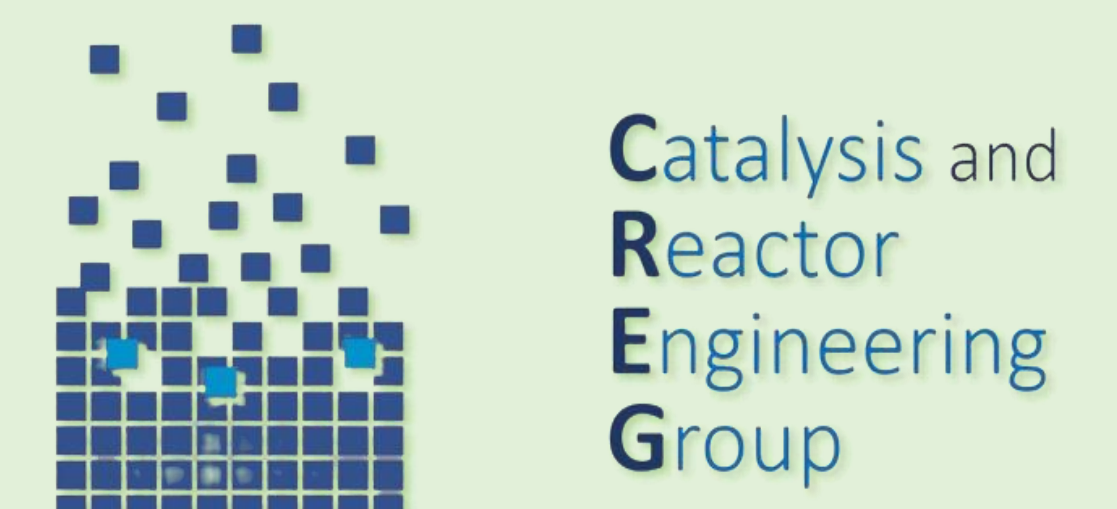


# Modelado cinético para la metanación de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador Ni<sub>3</sub>-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza

## Introducción

Varios modelos cinéticos del tipo *Langmuir-Hinshelwood* han sido considerados para el ajuste experimental a la metanación de CO<sub>2</sub>. Los coeficientes de los mismos han sido determinados mediante Regresión-No-Lineal y, posteriormente, valorados desde un punto de vista estadístico y termodinámico.

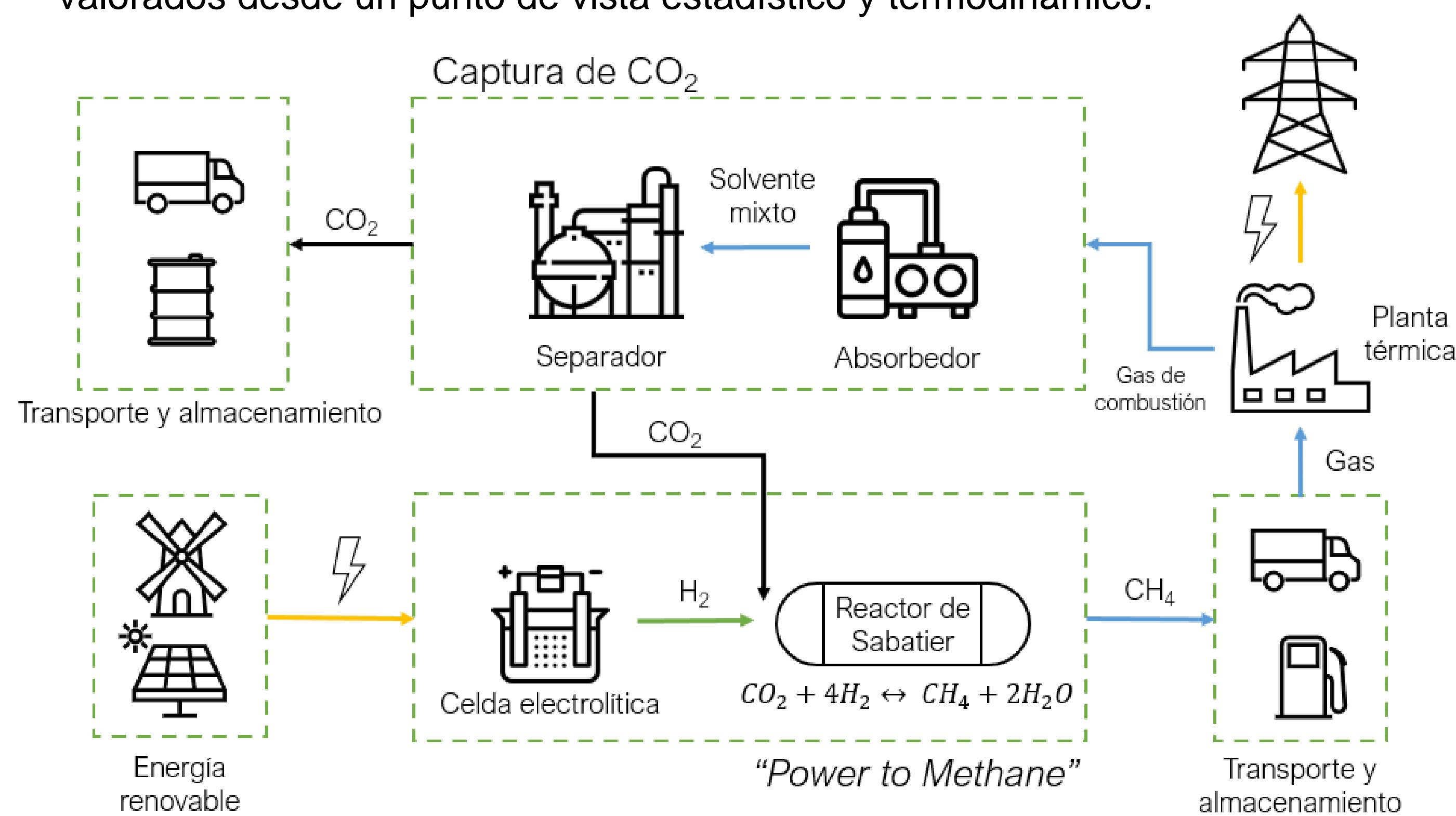
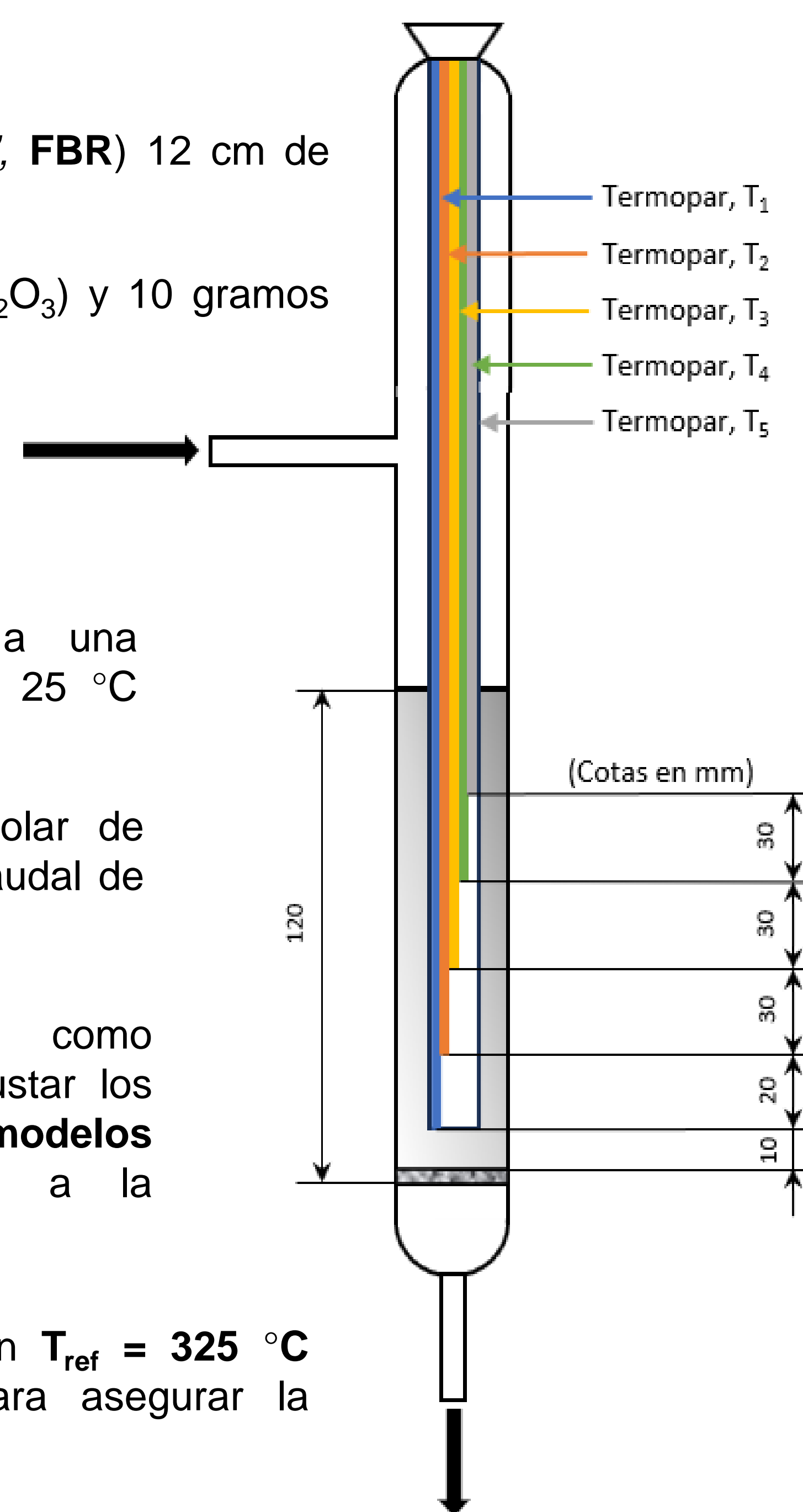


Figura 1: Esquema del funcionamiento del "P2G". (Figura basada en: [1])

## Metodología

- Reactor lecho fijo ("Fixed Bed Reactor", FBR) 12 cm de longitud y 13 mm de diámetro.
- 0,5 gramos de catalizador (Ni<sub>3</sub>-Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 10 gramos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Activación** durante 2 horas mediante un caudal de H<sub>2</sub> 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.
- En pruebas separadas, proporción molar de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> desde 6:1 hasta 2:1, con un caudal de 250 mL/min (STP) y un 10%v de inertes.
- Regresión-No-Lineal** (empleando como herramientas *Excel* y *Matlab*) para ajustar los parámetros cinéticos de diversos modelos **Langmuir-Hinshelwood** (Ec. 1, 2) a la velocidad experimental obtenida.
- Variables cinéticas parametrizadas, con T<sub>ref</sub> = 325 °C (temperatura media experimental), para asegurar la convergencia.



XIII Jornada de Jóvenes Investigadores/as  
V Jornada del I3A  
Contacto: psanzm@unizar.es

## Resultados

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

Coefficiente	Uds.	Ec. 1	Ec. 2
$k_{ref}$	$\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$	373	580
$E_a$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	114	302
$K_{ref, \text{CO}_2}$	$\text{atm}^{-1}$	6,9	7,9
$\Delta H_{R, \text{CO}_2}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-52	-120
$K_{ref, \text{H}_2}$	$\text{atm}^{-1}$	0,8	0,12
$\Delta H_{R, \text{H}_2}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-104	-220
$R^2$	Adim.	0,99626	0,99453
$R^2_{aj}$	Adim.	0,99546	0,99359
CSM	Adim.	5,176	4,795

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	$\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$
$E_a$	114	9	7,48	17	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_{ref, \text{CO}_2}$	6,9	0,8	10,98	1,5	$\text{atm}^{-1}$
$\Delta H_{R, \text{CO}_2}$	-52	4	7,49	7	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_{ref, \text{H}_2}$	0,8	0,1	19,26	0,3	$\text{atm}^{-1}$
$\Delta H_{R, \text{H}_2}$	-104	5	5,03	10	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

E.E: Error Estándar

C.V: Coeficiente de Variabilidad

I.C: Intervalo de Confianza

CSM: Criterio de Selección de Modelos

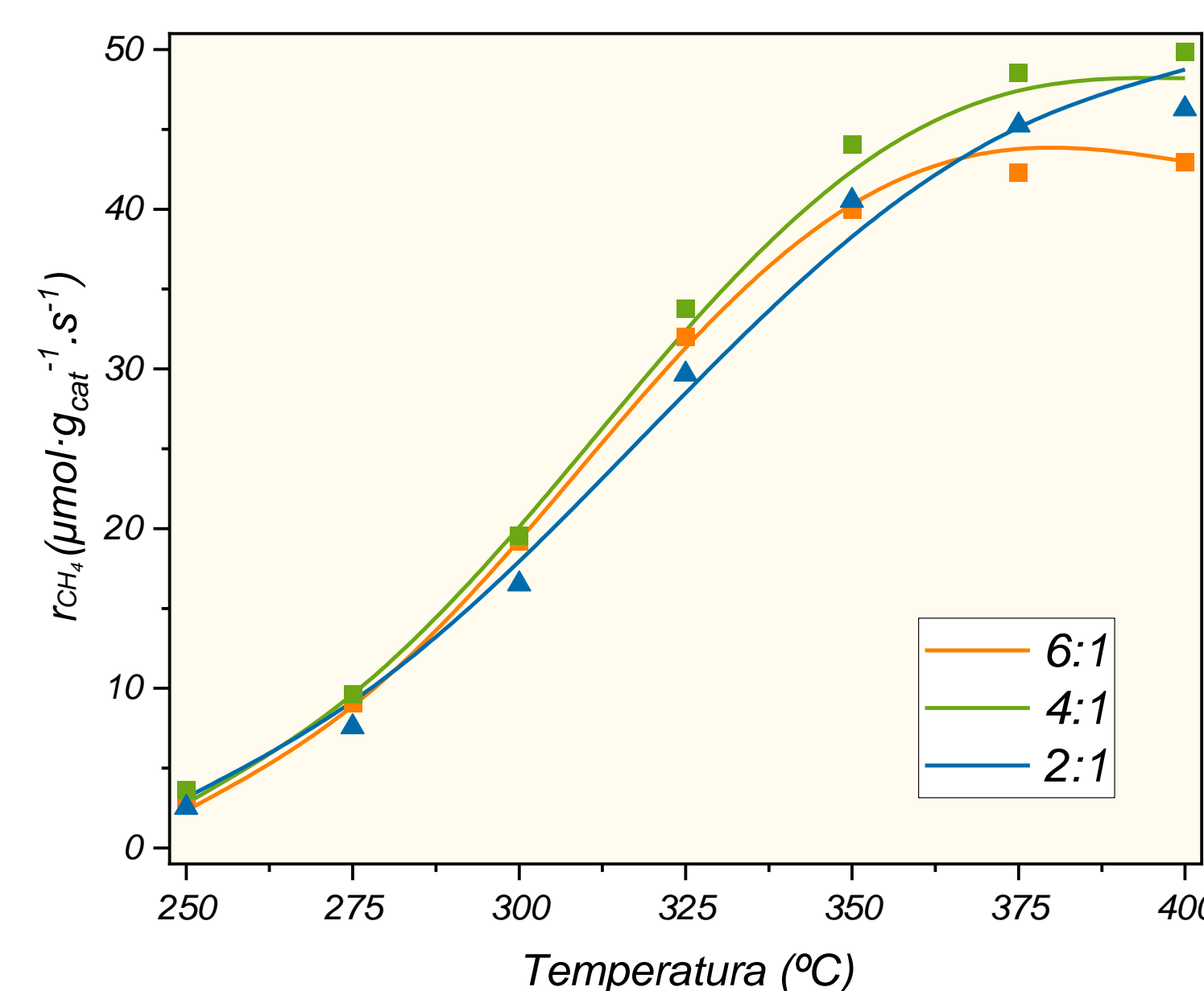


Figura 2: Comparación de los resultados experimentales (símbolos) y la predicción del modelo 1 (líneas sólidas) con diferentes alimentaciones de reactivos.

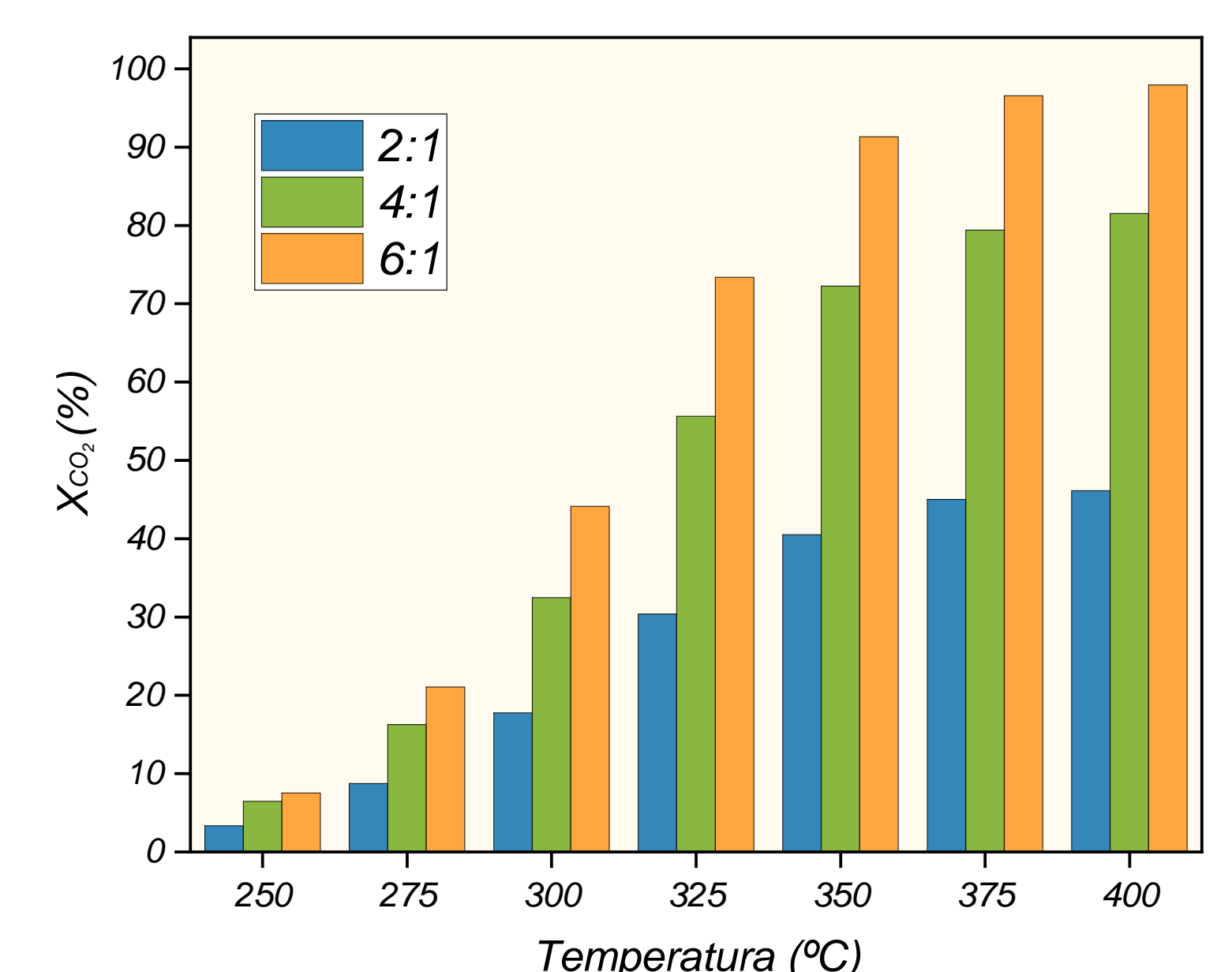


Figura 3: Comparación de la conversión de CO<sub>2</sub> para diferentes alimentaciones de reactivos.

## Conclusiones

- $R^2$  y  $R^2_{aj}$ , cercanos a la unidad, similares en las dos situaciones.
- El modelo estadísticamente más **significativo** es el primero (Ec.1), dado que su valor de Criterio de Selección de Modelos (CSM) es superior.
- Todos los coeficientes de la **ecuación 1** tienen una **variabilidad** aceptable, **inferior al 20 %**.
- La **ecuación 2** ha sido **descartada**, dado que los errores estadísticos obtenidos sobrepasan la viabilidad del modelo (superiores al 100 %) para  $k_{ref}$  y  $K_{\text{H}_2, \text{ref}}$ .

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{kK_{\text{CO}_2}K_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2})^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{kK_{\text{CO}_2}K_{\text{H}_2}\sqrt{p_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}}{(1 + \sqrt{K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}})^2} \quad (\text{Ec. 2})$$

**Agradecimientos:** se agradece la financiación recibida de la AEI (proyecto PID2022-136947OB-I00) y de la EU por los fondos *Next Generation* (PRTR-C17.11 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.

[1] Y. Bai, Y. Zhang, X. Zhang, and T. S. Ng, "Business model and supporting policies for projects to implement carbon capture and power-to-gas technologies," *Science of the Total Environment*, vol. 888, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164150.

[2] J. Kumar Prabhakar, P. A. Apte, y G. Deo, «Exploring optimal total metal loading of Ni<sub>3</sub>Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation and its kinetic model», *Fuel*, vol. 367, jul. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.131447.

[3] J. Kumar Prabhakar, P. A. Apte, y G. Deo, «The kinetics of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation reaction and the reasons for promotion», *Chemical Engineering Journal*, vol. 471, sep. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144252.