

## Proceso de metanación mejorada: optimización de las condiciones de operación para la producción de biometano

Y. García\*, I. Martínez, G. Grasa

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

ygarcia@icb.csic.es

Palabras clave: metanación, óxido de calcio, absorción.

### Introducción

Actualmente, el gas natural es una de las principales fuentes de energía en todo el mundo. Sin embargo, la creciente preocupación por el calentamiento global relacionado con el uso masivo de combustibles fósiles y el correspondiente aumento en las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera está promoviendo el interés hacia tecnologías alternativas para la producción de energía [1]. En este contexto, la metanación asistida con absorción de H<sub>2</sub>O (SEM, del inglés Sorption-Enhanced Methanation) se presenta como una tecnología para la producción de Gas Natural Sintético (GNS) a partir de energías renovables (i.e. H<sub>2</sub> obtenido a partir de la electrólisis del agua o a partir de gas de síntesis obtenido a partir de biomasa) [2]. Este proceso propone el uso de un absorbente para la eliminación in situ del H<sub>2</sub>O producida por las reacciones de metanación. De esta forma, las reacciones de metanación se desplazan hacia la producción de CH<sub>4</sub>, consiguiendo así trabajar a unas condiciones mucho más suaves que el proceso convencional de metanación (i.e. presión atmosférica y 250-350°C vs. 40-60 bar y 250-600°C). En las condiciones de operación esperadas para el proceso SEM se espera que el CaO posea una alta capacidad de hidratación y una baja capacidad de carbonatación. Es por ello que el uso de CaO como absorbente en SEM se propone para este proceso debido a su elevada disponibilidad, bajo coste, condiciones favorables para su regeneración y reutilización, alta estabilidad térmica y nula toxicidad. El objetivo principal de este trabajo es estudiar el proceso SEM empleando como gas de partida un gas de síntesis generado a partir de la gasificación de biomasa (i.e. una mezcla de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>) bajo distintas condiciones de operación (temperatura, ratio CaO/Cat, composición de la alimentación y velocidad espacial) empleando CaO como absorbente de H<sub>2</sub>O.

### Experimental

En este estudio se utilizó CaO proveniente de caliza natural. Se obtuvieron dos tipos diferentes de CaO, con diferentes propiedades texturales, según las condiciones de calcinación escogidas. Para el material denominado CaO se realizó una calcinación a 850°C en N<sub>2</sub> durante 60 minutos. El material designado como CaO' se obtuvo mediante calcinación a 1000°C en aire durante 150 minutos. En ambos casos, el tamaño de partícula utilizado fue 100-200 µm. El estudio de los absorbentes se llevó a cabo en una termobalanza que permite alimentar mezclas H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> entre otros gases y opera a presión atmosférica. Los experimentos de SEM se realizaron en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, el cual está conectado a un espectrómetro de masas permitiendo así seguir la evolución del gas producido. Se utilizó un catalizador comercial basado en Ni, con un tamaño de partícula igual al del absorbente. Se llevó a cabo una etapa previa de reducción del catalizador con H<sub>2</sub>. Todos los experimentos se han realizado a presión atmosférica.

### Resultado y discusión

En cuanto a las propiedades texturales de los absorbentes, se observó que CaO presenta mayor área superficial BET (16.85 m<sup>2</sup>/g) en comparación al CaO' (5.72 m<sup>2</sup>/g). Según los análisis realizados en termobalanza, se determinó que la capacidad de hidratación del CaO es prácticamente constante a 0.3 mgH<sub>2</sub>O/mgCaO en un intervalo de temperatura de 200-350°C con una presión parcial de H<sub>2</sub>O de 0.2 bar. Sin embargo, para CaO' la capacidad de hidratación se vio reducida en un 30%, debido a la diferencia de superficie específica. En cuanto a los experimentos de SEM con mezcla H<sub>2</sub>/CO como alimentación, se realizó un estudio a diferentes temperaturas desde 250 hasta 300°C. Se determinó que para ambos absorbentes la temperatura de operación óptima es 275°C, ya que es la temperatura a la cual se cumple el compromiso entre la actividad del catalizador y la absorción de H<sub>2</sub>O. Así mismo, se estudiaron diferentes velocidades espaciales de CO y se observó que la conversión alcanzada por el catalizador es superior al 83% a 0.4 kgCO/kgCat·h y al aumentar la velocidad espacial hasta 0.8 kgCO/kgCat·h la conversión disminuye hasta un 61%. El efecto de la relación H<sub>2</sub>/CO en la alimentación también fue objeto de estudio y se encontró que la relación estequiométrica es la que produjo mejores resultados. Cuando se utilizaron relaciones H<sub>2</sub>/CO inferiores a 3, el rendimiento del proceso disminuyó, y cuando se usaron relaciones mayores a 3, la pureza del producto disminuyó. No se observaron diferencias sustanciales en el empleo de ambos materiales. Se alcanzaron conversiones de CO en el pre-breakthrough del 100%, con un rendimiento superior al 85% en la producción de CH<sub>4</sub> y una pureza de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida superior al 88% tanto para CaO como para CaO'. Se realizaron 14 ciclos con ambos materiales introduciendo una etapa de regeneración al final de cada ciclo de SEM. Se observó una alta reproducibilidad de los ciclos y una capacidad de absorción de H<sub>2</sub>O constante. Sin embargo, estos

absorbentes presentan un inconveniente: su capacidad de carbonatación en presencia de CO<sub>2</sub>. Esto implica una disminución en el rendimiento global de producción de CH<sub>4</sub>. Por lo tanto, se investigará la posibilidad de incluir una etapa previa de acondicionamiento del gas de síntesis para convertir el CO<sub>2</sub> presente en CO y/o incorporar una etapa de regeneración del CaCO<sub>3</sub> formado, con el fin de recuperar el CO<sub>2</sub> de la manera más eficiente posible.

### Conclusiones

En este trabajo se demuestra el funcionamiento del proceso SEM empleando un catalizador de Ni y varios absorbentes basados en CaO. Se han obtenido conversiones de CO del 100% y purezas de CH<sub>4</sub> superiores al 86% trabajando a 275°C con una velocidad espacial de 0.8 kgCO/kgCat·h y un ratio H<sub>2</sub>/CO=3 en la alimentación para ambos materiales. Se observan escasas diferencias respecto al uso de ambos absorbentes.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2021-123878OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa. Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por EI FSE invierte en tu futuro.

### Referencias

- [1] O. Eguarte, P. de Agustín-Camacho, and L. del Portillo-Valdés. Energy Reports, 2022, 8, 56–61.
- [2] W. G. Haije, S. Walspurger, G. D. Elzinga, et al. Chemical Engineering Journal, 2014, 242, 379–386.