

Modelado cinético para la metanación de CO₂ sobre un catalizador Ni₃Fe/Al₂O₃.

P. Sanz-Monreal*, V. D. Mercader, P. Durán, 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, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: psanzm@unizar.es

Resumen

Varios modelos cinéticos del tipo Langmuir-Hinshelwood han sido considerados para el ajuste experimental a la metanación de CO₂. Los coeficientes de los mismos han sido determinados mediante Regresión-No-Lineal y, posteriormente, valorados desde un punto de vista estadístico y termodinámico.

Introducción

Las energías renovables son un medio de generación eléctrica que, a causa de la descarbonización del sector energético, cada vez cuentan con mayor repercusión. No obstante, en la actualidad, su uso está limitado como consecuencia de su naturaleza intermitente y la producción de excesos puntuales de energía. Para combatir la variabilidad de su suministro se propone emplear vectores energéticos, como el hidrógeno o el metano, que ayuden a paliar sus limitaciones. La sobreproducción renovable se puede utilizar para generar algunos de estos vectores, contribuyendo al almacenamiento y la mejora de la eficiencia energética. Este concepto se conoce como “Power-To-Gas” (P2G). Una de las aplicaciones más extendidas del P2G consiste en producir hidrógeno vía eléctrica aprovechando los picos de sobreproducción eléctrica de origen renovable. A causa de las limitaciones tecnológicas que presenta el transporte y almacenamiento del hidrógeno, una opción viable es combinarlo con una corriente concentrada de CO₂, generando como resultado gas natural sintético (GNS) (reacción de *Sabatier*, r.1). El gas resultante, rico en CH₄, podría ser almacenado o reinyectado en la estructura gasista ya existente.



Para poder llevar a cabo dicha transformación a conversiones y selectividad hacia metano elevadas, es necesario hacer uso de agentes externos, en este caso sólidos catalíticos. Los catalizadores más comunes son los que basan su fase activa en metales como el níquel (Ni), el rutenio (Ru) o el cobalto (Co). Además, para potenciar su actividad, existe la

posibilidad de mezclarlos junto a un segundo metal que les confiera nuevas propiedades. El catalizador empleado en este estudio está basado en Ni-Fe (7,5 y 2,5 %^{w/w}, respectivamente), soportado sobre γ -Al₂O₃. El objetivo del presente trabajo es determinar un modelo cinético que determine el comportamiento de dicho sólido a diferentes temperaturas y relaciones de alimentación de los reactivos.

Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo (“Fixed Bed Reactor”, FBR) de escala laboratorio, isoterma, de 12 cm de longitud y 13 mm de diámetro interno. Mediante estudios previos se ha asegurado que el reactor opera en régimen cinético, de manera que los efectos difusionales externos e internos se pueden despreciar. El lecho está compuesto por 0,5 gramos de catalizador y 10 gramos de γ -Al₂O₃ como sólido inerte para facilitar la homogeneidad térmica a lo largo del reactor. Previamente a la experimentación, el sólido se activa durante 2 horas mediante un caudal de H₂ diluido (50%^v) a 500 °C. Las medidas cinéticas comienzan a una temperatura de 400 °C, disminuyendo 25 °C cada 50 minutos hasta alcanzar 250 °C. Mediante pruebas separadas, se varía la proporción molar de H₂:CO₂ desde 6:1 hasta 2:1, con un caudal de 250 mL/min (STP) y un 10%^v de inertes. Tras la etapa experimental, los resultados son tratados para obtener los parámetros característicos de la reacción: conversión de los reactivos, selectividad/rendimiento a productos y velocidad de reacción. Posteriormente, mediante Regresión-No-Lineal (empleando como herramientas Solver y Matlab) se han ajustado los parámetros cinéticos de diversos modelos *Langmuir-Hinshelwood* (Ec. 1,2) a la velocidad experimental obtenida. Estas expresiones se caracterizan por tener un término cinético, incluido en el numerador, y un término inhibitor, representado en el denominador. Su origen no está basado en un mecanismo de reacción definido, sino que atiende a la adsorción de las especies sobre el sólido catalítico. Este tipo de modelos permite el escalado del proceso en simuladores comerciales como Aspen Plus o Aspen Hysys.

$$r_{CH_4} = \frac{kK_{CO_2}K_{H_2}p_{CO_2}p_{H_2}}{(1 + K_{CO_2}p_{CO_2} + K_{H_2}p_{H_2})^2} \quad (Ec. 1)$$

$$r_{CH_4} = \frac{kK_{CO_2}K_{H_2}\sqrt{p_{CO_2}p_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{CO_2}p_{CO_2}} + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}})^2} \quad (Ec. 2)$$

Conclusiones

En la tabla 1 se muestran los resultados del ajuste de los datos. Para ejecutar la Regresión-No-Lineal, las variables cinéticas han sido parametrizadas, a una $T_{ref} = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura media experimental), con el objetivo de asegurar la convergencia. Los valores iniciales propuestos han sido extraídos de bibliografía ([1], [2]).

Tabla 1: Resultados de la Regresión-No-Lineal.

Coefficiente	Unidades	Ec. 1	Ec. 2
k_{ref}	$\mu\text{mol}_{CH_4}/(\text{g}_{cat}\cdot\text{s})$	373	580
E_a	kJ/mol	114	302
$K_{CO_2,ref}$	atm^{-1}	6,9	7,9
ΔH_{CO_2}	kJ/mol	-52	-120
$K_{H_2,ref}$	atm^{-1}	0,8	0,12
ΔH_{H_2}	kJ/mol	-104	-220
R^2	Adim.	0,99626	0,99453
R^2_{aj}	Adim.	0,99546	0,99359
CSM	Adim.	5,176	4,795

Ambos modelos obtienen una buena predicción de los datos experimentales con R^2 y R^2_{aj} , cercanos a uno, similares en las dos situaciones. No obstante, el modelo estadísticamente más significativo es el primero, dado que su valor de Criterio de Selección de Modelos (CSM) es superior. En la tabla 2 se incluye el Error Estándar (E.E), el Coeficiente de Variabilidad (C.V) y el intervalo de confianza (I.C) de los valores ajustados para la Ec. 1. Todos los coeficientes tienen una variabilidad aceptable, inferior al 20 %. La ecuación 2 fue descartada, dado que los errores estadísticos obtenidos sobrepasan la viabilidad del modelo (superiores al 100 %) para k_{ref} y $K_{H_2,ref}$. La energía de activación y las entalpías de adsorción estimadas para Ec.1 también son consistentes con los valores reportados en literatura ([1], [2]).

Tabla 2: Variabilidad de los parámetros cinéticos de Ec.1.

Coefficiente	Valor	E.E	C.V (%)	I.C	Unidades
k_{ref}	373	64	17,22	131	$\mu\text{mol}_{CH_4}/(\text{g}_{cat}\cdot\text{s})$
E_a	114	9	7,48	17	kJ/mol
$K_{CO_2,ref}$	6,9	0,8	10,98	1,5	atm^{-1}
$\Delta H_{R, CO_2}$	-52	4	7,49	7	kJ/mol
$K_{H_2,ref}$	0,8	0,1	19,26	0,3	atm^{-1}
$\Delta H_{R, H_2}$	-104	5	5,03	10	kJ/mol

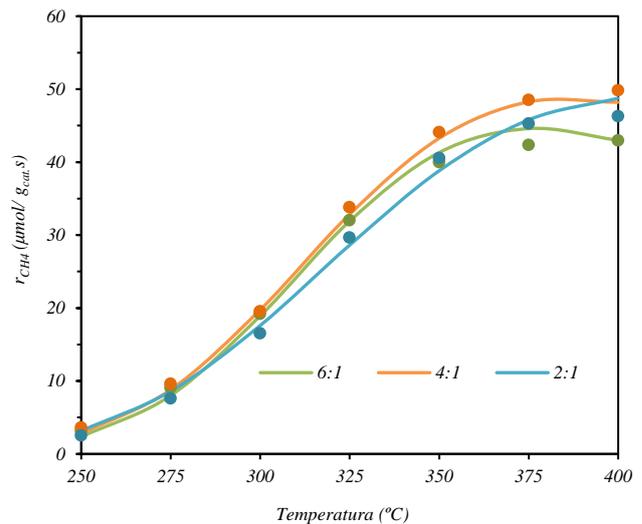


Figura 1: Comparación de los resultados experimentales (símbolos) y la predicción del modelo 1 (líneas sólidas) con diferentes alimentaciones de reactivos.

REFERENCIAS

- [1] J. Kumar Prabhakar, P. A. Apte, y G. Deo, «Exploring optimal total metal loading of $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for CO_2 methanation and its kinetic model», *Fuel*, vol. 367, jul. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.131447.
- [2] J. Kumar Prabhakar, P. A. Apte, y G. Deo, «The kinetics of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the CO_2 methanation reaction and the reasons for promotion», *Chemical Engineering Journal*, vol. 471, sep. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144252.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida de la AEI (proyecto PID2022-136947OB-I00) y de la EU por los fondos *Next Generation* (PRTR-C17.II Task LA4.A1 Plan Complementario del Hidrógeno de Aragón (PC-H2)). También agradecemos la financiación recibida para el contrato predoctoral de VMP (PRE2020-095679), y la recibida del Gobierno de Aragón para la financiación el grupo CREG (T43-23R) vía Fondos FEDER.