

Modelado cinético para la metanación de CO₂ sobre un catalizador Ni₃-Fe/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)



Catalysis and
Reactor
Engineering
Group



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 CO₂. Los coeficientes de los mismos han sido determinados mediante Regresión-No-Lineal y, posteriormente, valorados desde un punto de vista estadístico y termodinámico.

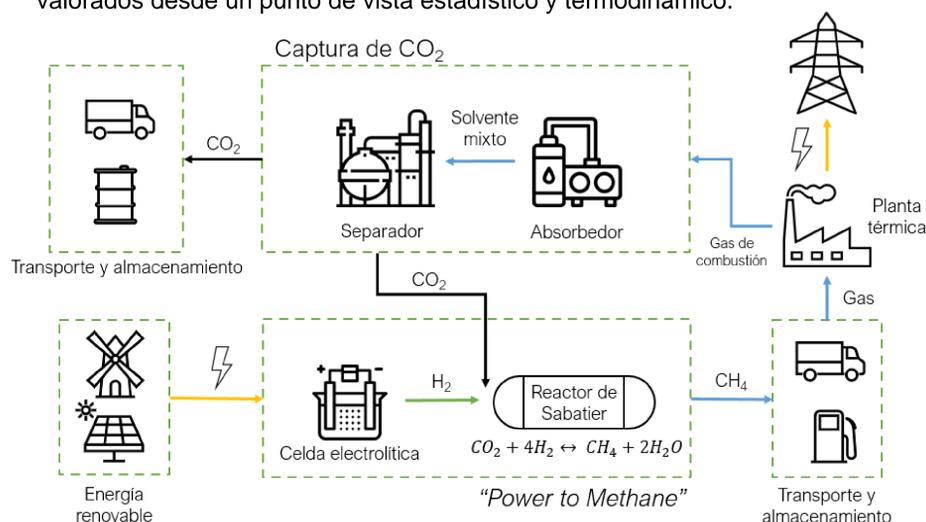
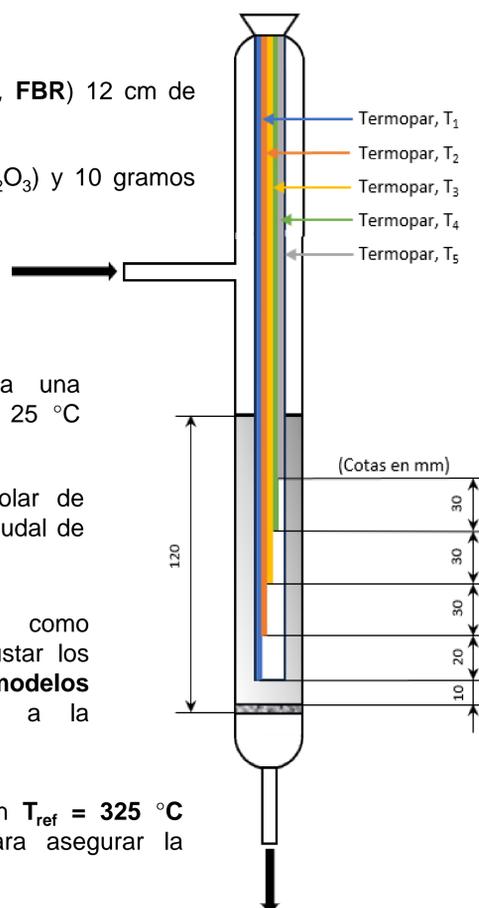


Figura 1: Esquema del funcionamiento del "P2G". (Figura basada en: [1])

Metodología

- Reactor lecho fijo ("Fixed Bed Reactor", FBR) 12 cm de longitud y 13 mm de diámetro.
- 0,5 gramos de catalizador (Ni₃-Fe/γ-Al₂O₃) y 10 gramos de γ-Al₂O₃.
- Activación** 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.
- En pruebas separadas, 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.
- 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_{ref} = 325 °C (temperatura media experimental), para asegurar la convergencia.



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

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

Resultados

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

Coefficiente	Uds.	Ec. 1	Ec. 2
k_{ref}	$\mu\text{mol}_{CH_4} \cdot (\text{g}_{cat} \cdot \text{s})^{-1}$	373	580
E_a	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	114	302
K_{ref, CO_2}	atm^{-1}	6,9	7,9
$\Delta H_{R, CO_2}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-52	-120
K_{ref, H_2}	atm^{-1}	0,8	0,12
$\Delta H_{R, H_2}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-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	$\mu\text{mol}_{CH_4} \cdot (\text{g}_{cat} \cdot \text{s})^{-1}$
E_a	114	9	7,48	17	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
K_{ref, CO_2}	6,9	0,8	10,98	1,5	atm^{-1}
$\Delta H_{R, CO_2}$	-52	4	7,49	7	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
K_{ref, H_2}	0,8	0,1	19,26	0,3	atm^{-1}
$\Delta H_{R, H_2}$	-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

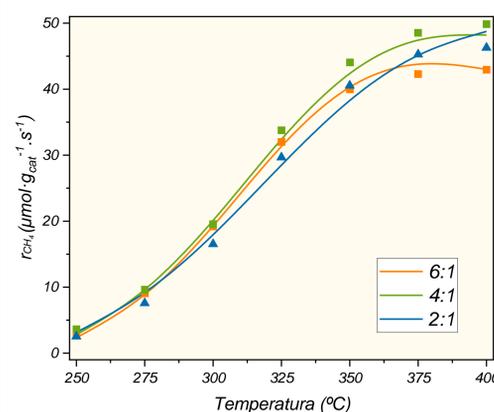


Figura 2: Comparación de los resultados experimentales (símbolos) y la predicción del modelo 1 (líneas sólidas) con diferentes alimentaciones de reactivos.

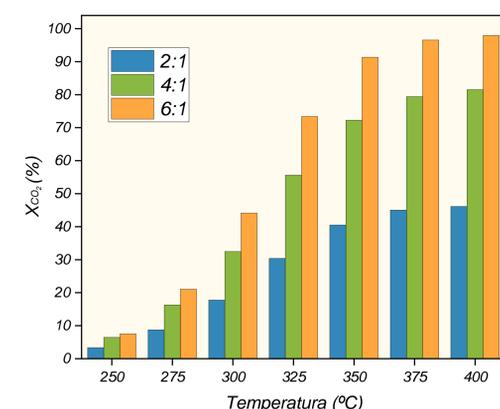


Figura 3: Comparación de la conversión de CO₂ para diferentes alimentaciones de reactivos.

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 $K_{H_2,ref}$.

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 Ni₃Fe/Al₂O₃ catalyst for CO₂ 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/Al₂O₃ and Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts for the CO₂ methanation reaction and the reasons for promotion», *Chemical Engineering Journal*, vol. 471, sep. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144252.