

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. Herguido, J.Á. Peña

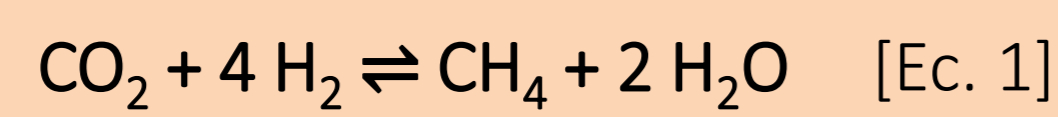
Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (CREG). Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza. C/

Mariano Esquillor, s/n, 50018, Zaragoza, España.

e-mail: paraques@unizar.es

Introducción

En los últimos años, se está experimentando un aumento en el uso de energías de fuentes renovables. La estrategia *Power-to-Gas* (P2G) consiste en generar hidrógeno (e.g., por electrólisis), y por ejemplo hacerla reaccionar con CO₂ para producir CH₄, tal y como se describe en la [Ec. 1].



La reacción de *Sabatier*, o de *metanación de CO₂*, tiene lugar en dos etapas; en la primera se genera monóxido de carbono, como producto intermedio y en la segunda se produce el metano. En este trabajo se plantea que si se dosifica uno de los reactivos, las conversiones y selectividades hacia los productos se verán modificadas. Así, distribuir el CO₂ (que interviene en la primera etapa), debería dar los mejores resultados, seguido de la configuración de lecho fijo “convencional” y de una con distribución del hidrógeno.

Por este motivo, se han realizado ensayos, a distintas temperaturas, con CO₂ puro [1] y con un biogás sintético (70 % CH₄ y 30 % CO₂), equivalente a un biogás desulfurado.

Se observó que, al alimentar CO₂, o biogás a temperaturas elevadas, las conversiones y selectividades hacia CO seguían la tendencia esperada.

No obstante, con alimentación de biogás, a temperaturas bajas, las selectividades hacia CO alcanzan un máximo para luego descender al disminuir la temperatura, aunque las conversiones de CO₂ sean prácticamente nulas –todo lo contrario a lo que se podía esperar-. Por ello, se ha realizado una simulación, con una cinética obtenida de bibliografía [2], para determinar si los resultados obtenidos pueden confirmar esa observación obtenida experimentalmente (y diferente a la encontrada en la metanación de solo CO₂).

Experimental

- **Reactor utilizado:** Lecho fijo. Flujo descendente. Cuatro entradas (una principal y tres laterales). 5 termopares, a 1, 3, 6, 9 y 12 cm sobre la placa de cuarzo poroso que soporta el lecho.
- **Catalizador:** Ni-MnO_x (5 %). Muy selectivo hacia CO. d_p = 100-160 μm. Activación: a 500 °C, durante 2 horas, con 50 % H₂ y 50 % gas inerte (250 mL (STP)/min)
- **Masa de catalizador:** 0,25 g
- **Caudal de reactivos:** 250 mL (STP)/min
- **H₂:CH₄:CO₂** = 12:7:3 (molar)
- **Reactivos:** Inertes = 9:1 (vol)
- **Parámetros analizados:**
 - Temperatura de reacción
 - Configuración del lecho

Simulación del proceso

- **Reactor simulado:** lecho fijo, isotermo. Cuatro entradas, una principal y tres laterales
- **H₂:CH₄:CO₂** = 12:7:3 (molar)
- **Modelo unidimensional** (posición axial) ; Sistema de 5 EDO ; Resoluc. mediante Runge-Kutta 4º orden
- **Parámetros analizados:**
 - Temperatura de reacción
 - Configuración del lecho
 - WHSV (Masa de catalizador y caudal de reactivos alimentado)

Resultados

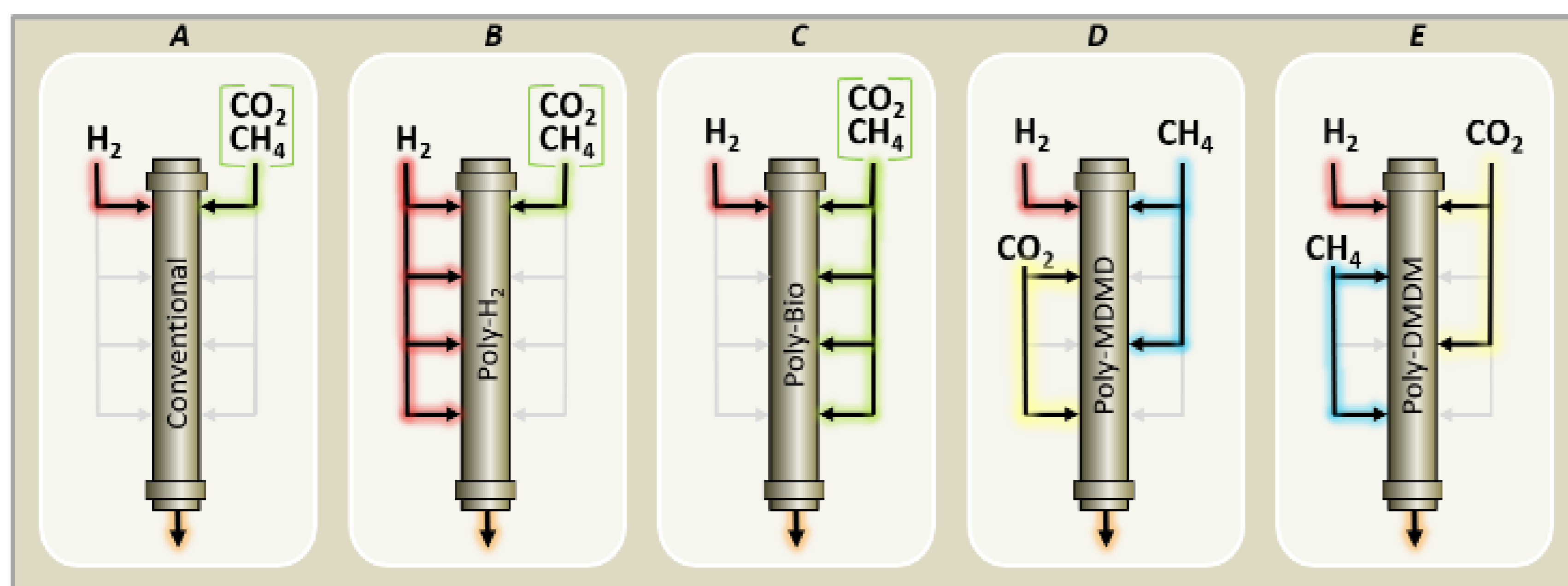
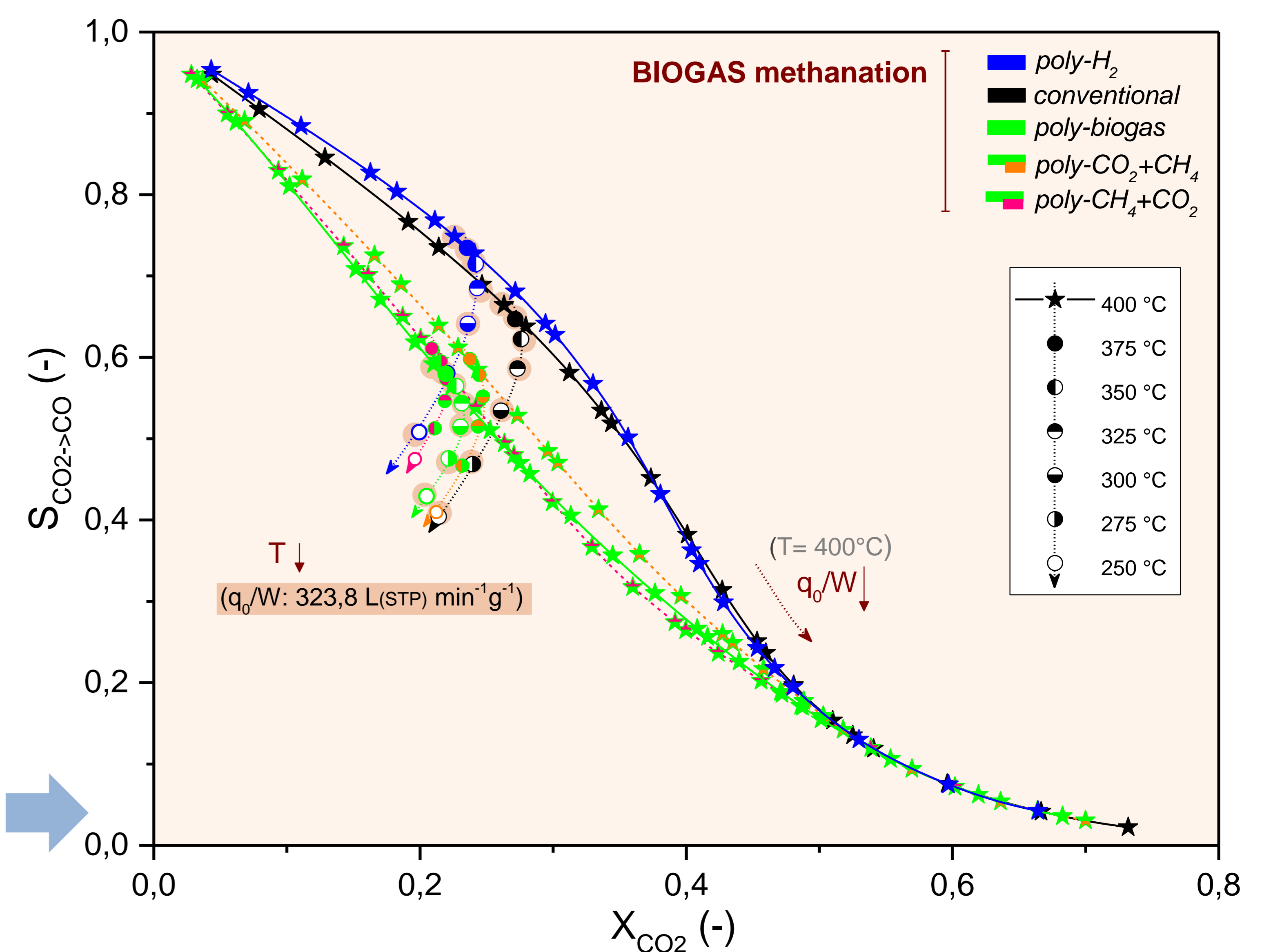


Figura 1. Configuraciones de reactor analizadas (experimentales y en simulación)

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



Conclusiones

- ✓ La simulación de la reacción se muestra en la Figura 2. Al modificar el peso de catalizador y/o el caudal alimentado, a T constante (400 °C) se aprecia que una mayor conversión (al disminuir la **velocidad espacial WHSV**, o q_0/W) va unida a una menor selectividad hacia CO, como producto intermedio.
- ✓ Por otro lado, al analizar el efecto de la **temperatura T** (a una WHSV constante) se observa que, al reducir esta (lo que lleva a una menor conversión) también disminuye la selectividad a CO. Esto coincide con los resultados experimentales que se querían corroborar.
- ✓ Esto se puede explicar porque el proceso por el que se forma CO es el que tiene una mayor **energía de activación** (43,3 kJ/mol) frente a la hidrogenación directa a CH₄ (17,8 kJ/mol). Por tanto, para una WHSV dada, una mayor temperatura favorecerá la formación de CO
- ✓ Además, se confirma que, para un mismo valor de conversión, aquellas **configuraciones** en las que se distribuye el biogás (C, D, y E en la Figura 1) llevan a una **mayor selectividad hacia metano** (menor a CO) respecto a un lecho fijo “convencional” (A) o uno con el H₂ distribuido (B).
- ✓ Aunque el catalizador utilizado en los experimentos no es idéntico al de la simulación, se verifica la tendencia experimental obtenida en la metanación de biogás (*biogas upgrading*), siendo distinta a la que se obtuvo para metanación de CO₂ [1]

Bibliografía

- [1]. 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124075>
- [2]. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01534>

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con financiación del proyecto PID2019-104866RB-I00 del MICINN/AEI /10.13039/501100011033. El grupo de investigación CREG (T43-23R) ha recibido financiación del Gobierno de Aragón vía FEDER.