

Metanación de biogás en reactor de lecho fijo. Influencia de la configuración de la alimentación

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

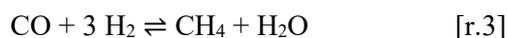
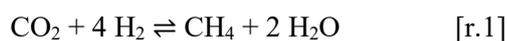
Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: paragues@unizar.es

Resumen

En este trabajo se simula la reacción de metanación del CO₂ de un biogás, y se comprueban los resultados –en forma de selectividades hacia CO–, para distintas configuraciones de alimentación a un reactor de lecho fijo con tres entradas laterales, determinándose las más adecuadas para llevar a cabo la reacción.

Introducción

En los últimos años, se está experimentando un aumento en el uso de energías de origen renovable [1]. Sin embargo, estas se caracterizan por su intermitencia y por sus dificultades para suministrar energía de forma estable. Una solución puede ser el concepto *Power-to-Gas* (P2G) en el que se aprovechan excedentes de energía eléctrica para producir hidrógeno. Posteriormente, este gas se hace reaccionar con dióxido de carbono para obtener metano por la reacción de *Sabatier* ([r.1]) y así producir un Gas Natural Sintético (SNG) que se puede inyectar en la red de distribución ya existente.



Esta reacción tiene lugar en dos etapas; en la primera se obtiene monóxido de carbono (CO), como producto intermedio [r.2], y en la segunda este reacciona para dar metano [r.3]. Según la teoría de ingeniería de reactores químicos, el dosificar uno de los reactivos afectará a las conversiones y selectividades hacia los productos; más concretamente, distribuir el dióxido de carbono (el reactivo “*en serie*”) debería dar lugar a mejores selectividades hacia metano que un reactor de lecho fijo “*convencional*” o que los obtenidos al distribuir el hidrógeno. En estudios previos del grupo de investigación, de hecho, se ha comprobado que, al alimentar dióxido de carbono (sin metano), esta hipótesis se cumplía experimentalmente [2]. El objetivo ahora es comprobar si esto sigue ocurriendo

cuando se alimenta un biogás desulfurado (mezcla de CH₄ y CO₂).

Se han realizado ensayos a distintas temperaturas, donde se buscaba determinar el efecto mencionado de las diferentes configuraciones de alimentación. Sin embargo, aunque a temperaturas elevadas se obtenían mayores conversiones de CO₂ y selectividades hacia CO más reducidas –la tendencia esperada–, se observa que, a temperaturas muy bajas, estas selectividades disminuyen hasta volverse nulas –pese a alcanzar conversiones muy bajas, cuando la selectividad hacia el producto intermedio debería ser muy elevada. Si bien esa tendencia es beneficiosa (supone mayor selectividad a SNG) en el proceso, se ha realizado una simulación 1D, usando una cinética de bibliografía [3], con el fin de determinar si los resultados pueden predecir la tendencia hallada experimentalmente.

Experimental

Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo, que consta de una entrada principal y de tres entradas laterales. Estas se encuentran a 3, 6, y 9 cm sobre la placa de cuarzo que soporta el lecho. Del mismo modo, se introdujeron cinco termopares, a 1, 3, 6, 9 y 12 cm sobre esta placa para medir posibles perfiles de temperatura a lo largo del reactor.

El catalizador utilizado está formado por un 5 %^p de Ni y óxido de manganeso. Este sólido se caracteriza por ser muy selectivo al producto intermedio, monóxido de carbono, por lo que permite un mayor campo de experimentación para comprobar el efecto de dosificación distribuida de los reactivos. Se utilizaron cinco configuraciones de reactor diferentes, tal y como se muestra en la Figura 1, y se realizaron ensayos a distintas temperaturas (entre 250 y 400 °C). En todo momento se mantuvieron constantes el peso de catalizador (0,25 gramos), el caudal de reactivos (250 mL(STP)/min) y la relación H₂:CH₄:CO₂ (12:7:3) correspondientes a una proporción molar estequiométrica para [r.1] y un biogás con proporción molar CH₄:CO₂ = 7:3.

Además, se alimentaban un 5 %^v de Ar (como diluyente) y un 5 %^v de N₂ como patrón interno.

Del mismo modo, se ha realizado la simulación de este proceso de reacción. Para ello, se asumió un modelo de reactor de lecho fijo, isoterma, con una cinética conocida [3]. Los parámetros analizados fueron la relación caudal de reactivos/peso de catalizador (WHSV) y la temperatura de reacción (T). Para resolver el sistema EDO se utilizó un método *Runge-Kutta* de cuarto orden.

Conclusiones

Al simular el proceso de reacción, tal y como se muestra en la Figura 2, se obtienen dos tendencias contrapuestas. Por un lado, al modificar el parámetro WHSV (variando el peso de catalizador y/o el caudal alimentado), a una temperatura constante (400 °C), se aprecia que una mayor conversión va unida a una menor selectividad hacia CO, como producto intermedio de la reacción. Por otro, al analizar el efecto de la temperatura a WHSV constante (323.8 L_{STP}.min⁻¹.g⁻¹) se observa que, al reducir esta (lo que conlleva una menor conversión) también disminuye la selectividad a CO. Esto coincide con lo observado experimentalmente, y se puede explicar porque el proceso por el que se forma CO [r.2] es el que tiene una mayor energía de activación (43,3 kJ/mol frente a 17,8 kJ/mol de la hidrogenación directa a CH₄ -reacción en paralelo con la primera- [r.1]). Por tanto, para un valor de WHSV, una mayor temperatura favorecerá [r.2] frente a [r.1], aumentando así la selectividad hacia CO.

Además, se confirma que a isoconversión (ósea, comparando resultados a un mismo valor de ese parámetro) aquellas configuraciones en las que se distribuye el biogás (C, D, y E -Fig. 1-) llevan a una mayor selectividad hacia metano (menor a CO) respecto a un lecho fijo “convencional” (A -Fig. 1-) o uno con el H₂ distribuido (B -Fig. 1-).

Aunque el catalizador utilizado en los experimentos no es idéntico al de la simulación, esta sirve para confirmar la tendencia experimental obtenida, aún siendo esta distinta a la previa para metanación de CO₂ [2]. Esto es útil para llevar a cabo un diseño futuro de un reactor de lecho fijo, optimizando su

modo de distribución de la alimentación para enriquecer el biogás por metanación de CO₂ y transformarlo en un gas natural sintético (SNG) de características análogas al de uno de origen fósil (“*biogas upgrading*”).

REFERENCIAS

- [1]. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2022). Renewable Power. Available from: <https://www.iea.org/reports/renewable-power>
- [2]. Aragüés-Aldea, P., Sanz-Martínez, A., Durán, P., Francés, E., Peña, J. Á., and Herguido, J. (2022). Improving CO₂ methanation performance by distributed feeding in a Ni-Mn catalyst fixed bed reactor. *Fuel*, 321, 124075. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124075>
- [3]. Choi, C., Khuenpetch, A., Zhang, W., Yasuda, S., Lin, Y., Machida, H., Takano, H., Izumiya, K., Kawajiri, Y., and Norinaga, K. (2021). Determination of Kinetic Parameters for CO₂ Methanation (Sabatier Reaction) over Ni/ZrO₂ at a Stoichiometric Feed-Gas Composition under Elevated Pressure. *Energy Fuels*, 35 (24), 20216–23. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01534>

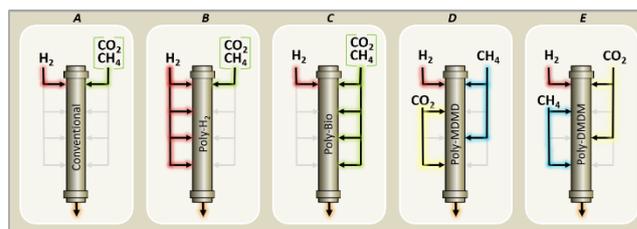


Figura 1. Configuración de las alimentaciones de los reactivos.

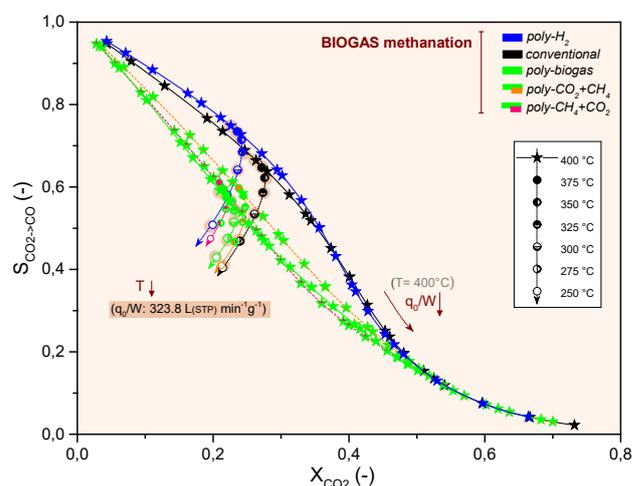


Figura 2. Selectividades hacia CO en función de la conversión de CO₂, para las cinco configuraciones analizadas, modificando la temperatura T y la velocidad espacial WHSV.