

Catalizadores Ni-Ce-Mg soportados sobre carbón derivado de celulosa (CDC) estructurados sobre micromonolitos metálicos para metanación de CO₂

F. Cazaña¹, P. Tarifa¹, E. Romeo¹, N. Latorre¹, M.A. Centeno², L.M. Martínez², M.I. Domínguez², S. Ivanova², A. Monzón^{1*}

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza (Spain)

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla (Spain)

amonzon@unizar.es

Palabras clave: CO₂, metanación, micro-monolitos, níquel.

Introducción

La hidrogenación de CO₂ para producir CH₄ es una alternativa interesante para reducir el CO₂ presente en la atmósfera y producir, simultáneamente, combustibles sintéticos [1]. Debido a su elevada exotermicidad, ésta reacción está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, donde las limitaciones cinéticas son considerables. Por otra parte, el control de temperaturas mediante una adecuada transmisión de calor, e.g. mediante reactores estructurados, es clave para mantener estable la operación del reactor. Por lo tanto, para obtener conversiones de CO₂ elevadas es necesario desarrollar sistemas catalíticos que sean estables y suficientemente activos a bajas temperaturas [2].

En este trabajo se presentan los resultados de la reacción de metanación de CO₂ usando catalizadores Ni-Ce-Mg y Ni-Ce soportado sobre carbón derivado de celulosa (CDC). El rendimiento del catalizador fue medido: i) en polvo después de síntesis (25 mg de catalizador diluido en 125 mg de CDC, y ii) como coloide precursor y iii) como catalizador estructurado sobre un micro-monolito de FeCrAlloy®.

Experimental

Los catalizadores, Ni(22%)-Ce(26%)-Mg(5%)/CDC y Ni(15%)-Ce(35%)/CDC, se prepararon mediante descomposición térmica en atmósfera reductora a 600 °C de celulosa previamente impregnada con los nitratos metálicos. A partir del catalizador en polvo se preparó el coloide para su deposición en el monolito metálico, añadiendo CeO₂ coloidal. En la Tabla 1 se muestran los cuatro monolitos preparados en este trabajo.

Tabla 1. Listado de monolitos preparados.

Monolito	Catalizador	Masa coloide (mg)	Masa catalizador (mg)
M1	Ni-Ce-Mg/CDC	319	194,3
M3	Ni-Ce-Mg/CDC	150,9	91,9
M5	Ni-Ce/CDC	299,6	182,5
M6	Ni-Ce/CDC	156,8	95,5

Los tests catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo a temperaturas entre 180 °C y 500 °C, una composición de la alimentación de H₂/CO₂/N₂=4/1/2; y una velocidad espacial (GHSV) de 13000 h⁻¹ para polvo/coloide precursor (dilución catalizador/inerte:1/5), y and 1600 h⁻¹ para el monolito. Antes de reacción, el catalizador se redujo en H₂ a 500 °C durante 1h.

Resultado y discusión

La caracterización mediante TEM y XRD de los dos catalizadores en polvo indica que las NPs de Ni y CeO₂ están muy bien distribuidas y dispersas sobre la superficie carbonosa del soporte. Además, los análisis de XRD, Raman y SEM realizados a los monolitos antes de reacción confirmaron una deposición homogénea del catalizador sobre la superficie del FeCrAlloy.

En la Figura 1 se muestran los resultados de actividad del catalizador en polvo, del coloide precursor y del monolito M3. Estos resultados indican que la actividad catalítica es mayor cuando el catalizador se encuentra estructurado en el monolito. Este resultado es consecuencia de un mejor control de la reacción, al evacuar la gran cantidad de calor formada de manera eficiente, evitando la formación de puntos calientes. Además, los valores de selectividad a CH₄ obtenidos en todos los casos eran muy elevados, alcanzando un valor del 100% para temperaturas inferiores a 400 °C.

Por otro lado, en este trabajo también se analizó la influencia en la conversión de CO₂ de la cantidad de catalizador depositada sobre los monolitos. Estos resultados se muestran en la Figura 2 y lo que se observa es que, para ambos catalizadores, el monolito más productivo es aquel que tiene una mayor cantidad de catalizador depositada y, por tanto, más fase activa. Además, también se observa que los micro-monolitos

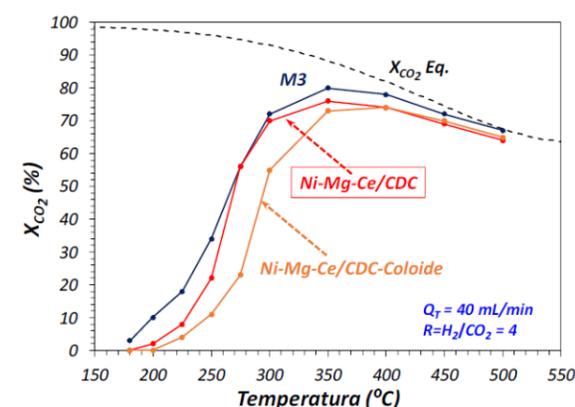


Figura 1. Actividad catalítica del catalizador en polvo, como coloide y estructurado en un micro-monolito.

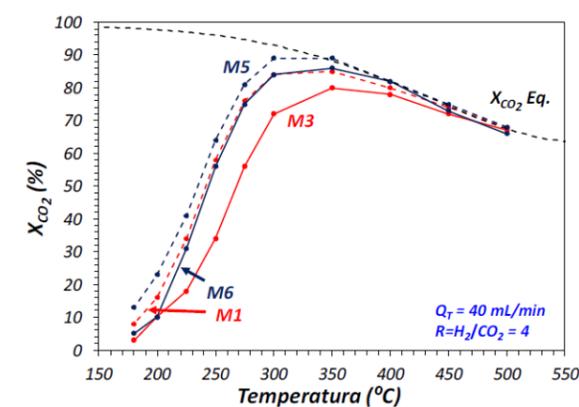


Figura 2. Actividad catalítica de los micro-monolitos preparados.

basados en el catalizador Ni-Ce son los más activos. Conforme se va aumentando la temperatura de reacción, estas diferencias de actividad disminuyen hasta que, a partir de 400 °C, todos los monolitos estudiados alcanzan la conversión de CO₂ de equilibrio.

Finalmente, los datos de actividad catalítica obtenidos en los micro-monolitos han sido ajustados usando un modelo cinético que combina el mecanismo de reacción y la transferencia de materia indicando que las limitaciones difusionales se minimizan llevando a cabo la reacción a bajas temperaturas y con los micro-monolitos de baja carga.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que los catalizadores Ni-Ce-Mg/CDC y Ni-Ce/CDC son activo en la reacción de metanación de CO₂ y que, además, cuando se estructura en monolitos de FeCrAlloy, el rendimiento de la reacción aumenta debido a un mejor control de la misma, evitando la formación de puntos calientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico al MICINN-FEDER, Proyecto: Project PID2020-113809RB-C31.

Referencias

- [1] Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong, J., Chem. Soc. Rev. 2011; 40:3703-3727.
- [2] Tarifa, P., Megías-Sayago, C., Cazaña, F., González-Martín, M., Latorre, N., Romeo, E., Delgado, J.J., Monzón, A. Ener. Fuel. 2021; 35(21):17212-17224.