

ANÁLISIS DEL EFECTO DE OPERAR UN REACTOR DE METANACIÓN EN CARGAS DIFERENTES DE LAS DE DISEÑO EN UN PROCESO P2G

EFFECT OF THE EFFECT OF OPERATING A METHANATION REACTOR AT LOADS DIFFERENT FROM THOSE OF DESIGN IN A P2G PROCESS

Fecha de Recepción : 30/11/2021
Fecha de Aprobación : 10/12/2021
Fecha de Publicación : 06/06/2022

DOI: <https://doi.org/10.26495/icti.v9i1.2171>

 Cristian Mejía Botero¹

 Camilo Echeverri Uribe²

 Andrés A. Amell Arrieta³

 Marlon Bastidas Barranco⁴



Resumen

En este trabajo se realizó el análisis del efecto operar un reactor de metanación bajo diferentes condiciones de flujo de reactivos. Para ello, se realizaron simulaciones numéricas utilizando el software Aspen Plus con una cinética química del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Se determinaron los parámetros óptimos de diseño (diámetro y masa del catalizador) del reactor basado en el flujo de hidrógeno producido por un electrolizador que consume 4,8 kWe (0,747 mol H₂/min), y se evaluó el efecto de trabajar con el mismo reactor, pero con un flujo de H₂ proveniente de un proceso de 15 kWe (2,25 mol H₂/min), alimentándose con una relación estequiométrica de CO₂ (H₂:CO₂=4:1). Los resultados muestran que el diámetro más adecuado es de 50 mm para la condición de diseño; el uso de diámetros mayores reduce la caída de presión, pero aumenta costos y perjudica la transferencia de calor. Por último, cuando se trabaja el reactor a una condición de flujo superior a la de operación, se genera una disminución de la eficiencia de conversión debido al bajo tiempo de residencia, lo cual repercute en la eficiencia energética del proceso.

Palabras Clave: Reactor de metanación, power-to-gas, hidrógeno, dióxido de carbono, diseño.

Abstract

In this work, an analysis of the effect of operating a methanation reactor under different reactant flow conditions was carried out. For this purpose, numerical simulations were performed using Aspen Plus software with Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) type chemical kinetics. The optimal design parameters (diameter and catalyst mass) of the reactor were determined based on the hydrogen flow produced by an electrolyzer consuming 4.8 kWe (0.747 mol H₂/min), and the effect of working with the same reactor, but with a H₂ flow from a 15 kWe (2.25 mol H₂/min) process, fed with a stoichiometric CO₂ ratio (H₂:CO₂=4:1), was evaluated. The results show that the most suitable diameter is 50 mm for the design condition; the use of larger diameters reduces the pressure drop, but increases costs and impairs heat transfer. On the other hand, the suitable

¹ Escuela de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Colombia, cristian.mejiab@udea.edu.co

² Escuela de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Colombia, camilo.echeverriu@udea.edu.co

³ Escuela de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Colombia, andres.amell@udea.edu.co

⁴ Escuela de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Colombia, marlonjoseb@uniguajira.edu.co

catalyst mass is 122 g, to obtain a CO₂ conversion efficiency of at least 90%. Finally, when the reactor is operated at a higher flow condition than the operating one, a decrease in conversion efficiency is generated due to the low residence time, which has repercussions on the energy efficiency of the process.

Keywords: Methanation reactor, power-to-gas, hydrogen, carbon dioxide, design.

1. Introducción

Una de las estrategias para reducir el efecto invernadero, es aumentar la participación de fuentes renovables de energía como la solar y la eólica. La principal desventaja de estas fuentes es su alto nivel de fluctuación, que causan periodos de picos de alta y baja generación. Una de las formas utilizadas para remediar esta desventaja, es el almacenamiento de excedentes de energía en momentos de alta generación en forma química, a través de la tecnología power-to-gas (P2G). Esta usa energía eléctrica para producir combustibles gaseosos como el hidrógeno (H₂), a partir de un proceso de electrólisis del agua.

El potencial de mejora aumenta con la implementación de un proceso de metanación (Gahleitner 2012), en el que es posible recuperar CO₂ y usar el H₂ para la generación de metano (CH₄) sintético a partir de la reacción de Sabatier ($H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$). Esta reacción requiere de catalizadores, siendo los de níquel (Ni) soportados en alúmina (Al₂O₃) los más apropiados y usados, debido a la alta actividad catalítica, alta selectividad y bajo precio que presentan con respecto a otros catalizadores (TAKAHASHI 1988). Una de las etapas principales para el dimensionamiento de los reactores catalíticos, es el cálculo de la masa de catalizador requerida para obtener una conversión de reactivos deseada. Para hacer esto, es necesario contar con mecanismos cinético-químico y modelos apropiados que describan adecuadamente la reacción. La cantidad de catalizador requerido depende en gran medida de la cantidad de reactivos, lo cual puede representar un problema en los sistemas P2G que utilizan fuentes renovables debido al alto grado de fluctuación que se presenta. De esta manera, es importante analizar cómo se comportan estos reactores trabajando a flujos de reactivos diferentes a los de diseño.

Lefebvre et al. (Lefebvre et al. 2015) evaluaron el efecto de la presión (5 a 20 bar), la temperatura (275 a 325 °C), la velocidad del gas (0.8 a 1.6 cm/s), la concentración de catalizador de Ni/Al₂O₃ (1.6 a 9%) y la relación H₂/CO₂ (3.8 a 6.3) sobre el desempeño de un reactor de metanación de lecho burbujeante. Se encontró que un aumento en la temperatura, en la presión y en la relación H₂/CO₂ mejora el desempeño de reactor en términos de la conversión de CO₂ y la tasa de formación de CH₄ bajo las condiciones evaluadas, mostrando además que la concentración de catalizador óptima es función de las condiciones de operación. De manera similar, estos parámetros han sido investigados en este tipo de procesos por diferentes autores (Kang and Lee 2013) (Chein, Yu, and Wang 2016) (Smith 2008) (Karim Ghaib, Korbinian NitZ, 2016) de forma tanto numérica como experimental.

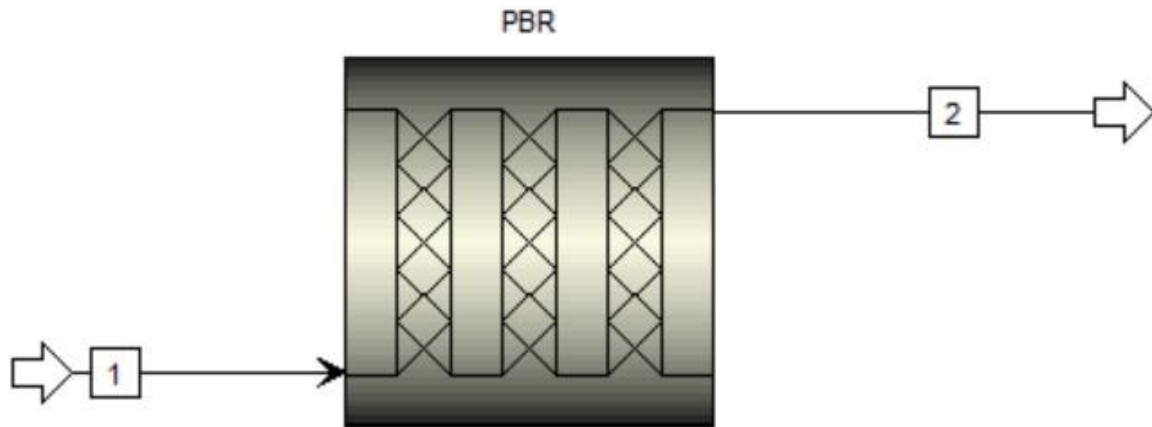
Si bien se encontraron diferentes estudios que investigan el efecto de importantes parámetros de operación sobre el desempeño de los reactores de metanación, no se encontró ninguno en el que se obtenga la masa de catalizador óptima bajo las condiciones de operación, y en el que se evalúe el efecto que tiene sobre el desempeño energético y la conversión de CO₂ el trabajar con flujos de reactivos mayores y/o menores a los de diseño, lo cual es el objetivo del presente estudio. Se utiliza el modelo de reactor packed bed reactor (PBR) disponible en el software Aspen-Plus, el cual fue validado a partir de datos experimentales reportados en la literatura. Con el modelo propuesto, se realiza el dimensionamiento de dos reactores que trabajan con relaciones H₂: CO₂ de 4:1, correspondiente a la relación estequiométrica para la reacción de metanación con CO₂. Los flujos de H₂ se calcularon a partir de la capacidad de dos electrolizadores comerciales tipo AEM de 15 kWe y 4.8 kWe, con lo cual se busca simular el efecto de trabajar a condiciones de alta y baja generación de potencia eléctrica en un proceso P2G.

2. Material y métodos

Para realizar el dimensionamiento del reactor de metanación, se hace uso de un análisis cinético realizado a partir del modelo de reactor de lecho empacado (PBR) de ASPEN-Plus, mostrado en la Figura 1. A partir de este, es posible determinar la masa de catalizador requerida para alcanzar una conversión específica, y el diámetro del reactor que permita la menor caída de presión posible.

Figura 1

Diagrama de reactor de lecho empacado del software ASPEN Plus



Las reacciones seleccionadas para el análisis cinético son las mostradas en Ec.(5)-Ec.(7). Se hace uso de la cinética propuesta por Champon et al. (Champon et al., 2019), la cual describe la tasa de progreso de la reacción de metanación con CO₂ (Ec.(5)), la reacción de metanación de CO (Ec.(6)) y la reacción de agua inversa (Ec.(7)). Las expresiones cinéticas corresponden a tasas de reacción del tipo HougenWatson, cuyas constantes cinéticas (k_i) e isotermas de adsorción (K_i) fueron determinadas a partir de datos experimentales recolectados con catalizadores comerciales de Ni/Al₂O₃, siendo P_i la presión parcial del compuesto i.

$$r_{CO_2.met} = \frac{k_{CO_2} K_{H_2} k_{CO_2} P_{H_2} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4 P_{CO_2} K_{eq.CO_2}}\right)}{\left(1 + k_{CO_2} P_{CO_2} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{H_2O} P_{H_2O} + k_{CO} P_{CO}\right)^2} \quad Ec. (5)$$

$$r_{CO.met} = \frac{k_{CO} K_{H_2} k_{CO} P_{H_2} P_{CO} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq.CO}}\right)}{\left(1 + k_{CO_2} P_{CO_2} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{H_2O} P_{H_2O} + k_{CO} P_{CO}\right)^2} \quad Ec. (6)$$

$$r_{CO_2.met} = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2} K_{eq.RWGS}}\right)}{\left(1 + k_{CO_2} P_{CO_2} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{H_2O} P_{H_2O} + k_{CO} P_{CO}\right)} \quad Ec. (7)$$

Para calcular la masa del catalizador, es necesario implementar la ecuación de diseño del reactor PBR para cada una de las sustancias presentes en el mecanismo de reacción. Debido a la caída de presión que se genera durante estos procesos, se considera la ecuación de Ergún para describir la presión a lo largo del lecho empacado. Para el cálculo de la porosidad del lecho (ϕ), se hace uso de la relación propuesta por Bey y Eigenberger (Koopmans et al. 2014) quienes aportaron una relación simple entre las dimensiones del pellet, el lecho de catalizador y la fracción de volumen sólido. Finalmente, para el

cálculo de la temperatura a lo largo del lecho, se hace uso de un balance de energía, el cual considera el calor generado durante la reacción y el removido por intercambio con los alrededores.

3. Resultados

3.1. Diseño del reactor a carga alta y baja

Para evaluar el desempeño energético del reactor de metanación diseñado a diferentes cargas de reactivos, se considera el caso de la producción de H₂ a partir de dos procesos de electrólisis: uno que trabaja con 15 kW eléctricos (carga alta) y otro que trabaja con 4.8 kW eléctricos (carga baja). Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 1, las cuales tienen una relación de alimentación H₂:CO₂ de 4:1, correspondiente a la condición estequiométrica de la reacción de metanación. A partir de los dimensionamientos realizados bajo ambas condiciones, es posible analizar el efecto que tiene sobre la eficiencia energética del proceso trabajar a condiciones de mayor o menor flujo molar respecto a la condición de diseño. La masa de catalizador y diámetro del reactor, fueron obtenidos para cada condición a partir del software Aspen Plus, donde se garantizó una conversión de reactivos superior al 90 % y una caída de presión despreciable.

Tabla 1

Condiciones de operación de los reactores de metanación evaluados

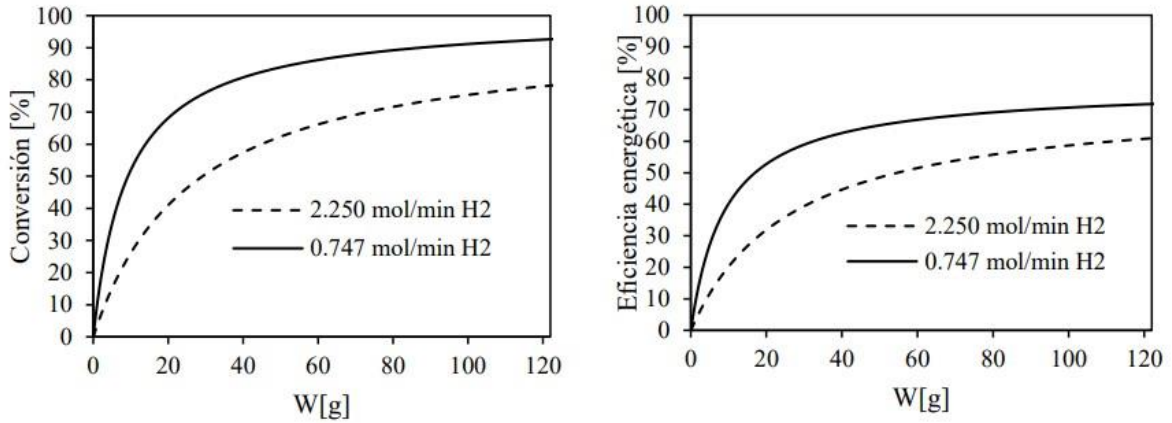
| Reactor | Potencia eléctrica (kWe) | Flujo H ₂ (mol/min) | Flujo de CO ₂ (mol/min) | Presión (bar) | Temperatura (°C) | Masa catalizador (g) | Diámetro reactor (mm) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------|----------------------|-----------------------|
| RM-H ₂ -2.250 | 15 | 2.25 | 0.56 | 5 | 280 | 400 | 60 |
| RM-H ₂ -0.747 | 4.8 | 0.747 | 0.185 | 5 | 280 | 122 | 50 |

3.2. Reactor trabajando a mayor flujo que el de diseño

En la Figura 2 se presenta la eficiencia de conversión y eficiencia energética del reactor RM-H₂-0.747 en función de la masa del catalizador, trabajando a las condiciones de flujo de H₂ de 2.250 mol/min y 0.747 mol/min (condición de diseño). Como se puede apreciar, al utilizar un flujo mayor al de diseño se presenta una disminución en la conversión al pasar de 92.8 % para un flujo de 0.747 mol/min de H₂ (conversión de diseño de RM-H₂-0.747) al 78.3 % al aumentar el flujo a 2.250 mol/min de H₂. Esto genera como consecuencia una disminución en la eficiencia energética, al pasar del 72% al 60% usando los flujos de H₂ 0.747 y 2.250 mol/min, respectivamente. Esto como consecuencia de la menor cantidad de metano producido debido a la disminución de la conversión de CO₂.

Figura 2

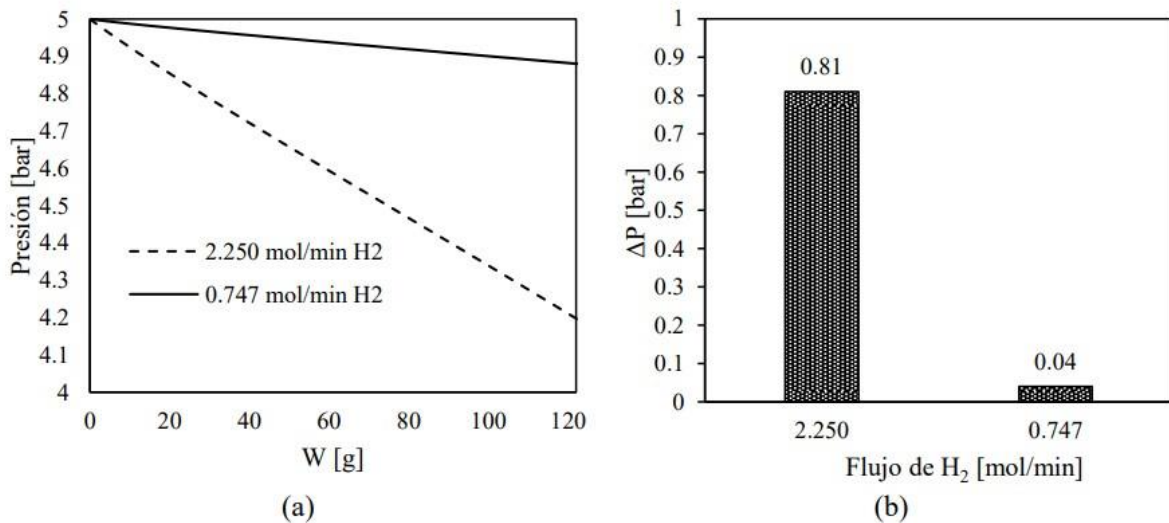
a) Conversión de CO₂ y b) eficiencia energética para el reactor RM-H₂-0.747 trabajando a los flujos de 2.250 y 0.747 mol/min de H₂



Pero no solo se afecta la conversión y la eficiencia, sino también se afecta la caída de presión en el proceso como puede observarse en la Figura 3, en donde se tiene una caída de presión muy considerable con respecto al punto de diseño.

Figura 3

a) perfil de presión y b) caída de presión para el reactor RM-H₂-0.747 trabajando a flujos de H₂ de 2.250 mol/min y 0.747 mol/min

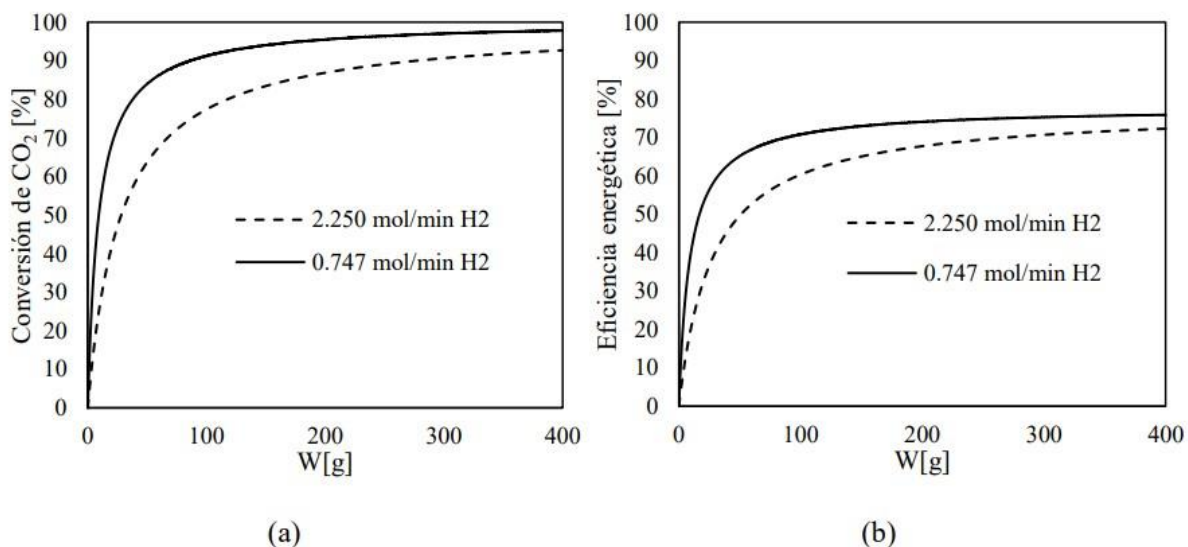


3.3. Reactor trabajando a una carga menor que la de diseño

Ahora, se si se realiza el proceso inverso, es decir, diseñar el reactor de metanación con base en el consumo del electrolizador de 15 kWe y probándolo a una condición de carga parcial (flujo del electrolizador de 4.8 kWe) se tiene un comportamiento diferente. En la Figura 4 se presenta a eficiencia útil y de conversión, pudiéndose observar que cuando el reactor RM-H₂-2.250 trabaja a las condiciones de 0.747 mol/min H₂, se aumenta la conversión al pasar de 92.8 % (conversión de diseño) al 97.8 %, lo cual representa un aumento en la eficiencia energética al pasar de 72% al 75% bajo estas condiciones.

Figura 4

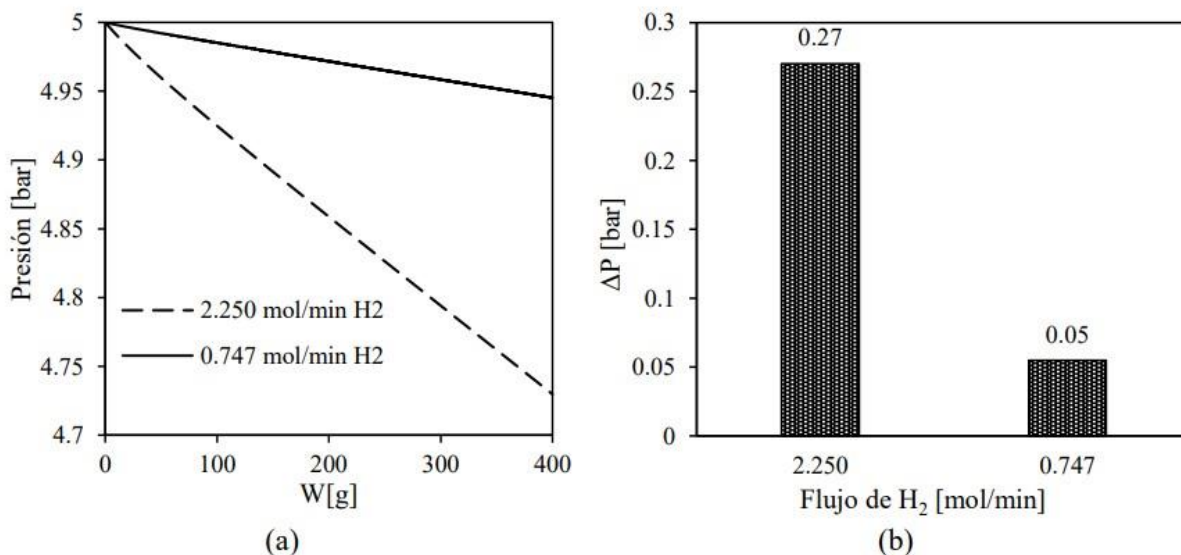
a) Conversión de CO₂ y b) eficiencia energética para el reactor RM-H₂-2.250 trabajando a los flujos de 2.250 y 0.747 mol/min de H₂



De manera similar, se mejora la caída de presión al trabajar a cargas menores a las de diseño, como se observa en la Figura 5, donde se obtiene una reducción de 0.27 bar a 0.05 bar al trabajar a menor flujo de reactivos respecto a los de diseño, como consecuencia de la disminución de la velocidad a lo largo del lecho empacado.

Figura 5

a) perfil de presión y b) caída de presión para el reactor RM-H2-2.250 trabajando a flujos de H₂ de 2.250 mol/min y 0.747 mol/min



3.4. Efecto sobre el Gas Hourly Space Velocity (GHSV)

Uno de los parámetros más importante para evaluar el desempeño de los catalizadores es el Gas Hourly Space Velocity (GHSV), el cual es definido como la relación entre el flujo volumétrico de reactivos en condiciones estándar (1 atm y 25 °C) y la masa de catalizador, como se muestra en la Ec. (13). De esta manera, es una medida directa del tiempo de contacto entre los gases reactivos y la fase activa del catalizador; siendo mayor cuando menor es el tiempo de contacto.

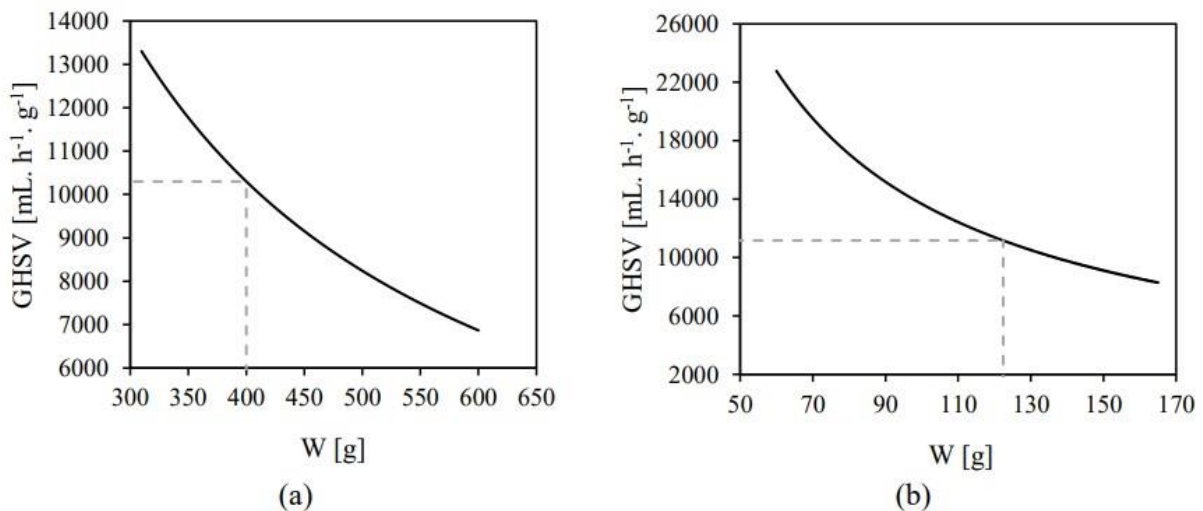
De igual forma, el GHSV es una medida de la actividad catalítica del lecho empacado, ya que entre mayor sea este valor para una conversión determinada, mayor es la cantidad de reactivos que pueden reaccionar ante la misma masa de catalizador para alcanzar la conversión específica; o lo que es lo mismo, a mayor GHSV se requiere menos masa de catalizador para que el mismo flujo de reactivos alcance la conversión deseada

$$GHSV = \frac{V_r}{W} \quad \text{Ec. (13)}$$

Se muestra en la Figura 6 (a) y (b) el GHSV en función de la masa de catalizador para los reactores RM-H2-2.250 y RM-H2-0.747, respectivamente. Como se puede apreciar, este parámetro tiende a disminuir a medida que aumenta la masa de catalizador, lo cual es esperado según lo mostrado en la Ec.(13). Sin embargo, como se aprecia en las Figura 2 (a) y Figura 4 (a), a partir de cierto valor una baja masa de catalizador (alto GHSV) representa bajas conversiones de CO₂, lo cual es una condición indeseada. De esta manera, el valor de GHSV adecuado para cada condición de diseño se considera como el valor obtenido para la masa de catalizador con la que se diseñó cada catalizador, es decir 400 g y 122 g para las condiciones de los electrolizadores 15 kWe y 4.8 kWe, respectivamente, obteniendo valores de 10300 mL.h⁻¹. g⁻¹ y 11201 mL.h⁻¹. g⁻¹ para las respectivas condiciones.

Figura 6

GHSV en función de la masa de catalizador para a) RM-H2-2.250 y b) RM-H2-0.747



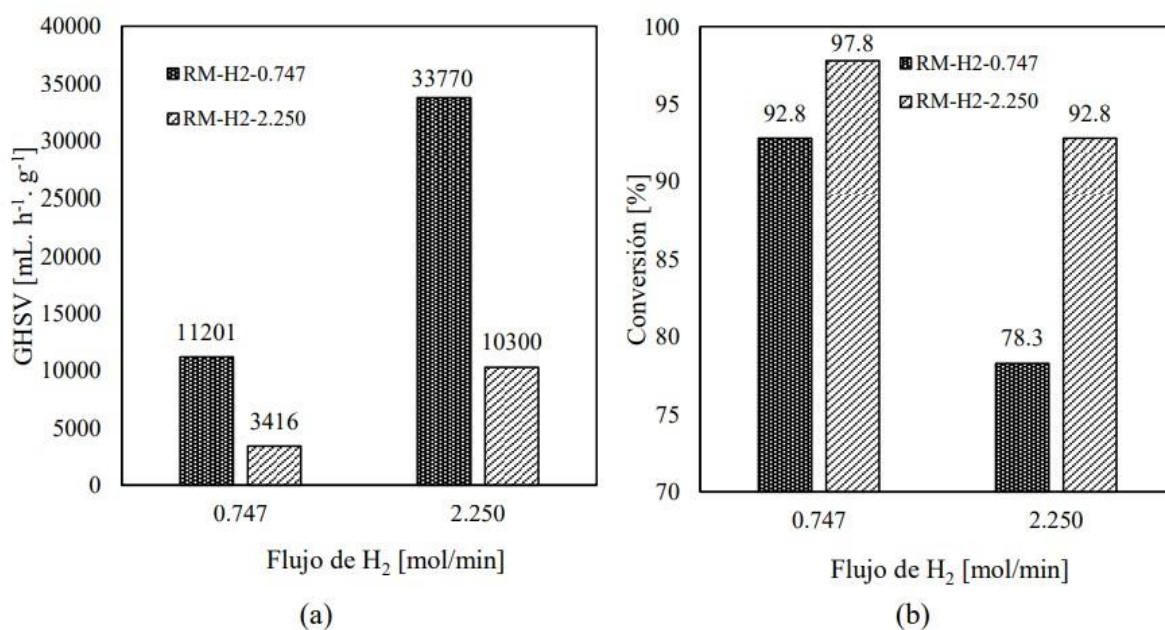
Se muestra en la Figura 7 (a) el GHSV para las condiciones evaluadas a flujos diferentes a los de diseño. Como se puede apreciar, al evaluar el reactor RM-H2-0.747 a flujos de 2.250 mol/min de H₂, se genera un aumento del GHSV al pasar de 11201 mL.h⁻¹.g⁻¹ a 33770 mL.h⁻¹.g⁻¹ para el flujo de H₂ diseño y el flujo mayor, respectivamente. Sin embargo, el hecho de que se obtenga un GHSV mayor no significa que se tenga un mayor desempeño catalítico, ya que como se muestra en la Figura 7 (b) para estas mismas condiciones se genera una disminución en la conversión total de CO₂ alcanzada al pasar de 92.8 % (conversión de diseño) a un 78.3 % para el flujo de 2.25 mol/min de H₂. Esto muestra que al diseñar

un reactor a una carga determinada y operarlo a una carga mayor a la de diseño, se genera una disminución en la eficiencia de conversión como consecuencia del bajo tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador.

Por el contrario, cuando se evalúa el reactor RM-H₂-2.250 a cargas menores, se obtiene una disminución en el GHSV de 10300 mL.h⁻¹. g⁻¹ a 3416 mL.h⁻¹. g⁻¹ al pasar del flujo de H₂ de 2.250 mol/min a 0.747 mol/min, respectivamente. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 7 (b) se genera un aumento en la conversión obtenida al pasar de 92.8 % (conversión de diseño) a 97.8 % para el flujo de 4.8 kW, lo cual se debe al aumento en el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador. Esto indica que trabajar un reactor a una carga menor de la de diseño no presenta problemas en términos de eficiencia de conversión, ya que por el contrario se ve favorecida debido al aumento del tiempo en el que los reactivos entran en contacto con la fase activa del catalizador.

Figura 7

a) GHSV y b) conversión para la combinación de condiciones evaluadas



4. Conclusiones

En el presente artículo se realizó el análisis del efecto de operar un reactor de metanación a condiciones diferentes a las de diseño (alta y baja carga). Con base en lo anterior se pudo concluir que:

- Para el diseño del reactor de metanación y determinar los parámetros de operación óptimos, se seleccionó una cinética de la forma LHHW, la cual es normalmente utilizada en este tipo de reactores de lecho empacado.
- Se evaluaron dos condiciones de diseño del reactor de metanación; flujo de hidrógeno a partir de un electrolizador que consume 4.8 kWe (0.747 mol H₂/min) y otro que consume 15 kWe (2.25 mol H₂/min). Se determinaron los diámetros óptimos del reactor para cada condición 60 mm (0.747 mol H₂/min) y 43 mm (2.25 mol H₂/min); diámetros mayores reducen la caída de presión.
- Se determinó que la temperatura óptima de precalentamiento del H₂ y CO₂ para el proceso de metanación está entre 280 °C-300 °C; estas permiten obtener eficiencias de conversión del CO₂ mayores al 90%. Para temperaturas por debajo de los 200 °C la reacción de metanación no se da.
- La masa necesaria de catalizador para los flujos de 0.747 mol H₂/min y 2.25 mol H₂/min es de mínimo 122 g y 400 g, respectivamente, para obtener una eficiencia de conversión del CO₂ de al menos 90%.
- Al diseñar un reactor de metanación a un flujo de 0.747 mol H₂/min y éste se opera a 2.25 mol H₂/min, se genera una disminución en la eficiencia de conversión debido al bajo tiempo de contacto (o residencia) entre los reactivos y el catalizador; además la caída de presión aumenta. Por el contrario, cuando los parámetros nominales de diseño son de un flujo de 2.25 mol H₂/min y se opera a 0.747 mol H₂/min, se observa que la eficiencia de conversión se incrementa debido a que se tiene una masa de catalizador mayor a la necesaria. Sin embargo, implementar la última estrategia requiere de realizar una evaluación económica, puesto que el mayor costo en un reactor de metanación es el catalizador y a mayor masa, mayor inversión.

5. Referencias

- Champon, Isabelle, Alain Bengaouer, Albin Chaise, Sébastien Thomas, and Anne-cécile Roger. 2019. "Carbon Dioxide Methanation Kinetic Model on a Commercial Ni/Al₂O₃ Catalyst." *Journal of CO₂ Utilization* 34(May):256–65.
- Chein, Rei-Yu, Ching-Tsung Yu, and Chi-Chang Wang. 2016. "Numerical Simulation on the Effect of Operating Conditions and Syngas Compositions for Synthetic Natural Gas Production via Methanation Reaction." *Fuel* 185:394–409. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.123>
- Gahleitner, Gerda. 2012. "Hydrogen from Renewable Electricity: An International Review of Power-to-Gas Pilot Plants for Stationary Applications." *International Journal of Hydrogen Energy* 38:2019–61.
- Kang, Woo Ram, and Ki Bong Lee. 2013. "Effect of Operating Parameters on Methanation Reaction for the Production of Synthetic Natural Gas." *Korean J. Chem. Eng* 30(7):1386–94. doi: 10.1007/s11814-013-0047-2.
- Karim Ghaib, Korbinian Nitz, Fatima-Zahrae Ben-Fares. 2016. "Chemical Methanation of CO₂: A Review." *ChemBioEng Rev* 3(6):266–275. doi: 10.1002/cben.201600022{.
- Koopmans, R. J., J. S. Shrimpton, G. T. Roberts, and A. J. Musker. 2014. "Dependence of Pellet Shape and Size on Pressure Drop in H₂O₂ Thrusters." *Journal of Propulsion and Power* 30(3):775–89. doi: 10.2514/1. B35072.
- Lefebvre, Jonathan, Manuel Götz, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, and Thomas Kolb. 2015. "Improvement of Three-Phase Methanation Reactor Performance for Steady-State and Transient Operation." *Fuel Processing Technology* 132:83–90. doi: 10.1016/j.fuproc.2014.10.040
- Smith, Sungwon Hwang & Robin. 2008. "OPTIMUM REACTOR DESIGN IN METHANATION PROCESSES WITH NONUNIFORM CATALYSTS." *Chemical Engineering Communications* ISSN: 196(5):616–42. doi: 10.1080/00986440802484465.

Takahashi, Takami KAI and Takeshige. 1988. "Kinetics of the Methanation of Carbon Dioxide over a Supported Ni-La₂O₃ Catalyst." Department of Chemical Engineering, Kagoshima University 66(1):0-4.