad, estabilidad y mayor tiempo de vida útil (32)(33)(34). No obstante, el gran inconveniente de este catalizador es su elevado precio debido a su escasez, alrededor de 42,2€/g con un 47,7% de pureza (35). Estos metales en su estado reducido disocian de manera efectiva el H₂ que reaccionaría con el CO₂ adsorbido en el soporte. La dispersión de los catalizadores de Ru/γ-Al₂O₃ no está significativamente influenciada por la carga de metal y su reducción con γ-Al₂O₃ se completa a baja temperatura (T<300°C).

Este trabajo se centrará en el análisis del catalizador de Ru y CeO₂ sobre γ-Al₂O₃ apoyado por muchas de las investigaciones previas que ya han demostrado ser uno de los mejores catalizadores debido al efecto producido mediante la aplicación de precursores que dan lugar a (28)(36):

- altos valores de conversión de CO₂,
- menor tamaño de partícula de CeO₂,
- disminución de temperatura para la reducción parcial de la superficie de CeO₂,
- alta actividad de metanización de CO conduciendo a la alta selectividad de CH₄.

1.5.4. Condiciones de trabajo

La reacción de metanación es capaz de generar altos valores de conversión y velocidad a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, se encuentra limitada por el equilibrio al tratarse de una reacción exotérmica reversible, es decir, alcanzará una velocidad máxima en función de la temperatura a partir de la cual los valores de conversión disminuirán. Para que esto no ocurra se requiere trabajar a menores temperaturas.

Para alcanzar valores de conversión elevados y que la composición del gas de salida del proceso (GNS) cumpla con los requerimientos de la legislación para su inyección en la red de gas natural, es necesario que el proceso de metanación se realice en 2 etapas en serie con una etapa intermedia de condensación del agua. Así este gas es producido en un reactor previo e introducido como alimentación del nuevo reactor (37), de modo que el reactor en el que se lleva a cabo esta reacción se encuentra sometido a una alta concentración de CH₄. La presencia de este gas y las bajas temperaturas requeridas son condiciones que suponen una reducción de la cinética de la reacción, por ello se desea encontrar un catalizador con alta actividad a baja temperatura.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

El objetivo de este trabajo es proponer un catalizador cuya composición de Ru, CeO₂ y γ-Al₂O₃ proporcionen una conversión y selectividad óptima para bajos valores de presión y temperatura al efectuar la reacción de metanación del dióxido de carbono.

2.2. Objetivos específicos

- Síntesis de distintos catalizadores utilizando el método de impregnación húmeda.
- Análisis de la conversión de los catalizadores propuestos para identificar el más adecuado a ser empleado en la reacción de metanación.

- Examinar las causas del cambio de actividad en función del porcentaje de los componentes del catalizador obtenido.
- Analizar el comportamiento de los catalizadores con la ausencia o presencia de CH₄ en la atmósfera del reactor.
- Estudiar el efecto del contenido de CeO₂ como promotor en los catalizadores aplicados en el reactor de metanación de CO₂.
- Estudiar el efecto del contenido de Ru como agente activo en los catalizadores aplicados en el reactor.
- Identificar el catalizador óptimo que proporcione mejores resultados de conversión al ser aplicado bajo condiciones críticas, a baja temperatura.
- Comparar el rendimiento de los catalizadores preparados con uno industrial de referencia de Ni y otro de 23%Ni16%Ce sobre γ -Al₂O₃.

3. Método experimental

3.1. Catalizador

El catalizador objeto de estudio está formado por un sistema ternario:

- Alúmina (γ -Al₂O₃), empleado como soporte, en forma de microesferas de 0,45 mm con un volumen de poros de 0,83 mL/g y peso molecular de 101,96 g/mol procedente de la empresa Norpro Saint Gobain (ver Figura 9).



Figura 9. Muestra de alúmina empleada en los catalizadores.

- Nitrato de cerio (III) hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O) empleado como promotor, con una pureza del 99,5% y peso molecular de 434,23 g/mol de la compañía Alfa Aesar.
- Tricloruro de rutenio (RuCl₃) como agente activado, con un 47,7% mínimo de Ru y peso molecular igual a 207,43 g/mol facilitados también por la compañía Alfa Aesar.

3.2. Síntesis del catalizador

Para llevar a cabo la síntesis del catalizador se han preparado un total de 6 muestras con composiciones variables de los tres componentes que conforman el catalizador. La Tabla 1 recoge los porcentajes en peso de Ru y CeO₂ que presentaban cada una de estas muestras.

Tabla 1. Composición de Ru y CeO₂ de los catalizadores.

	0%Ce	25%Ce	50%Ce
4%Ru	1	2	3
10%Ru	4	5	6

La muestra que mayor porcentaje en peso presenta de agente activo y promotor será la 6 (10% de Ru y un 50% de Ce) mientras que la de menor porcentaje es la 1 (4% de Ru y 0% de Ce). Por lo tanto, estos serán los límites superior e inferior que se emplearán en este trabajo.

Como la impregnación del catalizador fue llevado a cabo mediante el método de impregnación húmeda se debe determinar no solo la cantidad de Ru, CeO₂ y γ -Al₂O₃ a añadir, sino también la cantidad de H₂O. La síntesis del catalizador es un proceso que consta de cuatro etapas: una etapa de impregnación que permite el contacto del soporte con la solución que contiene los precursores metálicos, una etapa de secado para eliminar el solvente que permanece en el interior de los poros, en este caso H₂O, una etapa de calcinación, para eliminar los cloruros y nitratos, y finalmente de activación del catalizador a alta temperatura en medio reductor (H₂), para convertir los óxidos en metales (21) (ver Figura 10). Así este método permitirá la mezcla de las especies metálicas con el soporte tanto en el interior de sus poros como en la superficie exterior(16).

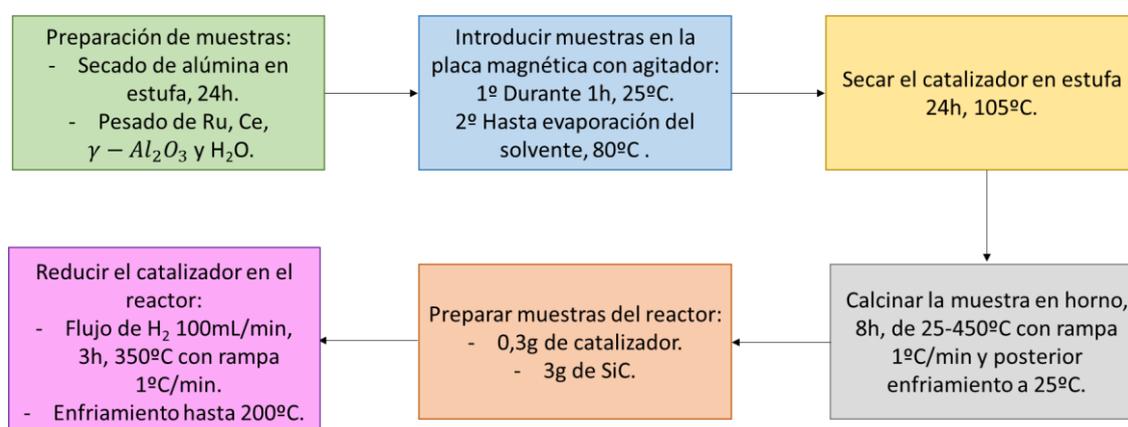


Figura 10. Esquema resumen de la síntesis del catalizador.

El procedimiento seguido para sintetizar estos catalizadores comenzó con el secado de la alúmina en una estufa durante un día a una temperatura de 105°C para asegurar la total desorción del H₂O que pudiera contener. Una vez transcurrido este tiempo, se pesó el soporte, promotor y/o el agente activo que se añadió al catalizador cuya masa fue determinada mediante las ec.[1, 2, 3] del Anexo. Después de introducir todos los elementos en un vaso de precipitados, se procedió a adicionar H₂O siguiendo la relación establecida en la ec. [4] también del Anexo. Seguidamente, el vaso fue colocado en una placa magnética con un agitador, permaneciendo en estado de agitación a temperatura ambiente durante una hora (ver Figura 11).

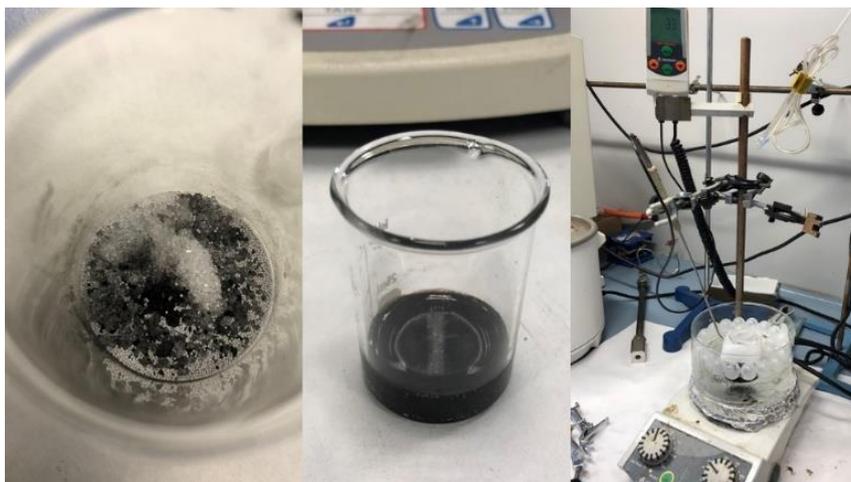


Figura 11. Procedimiento del método de impregnación húmeda.

Transcurrido este periodo, se aumentó la temperatura de la placa magnética a 80°C para evaporar el solvente de la disolución durante el periodo necesario hasta que se completó su disolución, esta etapa facilita la impregnación del promotor y agente activo en el soporte. El catalizador resultante, se debía introducir en la estufa durante un día a 105°C para eliminar el H₂O que pudiera permanecer en su interior (ver Figura 12).



Figura 12. Estado de las muestras previo y posterior al secado tras la impregnación húmeda.

Tras su secado, se introdujo en un horno con el objetivo de calcinarlo y eliminar así el cloro y nitrato presente, favoreciendo la impregnación del promotor sobre el soporte sin que llegue a volatilizarse, este proceso se llevó a cabo alcanzando una temperatura de 450°C con una rampa de 1°C/min y una etapa de enfriamiento hasta alcanzar los 25°C, este proceso transcurre en un periodo de 8h (21).

Previamente al uso del catalizador, se llevó a cabo su reducción en el reactor con la finalidad de reducir los óxidos a metales que quedarían impregnados en él durante el proceso de calcinación. El catalizador estuvo sometido durante 3h a un flujo de hidrógeno de 100 mL/min y una rampa de 1°C/min hasta alcanzar los 350°C. Tras esta etapa, se inició el proceso de enfriamiento con una rampa de 5°C/min en 1h (21)(38)(39).

Una vez realizados estos pasos ya se habría completado el proceso de síntesis del catalizador y se procederá a efectuar las reacciones en el mismo reactor.

3.3. Caracterización

En este trabajo se caracterizaron las muestras estudiadas a partir de la densidad aparente, la técnica de fisiorción de N_2 (BET) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Otras técnicas de caracterización estaban previstas, pero no se pudieron realizar por motivos excepcionales durante el transcurso de este estudio.

3.3.1. Densidad aparente

La densidad aparente fue una técnica utilizada para caracterizar las muestras estudiadas mediante el conocimiento del contenido en peso del catalizador almacenado en un recipiente de 1mL. Esta técnica proporciona información sobre la cantidad de agente activo y promotor adherida al soporte: un aumento de los componentes supone un aumento de peso del catalizador sin incrementar el volumen del catalizador.

3.3.2. BET

El método Brunauer, Emmett y Teller (BET), se utiliza para determinar el área superficial y el tamaño del poro de un sólido a partir de la adsorción de un gas inerte, N_2 en este caso, a baja temperatura (77 K). La muestra es sometida inicialmente a una baja presión de gas adsorbente y a medida que aumenta su presión, también lo hace la cantidad de gas adsorbida en la superficie hasta que se forma una monocapa que permite calcular la superficie de área BET. Si se continúa aumentando la presión se produce el relleno de los poros mesoporosos permitiendo determinar su tamaño.

En este estudio, el método BET se realizó en un rango de presión que abarcó desde 0,001-1 de presión relativa.

3.3.3. SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue una de las técnicas utilizadas para determinar las características del catalizador. Este instrumento permite captar imágenes de alta resolución de la superficie de los catalizadores, para ello utiliza un haz de electrones que es desplazado por toda la superficie de la muestra barriéndola a modo de pincel (40). Como resultado se obtienen imágenes tridimensionales e información sobre la topografía de la muestra.

Las muestras analizadas correspondían con las obtenidas tras el proceso de calcinación de los catalizadores. Se cubrió la superficie del portamuestras del SEM con el catalizador a estudiar y se introdujo dentro del equipo para ser analizado.

El microscopio ZEISS Auriga SEM es el que ha sido usado en este trabajo para obtener dichos resultados, también equipado con un espectrómetro de energía de rayos X dispersados (EDX). Las condiciones de trabajo fueron con un rango de haz de energía de 3-10 kV y la señal SE2.

3.4. Actividad catalítica

3.4.1. Reactor

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se examinó en el reactor de lecho fijo donde previamente tuvo lugar la reducción del catalizador (ver Figura 13). Este reactor se encuentra integrado en una micro-planta, PID&Tech, que consta de tres válvulas de entrada permitiendo la alimentación de H_2 , CO_2 y CH_4 . En este experimento se introdujo un flujo de CH_4 muy alto ya que simulaba la atmósfera real del reactor en el que serán usados estos catalizadores, los gases de

entrada del reactor son el resultado de un reactor previo en el que se lleva a cabo la misma reacción (37).

Esta planta también posee un controlador de presión conectado a una válvula de 3 vías que permite presurizar el sistema y a su vez una derivación para introducir los gases al reactor y/o enviarlos a un medidor de flujo. El reactor está envuelto en una manta calefactora que permite el control de la temperatura de reacción y en cuyo interior se encuentra un termopar que la determina. Está formado por un recipiente tubular de acero de radio de 13 mm y 305 mm de largo desmontable que facilita la carga y descarga de los catalizadores objeto de estudio.



Figura 13. Reactor PID&Tech empleado durante el análisis.

A la salida del reactor los gases circulan hasta llegar a un sistema de condensación que se encuentra a 5°C con el fin de eliminar el H₂O producido durante la reacción evitando así los daños que se pudieran ocasionar en la siguiente etapa correspondiente al microcromatógrafo. La Figura 14 muestra un diagrama P&ID del sistema.

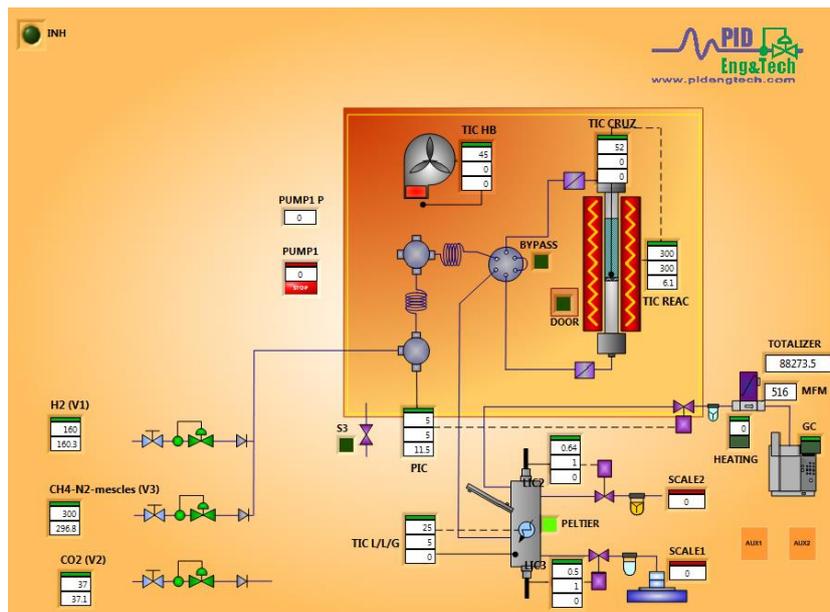


Figura 14. Diagrama de la microplanta PID&Tech.

En el interior del reactor se introdujo la masa correspondiente de 0,3g del catalizador estudiado, además de 3g de un componente que posee el mismo tamaño de partícula que el catalizador y es inerte, el carburo de silicio, SiC del proveedor Alfa Aesar, cuya función era homogeneizar la temperatura en el interior del reactor para aportar condiciones isotérmicas a la reacción (41). Los parámetros de control del reactor se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros del reactor.

Caudal (mL/min)	
CO ₂	37
H ₂	160
CH ₄	300
Presión (bar)	5
Temperatura (°C)	200-300

Después de la reducción del catalizador, se estableció el ratio H₂:CO₂ de 4 mediante la toma de muestras de blancos a partir del cromatógrafo a temperatura ambiente y sin ejercer ninguna presión. Una vez conseguido dicho valor, se aplicó una presión constante de 5 bar al reactor y se comenzó a medir la actividad catalítica a partir de los 200°C hasta los 300°C finales con intervalos de temperatura de 25°C entre ellos. Una vez se establecía la temperatura en cada rango, se efectuaron 5 tomas de gases por el cromatógrafo para obtener información sobre del efecto del catalizador en la reacción.

3.4.2. Cromatógrafo

La cromatografía de gases es un proceso que permite determinar la composición de un gas mediante la separación de los componentes de una mezcla. La muestra a analizar se inyecta dentro de la columna, donde un gas portador inerte la arrastra al lugar donde se encuentra grupos funcionales encargados de separar los componentes. La composición de la muestra se detecta inmediatamente a la salida de la columna donde se emite una señal que la refleja en un cromatograma. La concentración de gases de la mezcla se obtiene a partir del área bajo los picos obtenidos en los cromatogramas.

En este trabajo se utilizó un microcromatógrafo de la marca Agilent Technologies modelo 490 Micro GC Biogás Analyzer. Este cromatógrafo disponía de dos canales: el primero empleaba He como fase móvil y detecta CO₂, C₂H₆, ácido H₂SO₄ y C₃H₈; mientras que el segundo usaba una fase móvil de Ar capaz de detectar H₂, N₂, O₂, CH₄ y CO.

3.4.3. Conversión y selectividad

El procedimiento llevado a cabo para conocer la conversión de cada reacción comienza con la determinación del flujo inicial de entrada de CO₂ en el reactor. Este valor se obtuvo a partir de la toma de muestras del “blanco”, cuyo objetivo era ajustar el ratio de la alimentación de H₂:CO₂ en 4 para una temperatura de 25°C. Esta toma de muestra se realizó activando la derivación del reactor, por lo que la cantidad de cada uno de los gases de entrada eran iguales a los de salida, obteniendo así el porcentaje en volumen de cada gas a partir de los cromatogramas. Un medidor de flujo presente a la salida del sistema permitió determinar el flujo de gas total del reactor que multiplicado por el porcentaje en volumen del CO₂ dio como resultado el flujo de CO₂ a la entrada y salida del reactor. Una vez desactivada la derivación comenzaron las reacciones, los nuevos resultados de los

cromatogramas daban diferentes porcentajes de volumen de CO₂ debido al efecto del catalizador y la temperatura. Multiplicando los porcentajes de volumen con los diferentes flujos totales medidos en cada reacción permitió conocer el flujo de CO₂ a la salida del reactor tras la reacción. La diferencia de flujos de CO₂ a la entrada y salida del reactor permite calcular la conversión de la reacción (ver ec. [5]).

$$X_{CO_2}(\%) = 1 - \frac{n_{CO_2} \text{ a la salida}}{n_{CO_2} \text{ a la entrada}} = 1 - \frac{\text{Flujo } CO_2 \text{ salida}}{\text{Flujo } CO_2 \text{ entrada}} \times 100 \quad \text{ec. [5]}$$

Los resultados de los cromatogramas mostraban la presencia CO₂ y C₂H₄, a partir del primer canal, e H₂, CH₄ y, en algunos casos, algo de CO en el segundo canal. La selectividad se calculó, a partir de la ec. [6], para identificar la capacidad que tenían los catalizadores en transformar el CO₂ en CH₄ en lugar de CO, por lo que también fue necesario conocer el flujo de CH₄ y CO a la salida del reactor de la misma manera que se obtuvo el flujo de CO₂ para determinar la conversión.

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{\text{Flujo } CH_4 \text{ a la salida}}{\text{Flujo } CH_4 \text{ a la salida} + \text{Flujo } CO \text{ a la salida}} \times 100 \quad \text{ec. [6]}$$

4. Resultados y discusión

Una vez preparados los catalizadores, se procederá a su caracterización y evaluación catalítica a partir de los resultados obtenidos en la reacción.

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Densidad aparente

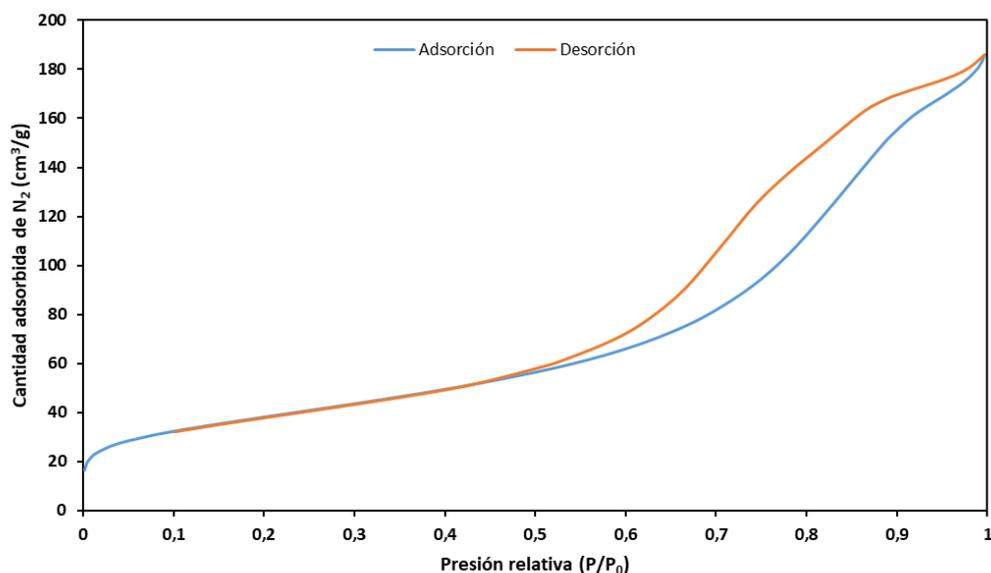
La densidad aparente de todas las muestras estudiadas fue determinada en este trabajo y recogidas en la Tabla 3. Con los resultados obtenidos se comprueba cómo va aumentando la densidad de los catalizadores a medida que también aumenta el contenido de los elementos presentes en su interior: los catalizadores con menor densidad coinciden con aquellos que carecen de CeO₂ y menor contenido de Ru, las muestras 4%Ru0%Ce (0,57g/mL) y 10%Ru0%Ce (0,59g/mL), mientras que las muestras con mayor densidad corresponden a las que poseen mayor proporción de promotor y agente activo, 4%Ru50%Ce (1,03g/mL) y 10%Ru50%Ce (0,99g/mL). La menor densidad de la muestra de 0,99 g/mL con respecto a la de 1,03g/mL, pese a su mayor contenido en peso, se adjudica a la ineficiente disolución durante la impregnación húmeda de Ru y CeO₂ en el catalizador ocasionado por el exceso de estos elementos. Las muestras que presentan un 25%Ce, 0,73g/mL y 0,76g/mL, guardan la relación de densidad teniendo valores intermedios entre los de mayor y menor porcentaje en peso de Ru y CeO₂.

Tabla 3. Densidad aparente de los catalizadores.

Muestra	Densidad (g/mL)
4%Ru0%Ce	0,57
4%Ru25%Ce	0,73
4%Ru50%Ce	1,03
10%Ru0%Ce	0,59
10%Ru25%Ce	0,76
10%Ru50%Ce	0,99

4.1.2. Método BET

En la Gráfica 1 se observa, a modo de ejemplo, la isoterma del catalizador 4%Ru50%Ce producto del análisis BET. La isoterma de adsorción es cóncava a baja presión hasta que se vuelve convexa, esta primera etapa de adsorción se interpreta como la formación de la capa adsorbida cuyo espesor aumenta con la presión hasta que se estabiliza formándose una monocapa y empezando la formación de multicapas en la etapa de desorción. Se produce el ciclo de histéresis debido al proceso de llenado de los mesoporos gobernado por la condensación capilar, fase final del proceso de adsorción que permite determinar el tamaño de poro, y por las propiedades percolativas del poro. Otros ejemplos como el presentado a continuación se recogen en el Anexo de este trabajo.



Gráfica 1. Isotermas de fisiorción con N₂ para la muestra 4%Ru50%Ce.

La técnica de adsorción y desorción de N₂ dio lugar a los resultados de área BET, volumen y tamaño del poro recogidos en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de los catalizadores obtenidas por fisiorción con N₂.

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)
γ-Al ₂ O ₃	267	0,66	10,8
4%Ru0%Ce	194	0,65	10,1
4%Ru25%Ce	169	0,42	9,9
4%Ru50%Ce	152	0,29	7,7
10%Ru0%Ce	191	0,61	10,3
10%Ru25%Ce	154	0,38	9,1
10%Ru50%Ce	124	0,29	8,4

El soporte utilizado en los catalizadores, γ-Al₂O₃, presentaba un área superficial, volumen y tamaño de poro de altos valores, 267m²/g, 0,66cm³/g y 10,8nm respectivamente. Se observa que al añadir el agente activo sobre el γ-Al₂O₃ estos valores disminuyeron notablemente: el área de superficie pasó a poseer valores inferiores a 200 m²/g y cerca de alcanzar los 100, el volumen de poro fue disminuyendo de manera más progresiva que el área, de 0,66 a 0,29 cm³/g, y finalmente, el diámetro o tamaño del poro llegó a disminuir casi 3 nm para el catalizador con mayor contenido en peso. Todas

estas características fueron disminuyendo a medida que se adicionaba mayor contenido de agente activo y promotor, esto se debe a que los metales comienzan a ocupar los espacios disponibles que presenta el soporte, provocando la disminución de estas características.

4.1.3. SEM

Los resultados del SEM proporcionaron imágenes con las que se comprueba la impregnación del agente activo y promotor sobre el soporte, además de proporcionar información sobre el diámetro de partícula de los catalizadores.

La Figura 15 muestra la estructura de dos catalizadores distintos: γ - Al_2O_3 (I, III) y 4%Ru50%Ce (II, IV). La Figura I, formada únicamente por el soporte, permite reconocer la estructura inicial esférica y porosa de todos los catalizadores estudiados en los que se adicionaría el Ru y CeO_2 . La Figura II es el resultado de realizar la síntesis del catalizador tras la calcinación, en este caso se observa como la γ - Al_2O_3 está recubierta del agente activo y promotor de tal forma que parte de los metales no se incorporaron en los poros internos de la esfera. La Figura III y IV permite comprobar como la adición del Ru y CeO_2 modifica e incrementa el diámetro de los catalizadores. Es decir, parte de estos metales se depositaron en la superficie de la esfera al introducirlos en altas cantidades. En el Anexo de este trabajo se encuentran imágenes SEM de los catalizadores 4%Ru50%Ce y 10%Ru50%Ce.

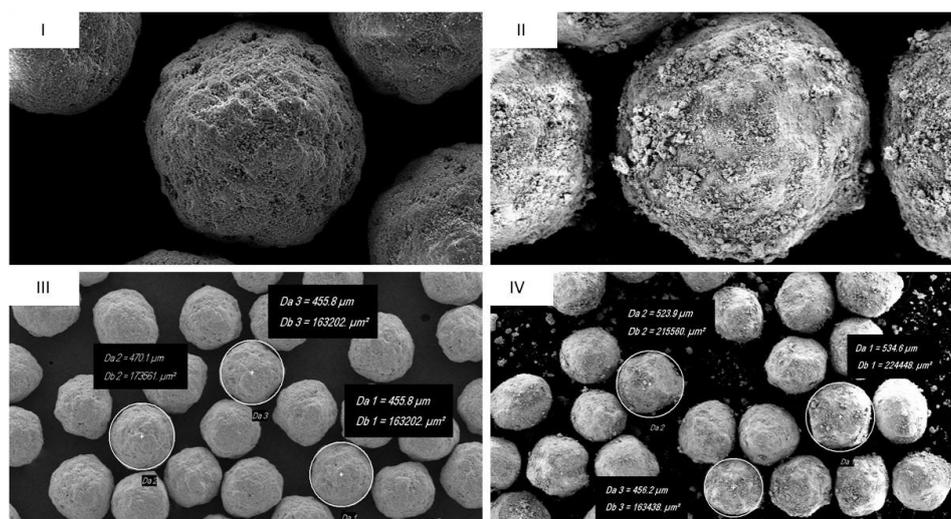


Figura 15. Imágenes SEM de los catalizadores de γ - Al_2O_3 y 4%Ru50%Ce.

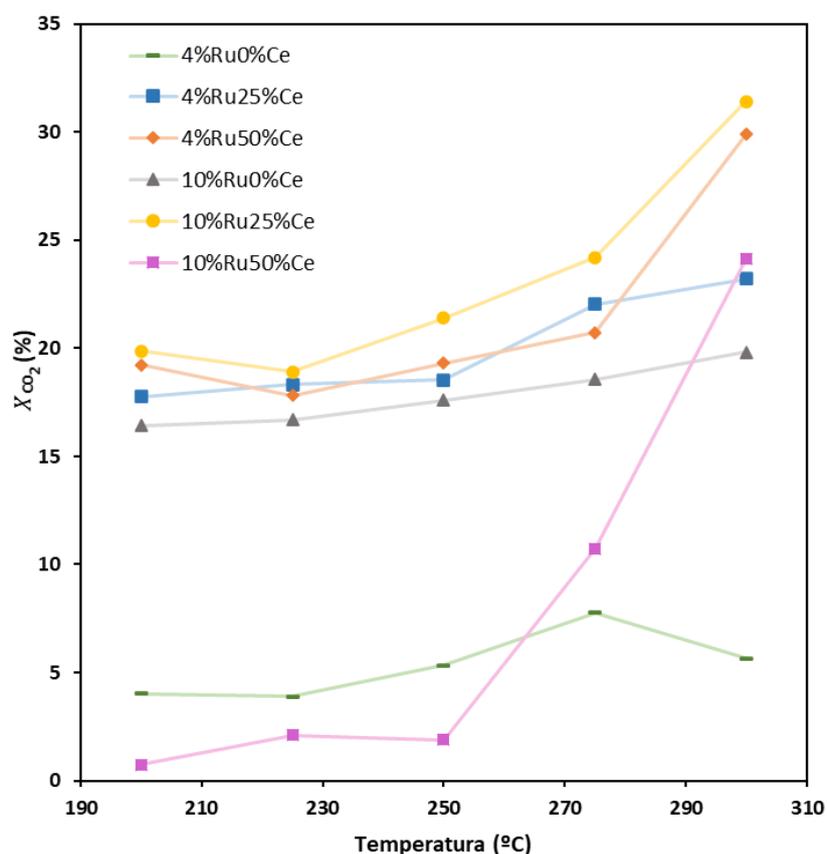
4.2. Actividad catalítica

4.2.1. Selectividad de los catalizadores

A partir de los cromatogramas obtenidos para cada muestra se pudo determinar la conversión de los gases y, por tanto, también su selectividad a transformarse en CH_4 . Todos los catalizadores muestran una selectividad casi completa a la producción de CH_4 , obteniendo un valor mínimo de 99,97%. Estos resultados indican la adecuación de todos los catalizadores estudiados en su empleo para la transformación de los reactivos adicionados en el producto que interesa obtener, limitando la producción de CO y, por tanto, impidiendo que se dé la reacción de Bourdouard que puede provocar efectos negativos en el sistema y en los catalizadores.

4.2.2. Conversión de los catalizadores

En este apartado se analizan la conversión de los diferentes catalizadores en función del rango de temperatura analizado, estos valores de conversión se encuentran representados en la Gráfica 2. A partir de esta gráfica se observa que todos los catalizadores, independientemente de su composición, producen mayores conversiones a medida que la temperatura aumenta.



Gráfica 2. Conversión del CO₂ en función de la temperatura para los catalizadores sintetizados.

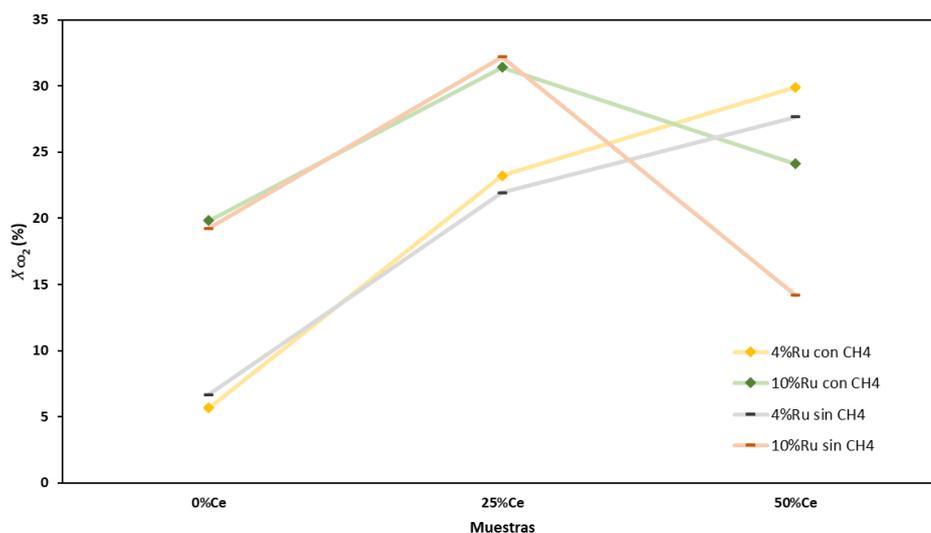
Desde el punto de vista de composición del catalizador, el que mejor conversión presenta en el rango de temperatura analizado es el formado por un 10%Ru25%Ce, seguido por el catalizador formado por un 4%Ru50%Ce. Inicialmente se identificaría como óptimo el 10%Ru25%Ce, sin embargo, otras consideraciones deben ser tenidas en cuenta para identificar cuál de estos dos catalizadores es más adecuado, sobre todo la cuestión económica. La diferencia de conversión entre estos dos catalizadores no es tan amplia como para justificar el uso del primero de ellos sin considerar el segundo, ya que como ha sido mencionado, el Ru es un metal crítico y por ende muy caro.

Por otro lado, los catalizadores que menor valor de conversión produjeron son los formados por un 4%Ru0%Ce y 10%Ru50%Ce. La notable baja conversión del primero es debido a la insuficiencia de componentes adicionados al soporte, mientras que, con el segundo con el catalizador, 10%Ru50%Ce, lo que ocurre es que no presenta buena actividad hasta alcanzado los 275°C, es decir, no es una buena elección de catalizador para llevar a cabo las reacciones a baja temperatura, el cual es el objetivo de este trabajo.

4.2.3. Influencia del CH₄

En este trabajo se realizó una recogida de datos de conversión para una temperatura de 300°C simulando dos tipos de atmósferas dentro del reactor: en el primer caso se simula la atmósfera del reactor con CH₄ en su interior al proceder de un reactor previo en el que ya se ha llevado a cabo la metanación del CO₂ y cuyos productos son la alimentación del segundo reactor, mientras que en el segundo caso se reproduce una atmósfera sin presencia de CH₄, es decir, los flujos de alimentación serían únicamente el H₂ y CO₂, tal y como se da en el primer reactor de la planta.

La Gráfica 3 representa los valores obtenidos concluyendo que, mayoritariamente, la ausencia o presencia del CH₄ en el reactor no influye en la conversión de la reacción confirmando así que este gas actúa como inerte, es decir, el catalizador óptimo en condiciones de alto contenido en CH₄ será también el óptimo sin la presencia de este. A partir de esta gráfica también se observa como las conversiones de las muestras aumentan progresivamente con la cantidad adicionada de agente promotor en los catalizadores. El CeO₂, a pesar de disminuir el área de la partícula, produce un efecto promotor sobre el catalizador: mantiene durante un mayor periodo de tiempo el CO₂ en la superficie del catalizador favoreciendo la conversión. Sin embargo, esto no ocurre con las muestras 10%Ru50%Ce con o sin CH₄, esto se debe a que el área del catalizador alcanzó su límite en el cual es incapaz de absorber los gases instigando a dar valores menores de conversión.

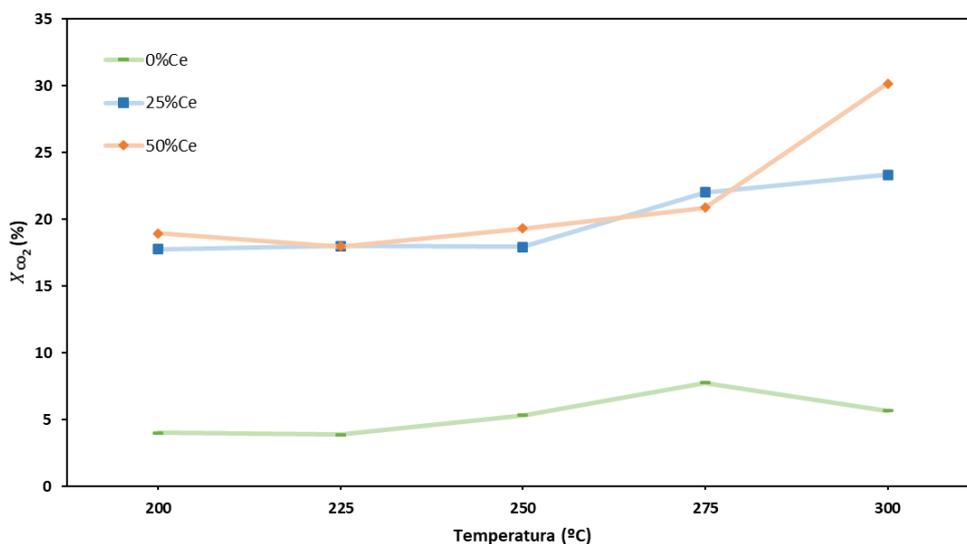


Gráfica 3. Conversión del CO₂ de los catalizadores para las atmósferas con y sin CH₄.

4.2.4. Efectos del CeO₂

En este apartado se discute el efecto que produce la adición de diferentes cantidades de CeO₂ sobre los catalizadores que presentan un 4% de Ru. En la Gráfica 4 se puede comprobar el esencial papel que cumple el promotor, CeO₂, sobre el catalizador: la muestra que no contiene CeO₂, 4%Ru0%Ce, carece de actividad dando lugar a conversiones de bajos valores. En el caso de las muestras que presentan un 25%Ce y un 50%Ce, se comprueba como las conversiones aumentan notablemente respecto al primer caso, ergo implica que el agente promotor cumple su función mejorando significativamente su selectividad y actividad.

Para rangos bajos de temperatura, las muestras 4%Ru25%Ce y 4%Ru50%Ce, no presentan notables diferencias de conversión entre ellas. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, sí se comprueba que el catalizador más eficiente es el que mayor contenido de CeO₂ posee, 4%Ru50%Ce.

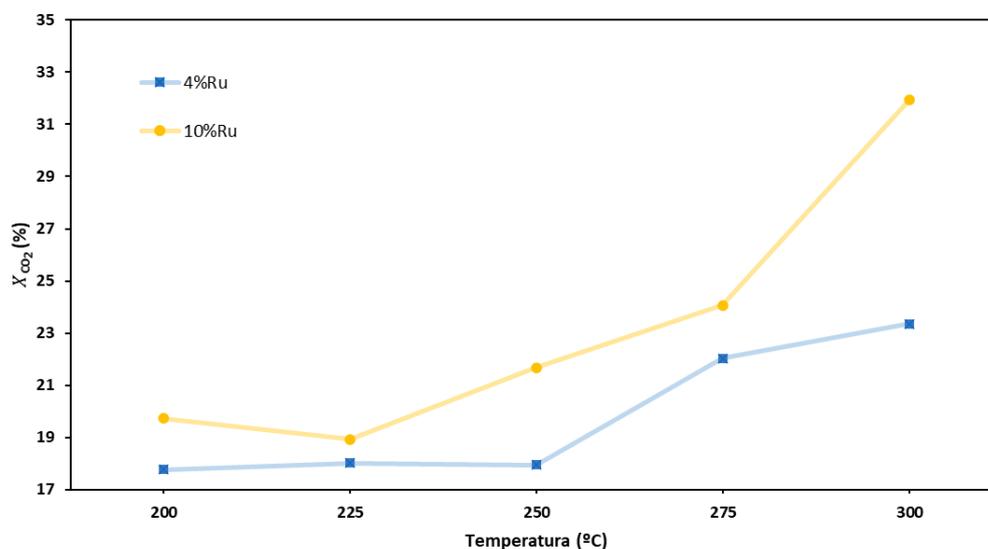


Gráfica 4. Conversión del CO₂ en función de la temperatura para los catalizadores compuestos por un 4%Ru.

4.2.5. Efectos del Ru

La Gráfica 5 refleja los diferentes valores de conversión que presentan los catalizadores al variar la composición de Ru y manteniendo constante el porcentaje de CeO₂. Se observa entonces que, para una muestra que presenta un 25%Ce la mejor conversión sería la de 10%Ru25%Ce, lo cual es lógico ya que al aumentar el contenido del agente activo también aumentará de manera significativa su selectividad. Esto, junto a una cantidad suficiente de CeO₂ para no saturar el catalizador, lo ha llevado a calificarse como el catalizador óptimo de entre los estudiados.

Al igual que en las anteriores gráficas analizadas, también se refleja como el aumento de temperatura favorece la conversión de la reacción.



Gráfica 5. Conversión del CO₂ en función de la temperatura para los catalizadores compuestos por un 25%Ce.

4.2.6. Catalizador óptimo a baja temperatura

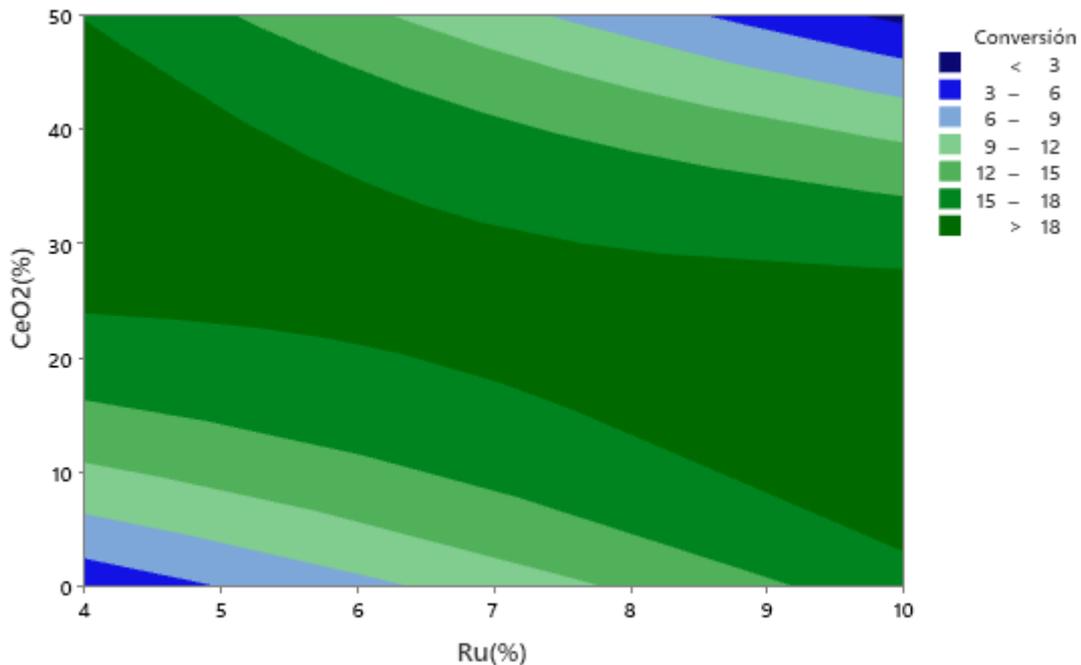
El principal objetivo de este trabajo es proponer un catalizador óptimo a baja temperatura. En la Tabla 5 se recogen los datos de conversión de los distintos catalizadores estudiados para una temperatura considerada como crítica, en este caso 225°C.

Tabla 5. Conversión de CO₂ (%) de los catalizadores a 225°C.

	0%Ce	25%Ce	50%Ce
4%Ru	4	18	18
10%Ru	17	19	2

El catalizador más efectivo es el 10%Ru25%Ce, sin embargo, su conversión no es lo suficientemente alta como para no tener en cuenta los catalizadores que le siguen: el 4%Ru25%Ce y el 4%Ru50%Ce. Desde el punto de vista económico, la balanza se inclinaría por el catalizador de 4%Ru25%Ce, debido a que un aumento del 6% de Ru en los catalizadores representa un gran aumento en los costes de producción para un valor de conversión injustificado. Por otro lado, tampoco se justificaría el empleo del catalizador 4%Ru50%Ce ya que con la mitad de promotor se obtienen valores de conversión prácticamente iguales.

La Gráfica 6 refleja las proporciones adecuadas a emplear en los catalizadores para conseguir valores óptimos de conversión a la temperatura de 225°C. Se favorece la conversión con los catalizadores que poseen menor contenido de agente activo y mayor contenido de CeO₂, al igual que los que fueron preparados con mayor contenido de Ru y menor cantidad de promotor.



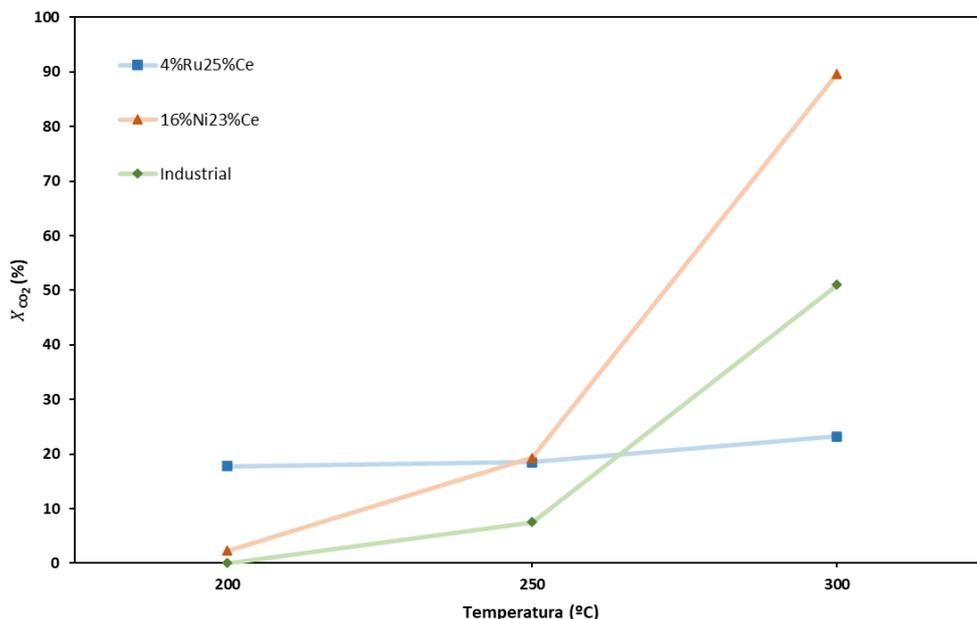
Gráfica 6. Tendencia óptima de conversión del CO₂ del catalizador Ru-CeO₂.

4.2.7. Comparación con el catalizador de 16%Ni23%Ce y Meth 134

Una vez se ha concluido que, tanto técnica como económicamente, el catalizador óptimo a baja temperatura de las muestras estudiadas es 4%Ru25%Ce, se procede a comparar con otro catalizador sintetizado en estudios previos, 16%Ni23%Ce, y con un catalizador de Ni industrial de referencia, Meth 134, cuyo fin es el mismo: favorecer la conversión del CO₂ y la selectividad del CH₄ durante la reacción de Sabatier. En la Gráfica 7 se representan las conversiones alcanzadas para un rango de temperatura entre los 200 y 300°C de los tres catalizadores a comparar.

No cabe duda de que el catalizador que favorece la reacción es 16%Ni23%Ce, capaz de alcanzar valores de conversión de casi el 90% a 300°C, una conversión muy alta comparada con los catalizadores restantes. A esto habría que sumarle el hecho de que los catalizadores de Ni son uno de los catalizadores más económicos hoy en día, por lo que también se ve favorecido desde la perspectiva económica.

Sin embargo, el objetivo de este trabajo es determinar el catalizador óptimo a bajas temperaturas, 225°C. En la gráfica se observa que el catalizador de Ni posee una tendencia logarítmica donde la conversión a baja temperatura es mucho menor que la obtenida a partir del catalizador constituido por un 4%Ru25%Ce. Sucede lo mismo con el catalizador industrial, presentando la misma tendencia que el catalizador el de Ni y siendo incapaz de superar las conversiones de 4%Ru25%Ce a los 225°C. Además, la tendencia gráfica del catalizador de 4%Ru25%CeO₂ es lineal a bajos valores de temperatura y con valores de conversión superiores a los comparados convirtiéndolo en el catalizador óptimo de todos los comparados a esas condiciones (baja temperatura).



Gráfica 7. Comparativa de conversión del CO₂ en función de la temperatura para los diferentes catalizadores.

5. Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo es proponer un catalizador con capacidad de aportar a la reacción valores óptimos de conversión del CO_2 y selectividad a CH_4 a baja temperatura y alta concentración de CH_4 , condiciones críticas al final del proceso de metanación industrial. En el transcurso de cumplir dicho objetivo, se obtuvieron distintas conclusiones:

- Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los catalizadores sugieren que el método utilizado para la síntesis, la impregnación húmeda, actúa correctamente: los valores obtenidos de densidad aparente muestran como esta aumenta de manera proporcional a la cantidad de componentes adicionados y como las imágenes captadas por el SEM presentan la adherencia de los diferentes componentes.
- Durante la evaluación de los catalizadores se comprobó la eficiencia que aporta el agente promotor, CeO_2 , sobre los catalizadores. Las muestras que carecían de este apenas tenían actividad en comparación con aquellas que sí lo presentaban, independientemente de la cantidad de Ru adicionada. Por otro lado, un aumento de la composición de Ru no implicó una gran mejora en la actividad del catalizador: el catalizador que mejor valor de conversión estaba formado por un 10%Ru25%Ce y le seguía el 4%Ru50%Ce alcanzando conversiones prácticamente iguales.
- Teniendo en cuenta que el principal objetivo de este trabajo era proponer un buen catalizador para unas condiciones de baja temperatura, considerando como baja temperatura 225°C , se concluye como óptimo el compuesto por 4%Ru25%Ce aportando una conversión a la reacción de 18%. A pesar de que el catalizador 10%Ru25%Ce poseía una conversión similar, 19%, el precio de este aumentaría notablemente al tener que adicionar el 6% de diferencia de Ru, su precio es de 42,2€/g con una pureza del 47,7%.
- El catalizador óptimo, 4%Ru25%Ce, fue comparado con otros dos catalizadores: 16%Ni23%Ce, mucho más económico, y un catalizador industrial de referencia. A pesar de que los catalizadores comparados con el de estudiado proporcionaban conversiones mucho más elevadas a altas temperatura, ninguno de ellos pudo superar las conversiones a las condiciones exigidas por el reactor, concluyendo de nuevo ser el catalizador mejor capacitado para llevar a cabo la reacción.

6. Bibliografía

1. Benjamín Ordóñez JA, Masera O. Captura de carbono ante el cambio climático. Vol. 7, Madera y Bosques. 2001.
2. Ballester F. Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. Vol. 79, Revista Espanola de Salud Publica. Ministerio de Sanidad y Consumo; 2005. p. 159–75.
3. Schellnhuber HJ, Cramer W, Nakicenovic N, Wigley T, Yohe G. Avoiding Dangerous Climate Change. Cambridge University Press; March 6, 2006.
4. European Union. EU Energy in Figures [Internet]. Office of the European Union. 2019 [cited 2020 Jun 2]. Available from: https://www.euneighbours.eu/sites/default/files/publications/2019-09/MJAB19001ENN.en_.pdf
5. Castro GG. Elementos para Políticas Públicas Volumen 1 • Número 1 • Enero-Abril de 2017 Ciclo del Carbono y sus Interacciones [Internet]. Mexico; [cited 2020 Jun 2]. Available from: http://pmcarbono.org/pmc/publicaciones/Elem_para_Pol_Pub_Enero-Abril_2017.pdf
6. Madsen MA. Cambio climático [Internet]. [cited 2020 Jun 2]. Available from: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends
7. Sevilla Jiménez M, Golf Laville E, Driha OM. Las energías renovables en España The Renewable Energy in Spain. [cited 2020 Jun 2]; Available from: www.revista-eea.net,
8. Marco sobre clima y energía para 2030 | Acción por el Clima [Internet]. [cited 2020 Jun 2]. Available from: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es
9. Europea C. Green Deal: El camino para una Europa neutra climáticamente. | España [Internet]. 2019 [cited 2020 Jun 19]. Available from: https://ec.europa.eu/spain/news/20191212_Europe-climate-neutral-2050_es
10. REE. España cierra 2019 con un 10 % más de potencia instalada de generación renovable | Red Eléctrica de España. 2019 [cited 2020 Jun 2]; Available from: <https://www.ree.es/es/sala-de-prensa/actualidad/notas-de-prensa/2019/12/espana-cierra-2019-con-un-10-mas-de-potencia-instalada-de-generacion-renovable>
11. Velasco Gonzalez J. Energías renovables. Editorial Reverté; 2009.
12. Portalés García JC. Alternativas de almacenamiento energético en instalaciones fotovoltaicas con ciclo de refrigeración. Sevilla; 2016.
13. Schüth F. Sistemas de almacenamiento energético [Internet]. 2012 [cited 2020 Jun 2]. Available from: investigacionciencia.es
14. Batteries | duanetilden [Internet]. [cited 2020 Jun 22]. Available from: <https://duanetilden.com/tag/batteries/>
15. Götz M, Lefebvre J, Mörs F, McDaniel Koch A, Graf F, Bajohr S, et al. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. Vol. 85, Renewable Energy. Elsevier Ltd; 2016. p. 1371–90.
16. Cevallos A. Catalizadores mesoporosos para la valorización del dióxido de carbono a gas natural sintético . 2017;
17. Alarc AA, Andreu T, Academic JG. Prediction of temperature profiles on a reactor prototype CO 2 methanation. 2017;2016–7.
18. Sterner M. Bioenergy and Renewable Power Methane In Integrated 100% Renewable Energy systems. Kassel University Press; 31 mayo 2010.
19. Mey Serrano R. TEMPERATURE EFFECT ON DBD PLASMA-CATALYSIS FOR CO 2 CONVERSION TO SYNTHETIC NATURAL GAS. 2019;(January).

20. US EPA. Basics of Green Chemistry. 2017 [cited 2020 Jun 2]; Available from: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#bookmarks>
21. Suárez LMC. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia; 2002.
22. Garbarino G, Bellotti D, Riani P, Magistri L, Busca G. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int J Hydrogen Energy*. 2015 Aug 10;40(30):9171–82.
23. Abate S, Mebrahtu C, Giglio E, Deorsola F, Bensaid S, Perathoner S, et al. Catalytic Performance of γ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation. *Ind Eng Chem Res*. 2016 Apr 27;55(16):4451–60.
24. Quindimil A, De-La-Torre U, Pereda-Ayo B, Davó-Quiñonero A, Bailón-García E, Lozano-Castelló D, et al. Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts. *Catalysis Today*. Elsevier B.V.; 2019.
25. Alarcón A, Guilera J, Díaz JA, Andreu T. Optimization of nickel and ceria catalyst content for synthetic natural gas production through CO₂ methanation. *Fuel Process Technol*. 2019 Oct 1;193:114–22.
26. Liu H, Zou X, Wang X, Lu X, Ding W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J Nat Gas Chem*. 2012 Nov 1;21(6):703–7.
27. Zhou L, Wang Q, Ma L, Chen J, Ma J, Zi Z. CeO₂ Promoted Mesoporous Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst and its Reaction Conditions for CO₂ Methanation. *Catal Letters*. 2015 Feb 6;145(2):612–9.
28. Tada S, Ochieng OJ, Kikuchi R, Haneda T, Kameyama H. Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2014 Jun 24;39(19):10090–100.
29. Aesar A. Nickel(II) nitrate hexahydrate for analysis EMSURE® ACS | Sigma-Aldrich [Internet]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/106721?lang=es®ion=ES>
30. Stangeland K, Kalai D, Li H, Yu Z. CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. In: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd; 2017. p. 2022–7.
31. Gao J, Liu Q, Gu F, Liu B, Zhong Z, Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. Vol. 5, *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry; 2015. p. 22759–76.
32. Ghaib K, Nitz K, Ben-Fares F-Z. Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Rev*. 2016 Dec 1;3(6):266–75.
33. Kuznecova I, Guska J. Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts. In: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd; 2017. p. 255–60.
34. Kwak JH, Kovarik L, Szanyi J. CO₂ reduction on supported Ru/Al₂O₃ catalysts: Cluster size dependence of product selectivity. *ACS Catal*. 2013 Nov 1;3(11):2449–55.
35. Alfa Aesar. 10049-08-8 - Ruthenium(III) chloride, anhydrous, Ru 47.7% min - 47182 [Internet]. Available from: <https://www.alfa.com/en/catalog/047182/>
36. Sharma S, Hu Z, Zhang P, McFarland EW, Metiu H. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *J Catal*. 2011 Mar 7;278(2):297–309.
37. Guilera J, Andreu T, Basset N, Boeltken T, Timm F, Mallol I, et al. Synthetic natural gas production from biogas in a waste water treatment plant. *Renew Energy* [Internet]. 2020;146:1301–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.044>
38. Zhao A, Ying W, Zhang H, Ma H, Fang D. Ni/Al₂O₃ catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter. *J Nat Gas Chem*. 2012;21:170–7.

39. Wang X, Zhu L, Liu Y, Wang S. CO₂ methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO₂. 2018 [cited 2020 Jun 25]; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.308>
40. Renau-Piqueras J, Faura M. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido 1.- Introducción. 1994.
41. Guilera J, Del Valle J, Alarcón A, Díaz JA, Andreu T. Metal-oxide promoted Ni/Al₂O₃ as CO₂ methanation micro-size catalysts. 2019 [cited 2020 Jun 25]; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.003>

Anexos

Ecuaciones utilizadas para realizar los cálculos de composición.

- Rutenio:

$$Masa Ru(g) = \%Ru * \frac{Masa total cat.}{Pureza RuCl_3} \quad ec. [1]$$

- Óxido de cerio:

$$Masa CeO_2(g) = \%CeO_2 * \frac{Masa total cat.}{PM CeO_2} * \frac{PM Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{Pureza Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \quad ec. [2]$$

- Alúmina:

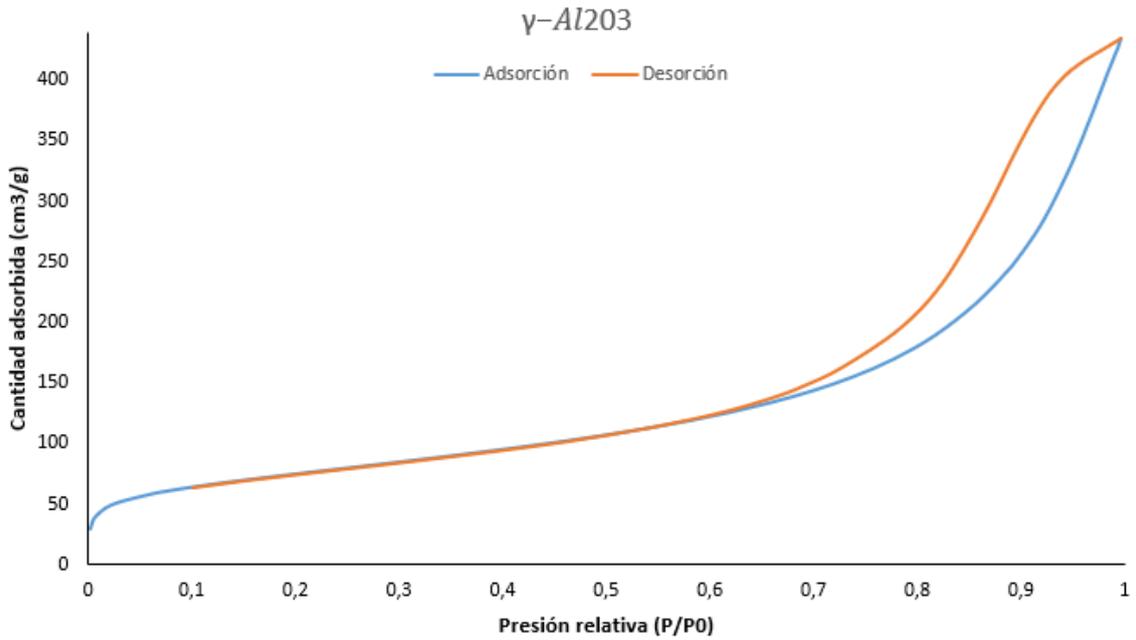
$$Masa \gamma - Al_2O_3(g) = \% \gamma - Al_2O_3 * Masa total cat. \quad ec. [3]$$

- Agua:

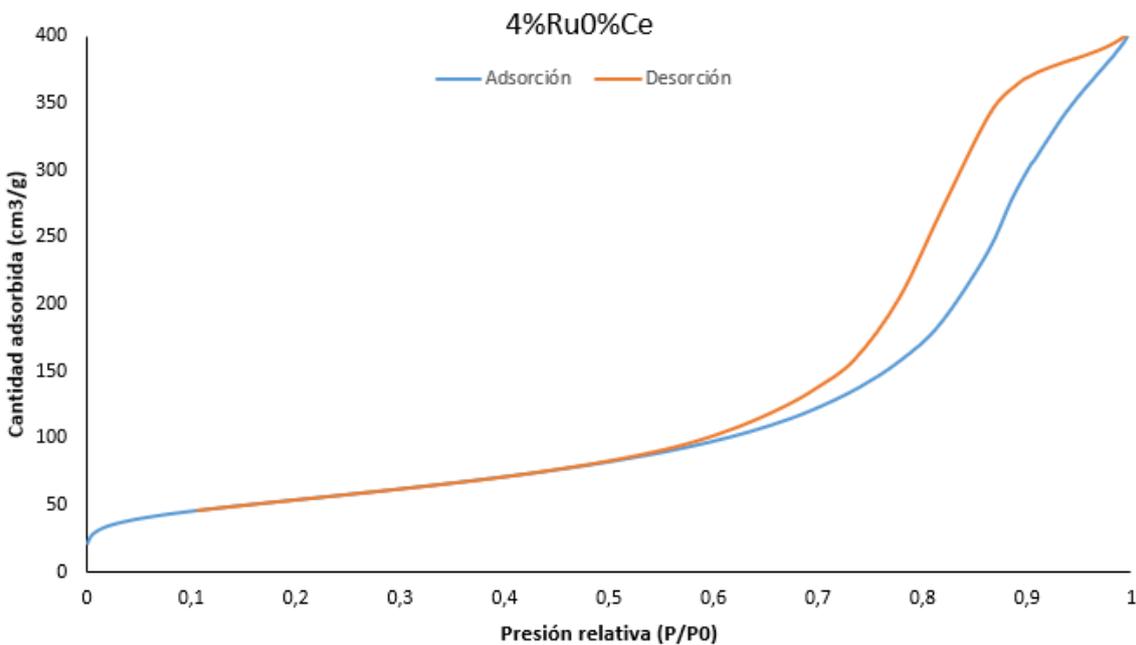
$$Masa H_2O(g) = Masa \gamma - Al_2O_3 * R \quad ec. [4]$$

R es la relación establecida entre H₂O: γ -Al₂O₃ e igual a 5.

Isotermas obtenidas por el método de adsorción y desorción de N₂ de los catalizadores γ - Al₂O₃ y 4%Ru0%Ce.



Gráfica 8. Isotermas BET con N₂ del soporte.



Gráfica 9. Isotermas BET con N₂ del catalizador 4%Ru0%Ce.

Imágenes captadas a partir del SEM.

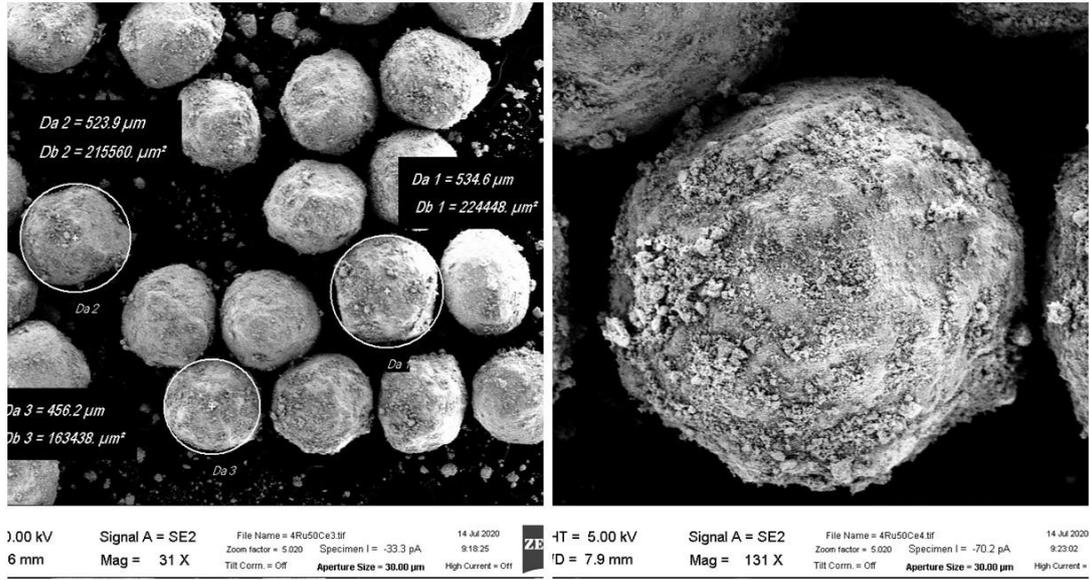


Figura 16. Fotografías SEM del catalizador 4%Ru50%Ce.

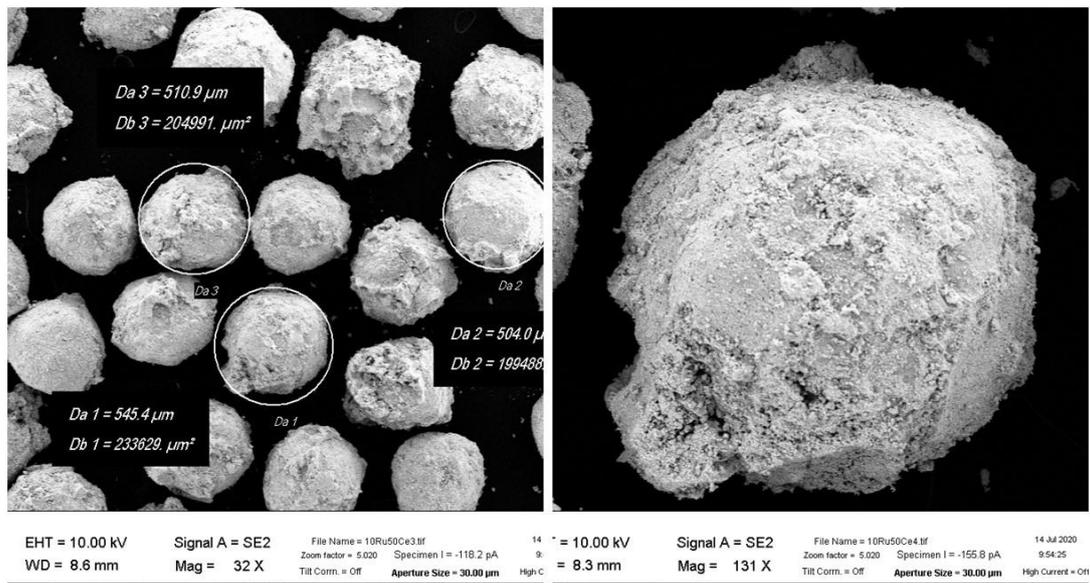


Figura 17. Fotografías SEM del catalizador 10%Ru50%Ce.