

Enriquecimiento de biogás por metanación de CO₂ sobre Ni-Mn_xO_y en reactor de lecho fijo con alimentación distribuida

R. González-Pizarro*, P. Durán, P. Aragüés-Aldea, V. D. Mercader, E. Francés, J. Á. Peña, J. Herguido.

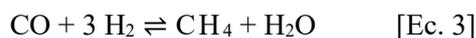
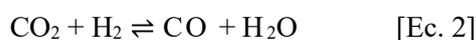
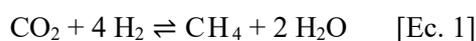
Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, c/ Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: rgpizarro@unizar.es

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la configuración de alimentación del reactor de lecho fijo en la reacción de metanación del CO₂ de un biogás. Para ello, se ha empleado un reactor catalítico de lecho fijo con cuatro entradas distribuidas longitudinalmente.

Introducción

El proceso *Power to Gas* (PtG) supone una tecnología alternativa para la mitigación del cambio climático que emplea la reacción de *Sabatier* [Ec. 1] para la producción de gas natural sintético (GNS) o biometano, a partir de dióxido de carbono e hidrógeno. En su versión común el CO₂ vendría de su captura de efluentes de la combustión de combustibles carbonosos o de la atmósfera. Por otra parte, el H₂ se obtiene mediante la electrólisis del agua empleando excedentes de energía eléctrica, es decir, tendría la denominación de H₂ verde. Para este estudio la tecnología *Power to Gas* se ha aplicado en un proceso de *biogas upgrading*, para ello se hidrogena el CO₂ contenido en una corriente de biogás obteniéndose como producto una corriente de biogás con una mayor pureza de metano.



La hidrogenación del CO₂, supone la reacción de *Sabatier* [Ec. 1] junto con las reacciones inversa de la *Water Gas Shift -rWGS-* [Ec. 2] e inversa de la *Methane Steam Reforming -rMSR-* [Ec. 3]; constituyendo un esquema de reacciones en serie-paralelo, es decir, un proceso con dos etapas, en el cual se forma como producto intermedio el CO.

Se plantea analizar la influencia de la configuración de alimentación, con la hipótesis de que según la forma de distribuir los reactivos se modificarán la conversión y las selectividades hacia los productos, tanto cuando el reactivo distribuido sea el CO₂ como cuando lo sea el H₂. En trabajos previos del grupo, se realizó un estudio de la influencia de la configuración de alimentación para el proceso de metanación de una corriente de CO₂ [1], demostrándose un gran efecto, que ahora se analizará para el biogás.

En este trabajo se pretende estudiar la influencia de la configuración de alimentación y la WHSV (*Weight Hour Space Velocity*) en la conversión de CO₂ y selectividad hacia CO. Se espera que conforme disminuya la WHSV, aumente la conversión y disminuya la selectividad hacia CO al ser un producto intermedio de la reacción en serie. Con respecto a la configuración de alimentación, se espera que al alimentar los reactivos de forma distribuida las conversiones aumenten y las selectividades hacia CO se modifiquen respecto a los valores obtenidos para la alimentación convencional.

Experimental

La planta experimental consta de un reactor de lecho fijo de cuarzo, con la particularidad de tener cuatro vías de alimentación, situadas a 3, 6, 9 y 12 cm por encima de la placa porosa. Cabe destacar que las vías laterales se emplearán cuando la adición es distribuida de un único reactivo, es decir H₂ o biogás, pero no para mezclas de ellos.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica manteniendo fija la temperatura de operación en 400 °C. El catalizador empleado fue de Ni-Mn_xO_y con un 5% de Ni (%wt/%wt), utilizando una masa de 0,125 gramos. Se modifica el caudal de alimentación para poder variar la WHSV, empleando un total de 5 distintos caudales. La composición de la alimentación permaneció constante, el 10% de la corriente fue inerte, con una relación 1:1 Ar:N₂; el 90% restante fueron reactivos (H₂, CO₂ y CH₄). La

relación $H_2:CO_2$ empleada fue la estequiométrica para la producción de metano [Ec. 1], es decir, 4:1. Finalmente, la relación $CH_4:CO_2$ fue 7:3, siendo una proporción representativa de un biogás proveniente, por ejemplo, de la fermentación anaerobia de residuos orgánicos.

A su vez, se emplearon tres configuraciones distintas de alimentación, como se puede observar en la Figura 1, donde se muestran las disposiciones siguientes: *Convencional*, *Poly- H_2* y *Poly-Biogás*.

Conclusiones

En la Figura 2 se muestra el perfil de selectividades hacia CO en función de la conversión de CO_2 obtenida. A su vez, como parámetros de la gráfica se modifica la configuración de alimentación y el valor de WHSV (identificados según tipo o color del símbolo, respectivamente).

Como era esperado, conforme disminuye la WHSV la conversión de CO_2 aumenta, [2]. También se muestra como cuando la conversión de CO_2 disminuye se obtienen valores de selectividad hacia CO superiores, es decir, conforme la conversión va disminuyendo se favorece la formación del producto intermedio. Por tanto, al reducir el valor de WHSV aumenta la producción y rendimiento del producto final.

Centrando el análisis en la influencia de la configuración de la alimentación, se aprecia una clara tendencia, la cual se observa al emplear la intensificación debido al uso de las vías laterales. En ella se obtienen valores de conversión de CO_2 superiores a la par de una selectividad hacia CO

inferior con respecto al ensayo empleando la configuración convencional. Afirmando que la intensificación tiene un efecto evidente. Para valores bajos de conversión de CO_2 , es decir, altos valores de WHSV, el efecto de la configuración de alimentación en la conversión es prácticamente nulo, conforme la WHSV disminuye y en consecuencia la conversión de CO_2 aumenta, este efecto coge mayor presencia. Por otra parte, es claro el descenso en selectividad a CO cuando se alimenta distribuidamente el biogás, respecto a las otras dos configuraciones.

Por todo ello, la configuración en la cual se obtiene un mayor rendimiento a CH_4 , producto final, es la *Poly-Biogás*, seguida de la *Poly- H_2* y siendo la configuración *Convencional* la que peor rendimiento proporciona. Este mismo orden de selectividad a los productos según la configuración empleada se ha observado al trabajar a diferentes temperaturas [3].

Referencias

- [1]. Aragüés-Aldea, P., Sanz-Martínez, A., Durán, P., Francés, E., Peña, J., & Herguido, J. (2022). Improving CO_2 methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel*, **321**, 124075. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124075>
- [2]. Hommes, A., Ter Horst, A. J., Koeslag, M., Heeres, H. J., & Yue, J. (2020). Experimental and modeling studies on the Ru/C catalyzed levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in packed bed microreactors. *Chemical Engineering Journal*, **399**, 125750. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125750>
- [3]. Durán, P., Aragüés-Aldea, P., González-Pizarro, R., Mercader, V., Cazaña, F., Francés, E., Peña, J., & Herguido, J. (2024). Biogas upgrading through CO_2 methanation in a polytropic -distributed feed fixed bed reactor. *Catalysis Today*, **440**, 114849. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114849>

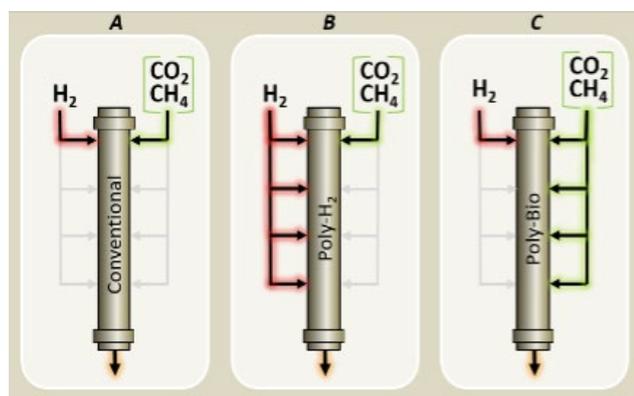


Figura 1. Configuraciones de alimentación empleadas

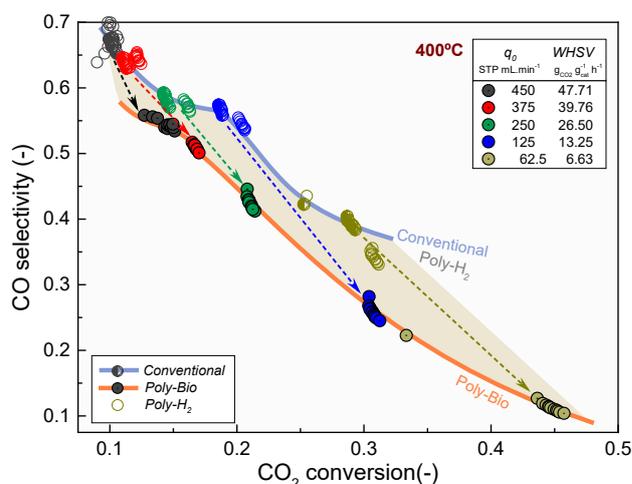


Figura 2. Perfil de Selectividades hacia CO en función de la conversión de CO_2 para las tres configuraciones de alimentación variando WHSV