(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 735 300**

(21) Número de solicitud: 201830586

(51) Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

15.06.2018

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.12.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

09.03.2020

Fecha de concesión:

25.06.2020

(45) Fecha de publicación de la concesión:

02.07.2020

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES

(72) Inventor/es:

NAVARRO YERGA, Rufino Manuel;
GARCÍA FIERRO, José Luis;
MOTA TOLEDO, Noelia;
GUIL LÓPEZ, Rut y
LIUZZI SOTO, Dalia

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA METANACIÓN DIRECTA DE BIOGÁS**

(57) Resumen:
Procedimiento para la metanación directa de biogás.
La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador altamente activo, selectivo y estable y su uso en la metanación directa de biogás en reactores intensificados que operan en una sola etapa con alto nivel de conversión. El catalizador desarrollado comprende una formulación basada en rutenio soportada sobre alúmina modificada con cerio.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 735 300 B2

D E S C R I P C I Ó N

PROCEDIMIENTO PARA LA METANACIÓN DIRECTA DE BIOGÁS

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador altamente activo, selectivo y estable, y su uso en la metanación directa de biogás en reactores intensificados que operan en una sola etapa con alto nivel de conversión. El catalizador desarrollado comprende una formulación basada en rutenio soportada sobre alúmina modificada con cerio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En el proceso de metanación de dióxido de carbono (CO_2) se utilizan catalizadores que promueven selectivamente su hidrogenación hacia la formación de metano. A nivel industrial, existen dos usos principales de la reacción de metanación: para purificar gas de síntesis (eliminación de trazas de óxidos de cabono (CO/CO_2) y para la manufactura de gas natural sintético a partir de gas de síntesis (proceso CRG).

Los sistemas de niquel (Ni) o rutenio (Ru) son los elementos más comúnmente utilizados como fases activas en los catalizadores comerciales de metanación debido a sus elevados valores de actividad y selectividad para la formación de metano, siendo los catalizadores de Ni los más ampliamente usados a nivel industrial en las reacciones de metanación debido a su excelente relación entre actividad y coste; mientras que los catalizadores de Ru suelen poseer mayor actividad intrínseca por unidad de masa y mayor actividad a menor temperatura de operación que los de níquel, sin embargo la principal limitación del uso de los catalizadores de Ru reside en su mayor coste.

Adicionalmente, la concentración de níquel en los catalizadores comerciales varía entre el 20 y el 77% en peso mientras que en los basados en Ru la concentración se encuentra en el entorno del 0,5-5% en peso. Este tipo de catalizadores son activos en la metanación de CO_2 en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 430º C y presiones comprendidas entre 10 y 60 bar.

Por otro lado, el soporte utilizado en los catalizadores de metanación tiene como objetivo permitir la máxima exposición de las partículas metálicas activas de Ni o Ru, y la estabilización de las mismas frente al crecimiento, por sinterización térmica, bajo las condiciones de reacción. El soporte y el modo de preparación de los catalizadores tienen notable influencia en la morfología, tamaño y estabilidad de las partículas metálicas de Ni y Ru activas en metanización.

En este sentido, el tipo de soporte usado en los catalizadores de metanación tiene un importante papel en el comportamiento de los catalizadores ya que afecta a las interacciones fase activa-soporte, a la dispersión de las fases activas y por consiguiente afecta a la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. Hasta la fecha, diferentes óxidos metálicos han sido estudiados como soportes de catalizadores de metanación (Al_2O_3, CeO_2, SiO_2, TiO_2, SiC, perovskitas, $MgAl_2O_4$, etc). El soporte más utilizado en los catalizadores de metanación es el óxido de aluminio (Al_2O_3) debido a la posibilidad que ofrece para obtener catalizadores con diferente superficie y porosidad (150-300 m^2/g) dependiendo de la carga metálica y concentración del biogás a metanizar.

Además del método de preparación y del soporte, los promotores de actividad también modifican el comportamiento catalítico de los catalizadores de metanación. Los promotores de actividad estudiados son de dos tipos: (1) promotores electrónicos de las fases activas de Ni y Ru para modificar su movilidad electrónica (Pt, Fe, Co, Mn, etc.) y, (2) promotores estructurales para modificar la dispersión y estabilidad térmica de los catalizadores mediante cambios en la textura, estructura porosa y resistencia mecánica de los catalizadores (La, K, etc). Debe tenerse en cuenta que la estabilidad de los catalizadores de metanación (frente a sinterización térmica, envenenamiento por impurezas o por formación de carbón) es otro de los aspectos que deben cumplir los catalizadores de metanación.

Por otro lado, en los últimos años ha surgido con fuerza una nueva aplicación de la reacción de metanación en el seno de los procesos *Power to Gas* que permite la generación de metano a partir de hidrógeno producido mediante electrólisis con energías renovables en combinación de CO_2 procedente de cualquier origen, aunque la metanación directa del biogás (mezcla en proporción variable de CO_2 e H_2) es particularmente interesante. Aunque los desarrollos y estudios sobre catalizadores de

metanación son muy numerosos en la bibliografía científica y de patentes, los desarrollos específicos de catalizadores aplicados a la metanación directa de biogás son escasos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La metanación directa de biogás (mezcla en proporción variable de CO_2 e H_2) implica condicionantes específicos a los catalizadores(mayor nivel de actividad y estabilidad) respecto de la metanación de corrientes puras de CO_2, que hacen que la aplicación directa de los desarrollos catalíticos hechos para la metanación de CO_2 no sean directamente extrapolables para su aplicación a la metanación de biogás.

En este sentido, y como ejemplo ilustrativo, el Ejemplo 8 de la presente invención muestra que el comportamiento de catalizadores tradicionalmente empleados para la metanación de corrientes puras de CO_2 no son directamente trasladables a su comportamiento en la metanación de corrientes de biogás. Dicho ejemplo incluye una comparativa de las actividades relativas de tres catalizadores con diferente composición descritos en el estado del arte para la metanación de CO_2 que presentan diferente comportamiento catalítico cuando se ensayan con corrientes puras de CO_2 y con corriente de biogás, lo que demuestra que los comportamientos y clasificaciones de catalizadores hechas a partir de resultados obtenidos en la metanación de corrientes puras de CO_2 no son directamente extrapolables a ensayos de metanación sobre biogás.

De acuerdo con la invención, el catalizador es un sólido que comprende una fase activa que consiste en un metal ubicado en el grupo VIII de la tabla periódica y sus mezclas, y un soporte del grupo de los óxidos inorgánicos que se selecciona de entre alúmina, sílice, titania, o sus combinaciones, modificado con cerio o sus compuestos, que actúan como agentes promotores en la metanación de biogás.

En una realización preferida, el metal del grupo VIII utilizado como fase activa es el rutenio.

En otra realización preferida, el soporte es alúmina, y más preferiblemente es gamma-alúmina, caracterizada por que su superficie específica es superior a 200 m^2/g.

En otra realización preferida, el agente promotor es un óxido de cerio, y más preferiblemente es CeO_2 con un tamaño de partícula inferior a <200 nm.

De acuerdo con una preparación del catalizador, éste puede comprender de entre un 0,1 a un 10% en peso de la fase activa y de entre un 5 a un 30% en peso del agente promotor.

Preferentemente, el catalizador comprende de entre un 0,1 a un 5% en peso de la fase activa y de entre un 5 a un 15% en peso del agente promotor. En una preparación preferida el catalizador comprende un 5% en peso de rutenio y de un 10% en peso de cerio soportado sobre alúmina.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del catalizador con las características anteriormente descritas, que comprende al menos las siguientes etapas:

a) Modificar un soporte que se selecciona de entre alúmina, sílice, titania, o combinaciones de ellos, con una disolución de un precursor de cerio mediante una metodología de incorporación para alcanzar una carga de cerio de entre un 5 a un 30% en peso;

b) Secar el soporte modificado procedente de la etapa a) a una temperatura temperatura de entre 20 y 40 ºC durante un periodo de tiempo de entre 12 y 36 horas, y posterior posterior calentamiento en aire hasta una temperatura de entre 500 y 700 ºC manteniéndose a esta temperatura durante un periodo de tiempo de entre 3 y 6 horas;

c) Incorporar un metal del grupo VIII de la tabla periódica sobre el soporte modificado procedente de la etapa b) con una disolución de un precursor de dicho metal mediante una metodología de incorporación para alcanzar una carga del metal de entre un 0,1 a un 10% en peso;

e) Secar el producto obtenido de la etapa c) a una temperatura de entre 20 y 40 ºC durante un periodo de tiempo de entre 12h y 36 h, sin tratamiento térmico posterior; y

f) Reducir el producto obtenido en la etapa (e) mediante calentamiento (2-15ºC/min) bajo caudal de H_2/N_2 hasta una temperatura de entre 200 y 500 ºC manteniéndose a esa temperatura durante un periodo de tiempo de entre 30 minutos y 2 horas.

En una realización preferida el soporte de la etapa a) es alúmina, y más preferiblemente es gamma-alúmina, caracterizada por que su superficie específica es superior a 200 m^2/g.

En otra realización preferida la metodología de incorporación de cerio de la etapa a) se selecciona de entre impregnación, impregnación a humedad incipiente o precipitación, y más preferiblemente se emplea impregnación a humedad incipiente.

En otra realización preferida, el precursor de cerio se selecciona de entre $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, $Ce_2(C_2O_4)_3$, $Ce_2(SO_4)_3$ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, y más preferiblemente es $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

En otra realización preferida, la carga de cerio del soporte modificado tras la etapa a) es de entre un 5 a un 15% en peso, y más preferiblemente del 10% en peso.

En otra realización preferida el metal del grupo VIII se incorpora al soporte modificado con cerio procedente de la etapa b) mediante una metodología de incorporación que se selecciona de entre impregnación, impregnación a humedad incipiente o reducción-depósito y más preferiblemente se emplea impregnación a humedad incipiente.

En una realización preferida, el metal del grupo VIII utilizado en la etapa c) es el rutenio.

En otra realización más preferida el precursor de rutenio en la etapa c) se selecciona de entre $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $RuCl_3$, $Ru(NO)(NO_3)_3$, y más preferiblemente es $Ru(NO)(NO_3)_3$.

En otra realización preferida, la carga de rutenio del producto obtenido tras la etapa c) es de entre 0,1 a un 10 % en peso, y más preferiblemente del 5% en peso.

En otra realización preferida, el caudal de H_2/N_2 de la etapa f) tiene un intervalo de concentración de entre el 2 y el 20%vol de H_2.

La presente invención también se refiere a la utilización del catalizador con las propiedades anteriormente descritas, en un método para la metanación directa de biogás (mezcla de CO_2 y CH_4 en proporciones variables) en reactores intensificados (microreactores) con alto nivel de conversión de CO_2 (>90%). Esta aplicación exige al catalizador requerimientos adicionales relativos a conseguir elevados niveles de conversión por unidad de volumen del catalizador para el tratamiento de caudales gaseosos elevados.

En este escenario se ha preparado mediante el procedimiento de la invención un catalizador que presenta un excelente nivel de actividad en la metanación directa de biogás como se demuestra en el Ejemplo 9 de la presente invención, en la que se comparan los niveles de actividad relativos alcanzados con el catalizador frente a los catalizadores basados en níquel y rutenio representativos del estado del arte para la metanación de corrientes puras de CO_2.

El catalizador de la invención también ha demostrado elevada estabilidad en la metanación de biogás operando en condiciones compatibles con reactores intensificados (GHSV=20000-25000 h^{-1}) durante más de 250 h con un nivel de conversión superior a 95% sin mostrar signos apreciables de desactivación. También ha sido ensayado a nivel piloto en un reactor de milicanales frente a un biogás real consiguiendo una producción de CH_4 que cumple las especificaciones del gas procedente de fuentes no convencionales para ser introducido en la red de distribución gasista.

Por lo tanto, un tercer aspecto de la presente invención también se refiere a un método de metanación directa de biogás en reactores intensificados con alto nivel de conversión caracterizado por que comprende una única etapa en la que el catalizador se pone en contacto con la corriente de biogás a presión igual o superior a 5 atm y temperatura superior o igual a 175ºC, y donde el catalizador se caracteriza por que comprende: i) al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica y sus mezclas, en una proporción de entre un 0,1 a un 10% en peso; ii) un soporte del grupo de los óxidos inorgánicos que se selecciona de entre alúmina, sílice, titania, o combinaciones de ellos, modificado con cerio o sus compuestos en una proporción de cerio de entre un 5 a un 30% en peso, que actúan como agentes promotores.

En una realización preferida, el metal del grupo VIII es el rutenio.

En otra realización preferida, el soporte es alúmina, y más preferiblemente es gamma-alúmina, caracterizada por que su superficie específica es superior a 200 m^2/g.

De acuerdo con una preparación del catalizador, éste puede comprender de un 0,1 a un 5% en peso de la fase activa y de un 5 a un 15% en peso de cerio.

En una preparación preferida el catalizador comprende un 5% en peso de rutenio y de un 10% en peso de cerio.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1. Síntesis del Catalizador A

Muestra representativa del estado del arte de catalizadores para la metanación de CO_2 puro basado en Ru soportado en Al_2O_3. Para la preparación de este catalizador se utilizó un soporte de alúmina comercial (γ- Al_2O_3, Alfa-Aesar 251 m^2/g). Sobre las partículas de soporte se incorporó el Ru mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de la sal precursora del Ru ($Ru(NO)(NO_3)_3$) para alcanzar una carga del 5% (peso) de Ru. Posteriormente, el catalizador se secó a temperatura ambiente durante 12h. Antes de usarse en la reacción de metanación, el catalizador se reduce en una corriente de H_2/N_2 (90/10 mol) durante 2h a 350ºC (con rampa de calentamiento de 2ºC/min).

Ejemplo 2. Síntesis del Catalizador B

Muestra representativa del estado del arte de catalizadores para la metanación de CO_2 puro basado en Ni modificado con Fe soportado en Al_2O_3. Para la preparación de este catalizador se utilizó un soporte de alúmina comercial (γ-Al_2O_3, Alfa-Aesar 251 m^2/g). Sobre las partículas de soporte calcinadas (en aire a 650ºC durante 4 horas) se incorporó en primer lugar el Ni mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de la sal precursora del Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) para alcanzar una carga del 20% (peso) de Ni. El sólido una vez impregnado se secó a temperatura ambiente durante 12 horas. El sólido impregnado y seco fue subsiguientemente calcinado en una mufla a 400ºC bajo corriente de aire durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min. Sobre el sólido calcinado se incorporó el elemento promotor Fe mediante impregnación a humedad incipiente con disolución acuosa de la sal precursora de Fe ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) para alcanzar una carga de Fe que permita una relación Ni/Fe=1/3 (at/at). Tras la impregnación, la muestra se dejó secando a temperatura ambiente durante 12 horas. Tras el secado, las muestras fueron calcinadas en mufla a 400ºC bajo caudal de aire durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min. Antes de la reacción el catalizador se reduce en una corriente de H_2/N_2 (90/10 mol) durante 2h a 650ºC (con rampa de calentamiento de 2ºC/min).

Ejemplo 3. Síntesis del Catalizador C

Muestra representativa del estado del arte de catalizadores para la metanación de CO_2 puro basado en Ni modificado con La soportado en Al_2O_3 Para la preparación de este catalizador se utilizó un soporte de alúmina comercial (γ-Al_2O_3, Alfa-Aesar 251 m^2/g).Sobre las partículas de soporte se incorporó el elemento promotor La mediante impregnación a humedad incipiente del soporte con una disolución acuosa de la sal precursora de La ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) para alcanzar una carga del 10% (peso) de La. El soporte impregnado Al_2O_3-La se secó a temperatura ambiente durante 12 horas y se calcinó en aire en una mufla a 650ºC durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min. Sobre las partículas de soporte Al_2O_3-La se incorporó el Ni mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de la sal precursora del Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) para alcanzar una carga del 20% (peso) de Ni. El sólido una vez impregnado se secó a temperatura ambiente durante 12 horas. El sólido impregnado y

seco fue subsiguientemente calcinado en una mufla a 400ºC bajo corriente de aire durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min. Antes de la reacción el catalizador se reduce en una corriente de H_2/N_2 (90/10 mol) durante 2h a 650ºC (con rampa de calentamiento de 2ºC/min).

Ejemplo 4. Síntesis del Catalizador D

Muestra representativa del estado del arte de catalizadores para la metanación de CO_2 puro basado en Ni soportado en Al_2O_3. Para la preparación de este catalizador se utilizó un soporte de alúmina comercial (γ-Al_2O_3, Alfa-Aesar 251 m^2/g). Sobre las partículas de soporte calcinadas (en aire a 650ºC durante 4 horas) se incorporó en primer lugar el Ni mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de la sal precursora del Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) para alcanzar una carga del 20% (peso) de Ni. El sólido una vez impregnado se secó a temperatura ambiente durante 12 horas. El sólido impregnado y seco fue subsiguientemente calcinado en una mufla a 400ºC bajo corriente de aire durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min. Antes de reacción el catalizador se reduce en una corriente de H_2/N_2 (90/10 mol) durante 2h a 650ºC (con rampa de calentamiento de 2ºC/min).

Ejemplo 6. Síntesis del Catalizador E

Muestra representativa de un catalizador preparado mediante el procedimiento de la invención para la metanación de biogás. Se utilizó como soporte partículas de la alúmina comercial (γ-Al_2O_3, Alfa-Aesar 251 m^2/g). Sobre las partículas de soporte se incorporó el elemento promotor Ce mediante impregnación a humedad incipiente del soporte con una disolución acuosa de la sal precursora de Ce ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) para alcanzar una carga del 10% (peso) de Ce. El soporte impregnado Al_2O_3-Ce se secó a temperatura ambiente durante 12 horas y se calcinó en aire en una mufla a 650ºC durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 ºC/min. Con esta metodología de preparación se obtiene una dispersión óptima del cerio sobre la superficie de la alúmina. Sobre las partículas de soporte Al_2O_3-Ce calcinadas se incorporó el Ru mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de la sal precursora del Ru (en este caso $Ru(NO)(NO_3)_3$) para alcanzar una carga del 5% (peso) de Ru. Tras la impregnación el catalizador se secó a temperatura ambiente durante 12h sin calcinación previa. Antes de la reacción el catalizador se reduce en

una corriente de H_2/N_2 (90/10 mol) durante 2h a 350ºC (con rampa de calentamiento de 2ºC/min).

Ejemplo 7. Síntesis del Catalizador F

Se ha preparado esta muestra para demostrar que el método de preparación del catalizador, para una misma composición, tiene una notable influencia en su comportamiento catalítico para la reacción de metanación de biogás y que el método de preparación descrito en el estado del arte (J. Rynkowski et al., React. Kinet. Catal. Lett, (200) 71(1) 55-64) da lugar a catalizadores con menor actividad. La preparación de esta muestra se ha realizado de acuerdo a la metodología ya descrita, utilizando como soporte partículas de la alúmina comercial (γ-Al_2O_3, 251 m^2/g). Sobre las partículas de soporte se incorporó el elemento promotor Ce mediante impregnación a humedad incipiente del soporte con una disolución acuosa de la sal precursora de Ce ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) para alcanzar una carga del 10% (peso) de Ce. Sobre las partículas de soporte Al_2O_3-Ce calcinadas se incorporó el Ru mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de la sal precursora del Ru (en este caso $RuCl_3$) para alcanzar una carga del 5% (peso) de Ru. Tras la impregnación el catalizador se secó a temperatura ambiente durante 12h y se calcinó en aire a 370ºC durante 4h. Antes de la reacción el catalizador se reduce en una corriente de H_2/N_2 (90/10 mol) durante 2h a 145ºC (con rampa de calentamiento de 2ºC/min).

Ejemplo 8. Medidas de actividad en metanación

Los catalizadores A, B y C (catalizadores representativos del estado del arte) se ensayaron en las reacciones de metanación de corrientes de CO_2 puro y de biogás que se recogen el la siguiente tabla, con el objetivo de demostrar que los resultados y conclusiones obtenidos a partir de la metanación de CO_2 puro no son extrapolables a la metanación de CO_2 en biogás (en presencia de CH_4).

	Metanación CO_2	Metanación biogás
Masa catalizador (g)	0,100	0,083
GHSV (h^{-1})	20000	20000
Presión (atm)	10	10

Temperatura (ºC)	275	275
Relación H_2/CO_2 (mol/mol)	4:1	4:1
Composición alimentación CO_2 H_2 CH_4 N_2	 18 72 - 10	 13 51 31 5
Caudal alimentación (Nml/min)	60	52,6

Se resumen a continuación los parámetros de actividad obtenidos en las condiciones de reacción indicadas en la tabla anterior.

	Metanación CO_2	Metanación biogás
Catalizador A Conversión CO_2 (%) Selectividad CH_4 (%)	 63 98,2	 52 99,8
Catalizador B Conversión CO_2 (%) Selectividad CH_4 (%)	 80 98,0	 31 99,8
Catalizador C Conversión CO_2 (%) Selectividad CH_4 (%)	 68 99	 38 99

Con los datos de actividad anteriores se demuestra que las diferencias en la actividad de catalizadores derivadas de los ensayos de metanación de CO_2 puro no se pueden extrapolar a los ensayos de metanación de CO_2 en biogás (en presencia de CH_4).

Ejemplo 9. Medidas de actividad en metanación de biogás en condiciones compatibles con reactores intensificados para metanización en una sola etapa

Los catalizadores A, D (catalizadores representativos del estado del arte) y el catalizador de la invención (E) se ensayaron en las reacciones bajo condiciones de alta velocidad espacial(GHSV>20000 h^{-1}) y elevada conversión (>90%) compatible con reactores intensificados para metanización en una sola etapa) con el objetivo de

demostrar que los resultados la mejora de actividad del catalizador de la invención.

Estos catalizadores se ensayaron en la reacción de metanación de biogás a una presión y temperatura que permitieran alcanzar el límite de conversión (90%) necesario para la aplicación en reactores intensificados que realizan la metanación en una sola etapa. Las condiciones en que se llevaron los ensayos se recopilan en la tabla siguiente

	Metanación biogás
Masa catalizador (g)	0,083
GHSV (h^{-1})	20000
Presión (atm)	25
Temperatura (ºC)	300
Relación H_2/CO_2 (mol/mol)	4:1
Composición alimentación CO_2 H_2 CH_4 N_2	 13 51 31 5
Caudal alimentación (Nml/min)	52,6

Se resumen a continuación los parámetros de actividad obtenidos en las reacciones de metanación anteriores sobre los catalizadores A, D, y E.

	Metananción biogás
Catalizador A Conversión CO_2 (%) Selectividad CH_4 (%)	 87 99,9
Catalizador D Conversión CO_2 (%) Selectividad CH_4 (%)	 78 99,9
Catalizador E Conversión CO_2 (%) Selectividad CH_4 (%)	 94 100

Queda demostrado la mejora en la conversión de CO_2 del catalizador de la invención frente a las formulaciones representativas del estado del arte de catalizadores comerciales, para su uso en rectores intensificados que realizan la metanación de biogás en una sola etapa. Las muestras representativas de los catalizadores comerciales (muestras A y B) no son capaces de alcanzar el nivel de conversión (>90%) necesario para la realización de la metanación en una sola etapa en reactores intensificados (GHSV(>20000 h^{-1})).

Ejemplo 10. Medidas de actividad del catalizador en función de su procedimiento de obtención

A través de este ejemplo se demuestra que para una misma composición del catalizador, su modo de preparación tiene una notable influencia en su comportamiento catalítico para la reacción de metanación de biogás, y que el método de preparación de la invención presenta ventajas técnicas en la actividad para la metanación de biogás respecto del método de preparación descrito en un documento que anticipa su composición (J. Rynkowski et al., React. Kinet. Catal. Lett, (200) 71(1) 55-64).

Los ensayos con biogás se realizaron bajo iguales condiciones que en los ensayos anteriores, es decir:

	Metanación biogás
Masa catalizador (g)	0,083
GHSV (h^{-1})	20000
Presión (atm)	25
Temperatura (ºC)	300
Relación H_2/CO_2 (mol/mol)	4:1
Composición alimentación CO_2 H_2 CH_4 N_2	 13 51 31 5
Caudal alimentación (Nml/min)	52,6

Se resumen a continuación la comparación de los parámetros de actividad obtenidos en las reacciones de metanación de biogás empleando en catalizador de la invención (E) y el catalizador F, preparado según el método descrito en J. Rynkowski et al., React. Kinet. Catal. Lett, (200) 71(1) 55-64.

	Metanación biogás
Catalizador E	
Conversión CO_2 (%)	94
Selectividad CH_4 (%)	100
Catalizador F	
Conversión CO_2 (%)	35
Selectividad CH_4 (%)	100

Los resultados de actividad de la tabla anterior demuestran una notable mejora de la actividad en la conversión de CO_2 (2,7 veces superior), en condiciones de metanación de biogás, frente a una misma formulación de catalizador pero preparada según un método descrito en el estado del arte.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un catalizador que comprende al menos las siguientes etapas:

a) Modificar un soporte que se selecciona de entre alúmina, sílice, titania, o combinaciones de ellos, con una disolución de un precursor de cerio mediante una metodología de incorporación para alcanzar una carga de cerio de entre un 5 a un 30% en peso;

b) Secar el soporte modificado procedente de la etapa a) a una temperatura de entre 20 y 40 ºC durante un periodo de tiempo de entre 12 y 36 horas, y posterior calentamiento en aire hasta una temperatura de entre 500 y 700 ºC manteniéndose a esta temperatura durante un periodo de tiempo de entre 3 y 6 horas;

c) Incorporar rutenio sobre el soporte modificado procedente de la etapa b) con una disolución de un precursor de rutenio mediante una metodología de incorporación para alcanzar una carga de rutenio del 5% en peso;

e) Secar el producto obtenido de la etapa c) a una temperatura de entre 20 y 40º C durante un periodo de tiempo de entre 12 y 36 h; y

f) Reducir el producto obtenido en la etapa (e) mediante calentamiento bajo caudal de H_2/N_2 hasta una temperatura de entre 200 y 500 ºC manteniéndose a esta temperatura durante un periodo de entre 30 minutos y 2 horas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el soporte de la etapa a) es alúmina.

3. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la alúmina es gamma-alúmina, caracterizada por que su superficie específica es superior a 200 m^2/g.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el soporte se modifica con cerio mediante una metodología de incorporación que se selecciona de entre impregnación, impregnación a humedad incipiente o precipitación.

5. Procedimiento según la reivinicación anterior donde la incorporación de cerio se realiza mediante impregnación a humedad incipiente.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el precursor de cerio se selecciona de entre $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, $Ce_2(C_2O_4)_3$, $Ce_2(SO_4)_3$ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

7. Procedimiento según la reivinicación anterior donde el precursor de cerio es $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la carga de cerio del soporte modificado tras la etapa a) es de entre un 5 a un 15% en peso.

9. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la carga de cerio del soporte modificado es del 10% en peso.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el rutenio se incorpora sobre el soporte modificado procedente de la etapa b) mediante una metodología de incorporación que se selecciona de entre impregnación, impregnación a humedad incipiente o reducción depósito.

11. Procedimiento según la reivinicación anterior donde la incorporación del rutenio se realiza mediante impregnación a humedad incipiente.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el precursor de rutenio en la etapa c) se selecciona de entre $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $RuCl_3$, $Ru(NO)(NO_3)_3$.

13. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el precursor de rutenio es $Ru(NO)(NO_3)_3$.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el caudal de H_2/N_2 de la etapa f) tiene un intervalo de concentración de entre el 2 y el 20%vol de H_2.

15. Catalizador obtenido según cualquiera de las reivinicaciones 1 a 14.

16. Uso del catalizador según la reivindicación 15 para la metanación directa de biogás en un reactor intensificado.

17. Método de metanación de biogás en un reactor intensificado caracterizado por que comprende una única etapa en la que el catalizador según la reivindicación 15 se

pone en contacto con una corriente de biogás a presión igual o superior a 5 atm y temperatura superior o igual a 175 ºC.