



Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

O/P

---

## Estudio del proceso cíclico de captura y conversión de CO<sub>2</sub> en corrientes enriquecidas en H<sub>2</sub> empleando CH<sub>4</sub> con un catalizador NiBa no soportado

**S. Molina-Ramírez\***, M. Cortés-Reyes, M.A. Larrubia, C. Herrera, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga E-29071, España

\*email: [smolina@uma.es](mailto:smolina@uma.es), [lujjo@uma.es](mailto:lujjo@uma.es)

### 1. Introducción.

El principal objetivo decidido en el *Acuerdo de París de 2015* fue el de mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2°C respecto a los niveles en la era preindustrial. La reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> (GEI, gases de efecto invernadero) en la atmósfera es urgente debido al continuo y sostenido aumento (>410 ppm enero de 2019) y su impacto negativo e incluso irreversible en el sistema climático. El abatimiento de CO<sub>2</sub> se puede conseguir a través de tres vías: control de las emisiones, captura y almacenamiento, y conversión química y utilización del CO<sub>2</sub>. Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> son una alternativa y existen materiales funcionalizados capaces de adsorber CO<sub>2</sub> como las zeolitas, carbones activos, aminas terciarias, hidrotalcitas, MOFs, etc. siendo no solo el alta área superficial y volumen de poro, sino también las propiedades químicas del material parámetros clave para actuar como adsorbente. Sin embargo, las tecnologías que combinan la captura y conversión de CO<sub>2</sub>, exige un desarrollo de catalizadores de doble función<sup>1</sup>. En esta contribución se presentan algunos datos correspondientes al desarrollo de un nuevo catalizador bimetálico no soportado, tipo Ni-Ba, capaz de operar en régimen transitorio y cíclico, alternado una etapa de almacenamiento del CO<sub>2</sub> contenido en corrientes de gas de escape y una segunda etapa de regeneración del catalizador a través de la inyección de pulsos de metano y la producción de corrientes enriquecidas de hidrógeno (*syngas*) por reformado seco *in situ* preferencial.

### 2. Experimental

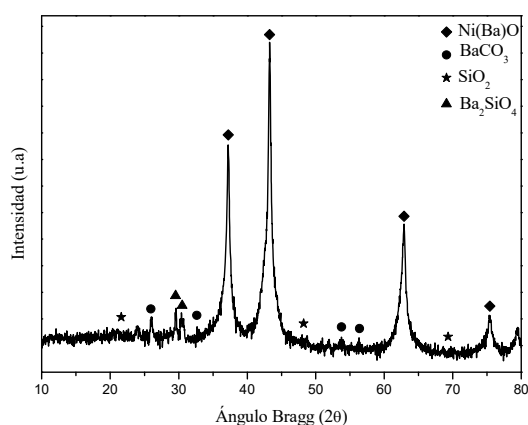
Se ha sintetizado un catalizador NiBa no soportado (másico) mediante coprecipitación a partir de una disolución mixta de sus precursores, con una relación atómica 1:1, empleando LUDOX (sílice coloidal) como agente promotor de área superficial. El precipitado una vez seco, se calcinó en aire a 800 °C durante 4 horas y se caracterizó mediante, sorptometría de N<sub>2</sub> a 77 K, ATG-TD y DRX. Se ha determinado la capacidad de retención de CO<sub>2</sub> mediante isotermas a baja y alta temperatura (r.t. y 600°C) y el estudio de reactividad mediante ensayos en régimen transitorio e isoterma en un reactor de cuarzo de lecho fijo con forma de "U" acoplado a un espectrómetro de masas (QMS-Pfeiffer 200) mediante pulsos cíclicos y alternados CO<sub>2</sub>-He-CH<sub>4</sub> de 10.000 ppm de CO<sub>2</sub> y 10.000 ppm de CH<sub>4</sub>, respectivamente, manteniendo el tiempo espacial GHSV igual a 22.000 h<sup>-1</sup> y en condiciones secas.

### 3. Resultados y discusión

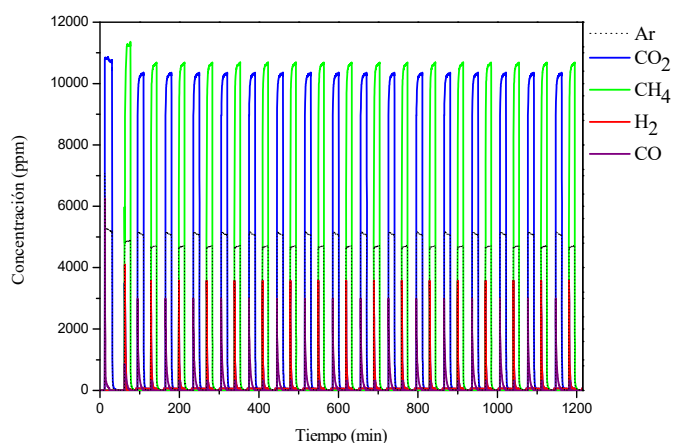
El catalizador NiBa calcinado a alta temperatura es esencialmente mesoporoso, presenta un área superficial de 112 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y volumen de poro de 0.18 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. En el perfil de difracción, **Figura 1**, dominan las señales correspondientes estructura cúbica mixta NiO-BaO isoestructural (con un tamaño medio de cristal de 15nm) formada por la reacción entre el BaO con NiO, generando especies cristalinas mixtas tipo Ni(Ba)O<sup>2</sup>. También se registran señales asociadas al bario segregado, en parte como óxido estabilizado en su forma carbonato BaCO<sub>3</sub> y como metasilicato (Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, <<1%) en equilibrio; consecuencia de la alta temperatura de calcinación. De la isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 600°C (después de activación en atmósfera de H<sub>2</sub>, 2% H<sub>2</sub>-He) se ha

estimado que el valor medio de la capacidad neta de retención química en condiciones secas de CO<sub>2</sub> es de 0.232 mmol-CO<sub>2</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, valor que se aproxima al 10% en peso del catalizador.

En la **Figura 2** se muestra la respuesta transitoria en régimen isoterma (600 °C) de pulsos cíclicos y alternados de CO<sub>2</sub>-He-CH<sub>4</sub> (más de 20 ciclos y extendido hasta 10 horas de reacción) para el catalizador previamente activado *in situ* en atmósfera de H<sub>2</sub>, para los que se registra un almacenamiento-retención del 12% del CO<sub>2</sub> alimentado, en la fase de acumulación. Durante la etapa de alimentación de metano, se produce la reacción con el CO<sub>2</sub>-almacenado registrando unos valores medios de conversión del 15,4% y unos valores de selectividad del 8,5% en CO y 91,5% a H<sub>2</sub>. Se ha comprobado que durante la fase de almacenamiento parte del CO<sub>2</sub> reacciona con parte del C de la superficie (de la descomposición de metano de la etapa anterior) con formación de CO a través de la reversa de Boudouard (CO<sub>2</sub>+C ↔ 2CO)<sup>3</sup>. Durante esta segunda etapa se registra la formación de CO+H<sub>2</sub> consecuencia del reformado seco con metano (RSM) y el diferencial del H<sub>2</sub> registrado, se asocia con la ocurrencia de reacción de descomposición catalítica de CH<sub>4</sub>.



**Figura 1.** Perfil de difracción-DRX del catalizador NiBa calcinado en aire a 800 °C.



**Figura 2.** Respuesta TRM de pulsos cíclicos-alternados CO<sub>2</sub>-He-CH<sub>4</sub> a 600 °C para el catalizador NiBa después de activación en 2%H<sub>2</sub>-He

El aumento de temperatura a los 650°C mejora la eliminación de CO<sub>2</sub> y del CH<sub>4</sub> alimentados al promover la reacción inversa de Boudouard y la disociación de metano. Sin embargo, a 700°C existe un desacoplamiento del proceso cíclico y decrecen sensiblemente la retención del CO<sub>2</sub> alimentado y la selectividad a CO global en parte por una menor extensión del reformado seco *in situ*; aumentando la producción de hidrógeno en la etapa de regeneración consecuencia de la descomposición catalítica de CH<sub>4</sub>.

#### 4. Conclusiones

Se presentan los datos de caracterización de un nuevo catalizador bifuncional modelo NiBa no soportado, estable química y mecánicamente con alto desarrollo superficial, en el que predomina la fase mixta Ni(Ba)O. Este catalizador es activo a temperaturas próximas a los 600°C en la tecnología de bucle químico en dos etapas que combinan el almacenamiento efectivo del CO<sub>2</sub> y su conversión, mediante reformado seco con CH<sub>4</sub>, de forma directa a H<sub>2</sub>+CO.

#### Referencias

1. N. Abdel, K. Aramouni, J.G. Touma, B. Abu, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 2570-2585
2. M.C. Herrera, I.S. Pieta, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Catalysis Communications 11 (2010) 1133-1136
3. T. Osake, T. Mori, React. Kinet. Catal. Lett. 89 (2006) 333-339