

## Escalado de un proceso de metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O

L. Gómez\*, I. Martínez, R. Murillo

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, España

lgomez@icb.csic.es

Palabras clave: metanación, zeolita, catalizador, Gas Natural Sintético, lecho fijo TRL-3.

### Introducción

En los últimos años se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar un sistema energético sostenible basado en el uso eficiente de los recursos naturales y de procesos con baja huella de carbono. En este contexto, una alternativa prometedora para el uso y almacenamiento de energía que contribuye a reducir la huella de carbono de los combustibles fósiles es la utilización de fuentes renovables para la producción de metano o gas natural sintético (GNS) como posible alternativa al gas natural de origen fósil. Este trabajo se centra en demostrar la viabilidad tecnológica de un proceso de metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O ("Sorption Enhanced Methanation-SEM") para la producción de GNS. En este proceso, el agua que se genera como subproducto durante la reacción de metanación es adsorbida por materiales porosos, como zeolitas, desplazando el equilibrio hacia la producción de CH<sub>4</sub>. Una vez que el material adsorbente está saturado y no puede adsorber más agua, se regenera a través de variaciones en la presión y/o en la temperatura para que se pueda utilizar de manera cíclica. De esta forma, es posible obtener purezas de CH<sub>4</sub> elevadas operando a menor presión y temperatura, y en un número menor de etapas que el proceso de metanación convencional, simplificando notablemente el proceso y mejorando la eficiencia global del mismo. Estas características hacen que el proceso SEM cuente con rendimientos únicos para la producción de GNS, el cual podría ser almacenado en la red de transporte actual de gas natural sin ninguna limitación [1].

### Experimental

En primer lugar, se ha llevado a cabo una investigación básica en un micro-reactor de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas a escala laboratorio [2], en el que, primeramente, se han estudiado por separado diferentes catalizadores comerciales con fases activas típicas de metanación (Ni, Rh, Rh) y, posteriormente, se ha evaluado la capacidad de adsorción de las zeolitas comerciales (3A, 4A, 5A y 13X) en distintas condiciones de adsorción de H<sub>2</sub>O. Una vez estudiados en profundidad ambos materiales por separado, se ha llevado a cabo un estudio del proceso SEM en el que se combinan ambos materiales y se optimizan diferentes variables del proceso. Por último, con la combinación de materiales más prometedora a escala laboratorio (catalizador de Ni/Zeolita 4A) se ha llevado a cabo el escalado del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3.

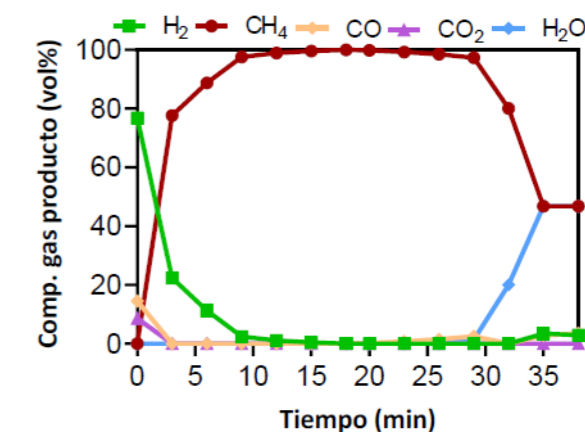
### Resultado y discusión

En base a los resultados obtenidos a escala laboratorio, el catalizador de Ni fue el que mostró mayor actividad catalítica a menor temperatura en condiciones de metanación convencional (i.e. sin zeolita), consiguiendo una conversión de CO<sub>2</sub> a 250 °C del 80%. Paralelamente, la zeolita con mayor capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>O en todo el rango de temperatura estudiado (200 °C-300 °C) fue la zeolita 4A, para la que se calculó una capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>O a 250 °C de 0.12 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>zeolita</sub>.

A partir de los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se diseñaron experimentos en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 en el que se estudiaron las distintas etapas del proceso (i.e. SEM, despresurización, regeneración, presurización) para conseguir maximizar la productividad y pureza de CH<sub>4</sub> obtenidas. En lo que respecta al catalizador, se han estudiado diferentes métodos para eliminar el coque que se forma durante la etapa de metanación (oxidaciones y gasificaciones). En el caso de la zeolita, se ha llevado una optimización del proceso de regeneración de la misma para poder operar de manera cíclica, tanto mediante un proceso TPSA (que combina variaciones de temperatura y presión) como mediante un proceso PSA (que implica únicamente variaciones en la presión). En este trabajo, el proceso SEM se ha estudiado principalmente para mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> en la alimentación y, se ha estudiado la influencia de diferentes variables, como puede ser el efecto del ratio H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>, la presión (ver tabla 1), la temperatura y la adición de hidrocarburos como el CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Los mejores resultados se han obtenido operando a 10 bar, 250 °C y una velocidad espacial de 0.58 kgC<sub>x</sub>/h·kg<sub>cat</sub>, en los que, como se muestra en la figura 1, se ha obtenido una conversión completa del CO y CO<sub>2</sub> introducidos, obteniéndose una corriente pura de CH<sub>4</sub> durante aproximadamente 20 minutos. Una vez que se satura la zeolita, la pureza de CH<sub>4</sub> comienza a disminuir y es necesario regenerar la zeolita mediante un proceso PSA para poder operar de forma cíclica el proceso. Se han realizado más de 20 ciclos consecutivos en los que los resultados obtenidos han sido altamente reproducibles.

**Tabla 1.** Efecto de la presión para mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> a 10 bar, 250 °C y 0.58 kgC<sub>x</sub>/h·kg<sub>cat</sub> para un catalizador de Ni con la zeolita 4A.

Presión (bar)	Pureza máx. CH <sub>4</sub> (%)	Tiempo pureza máx. (min)	X <sub>CO2</sub> (%)
1	95	5	83.2
5	100	14	100
10	100	20	100



**Figura 1.** Perfil de concentración del gas obtenido durante el SEM con un catalizador de Ni y la zeolita 4A.

### Conclusiones

En este trabajo se demuestra el potencial del proceso de metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O ya que se han obtenido corrientes puras de CH<sub>4</sub> a escala TRL-3 combinado un catalizador de Ni junto con la zeolita 4A.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2021-123878OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa. Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) por el apoyo prestado en el marco del programa de apoyo a grupos de investigación. Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por El FSE invierte en tu futuro. Laura Gómez agradece a la DGA por la beca predoctoral recibida.

### Referencias

- [1] Walspurger S, Elzinga GD, Dijkstra JW, Saric M, Haije WG. Chem. Eng. J. 2014; 242:379-386.
- [2] Gómez L, Martínez I, Navarro M.V, García T, Murillo R. Chem. Eng. J. 2022; 440:842-855.