

Reformado seco de biogás para la obtención de gas de síntesis: evaluación de la conversión de reactantes

Daniel Zambrano Juca, Paúl Durán, Javier Lasobras, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: 729450@unizar.es

Abstract

En este trabajo se estudia la producción de gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) mediante reformado seco de biogás (RSM) utilizando un catalizador Ni/Ce- Al_2O_3 . Los experimentos realizados ayudaron a determinar las condiciones necesarias de operación de la planta experimental para que el proceso sea controlado por la cinética de reacción.

Introducción

El RSM es una vía conveniente para convertir gases de efecto invernadero ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) en gas de síntesis el cual puede ser utilizado en la producción de hidrocarburos líquidos, formaldehidos y policarbonatos [1]. Este proceso altamente endotérmico presenta sus mejores rendimientos a temperaturas comprendidas entre 700 y 1000°C. La gran desventaja que presenta es la desactivación del catalizador por deposición de coque en su superficie activa [2].

Utilizando una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, que se puede considerar como un biogás sintético, se realizaron experimentos en un reactor de lecho fijo (RLF) a una temperatura de 525°C.

El interés de realizar ensayos a esta temperatura se debe a que posteriormente se estudiará la optimización e intensificación del proceso RSM utilizando reactores de lecho fluidizado con membranas de Pd-Ag permeoselectivas al hidrógeno y que soportan temperaturas entre 500 – 600°C [3].

Experimental

El catalizador utilizado en la reacción se preparó mediante el método de impregnación por humedad incipiente con 5% Ni – 10% Ce (wt%) soportados en Al_2O_3 . El tamaño de partícula utilizado fue de entre 106 y 180 μm . Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo (RLF $\varnothing=1\text{cm}$) para lo cual se dispone de una planta a escala de

laboratorio (Figura 1). La temperatura de reacción fue de 525°C a 1 atm de presión. Los reactivos (CO_2+CH_4) fueron alimentados mediante controladores de flujo másico manteniendo la relación 1:1, además se utilizó N_2 como gas inerte de arrastre en una proporción de 0.5 con relación a las anteriores. La medición del porcentaje de productos en la corriente de salida se realizó mediante un cromatógrafo de gases (GC) instalado en línea.

Con el fin de evitar gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico se trabajó con una altura de lecho constante (2,4 cm) y se utilizó carburo de silicio (SiC) como agente inerte mezclado con el catalizador, realizándose experimentos con diferentes proporciones del mismo. También para mejorar la transferencia de calor desde el horno hacia el reactor y evitar puntos fríos o demasiado calientes en el lecho, se empleó un tubo de acero concéntrico con el reactor, en donde el espacio anular fue relleno con SiC ($\lambda=150\text{-}200\text{ W/mK}$), logrando así un reactor altamente isoterma.

Resultados y discusión

Mediante el método de la minimización de la energía libre de Gibbs y usando el Software *Aspen Plus*[®] se calculó la conversión de equilibrio para el CH_4 en 32% y para el CO_2 en 22% en las condiciones de trabajo establecidas anteriormente.

Se realizaron experimentos para determinar el intervalo de condiciones experimentales para evitar control de la difusión externa e interna, utilizando para esto diferentes caudales de alimentación y diferentes tamaños de partículas de catalizador. Manteniendo constante el tiempo espacial (W/F) para caudales menores a 200 mL/min STP (Figura 2) se puede observar que existe un notable efecto de la difusión externa. Del mismo modo para tamaños de partículas mayores a 200 μm también se observó (no mostrado) un ligero control de la difusión interna. Así, las condiciones de trabajo para asegurar control cinético se establecieron en

caudales de alimentación no menores de 200 mL/min STP y tamaño de partícula del catalizador entre 106 – 180 μm .

Con la visión de realizar un estudio cinético detallado del RSM y obtener modelos cinéticos de la reacción global así como de la desactivación del catalizador, se planificó una serie de experimentos a diferentes tiempos espaciales. En la Figura 3 se observa la evolución de la conversión del CO_2 a diferentes tiempos espaciales para un tiempo de reacción de 240 min. Se puede apreciar como para un tiempo espacial $W/F = 2 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ y valores superiores a éste la conversión tiende al valor de equilibrio (32%). La misma tendencia se observó en la conversión del CH_4 . La Figura 4 muestra la conversión de CO_2 en función del tiempo espacial para diferentes tiempos de reacción, la separación de las curvas indica la desactivación del catalizador. A partir de estos datos se podrán determinar las cinéticas de desactivación del catalizador.

Conclusiones

Se ha llevado a cabo el proceso de RSM de un biogás sintético en lecho fijo de catalizador Ni-Ce/ Al_2O_3 , a 525°C estableciendo las condiciones

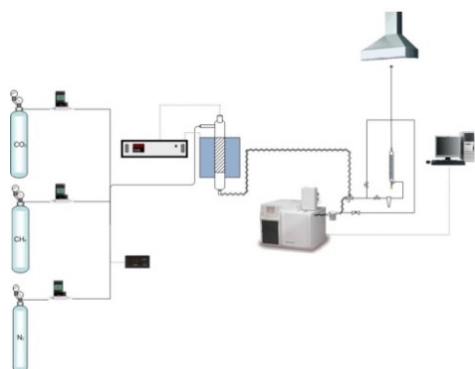


Figura 1: Planta experimental a escala de laboratorio

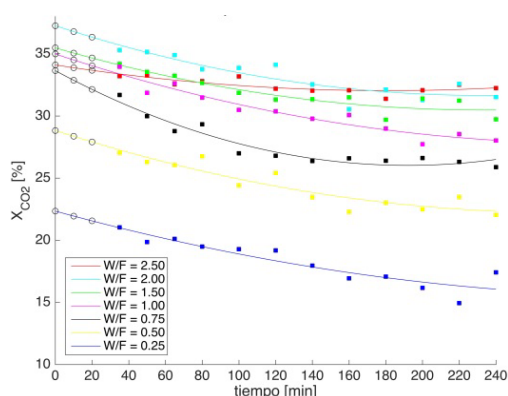


Figura 3: Conversión de CO_2 en función del tiempo de reacción a diferentes tiempos espaciales W/F ($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$). $\phi_p = 106\text{-}180 \mu\text{m}$.

experimentales (caudal de alimentación y tamaño de partículas del catalizador) para evitar control difusional externo e interno. En esas condiciones, se ha obtenido un régimen cinético hasta $W/F = 2 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, a partir de ahí el proceso está regido por el equilibrio termodinámico. Se comprueba la desactivación por formación de residuo carbonoso.

REFERENCIAS

- [1]. BENGUERBA Y., DEHIMI L., VIRGINIE M., DUMAS C., ERNST B. Modelling of methane dry reforming over Ni/ Al_2O_3 catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. *React. Kinet. Mech. Catal.* 114-1 (2015) 109–119.
- [2]. WEHINGER G.D., EPPINGER T., KRAUME M. Detailed numerical simulations of catalytic fixed-bed reactors: Heterogeneous dry reforming of methane. *Chem. Eng. Sci.* 122 (2014) 197–209.
- [3]. MEDRANO J.A., JULIÁN I., GARCÍA-GARCÍA F.R., LI K., HERGUIDO J., MENÉNDEZ M. Two-zone fluidized bed reactor (TZFBR) with palladium membrane for catalytic propane dehydrogenation: Experimental performance assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3723–3731.

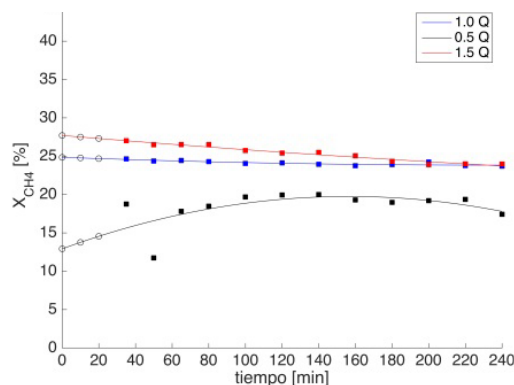


Figura 2: Ejemplo de control de la difusión externa ($Q = 247,5 \text{ ml STP}/\text{min}$, $W/F = 4,64 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$)

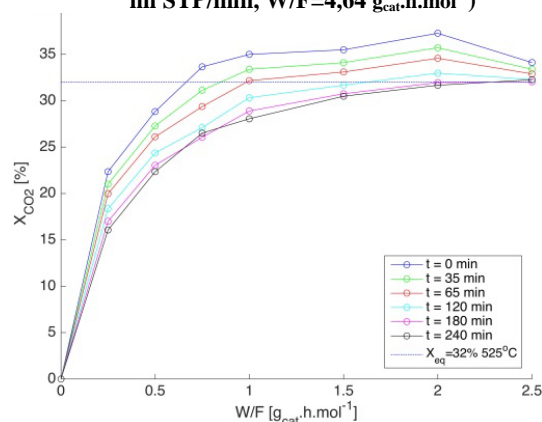


Figura 4: Conversión de CO_2 en función del tiempo espacial a diferentes tiempos de reacción. $\phi_p = 106\text{-}180 \mu\text{m}$. $W_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$.