

CONAMA 2024

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Diseño de Reactores de Metano y
Desarrollo de Soportes de
Catalizadores en el Marco de la
economía del Hidrógeno Renovable.

Divulgación de Resultados del Proyecto
H2METAMO



CONAMA 2024

DISEÑO DE REACTORES DE METANO Y DESARROLLO DE SOPORTES DE CATALIZADORES
EN EL MARCO DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO RENOVABLE

Autor Principal: Aldana Regina Chini (Fundación CIDAUT)

Otros autores: Ania Delgado Vicente (Fundación CIDAUT); Ana Ramírez (Fundación CIDAUT);
María Henar Olmedo Gómez (Fundación CIDAUT).

INDICE

Contenido

1. Introducción	2
2. Objetivo y metodología aplicada	3
3. Resumen.....	5
3.1. Diseño de reactor para la síntesis de metano	5
3.1.1. Elección del Catalizador	5
3.1.2. Modelado en MATLAB	6
3.2. Desarrollo de soportes para catalizadores	14
3.2.1. Soporte catalítico	14
3.2.2. Pretratamiento del soporte	15
3.2.3. Preparación de la suspensión, inmersión, secado y curado.....	16
3.2.4. Resultados SEM-EDX del pretratamiento térmico	17
4. Bibliografía	21

1. INTRODUCCIÓN

En el contexto de la transición energética, la Unión Europea ha identificado al hidrógeno como una molécula clave para la descarbonización multisectorial. No obstante, uno de los mayores desafíos asociados al hidrógeno es su almacenamiento y transporte, debido a su baja densidad en condiciones estándar. Una solución a esta problemática es el uso de carriers o moléculas portadoras de hidrógeno. Un portador ideal debe ofrecer una alta densidad másica en condiciones de presión y temperatura estándar, además de baja toxicidad, inflamabilidad y explosividad. Asimismo, debe contar con una elevada capacidad de transporte de hidrógeno, alta densidad energética y permitir una manipulación sencilla.

En el proyecto H2METAMO, se ha optado por desarrollar tecnologías eficientes para los portadores de hidrógeno metano y amoníaco. El metano ha sido seleccionado porque constituye entre el 94% y el 96% del gas natural, lo que facilita el uso de las infraestructuras existentes para su implementación inmediata. Además, es un gas combustible altamente versátil, empleado en motores de combustión interna, quemadores industriales y sistemas de calefacción. Por su parte, el amoníaco fue elegido debido a su relevancia en la industria química y agroalimentaria, así como por su alta densidad energética volumétrica, lo que lo convierte en un posible combustible para turbinas y motores de combustión interna, especialmente en el sector marítimo, a pesar de los desafíos relacionados con su toxicidad.

Sin embargo, los procesos actuales de síntesis de metano y amoníaco presentan importantes retos energéticos, ya que requieren altas presiones y temperaturas debido a la baja eficiencia de los catalizadores empleados, lo que obliga a operar bajo condiciones más exigentes. El desarrollo de catalizadores avanzados que mejoren la operatividad, la producción, el coste de inversión y la intensidad energética es fundamental para acelerar el posicionamiento de estos portadores en la transición energética.

Además, estos catalizadores facilitarán el diseño de reactores pequeños y modulares, óptimos para su instalación en pequeñas plantas de producción de hidrógeno descentralizadas ubicadas en las zonas de aprovechamiento de los recursos renovables.

El proyecto H2METAMO se basa en estos principios, con el objetivo de investigar y desarrollar catalizadores innovadores y diseñar plantas compactas y eficientes para la producción de metano y amoníaco como portadores de hidrógeno.

2. OBJETIVO Y METODOLOGÍA APLICADA

En la presente difusión de los trabajos de investigación realizados por Fundación CIDAUT en el marco del proyecto H2METAMO, se divulgarán los resultados de dos líneas de trabajo:

1-Diseño de reactor para la síntesis de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono renovable, donde el objetivo principal es diseñar reactores de un paso de conversión, a pequeña escala, compactos, escalables y optimizando el balance de planta para reducir el CAPEX y OPEX de la instalación necesaria para inyección a directa a la red gasista.

2-Desarrollo de soportes de catalizadores, donde el objetivo principal es desarrollar una metodología para depositar catalizadores para la reacción de síntesis de metano y de amoníaco en superficies metálicas.

Para la línea de trabajo **“Diseño de reactor para la síntesis de metano”** la metodología aplicada tiene los siguientes pasos en orden de aparición:

- a) Investigación de los tipos de catalizadores susceptibles a ser utilizados como catalizadores de la reacción.
- b) Investigación de las cinéticas de la reacción del catalizador seleccionado.
- c) Desarrollo de un modelo simulado de un reactor ideal tipo PFR para el estudio del comportamiento de la reacción.
- d) Diseño del balance de planta en un software de simulación de procesos químicos.

Para la divulgación en CONAMA se ha optado por difundir los resultados obtenidos principalmente del punto (c) haciendo una breve mención al punto (a).

Para la línea de trabajo **“Desarrollo de soportes de catalizadores”** la metodología aplicada fue la siguiente por orden de aparición:

- a) Revisión bibliográfica de deposición de alúmina en soportes metálicos.
- b) Estructurar una metodología de deposición en función a la información del punto (a).
- c) Búsqueda y adquisición del equipamiento de laboratorio necesario para realizar los ensayos.
- d) Realización de ensayos de laboratorio.
- e) Aplicación de técnicas analíticas para analizar los resultados obtenidos.

Dado que la metodología de deposición desarrollada en el punto (b) se divide en varias etapas como:

- a) Tratamiento químico de la pieza metálica.
- b) Tratamiento térmico de la pieza metálica.
- c) Preparación de la suspensión de alúmina para la primera capa de imprimación.
- d) Preparación de la segunda suspensión de alúmina para la segunda y más capas.

CONAMA 2024

DISEÑO DE REACTORES DE METANO Y DESARROLLO DE SOPORTES DE CATALIZADORES
EN EL MARCO DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO RENOVABLE

e) Secado y calcinación, entre otros.

Como cada uno de los puntos anteriores tiene un gran fondo de desarrollo, esta divulgación se centrará en los resultados obtenidos de la etapa (b).

3. RESUMEN

3.1. Diseño de reactor para la síntesis de metano

3.1.1. Elección del Catalizador

La elección del catalizador es crucial en las reacciones de metanación y síntesis de amoníaco, ambas realizadas en reactores de catálisis heterogénea, generalmente de lecho relleno. La fuente (Stefan Rönsch, 2016) ha recopilado los catalizadores clave para la síntesis de metano, destacando la siguiente clasificación: Actividad: Ru > Fe > Ni > Co > Mo y Selectividad: Ni > Co > Fe > Ru.

Entre los catalizadores, resaltan el níquel y el rutenio. El níquel ha sido históricamente utilizado a nivel industrial en la síntesis de metano debido a sus buenas propiedades catalíticas y su coste competitivo frente a otros catalizadores. Estos suelen operar a presiones entre 10 y 30 bares, con una temperatura de activación de 300°C y una temperatura de operación superior a esta. La concentración de níquel en el catalizador varía ampliamente, con un promedio entre el 15% y el 40% en peso, aunque su tasa de conversión raramente supera el 85% en las mejores condiciones operativas.

El rutenio, por su parte, es el catalizador con mayor actividad, logrando tasas de conversión superiores al 95% a presiones inferiores a 10 bares y temperaturas de operación superiores a 300°C, siendo su temperatura de activación 250°C. La cantidad de rutenio en el catalizador suele oscilar entre el 0,5% y el 1% en peso, y sus tiempos de activación son menores en comparación con los catalizadores de níquel. La diferencia del 10% en la tasa de conversión entre el rutenio y el níquel, junto con la menor cantidad de rutenio requerida, ha llevado a estudios como el de la fuente (Emanuele Moioli, 2020) a concluir que, en plantas de pequeña escala, a pesar de que el rutenio es aproximadamente 100 veces más costoso que el níquel al año actual es más rentable y económico utilizar rutenio. Para lograr la misma tasa de conversión con níquel, serían necesarios dos reactores y un condensador intermedio, lo que incrementa el CAPEX y el balance económico de la instalación. Es importante destacar también que debido a que el rutenio permite alcanzar conversiones superiores al 95% en un solo paso por el reactor de los reactivos, lo hace especialmente atractivo para instalaciones Power to Gas (PtG) con inyección directa a la red de gas.

Los soportes de los catalizadores son fundamentales para aumentar el área superficial y garantizar una alta selectividad y actividad del catalizador. Los soportes utilizados generalmente para el rutenio y el níquel son óxidos metálicos como Al₂O₃ (alúmina), SiO₂ (sílice) o TiO₂ (titanio), siendo la alúmina el más común.

Con base en lo expuesto, el presente proyecto selecciona al rutenio como el catalizador de interés para la reacción de síntesis de metano, que tendrán lugar en reactores de pequeña escala. Para el diseño de los reactores, se modelarán la reacción en MATLAB para estudiar el comportamiento de esta en un reactor ideal tipo Plug Flow Reactor (PFR).

3.1.2. Modelado en MATLAB

El modelo del reactor de metanación se basa en el modelo cinético desarrollado por la fuente (Leonardo Falbo, 2018) (Peter J. Lunde, 1973), empleando un catalizador de rutenio al 0,5 % soportado en alúmina. Con el objetivo de evaluar su viabilidad en aplicaciones Power to Gas (PtG) para inyección en la red de gas, y optimizar el balance de planta, este modelo fue aplicado para analizar su desempeño en condiciones específicas.

Se ha demostrado que los catalizadores de níquel convencionales no alcanzan conversiones superiores al 85 %, por lo que su aplicación es limitada para el desarrollo de reactores de un solo paso. Por esta razón, se seleccionó un catalizador de rutenio, implementado en un reactor de flujo pistón ideal (Plug Flow Reactor) unidimensional modelado en MATLAB, casi isotérmico, utilizando un catalizador con una carga de 0,5 % de Ru/Al₂O₃. El objetivo principal es identificar las condiciones operativas que minimicen el acondicionamiento necesario para los gases de salida, permitiendo su inyección en la red gasista con el menor acondicionamiento posible. Los productos gaseosos de salida incluyen hidrógeno, dióxido de carbono, metano y agua.

Para cumplir con los requisitos de la red gasista, el gas debe presentar ciertas características: <2,5 % mol CO₂, <0,01 % O₂, <5 % H₂, punto de rocío del agua de 2 °C a 70 bar, punto de rocío de hidrocarburos de 5 °C entre 1-70 bar, un contenido total de azufre de 50 mg/m³ y un PCS <13,26 kWh/m³, entre otros. Este estudio se realiza bajo las siguientes premisas: la fuente de CO₂ en la reacción no contiene compuestos de azufre; el hidrógeno producido por electrólisis tiene una pureza de 99,999 %; se espera una producción despreciable de hidrocarburos superiores al metano; y el contenido de agua se ajustará mediante instalaciones en superficie para cumplir con la normativa gasista. Por lo tanto, el estudio se centra en definir los puntos operativos para que, con una mínima infraestructura de acondicionamiento, la mezcla gaseosa sea apta para inyección directa en la red.

Los estudios paramétricos realizados han permitido estudiar el comportamiento de la cinética de la reacción, y los resultados son los siguientes:

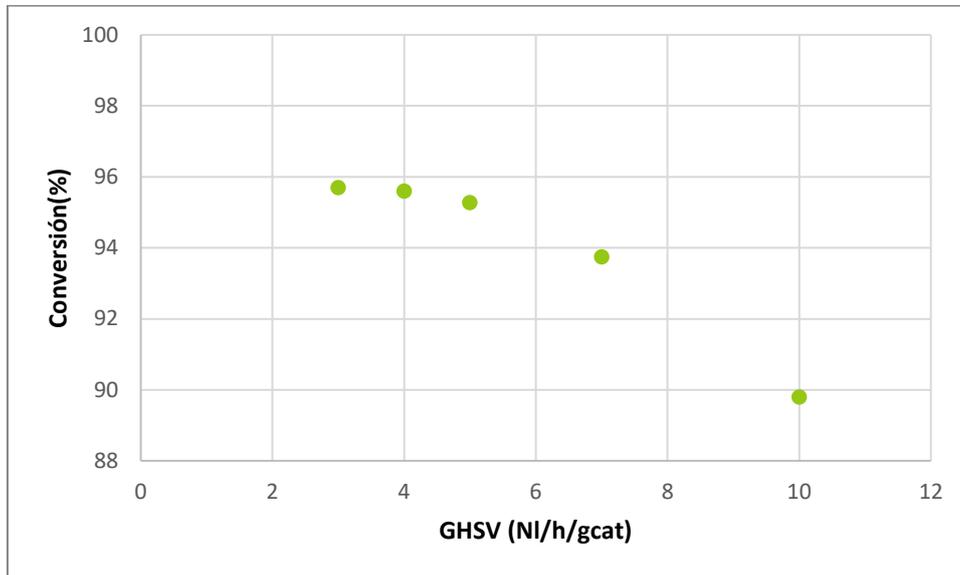


Figura 1 Conversión de la reacción en función de la velocidad espacial. Presión 7 bares, 350°C, relación alimentación estequiométrica. (Fundación CIDAUT)

En la Figura 1 para las condiciones de 350C, 7 bares y relación de alimentación estequiométrica, se puede observar que a velocidades espaciales menores a 4 NI/h/gcat la tendencia se vuelve asintótica en 95.5 % de conversión.

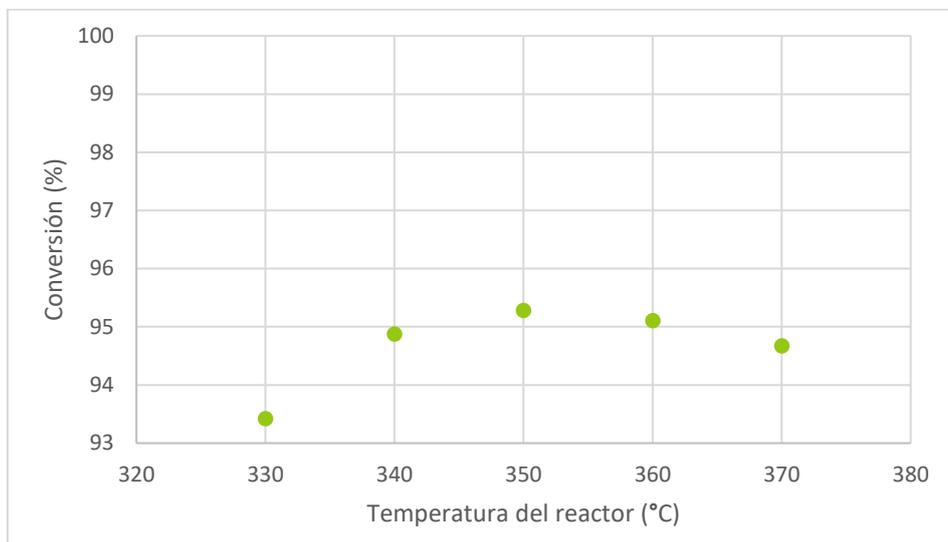


Figura 2 Conversión de la reacción en función de la temperatura del reactor. Presión 7 bares, 350°C, relación alimentación estequiométrica, GHSV 5 NI/h/gcat. (Fundación CIDAUT)

En la Figura 2 se puede observar que la temperatura para la máxima conversión para las condiciones mencionadas es 350°C. A mayores temperaturas el porcentaje de conversión de reactivos a productos disminuye producto de la reducción en la tasa de reacción por la naturaleza exotérmica de la reacción.

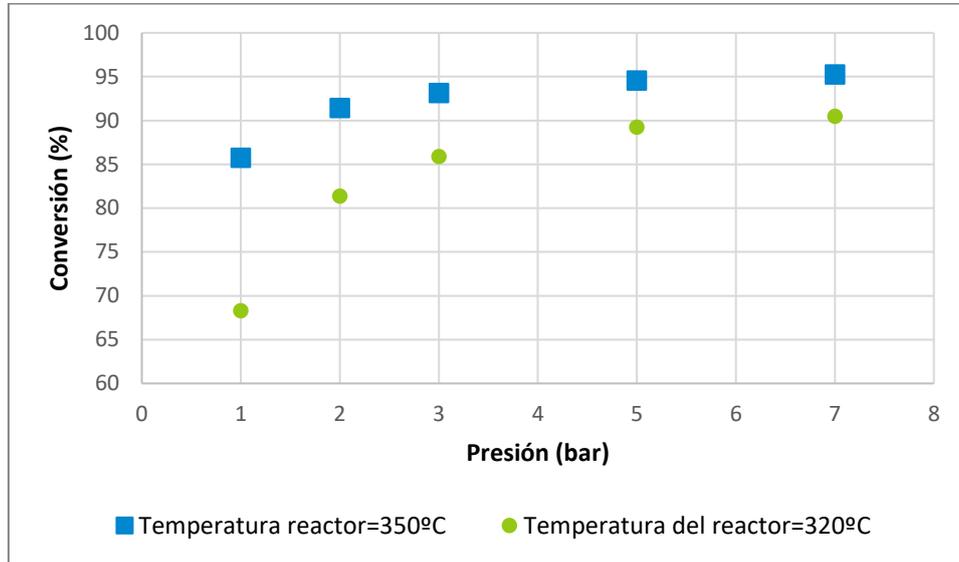


Figura 3 Conversión de la reacción en función de la presión. Relación alimentación estequiométrica, GHSV 5 NI/h/gcat. (Fundación CIDAUT)

En la Figura 1, Figura 2 y Figura 3 podemos observar que el punto de 350 °C y 7 bares es el de mayor conversión para una relación de alimentación estequiométrica. También en la Figura 3 podemos observar que a mayor temperatura la sensibilidad con respecto a la variación de presión disminuye porque la reacción se convierte en térmicamente dominante. A 350°C a partir de 5 bares la tasa de conversión se vuelve asintótica en 95.5% y a 320°C se observan mayores variaciones en la conversión al modificar la presión.

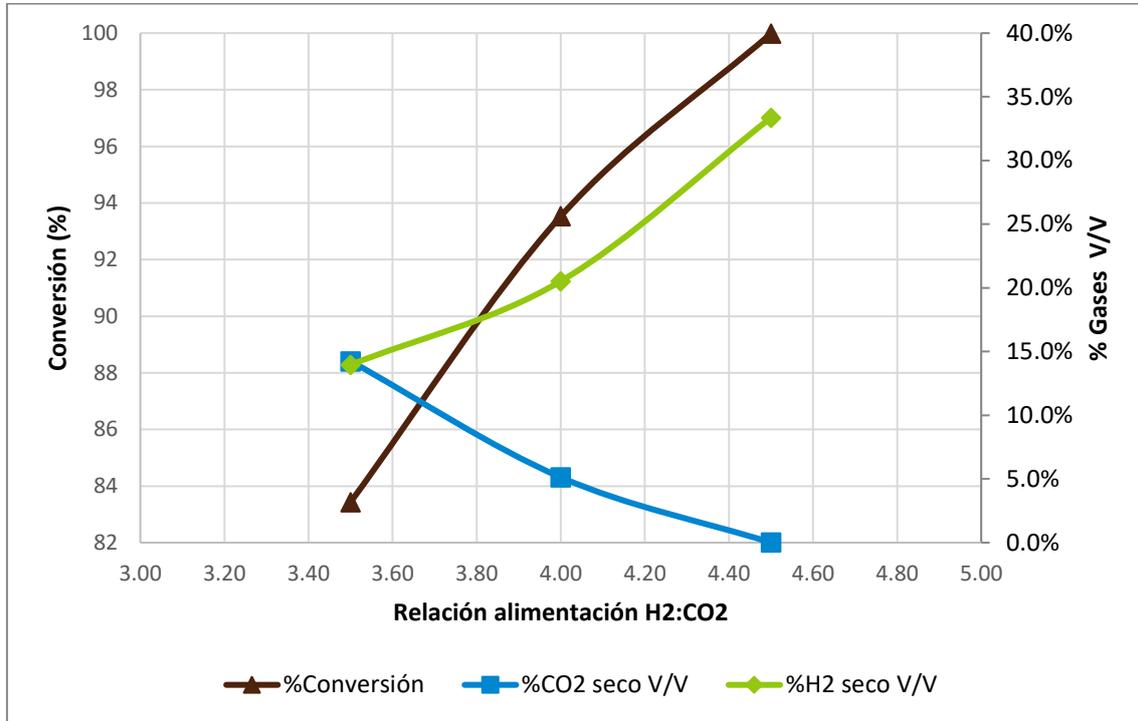


Figura 4 Conversión de la reacción (izq.) y concentración volumétrica de CO₂ e H₂ en los gases de salida del reactor base seca (dcha.) en función de la relación alimentación H₂:CO₂. Presión 7 bar, GHSV 4 NI/h/gcat, temperatura 320°C. (Fundación CIDAUT)

Para aumentar la conversión a valores superiores al 96% es necesario modificar la tasa de conversión estequiométrica por una relación de mayor cantidad de hidrógeno a la entrada. En la Figura 4 se puede observar como este parámetro afecta la conversión y en consecuencia las concentraciones volumétricas de CO₂ e H₂ en los gases de salida en base seca. Para la relación estequiométrica de alimentación se obtiene un 21% V/V de H₂ y 5.1 % V/V de CO₂ en base seca. Dado que para inyección a gasoducto el porcentaje volumétrico de hidrógeno en el gas debe ser menor al 5%, cualquier instalación de síntesis de metano debe tener una instalación de recuperación de hidrógeno de la corriente de gas seca de la salida del reactor para ajustar el valor a lo requerido por normativa para inyección a la red de gas y recircular el hidrógeno que no ha reaccionado nuevamente al reactor. Dado que la concentración normativa de CO₂ para su inyección es menor al 2.5% en volumen, y con una relación de alimentación de 4.5 se alcanza una concentración volumétrica mínima de CO₂, no sería necesario contar con una instalación específica para ajustar este gas.

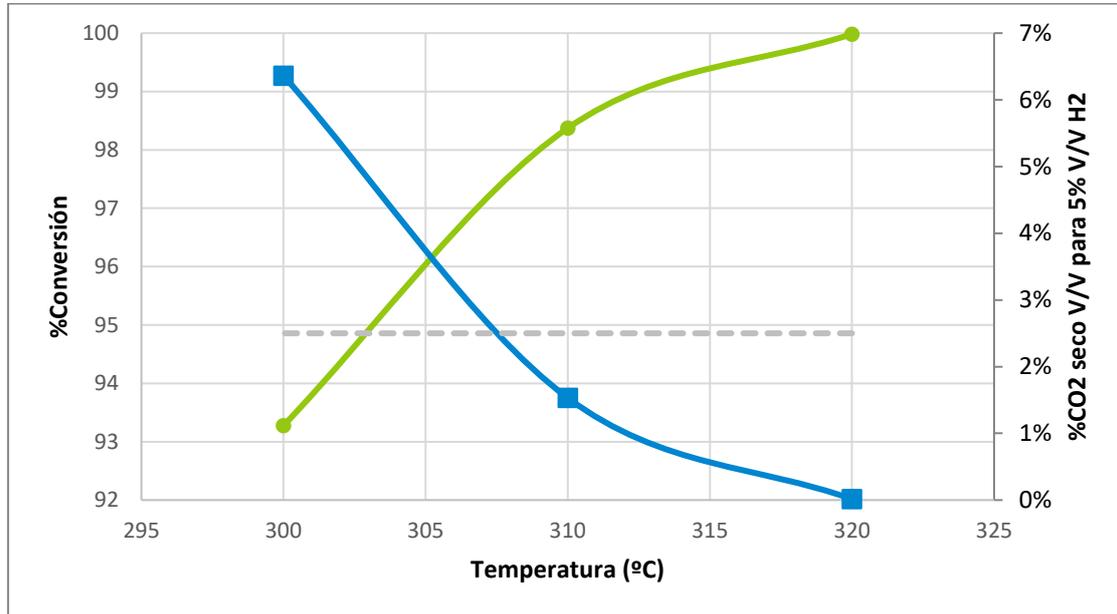


Figura 5 Conversión (izq.) y concentración volumétrica de CO₂ en base seca posterior a la separación del hidrógeno para alcanzar 5% V/V de hidrógeno a la salida (dcha.) en función de la temperatura. GHSV 4 NI/h/gcat, presión 7 bar, relación alimentación 4.5:1 H₂:CO₂. (Fundación CIDAUT)

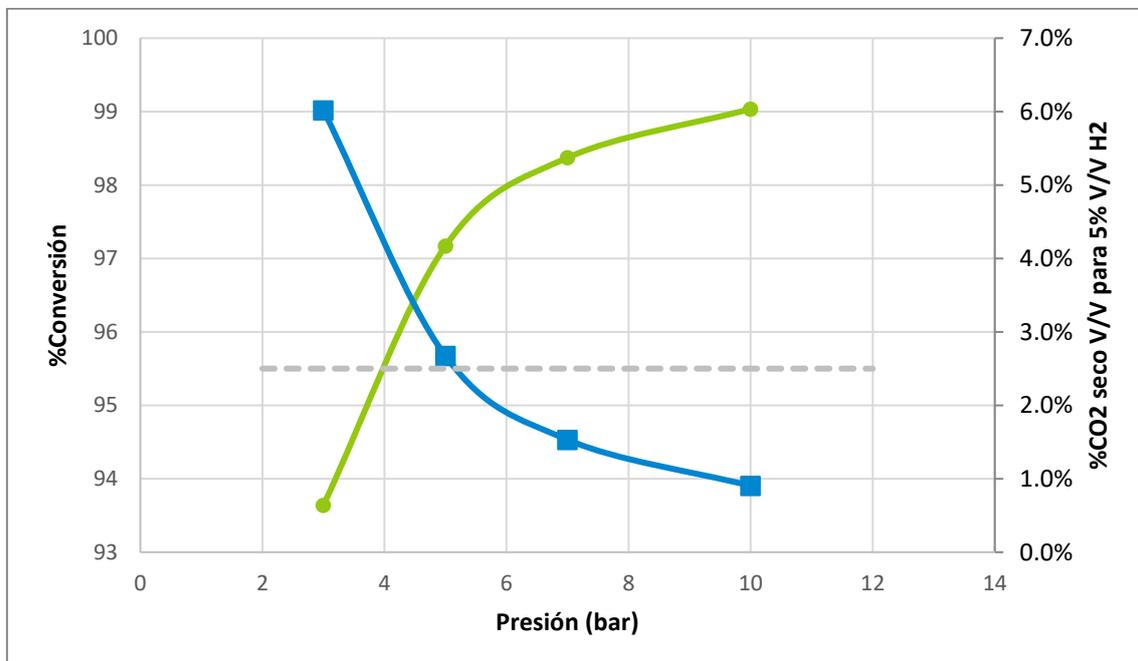


Figura 6 Conversión (izq.) y concentración volumétrica de CO₂ en base seca posterior a la separación del hidrógeno para alcanzar 5% V/V de hidrógeno a la salida (dcha.) en función de la presión. GHSV 4 NI/h/gcat, temperatura 310°C, relación alimentación 4.5:1 H₂:CO₂. (Fundación CIDAUT)

CONAMA 2024

DISEÑO DE REACTORES DE METANO Y DESARROLLO DE SOPORTES DE CATALIZADORES EN EL MARCO DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO RENOVABLE

En las Figura 5 y Figura 6 se explora las condiciones de presión y temperatura que permiten obtener menos de un 2.5% V/V de CO₂ en la corriente de gas seca para inyectar a gasoducto posterior a recuperar el hidrógeno y ajustar su valor a 5%V/V en la corriente gaseosa. A 7 bares de operación con temperaturas menores de 307°C se obtienen valores menores de 2.5% V/V de CO₂. Tomando 310°C como temperatura de referencia a presiones mayores a 5 bares se logra también alcanzar dicho objetivo.

En resumen, con una relación estequiométrica de alimentación de 4:1 (H₂:CO₂) y una conversión del 95 %, la composición de salida en base seca presenta un 16 % de H₂. No obstante, dado que bajo estas condiciones la conversión máxima es de 95,5 %, resulta necesaria una etapa de separación de hidrógeno para cumplir el límite normativo de <5 % en volumen. Empleando relaciones de alimentación enriquecidas en hidrógeno, como 4,5:1, la conversión aumenta hasta un 99 %, lo que posibilita una operación que solo requiere separar H₂, sin necesidad de recuperación de CO₂. Esto optimiza el balance de planta y reduce tanto el CAPEX como el OPEX de la instalación al eliminar la necesidad de infraestructura adicional.

El análisis de datos indica que, operando a una relación de 4,5:1, con una presión superior a 5 bar y a 310°C, se alcanza una conversión del 98,4 %, logrando en la salida una composición de gases en base seca de 62,9 % CH₄, 1 % CO₂ y 36,1 % H₂. Tras la separación de hidrógeno para alcanzar el límite del 5 %, la composición final es de 93,98 % CH₄, 1,54 % CO₂ y 4,48 % H₂, cumpliendo así con las normativas para inyección directa en gasoductos.

En las Figura 7, Figura 8 y Figura 9 se presenta la evolución de la reacción a lo largo del eje x (longitud del reactor) para el punto de operación de 7 bares y 310°C. 4.5 relación alimentación y 4 GHSV de velocidad espacial simulado con el modelo propio de MATLAB.

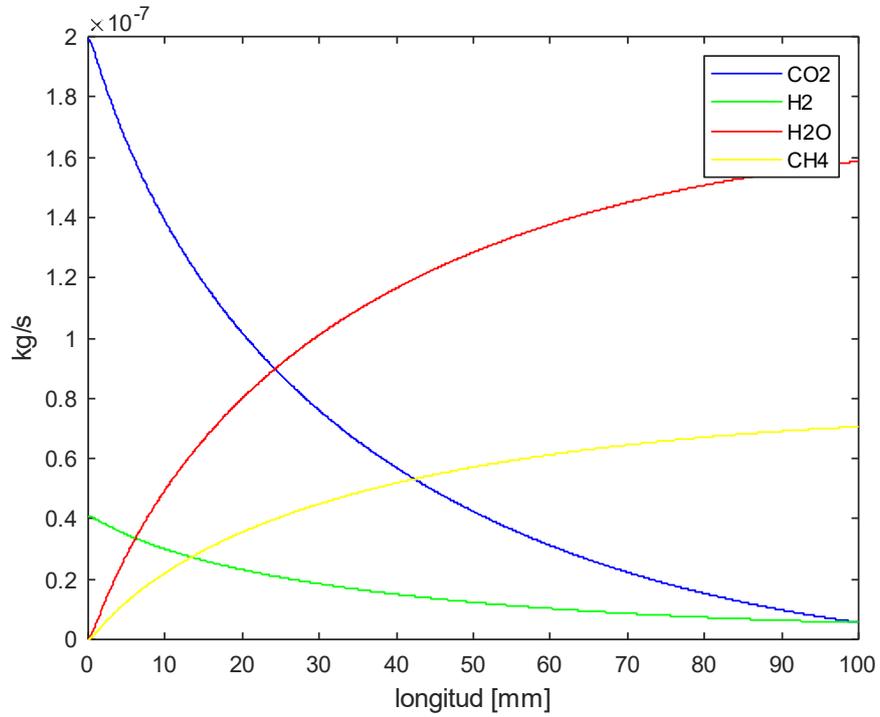


Figura 7 Evolución de la concentración de las especies químicas a lo largo del reactor. Resultado Modelo de MATLAB. (Fundación CIDAUT)

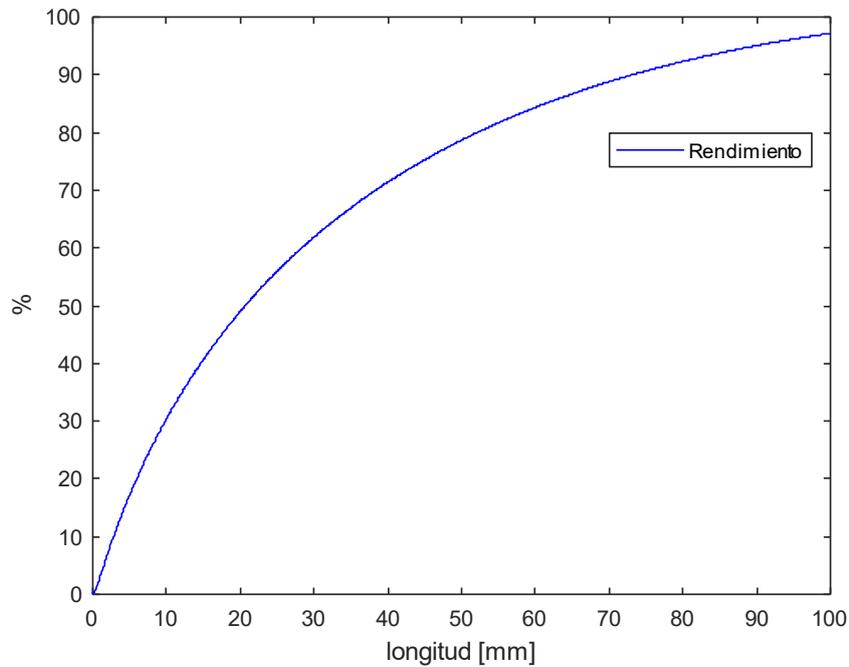


Figura 8 Acumulada de porcentaje de conversión de la reacción a lo largo del reactor. Resultado Modelo de MATLAB. Elaboración propia. (Fundación CIDAUT)

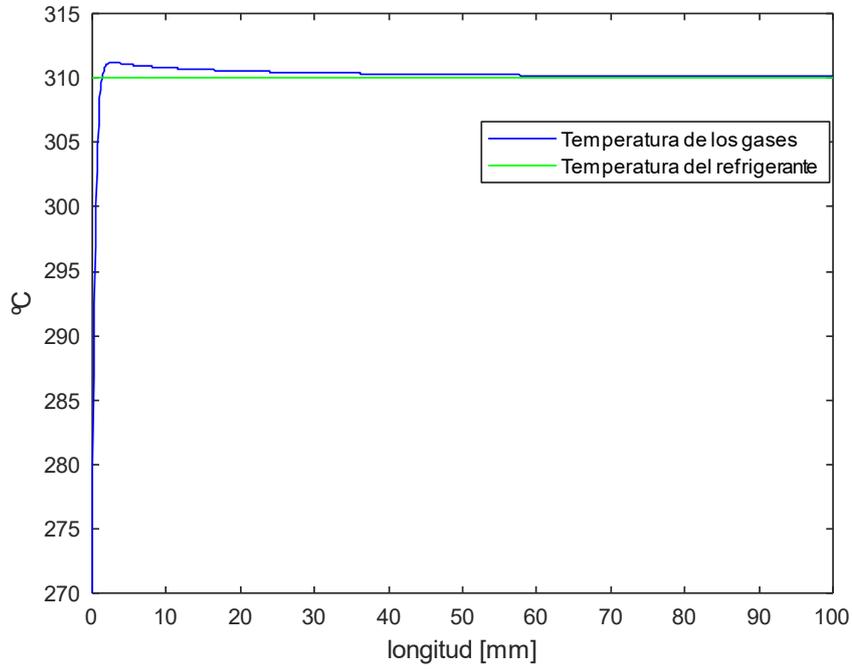


Figura 9 Variación de la temperatura de la reacción a lo largo del reactor. Resultado Modelo de MATLAB. (Fundación CIDAUT)

3.2. Desarrollo de soportes para catalizadores

Para el diseño del reactor se proponen estudiar catalizadores depositados sobre piezas metálicas. Estas piezas funcionarán como soporte estructural para la deposición superficial de un recubrimiento catalítico, destinado a reacciones como la síntesis de amoníaco y la metanación.

La pieza metálica, a partir de ahora llamada “probeta”, que se utilizará para el estudio, está compuesta por una aleación de hierro (Fe), cromo (Cr) y aluminio (Al), conocida como FeCrAlloy. Esta aleación será utilizada como sustrato estructural para la posterior deposición de un recubrimiento catalítico en base alúmina (Al_2O_3). Inicialmente, las probetas son sometidas a un proceso de pretratamiento, que incluye una limpieza química seguida de un tratamiento térmico mediante calcinación en un horno de mufla. Este tratamiento térmico tiene como objetivo la formación de una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, compatible con la primera capa de catalizador depositada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El recubrimiento de la probeta se llevará a cabo mediante un proceso controlado de inmersión en una suspensión del catalizador soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La alúmina se ha seleccionado como soporte debido a su elevada estabilidad térmica y su alta porosidad, características que la hacen un material cerámico idóneo para esta aplicación. El proceso experimental en fase de laboratorio se inicia con la deposición exclusiva de Al_2O_3 sobre las probetas de FeCrAlloy (Michaela Valentini, 2001).

Previamente a la inmersión se prepara la suspensión que debe ser estable. Tras la inmersión se realiza un proceso de secado y curado de la capa de alúmina depositada sobre el soporte metálico. De manera preliminar, se lleva a cabo un estudio de la deposición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previo a la incorporación del catalizador sobre este soporte.

3.2.1. Soporte catalítico

El FeCrAlloy está compuesto por los porcentajes aproximados que se muestran en el Cuadro 1, además de contener otros elementos en concentraciones menores, como itrio (Y), circonio (Zr) y cerio (Ce).

Cuadro 1. Composición del FeCrAlloy.

Elemento	% wt
Fe	68-73
Cr	22-25
Al	5-7

Fuente: Fundación CIDAUT.

Estas bajas concentraciones de tierras raras mejoran la adherencia de la alúmina en la superficie del FeCrAlloy. Esta aleación de soporte presenta una serie de ventajas que la distinguen frente a otros materiales, tales como:

- Alta resistencia a temperaturas elevadas, lo que la convierte en una opción ideal para aplicaciones que requieren estabilidad térmica en condiciones extremas.
- Formación de una capa protectora de Al_2O_3 al exponer el FeCrAlloy a altas temperaturas. Esta capa, además de ser altamente adherente, facilita la deposición de materiales y protege el sustrato contra la corrosión y la oxidación en entornos oxidantes y a temperaturas elevadas, asegurando la integridad y durabilidad del soporte durante largos periodos de operación.
- Buena conductividad térmica, lo que permite una distribución homogénea del calor a lo largo del material, favoreciendo la estabilidad del recubrimiento catalítico y previniendo la formación de puntos calientes que podrían comprometer el rendimiento.
- Versatilidad en la fabricación, ya que el FeCrAlloy puede ser conformado en diversas formas y estructuras, como láminas corrugadas, probetas o monolitos tipo panel, permitiendo el diseño de soportes que maximizan la superficie disponible para la deposición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y optimizan el rendimiento catalítico.
- Alta compatibilidad química con el catalizador soportado en Al_2O_3 , debido a la presencia de aluminio en la aleación, lo que reduce las reacciones indeseadas que podrían comprometer la integridad del recubrimiento y mejora la adhesión del catalizador.

Estos factores hacen del FeCrAlloy un material altamente adecuado para aplicaciones en las que se requiere estabilidad estructural, térmica y química.

3.2.2. Pretratamiento del soporte

El objetivo del pretratamiento es eliminar impurezas y aumentar la rugosidad superficial para mejorar la adhesión de la capa depositada al sustrato¹. Este proceso incluye tanto un pretratamiento químico como uno térmico, combinando una limpieza química y una calcinación a alta temperatura. Aunque el tratamiento térmico es más efectivo para mejorar la adherencia, la combinación de ambos tratamientos optimiza la calidad del recubrimiento.

El tratamiento químico se enfoca en la eliminación de residuos orgánicos en la superficie. Este procedimiento comienza con un baño de ultrasonidos en una solución desengrasante, seguido de un cepillado con púas finas para mejorar la limpieza. Posteriormente, se realiza un aclarado con agua, un segundo lavado en el baño de ultrasonidos, y un último enjuague en acetona. El proceso concluye con un secado en estufa a 80 °C para asegurar la eliminación completa de humedad y contaminantes.

Una vez finalizada la limpieza química, se procede al tratamiento térmico. Las características de la superficie pretratada, que varían en función de las condiciones del pretratamiento térmico, son objeto de estudio experimental. Las aleaciones FeCrAlloy son altamente resistentes al calor,

¹ Capa: Alúmina depositada que soporta al catalizador. Sustrato: FeCrAlloy

presentando una notable capacidad para soportar altas temperaturas gracias a la formación de una capa protectora de óxido de aluminio en su superficie. Así, tras el pretratamiento químico, se realiza un pretratamiento térmico en horno de mufla. El objetivo del tratamiento térmico, o calcinación, es crear una capa de Al_2O_3 sobre el FeCrAlloy. Esta capa es altamente rugosa y sirve de soporte para la deposición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la fase inicial de la oxidación, los iones Fe y Cr se oxidan preferentemente debido a su alta concentración. No obstante, el Al, que tiene una mayor afinidad por el oxígeno en comparación con Fe y Cr, termina oxidándose predominantemente con el tiempo, formando así una capa de Al_2O_3 . El Cr_2O_3 que se forma en las etapas iniciales actúa como centro de nucleación para el Al_2O_3 . Así, conforme se incrementa el espesor de la capa de alúmina, las concentraciones de Fe y Cr tienden a disminuir. La difusión de Al hacia la superficie y de O hacia el interior da lugar al crecimiento hacia el exterior de una capa transitoria rica en alúmina en la superficie de la barra (Chandni Rallan, 2014).

La Al_2O_3 puede cristalizar en diversas formas, siendo la fase de cristalización más estable la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que posee una estructura cristalina bien definida. Esta fase mejora la rugosidad de la superficie y es extremadamente dura, lo que la hace adecuada para aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste y capacidad para trabajar a elevadas temperaturas.

La capa formada en las aleaciones FeCrAlloy se genera dentro de un intervalo de temperaturas de 850 a 1100 °C, consistiendo en una capa interna compuesta por la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una capa externa con una superficie altamente desarrollada, predominando la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto se debe a que el aluminio migra hacia la superficie y se oxida. A temperaturas superiores a 1100 °C, solo se forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando en una superficie menos desarrollada y demasiado fina para su uso como soporte catalítico. Por lo tanto, es crucial que la temperatura de calcinación se mantenga dentro del intervalo mencionado (hyun-Woo Choi, 2021) (Sanjay Katheria, 2017) (Gianluca Pauletto, 2020).

Se realizan parametrizaciones de las calcinaciones a diferentes temperaturas, ya que la formación de la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ varía en función de este parámetro. El tiempo de calcinación también es un factor crítico; inicialmente, se establece la temperatura a un valor fijo durante un periodo de 10 horas. La pieza se introduce en el horno de mufla y la temperatura se incrementa mediante una rampa térmica de 2 °C/min hasta alcanzar la temperatura de consigna (Sanjay Katheria, 2017).

3.2.3. Preparación de la suspensión, inmersión, secado y curado

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un tipo de alúmina amorfa con una estructura altamente porosa y de alta área superficial. Es un material muy empleado aplicaciones catalíticas, adsorbentes y como soporte para catalizadores.

El soporte generado tras el tratamiento térmico sirve de soporte estructural para una deposición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que, a su vez, sirva como soporte catalítico. Para ello, se debe preparar una suspensión estable para recubrir el FeCrAlloy. Esta suspensión se compone de una parte sólida de entre el 10 y el 30 % de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una granulometría de 2 a 5 μm y una disolución ácida con HNO_3 para ajustar el pH a valores en torno a 4. Esta mezcla se agita vigorosamente hasta conseguir suspender la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El objetivo inicial es generar conocimiento entorno a la deposición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en ausencia de catalizador (Michaela Valentini, 2001).

Para obtener una suspensión viscosa que permita obtener una capa de recubrimiento con un grosor determinado, se emplea un modificador reológico en porcentajes máxicos limitados. Una vez que la suspensión se homogeneiza y se estabiliza, se procede al recubrimiento por inmersión. La pieza se sumerge a una velocidad de 3 cm/min, permanece en la suspensión durante 60 s y finalmente se retira a una velocidad de 3 cm/min (Sanjay Katheria, 2017).

Tras la inmersión se realiza un primer secado al aire, seguido de un secado a 120 °C durante 2 horas. Finalmente, se lleva a cabo un curado en horno de mufla a 600 °C durante 2 horas para eliminar los componentes orgánicos del modificador reológico. Este proceso asegura la adecuada adherencia y estabilidad de la capa de γ - Al_2O_3 depositada sobre el FeCrAlloy.

3.2.4. Resultados SEM-EDX del pretratamiento térmico

Se llevaron a cabo análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de energía de Rayos X (EDX) para examinar la superficie del sustrato tratado térmicamente.

Se han obtenido imágenes mediante SEM para evaluar cualitativamente la capa de α - Al_2O_3 formada sobre el FeCrAlloy y observar la morfología de la superficie generada. Además, se ha realizado un análisis SEM del FeCrAlloy sin calcinación para establecer un contraste frente a los tratamientos térmicos, como se muestra en la **Figura 10**.

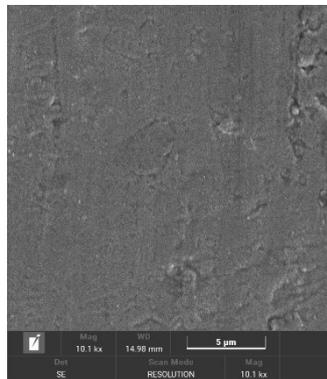


Figura 10. SEM realizado al FeCrAlloy sin pretratamiento térmico a una resolución de 10 kx. (Fundación CIDAUT)

Para las piezas calcinadas en la mufla, se han obtenido las siguientes imágenes SEM para las diferentes temperaturas de calcinación durante 10h, como se observa en la **Figura 11**.

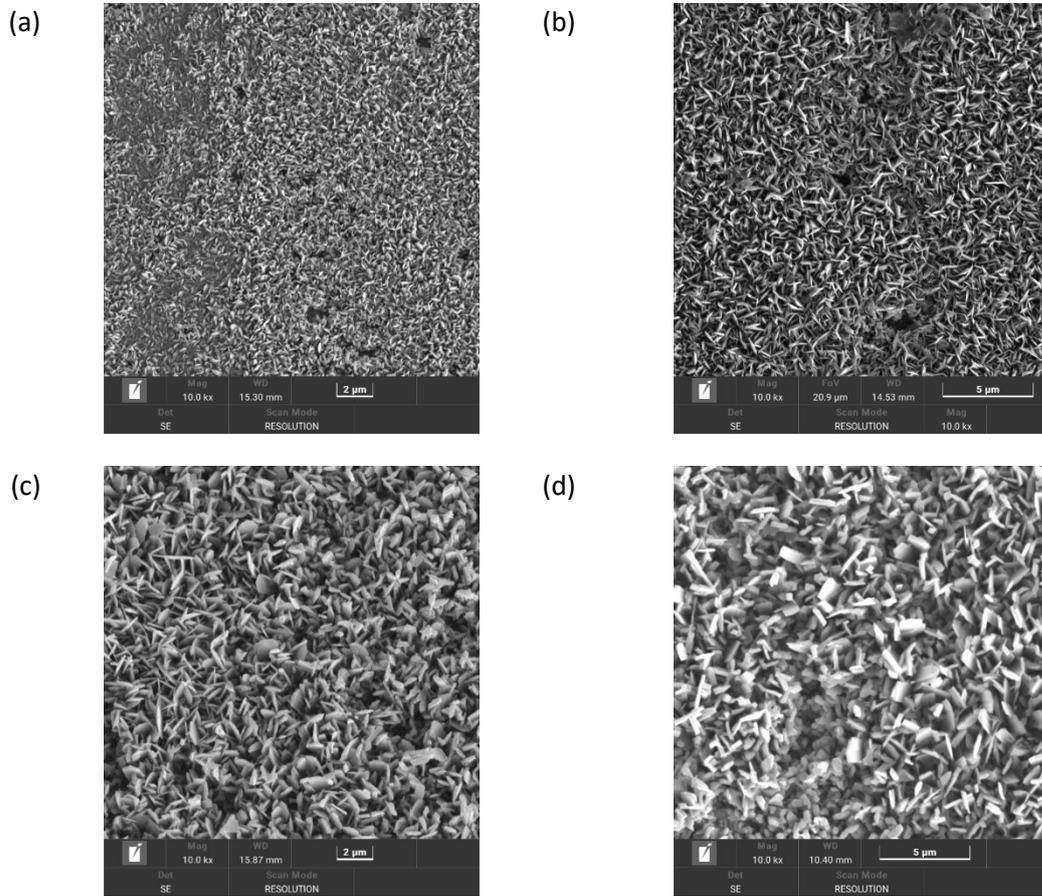


Figura 11. SEM realizado al FeCrAlloy con pretratamiento térmico a diferentes temperaturas: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C. (Fundación CIDAUT)

El análisis cualitativo de las imágenes SEM presentadas en la Figura 11 indica que la calcinación a 850 °C no es suficiente, ya que la rugosidad de la superficie no es notable y se observan áreas donde la capa de Al_2O_3 comienza a crecer, evidenciando un cambio en el tamaño de grano. En contraste, la calcinación a 1000 °C parece haber provocado la fusión de hilos de alúmina, lo que limita también la rugosidad obtenida. Por lo tanto, se concluye que las condiciones de calcinación más favorables para generar rugosidades adecuadas para soportar la capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentran en un rango de temperatura entre 900 y 950 °C. En consecuencia, este estudio se complementará con análisis EDX y la obtención de imágenes SEM a temperaturas dentro de este rango como se evidencia en la Figura 12.

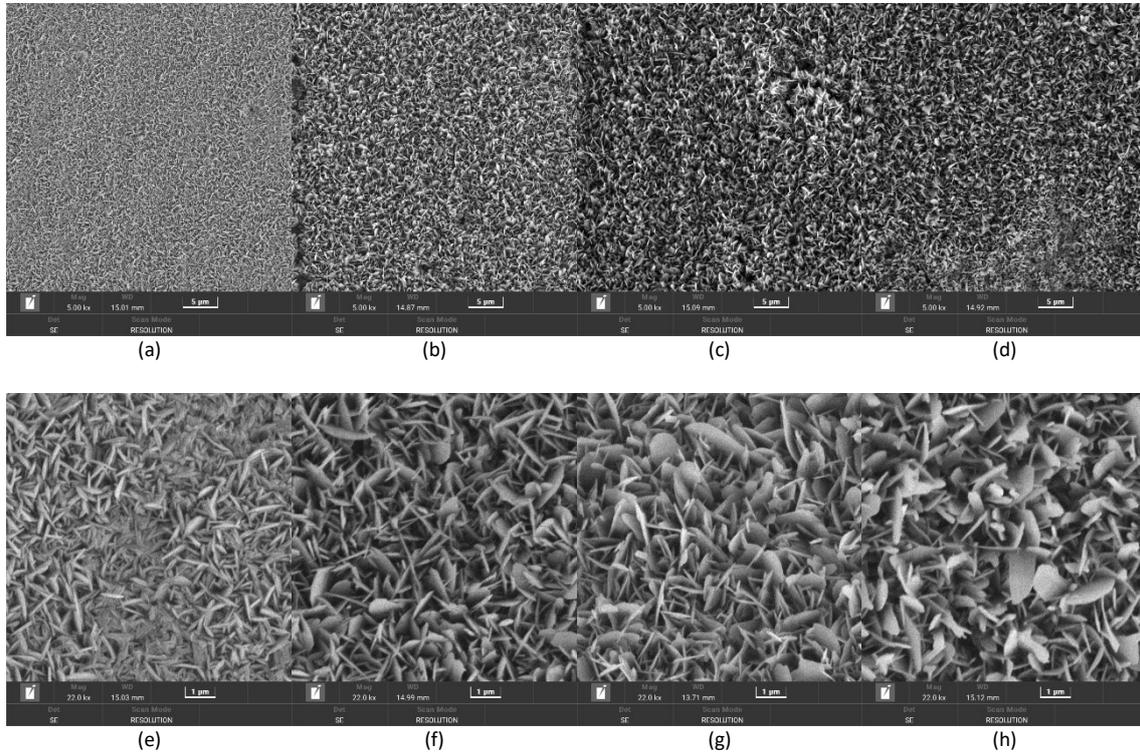


Figura 12. SEM de un pretratamiento térmico de FeCrAlloy a (a) 900 °C a 5kx de resolución, (b) 925 °C a 5kx, (c) 935 °C a 5kx, (d) 950 °C a 5kx, (e) 900 °C a 22 kx, (f) 925 °C a 22 kx, (g) 935 °C a 22 kx y (h) 950 °C a 22 kx. (Fundación CIDAUT)

Como se puede observar en la Figura 12, el tamaño de grano en la superficie del material evoluciona a medida que aumenta la temperatura de calcinación. En la Figura 12d, se evidencian los primeros indicios de fusión entre los granos. En contraste, en la Figura 12a y Figura 12e se aprecia que los granos están comenzando a crecer, lo que sugiere que estas temperaturas son insuficientes para lograr una rugosidad significativa en la superficie. A partir de este análisis comparativo, se llevará a cabo un estudio completo de EDX para proporcionar información cuantitativa sobre los resultados obtenidos durante las calcinaciones.

Además de garantizar una rugosidad adecuada para soportar la capa de alúmina depositada, como se evidencia en las imágenes de SEM, es fundamental cuantificar la cantidad de alúmina generada en la superficie. El objetivo es alcanzar un alto porcentaje de Al y O en la superficie, lo que refleja la cantidad de Al_2O_3 presente.

Para ello, se han realizado mediciones mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), una técnica que permite analizar la composición elemental de los materiales al detectar los rayos X emitidos cuando la muestra es bombardeada con electrones.

Tras llevar a cabo un conjunto de análisis EDX para cada temperatura, se obtuvieron valores promedio para Al, O, Fe y Cr, los cuales se presentan en el Cuadro 2.

CONAMA 2024

DISEÑO DE REACTORES DE METANO Y DESARROLLO DE SOPORTES DE CATALIZADORES EN EL MARCO DE LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO RENOVABLE

Cuadro 2. Valores promedio obtenidos mediante un análisis EDX de muestras de FeCrAlloy calcinadas a diferentes temperaturas

Promedio	SP	850 °C	900 °C	925 °C	950 °C	1000 °C
Al (%wt)	6.36	36.93	50.00	53.79	56.52	43.85
Cr (%wt)	22.74	10.68	5.25	4.72	3.89	30.88
Fe (%wt)	70.90	23.17	13.22	8.85	7.00	9.80
O (%wt)	0	29.23	31.53	32.64	32.58	15.46

Fuente: Fundación CIDAUT.

Al representar estos valores gráficamente, se observa un cambio abrupto en la tendencia entre 950 °C y 1000 °C, evidenciado por una disminución en el porcentaje en peso de Al (%wt), lo que indica una pérdida de la superficie de Al₂O₃ formada sobre el soporte. La diferencia porcentual entre 925 °C y 950 °C es inferior al 3%. Dado que estos valores son promedios y la variación no es significativa, se elige una temperatura de 935 °C, que se encuentra entre 925 °C y selección garantiza que, ante posibles fluctuaciones de hasta ±10 °C en la temperatura del horno, se mantengan condiciones que aseguren un resultado óptimo.

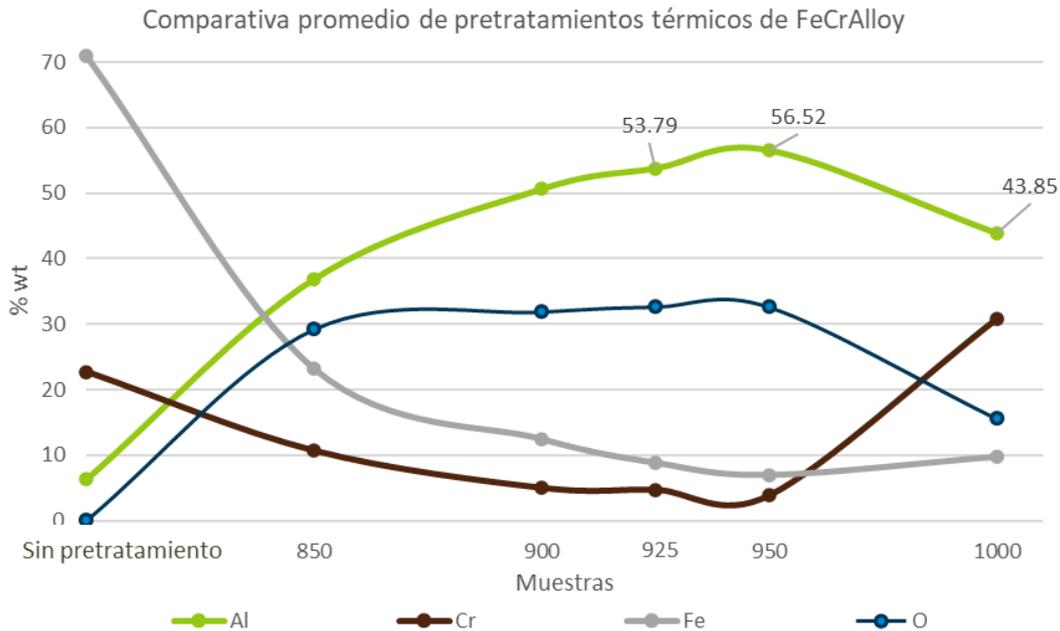


Figura 13. Resultados promedio de EDX de muestras de FeCrAlloy pretratadas térmicamente a diferentes temperaturas en horno de mufla. (Fundación CIDAUT).

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chandni Rallan, A. G. (2014). Growth of Hierarchically Structured High-Surface Area Alumina on FeCrAlloy Rods. doi:10.1016/j.cjche.2014.06.007
- [2] Emanuele Moioli, A. Z. (2020). A model-based comparison of Ru and Ni catalysts for the Sabatier reaction. *Sustainable Energy and Fuels*, 4, 1396-1408. doi:10.1039/C9SE00787C
- [3] Gianluca Pauletto, A. V. (2020). FeCrAl as a catalyst support. (120). doi:10.1021/acs.chemrev.0c00149
- [4] Hyun-Woo Choi, Y. K.-H. (2021). *Experimental Analysis of Fe-Cr-Al Alloy (FeCrAlloy) Surface According to Various Pretreatment Methods of Catalyst Coating for Catalytic Microchannel Reactor*. Basel: Coatings MDPI. doi:10.3390/coatings11060664
- [5] Leonardo Falbo, M. M. (5 de Junio de 2018). Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 225, 354-363. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.066
- [6] Michaela Valentini, G. G. (2001). The deposition of gamma-Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. *Catalysis Today*. doi:10.1016/S0920-5861(01)00383-2
- [7] Peter J. Lunde, F. L. (1973). Rates of Methane Formation from Carbon Dioxide and Hydrogen Over a Ruthenium Catalyst. *Journal of Catalysis*, 30, 423-429. doi:10.1016/0021-9517(73)90159-0
- [8] Sanjay Katheria, G. D. (2017). Washcoating of Ni/MgAl₂O₄ Catalyst on FeCrAlloy Monoliths for Steam Reforming of Methane. *ACS Publications*, 31(3), 3143-3153. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b03423
- [9] Stefan Rönsch, J. S. (15 de Febrero de 2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.111