

## Ajuste de parámetros cinéticos de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en presencia de metano

Constanza Genovese<sup>1,2</sup>[0001-7265-225X], Ignacio Costilla<sup>1</sup>[0000-0001-9864-9278],

Carlos E. Gigola<sup>2</sup>[0000-0001-7675-8588] y Nélida B. Brignole<sup>1,2</sup>[0000-0002-4795-2872]

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Computación Científica (LIDeCC), Universidad Nacional del Sur (DCIC-UNS), Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Complejo CCT-UAT, CONICET-UNS, Camino La Carrindanga Km 7, Bahía Blanca, Argentina.  
dybrigno@criba.edu.ar

**Resumen.** Con el propósito de modelar detalladamente un proceso de producción de metanol modificado para aceptar gas natural con un alto contenido de CO<sub>2</sub> (50-60%) como alimentación, se estudió la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador comercial de Ni. Se comprobó la simultaneidad de la reacción de reformado seco (RS) con la hidrogenación de CO<sub>2</sub> (RWGS) a 600°C y 1,62 bar, empleando una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Se intentó utilizar la información experimental para realizar por vía computacional el ajuste de los parámetros cinéticos de ecuaciones tipo LH-HW para RWGS y ley de la potencia para RS. Con la primera surgieron problemas de sensibilidad e ineficiencia lo que llevo a adoptar modelos tipo ley de potencia para ambas reacciones. Se facilitó la estimación de los parámetros iniciales para RS en razón del limitado grado de avance de esta reacción. De este modo, se obtuvieron resultados satisfactorios, particularmente para RS, pudiéndose detectar los valores atípicos previamente a reiterar la predicción de los parámetros. Será necesario realizar experimentación adicional para mejorar el modelado de la reacción RWGS, si se pretende la simulación rigurosa y control global del proceso de interés.

**Palabras clave:** Metano, CO<sub>2</sub>, Cinética, RWGS

### 1 Introducción

El metanol es una importante materia prima primaria para la energía y las industrias químicas, debido a su amplia gama de aplicaciones. Puede ser utilizado como combustible o para producir formaldehído, olefinas, ácido acético, ésteres, biodiesel, etc. Para la producción de metanol, se requiere la generación de gas de síntesis (syngas), que es una mezcla que contiene esencialmente H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, en proporciones adecuadas. La generación de syngas se logra mediante la aplicación del conocido proceso de steam reforming (SR) aplicado al gas natural. Este proceso opera a alta temperatura (850-900°C) y dado el carácter endotérmico de la reacción tiene un alto consumo energético dando origen a significativas emisiones de CO<sub>2</sub>. Como alternativa en la última década

se han intensificado los estudios de diferentes procesos que usan como materia prima  $\text{CO}_2$  cuya hidrogenación (a  $\approx 600^\circ\text{C}$ ) da lugar al gas de síntesis. La implementación a escala industrial de estos procesos se encuentra limitada por el alto costo del  $\text{H}_2$ , si es producido mediante procesos electrolíticos para evitar la generación de  $\text{CO}_2$ .

En estudios previos [1,2] se ha demostrado que una opción válida, desde el punto de vista técnico y económico, es la utilización de gas natural con alto contenido de  $\text{CO}_2$  como materia prima. Mediante el proceso de reformado combinado (RC), es decir haciendo uso simultáneo de las reacciones de SR y reformado seco (RS) se logra generar syngas a menor costo y consumo energético. En nuestro país existen numerosos yacimientos de gas natural con alto contenido de  $\text{CO}_2$ , justificando su eventual utilización para producir metanol. Sin embargo, cuando el contenido de  $\text{CO}_2$  es superior al 30%, es necesario reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  para mantener las ventajas mencionadas. En Cañete *et al.* [3,4] se demostró que la disponibilidad de yacimientos de gas natural con alto contenido de  $\text{CO}_2$  (50-60%) permiten la generación de gas de síntesis para la producción de metanol mediante la introducción de un reactor de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (RWGS), antes del reformador.

En esos estudios la simulación de dicho reactor se efectuó utilizando un modelo cinético reportado por Joo [5] para un catalizador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) del tipo empleado en la reacción de gas de agua (WGS). Este catalizador no es adecuado para la reacción RWGS a alta temperatura ( $>400^\circ\text{C}$ ) con exceso de  $\text{H}_2$ . Con el objeto de diseñar y simular rigurosamente el proceso, y ante la ausencia de expresiones cinéticas para la reacción RWGS en presencia de  $\text{CH}_4$ , hemos efectuado el estudio cinético de un catalizador comercial de Ni. Se resume aquí el trabajo experimental y la metodología empleada para obtener los parámetros cinéticos correspondientes.

En la Sección 2 se plantean los modelos cinéticos y los balances de masa correspondientes al sistema de ecuaciones diferenciales a resolver para el ajuste de parámetros. Posteriormente, en la Sección 3 se describen los equipos y la técnica empleada para la recolección de datos experimentales. En dicha sección referida a la metodología, también se presenta el esquema de optimización utilizado para resolver el problema de estimación de parámetros. En la sección siguiente se detallan los resultados obtenidos y los métodos de inicialización empleados en la búsqueda de parámetros. Finalmente, la última sección está destinada a las conclusiones.

## 2 Modelamiento cinético

### 2.1 Antecedentes

En la década del 50, presumiblemente debido al advenimiento del cálculo computacional en el campo de la ingeniería química, el modelado de velocidades de reacción en catálisis heterogénea tuvo un gran impulso, habiéndose estudiado variadas técnicas de determinación y análisis de los parámetros. En Kittrell y Mezaki [6] se describen modelos cinéticos y métodos clásicos de construcción. Los autores advierten que, en muchos casos, las conclusiones deben extraerse de conjuntos pequeños de datos cinéticos poco claros y por ende enfatizan la importancia del adecuado diseño experimental para

evitar conclusiones ambiguas. Una eficiente estrategia experimental recomendada involucra realizar una iteración continua entre el modelado computacional y la experimentación dentro del laboratorio. Por su parte, Seinfeld [7] enfatiza el uso de estimaciones no lineales para encontrar parámetros cinéticos a partir de datos de reactores experimentales, discutiendo en forma teórica la exactitud de los estimados en ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs). Este autor afirma que es necesario computar el coeficiente de sensibilidad correspondiente.

Los estudios cinéticos hasta la fecha abarcan numerosas reacciones heterogéneas de interés industrial, entre las que se puede mencionar particularmente el reformado de  $\text{CH}_4$  con vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre catalizadores de Ni. Al-Ubaid [8] caracterizó dichos catalizadores. Aunque hay estudios cinéticos anteriores, cabe citar el realizado en nuestro país por Agnelli *et al.* [9]. Los autores utilizando un catalizador comercial de Ni estudiaron la reacción a diferentes temperaturas hasta  $750^\circ\text{C}$ . Demostraron claramente que a esa temperatura la reacción de reformado va acompañada de la reacción WGS, siendo esta última cercana al equilibrio. Esta situación complica la obtención de los parámetros cinéticos. Aunque plantearon diferentes modelos cinéticos, concluyeron que la reacción puede simplificarse asumiendo que es de primer orden respecto al  $\text{CH}_4$ . Xu y Froment [10] reportaron ecuaciones cinéticas útiles para el diseño, simulación y optimización de un reformador industrial que aún son utilizadas. Vista la simultaneidad de las reacciones de reformado y WGS, ya reportada por Agnelli *et al.* [9], como así también la de metanación, los autores estudiaron las reacciones por separado, en diferentes rangos de temperatura. A baja temperatura ( $300\text{-}400^\circ\text{C}$ ) se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción RWGS y de metanación y a mayor temperatura ( $400\text{-}575^\circ\text{C}$ ), los de SR. Derivaron una gran cantidad de modelos cinéticos para estas reacciones, asumiendo diferentes etapas elementales, por el conocido método Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LH-HW). El ajuste final de parámetros se realizó empleando los datos experimentales obtenidos a todas las temperaturas.

Posteriormente, Hou y Hughes [11] estudiaron la reacción SR sobre  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  separando también en diferentes intervalos de temperatura la reacción principal de RWGS. Los resultados experimentales de conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  en función de W/F se correlacionaron mediante polinomios, y se obtuvieron las correspondientes velocidades de reacción por derivación. Se plantearon seis modelos cinéticos, asumiendo diferentes etapas elementales con bastante similitud con el tratamiento de Xu y Froment [10]. Los parámetros cinéticos óptimos se obtuvieron aplicando el método de cuadrados mínimos a la diferencia entre las velocidades de reacción experimentales y las estimadas por el modelo. Los autores mencionan que las diferencias observadas con el modelado de Xu y Froment [10], se deben a características del catalizador. Recientemente, Meloni *et al.* [12] ofrecen un panorama general de los aspectos más relevantes del proceso de SR incluyendo detalles de diferentes catalizadores de Ni. y sus condiciones operativas.

Es sabido que el catalizador a base de Ni utilizado comúnmente para el reformado con vapor también cataliza la reacción inversa del gas de agua (RWGS) y no presenta desactivación a corto plazo cuando se alimenta  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  a baja temperatura, como demostraron Xu y Froment [10] y Hou y Hughes [11]. Por tal motivo y debido a su bajo costo comparado con catalizadores basados en metales nobles, se ha seleccionado un

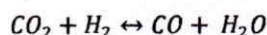
catalizador comercial de Ni para realizar las experiencias y a partir de ellas estimar los parámetros cinéticos.

La bibliografía específica sobre el modelado cinético de la reacción RWGS es escasa y relativamente reciente. Wolf *et al.* [13] afirmaron que el catalizador de Ni es capaz de catalizar la reacción RWGS en forma muy efectiva, trabajando a 900° C. A esta temperatura la presencia de CH<sub>4</sub>, debido a la metanación del CO, es muy baja. Los autores desarrollaron un modelo cinético del tipo ley de la potencia, trabajando en primer lugar a baja conversión para determinar el orden de reacción del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>. Los resultados fueron 1 y 0,3 respectivamente. Dicha expresión fue complementada con un término de retroceso imponiendo la condición de reacción nula en el equilibrio. Para la reacción de WGS a baja temperatura, Maklavany *et al.* [14] estimaron los parámetros cinéticos de una expresión tipo ley de potencia. Aunque este trabajo no se refiere a RWGS y se utiliza un catalizador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es oportuno citarlo porque discute en mayor detalle el método computacional utilizado para la estimación de los parámetros y su validación. Más relevante para nuestros objetivos es el estudio de Vidal Vazquez *et al.* [15], quienes utilizaron los modelos cinéticos de Xu y Froment [10] y Hou y Hughes [11] como así también una expresión basada en la adsorción molecular de reactivos y productos, siendo la siguiente reacción en superficie la etapa controlante:  $CO_2.S + H_2.S \leftrightarrow CO.S + H_2O.S$

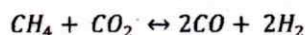
De esta forma se obtiene una ecuación con un denominador cuadrático que involucra las constantes de adsorción de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO. La reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> y la de metanación se estudiaron en el rango 550 -850°C a presión atmosférica y 30 bar, empleando catalizadores de Ni y de Rh. Los autores demostraron que el modelo propuesto por Xu y Froment [10] es el mejor para representar el comportamiento de los catalizadores estudiados. La revisión bibliográfica resumida aquí demuestra que no existen estudios cinéticos previos sobre RWGS en presencia de CH<sub>4</sub>.

## 2.2 Reacciones intervinientes

Al combinarse GN con alto contenido de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> se produce la reacción RWGS:



Además, la combinación de metano con CO<sub>2</sub> puede dar lugar a la reacción RS:



Asumimos que el reactor tubular de lecho fijo es isotérmico, opera en estado estacionario y corresponde al modelo homogéneo en una dimensión. En este caso, el balance de masa puede expresarse con la Ec. 1, donde  $F_i^0$  es el caudal inicial de alimentación del  $i$ -ésimo componente,  $X_i$  es la conversión del componente  $i$ ,  $W$  es la masa de catalizador expresada en gramos y  $r_i$  es la velocidad de reacción del  $i$ -ésimo componente.

$$F_i^0 \frac{dX_i}{dW} = r_i \quad (1)$$

Dado que se producen simultáneamente la reacción RWGS y de RS, la Ec. 1 se aplica al CO<sub>2</sub> y al CH<sub>4</sub>. El sistema de ecuaciones que representa este proceso corresponde a

las Ecs. 2 y 3. En ambos casos se han asumido expresiones del tipo ley de la potencia. En dichas ecuaciones,  $p_i$  es la presión parcial del  $i$ -ésimo componente,  $k_{fRWGS}$  y  $k_{fRS}$  son las constantes cinéticas de la reacción de avance y  $K_{RWGS}$  es la constante de equilibrio termodinámico. Las presiones parciales se calculan como  $p_i = P Y_i$ , donde  $P$  es la presión total e  $Y_i$  es la fracción molar del  $i$ -ésimo reactivo.

$$F_{CO_2}^0 \frac{dX_{CO_2}}{d(W)} = k_{fRWGS} p_{CO_2}^a p_{H_2}^b p_{CO}^c p_{H_2O}^d \left( 1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{RWGS} p_{CO_2} p_{H_2}} \right) + k_{fRS} p_{CH_4}^e p_{CO_2}^f p_{CO}^g p_{H_2}^h \quad (2)$$

$$F_{CH_4}^0 \frac{dX_{CH_4}}{dW} = k_{fRS} p_{CH_4}^e p_{CO_2}^f p_{CO}^g p_{H_2}^h \quad (3)$$

En la Ec. 3 se ha eliminado el paréntesis que contiene la constante de equilibrio porque la conversión máxima de esta reacción es de 15% en nuestras condiciones operativas.

### 3 Metodología

En las Ecs. 2 y 3, se desea ajustar simultáneamente los siguientes diez parámetros cinéticos: todos los órdenes de reacción  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$  y  $h$ , junto con ambas constantes cinéticas  $k_{fRWGS}$  y  $k_{fRS}$ . Cabe aclarar que la constante termodinámica  $K_{RWGS}$ , no es un parámetro de ajuste (no se hicieron mediciones en condición de equilibrio). Con los datos obtenidos experimentalmente para el catalizador de Ni, el ajuste de dichos parámetros se realizó resolviendo el sistema de ecuaciones mediante técnicas de optimización multivariable.

#### 3.1 Sección Experimental

La obtención de datos experimentales fue llevada a cabo en un reactor conformado por un tubo de cuarzo de 1 metro de longitud y 4 mm de diámetro ubicado en el interior de un horno eléctrico Lindberg-Blue M, el cual posee 3 zonas de calentamiento independiente. El reactor se encuentra alimentado por tubos de gas de  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  y Ar regulados por un controlador y sus respectivos caudalímetros máscicos. La corriente de salida del horno es alimentada a una trampa de agua, que es un lecho fijo de sílica gel y tamiz molecular. Posteriormente, es analizada en un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem que opera con un detector de conductividad térmica (TCD). La temperatura del lecho de catalizador ( $600^\circ C$ ) fue determinada con una termocupla tipo K colocada a la salida del lecho de catalizador y la presión con un manómetro de baja presión (1,6 bar). Un esquema del equipamiento empleado se muestra en la Figura 1. Previo a cada experiencia, el catalizador fresco es reducido con una corriente de hidrógeno durante media hora a una temperatura de  $500^\circ C$ . Posteriormente, luego del inicio de la reacción, el sistema es monitoreado durante 2 o 3 horas para asegurar que las mediciones de composición de los productos correspondan al estado estacionario.

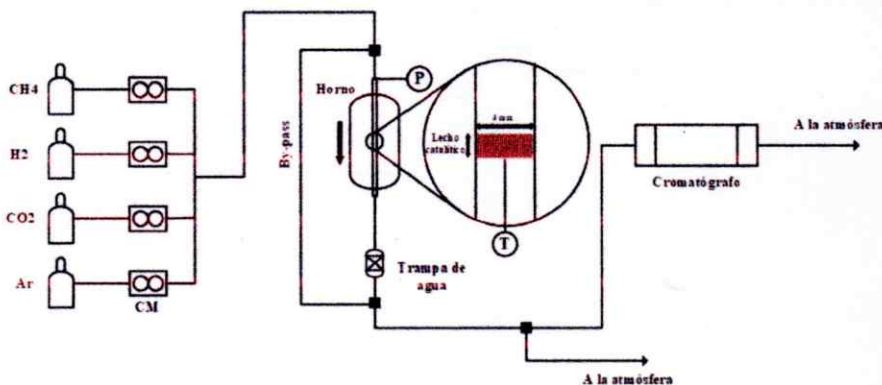


Fig. 1. Diagrama de flujo del equipo empleado.

Debido a su bajo costo y disponibilidad, se decidió utilizar un catalizador comercial de Ni del tipo empleado en el reformado de  $\text{CH}_4$  con vapor de agua:  $\text{Ni (9\%)/Al}_2\text{O}_3$ . Las pastillas de catalizador se molieron hasta alcanzar un diámetro promedio de 0,3mm para minimizar efectos difusionales. La ausencia de resistencia a la transferencia de masa interna y a la transferencia de calor fue verificada empleando criterios conocidos [16]. Se utilizaron para el conjunto de experiencias, masas de catalizador en el rango 10-70 mg. Con estas cantidades de sólido la longitud de lecho osciló entre 0,2 y 1,4 cm. Se investigó el comportamiento de distintas mezclas en un rango de caudal de 135-144 $\text{cm}^3/\text{min}$ . Las 6 composiciones de alimentación y las cargas de catalizador empleadas se muestran en la Fig. 2.

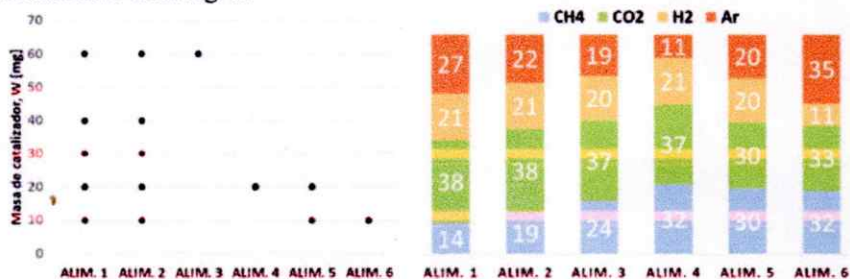


Fig. 2. Composición volumétrica de cada alimentación y cargas de catalizador empleadas en los ensayos experimentales.

Se realizaron 15 experiencias, las que permitieron obtener conversiones de  $\text{CH}_4$  entre 3,5 y 16%, y conversiones de  $\text{CO}_2$  en el rango 22-31%. Para las composiciones de alimentación seleccionadas, el análisis de equilibrio termodinámico predice conversiones de  $\text{CH}_4$  de 69 a 75% y de  $\text{CO}_2$  entre 38 y 52%. Por lo tanto, los valores experimentales indican que la reacción predominante es RWGS.

### 3.2 Estimación de parámetros cinéticos

Este caso se puede abordar como un problema de optimización multivariable no restringida. Vistos el modelo cinético propuesto y las composiciones de la alimentación, donde las derivadas son iguales a cero en el punto inicial, los métodos de optimización con gradientes diferenciales no se aconsejan. Por tal motivo, para la optimización se eligió un método libre de derivadas denominado Simplex Nelder Mead [17].

Los parámetros cinéticos conforman el siguiente vector de variables de optimización:  $z^T = [k_{fRWGS}, k_{fRS}, a, b, c, d, e, f, g, h]$ . Como se muestra en la Fig. 3, el optimizador se encuentra acoplado a un resolvidor de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) con un método explícito Runge-Kutta de segundo y tercer orden [18,19]. Este procedimiento se emplea para resolver el sistema de ecuaciones comprendido por las Ecs. 2 y 3.

Por su parte, el optimizador compara las conversiones predichas por dicho modelo con las experimentales. En el sentido de cuadrados mínimos, la función objetivo  $OF$  a minimizar se puede expresar (Ec. 4) como la sumatoria de las diferencias para cada punto obtenido entre las conversiones de  $CO_2$  y  $CH_4$  predichas  $X_i$  y experimentales  $\hat{X}_i$ .

$$OF = \min \sum (X_i - \hat{X}_i)^2 \quad (4)$$

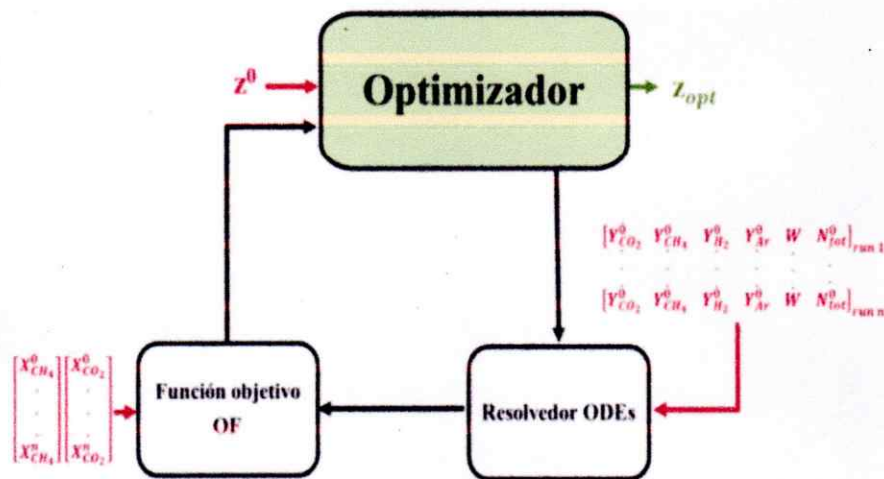


Fig. 3. Esquema del método de optimización de parámetros cinéticos

Para determinar las bondades del ajuste se calculó el error porcentual absoluto medio (MAPE) para ambos componentes (Ec. 5). En esta ecuación  $n$  es el número de experiencias realizadas.

$$MAPE_i = \frac{1}{n} \sum_1^n \left| \frac{(X_i - \hat{X}_i)}{X_i} \right| 100 \quad (5)$$

El método de Nelder-Mead empleado, cuyo algoritmo está explicado en detalle en [17], es un método de búsqueda directa que sirve para optimización multidimensional sin restricciones, sin emplear información sobre derivadas (ni explícitas ni implícitas). Mediante su aplicación, tuvimos éxito para resolver nuestro problema de interés, mientras que usando la bien conocida técnica de búsqueda Levenberg-Marquardt [20], la cual emplea Jacobianos en su algoritmo, no hemos logrado arribar a una solución completamente satisfactoria con su parámetro de ajuste fijado en  $\mu_k = 10^{-2}$ .

Dado que Nelder-Mead no usa derivadas, es menos probable que quede atrapado en un mínimo local, en comparación con Levenberg-Marquardt. Esta característica podría ser la razón del mejor desempeño observado del algoritmo Nelder Mead. Dicho método fue eficaz, pero demostró ser bastante lento y fuertemente dependiente del punto inicial. Por esta razón, sería interesante continuar explorando en detalle otras alternativas. Sabemos que Levenberg-Marquardt es una técnica standard especialmente robusta y ampliamente usada para la minimización de funciones del tipo cuadrados mínimos. Por lo tanto, para lograr mayor efectividad, se investigará una estrategia adecuada para elegir  $\mu_k$  en el algoritmo clásico de Levenberg-Marquardt pues, en la práctica, este parámetro modifica el subproblema de cuadrados mínimos lineales a resolver.

Por otra parte, el estudio del comportamiento de las técnicas metaheurísticas ante estos problemas es un tema de investigación abierto. Dichas técnicas, por ejemplo Algoritmos Genéticos u Optimización con Enjambre de Partículas, exploran eficientemente grandes espacios de búsqueda y podrían constituir alternativas útiles. Se las suele utilizar cuando no existe un método exacto de resolución, cuando existe un método exacto que consume mucho tiempo para ofrecer la solución óptima, cuando existen limitaciones de tiempo o bien como paso intermedio para obtener una solución inicial para la aplicación de otra técnica. En tal sentido, como trabajo futuro, planificamos evaluar el comportamiento de una hiperheurística eficiente [21] ante este problema de ajuste de parámetros.

#### 4 Resultados

En primera instancia, para la reacción de RWGS se evaluó la posibilidad de emplear una ecuación cinética del tipo LH-HW propuesta por Xu y Froment [10]. Para RS, por su menor grado de avance, se postuló la ley de potencia. Después de numerosos intentos no se lograron resultados satisfactorios ya que estos dependían fuertemente de los valores iniciales seleccionados.

Con el propósito de disminuir la complejidad numérica y evitar los problemas de sensibilidad inherentes al modelo LH-HW, se decidió adoptar expresiones cinéticas tipo ley de la potencia para ambas reacciones. (Ec. 2 y Ec. 3). Se aplicó el criterio de cuadrados mínimos utilizando diversos puntos iniciales, lo cual demandó excesivo tiempo de cómputo. Hemos observado que la fijación de cualquier conjunto de parámetros iniciales conduce a una convergencia extremadamente lenta. Este comportamiento indica la necesidad de adoptar algún método de selección de los valores iniciales estimados, o bien ciertos cambios en el diseño experimental [9, 22].



En nuestro caso, el contexto permite realizar ciertas suposiciones con el fin de obtener valores iniciales más cercanos. Así, teniendo en cuenta que el grado de avance de la reacción del RS es limitado, se puede asumir operación diferencial. Por lo tanto, la velocidad de reacción  $r_{RS}$  se calculó utilizando la Ec. 6, donde  $X_{CH_4}$  corresponde a la conversión experimental de  $CH_4$ ,  $F_{CH_4}^0$  el flujo molar inicial de  $CH_4$  en mol/h y  $W$  es la masa de catalizador en gramos.

$$r_{RS} = \frac{X_{CH_4} F_{CH_4}^0}{W} \quad (6)$$

Además, se procedió a la linealización de la Ec. 3 mediante logaritmos obteniéndose la expresión de la Ec. 7.

$$\log r_{RS} = \log k_{RS} + e \log p_{CH_4} + f \log p_{CO_2} + g \log p_{CO} + h \log p_{H_2} \quad (7)$$

Las presiones parciales utilizadas en la Ec. 6 fueron calculadas como un promedio entre las presiones de entrada y las de salida. Así, utilizando los 15 datos experimentales disponibles, se realizó el ajuste de parámetros por cuadrados mínimos entre el  $\log r_{RS}$  experimental y el predicho por el modelo.

**Tabla 1.** Valores iniciales obtenidos por reformulación de la Ec. 3

$k_{RS}$	$e$	$f$	$g$	$h$	MAPE [%]
0,290	0,574	1,574	-0,737	-0,820	4,92

En particular, los valores obtenidos en la Tabla 1 fueron utilizados como punto de inicialización para la optimización del problema completo. El optimizador convergió a los parámetros reportados en la primera fila de las Tablas 2 y 3. Los valores corresponden a las masas de catalizador expresadas en gramos, las presiones parciales, en bar y el caudal  $F_{CO_2}^0$ , en mol/h.

**Tabla 2.** Parámetros cinéticos estimados para RWGS.

¿Con Valores atípicos?	$k_{fRWGS}$	$a$	$b$	$c$	$d$
SI	0,14	1,43	1,07	-1,13	-1,16
NO	0,06	0,59	0,61	-0,65	-1,47

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos estimados para RS

¿Con Valores atípicos?	$k_{fRS}$	$e$	$f$	$g$	$h$
SI	0,08	0,47	1,05	-0,48	-0,82
NO	0,043±0,006	0,386±0,003	0,731±0,055	-0,702±0,082	-0,685±0,031

Dada la limitada cantidad de datos experimentales, en nuestro caso ha sido imposible identificar a priori los valores experimentales atípicos (outliers), pues las técnicas existentes para su detección previa [23] son inherentemente estadísticas. Una vez realizado un primer ajuste de parámetros, dichos valores recién pudieron ser detectados comparando las conversiones experimentales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  versus las predichas por el modelo. En la Fig. 4 puede observarse la existencia de valores atípicos, indicados como los puntos A, B y C.

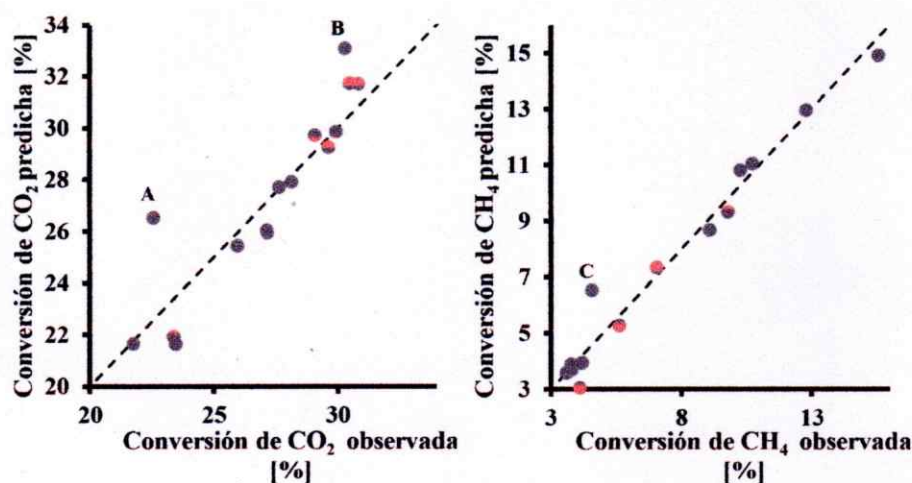


Fig. 4. - Gráficos de paridad.

Al eliminar los tres outliers y realizar nuevamente el ajuste de parámetros, se obtuvieron los resultados que se muestran en la última fila de las Tablas 2 y 3. Esta combinación de parámetros es la más confiable que hemos podido hallar hasta el presente, con un MAPE asociado menor al 7%.

A los efectos de acotar el valor de estos parámetros se procedió a la determinación de los intervalos de confianza. Para esto se utilizaron los resultados de 39 ajustes, realizados con diferentes valores iniciales, que permitieron el cálculo de la desviación standard. Para la reacción de RS se obtuvieron los valores máximos y mínimos que se muestran en la Tabla 3. Se puede apreciar que la menor diferencia se obtuvo en el orden de reacción para el  $\text{CH}_4$  reactante cuya concentración fue modificada en un rango mas amplio (ver Figura 2). Cuando se realizó el mismo trabajo para RWGS el rango de variación de los parámetros fue excesivo (40-50%), y por esta razón no son informados. Este comportamiento se atribuye a condiciones del trabajo experimental. En primer término es evidente que el número de experiencias realizadas es reducido. Por otra parte, como se observa en la Figura 2, la concentración de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  se mantuvo prácticamente constante, por lo que es de esperar menor incidencia en la reacción RWGS. Además, la

conversión de CO<sub>2</sub> fue en la mayoría de las experiencias cercana al valor de equilibrio. Solo en 4 de las 15 corridas la diferencia entre la conversión de equilibrio y la experimental fue superior al 20%. Esta condición es el resultado de la velocidad espacial empleada. Para obtener resultados más confiables será necesario: a) realizar un mayor número de experiencias explorando el efecto de los productos de reacción (CO y/o H<sub>2</sub>O) en la alimentación, b) aumentar el caudal de alimentación para obtener conversiones de CO<sub>2</sub> más alejadas del valor de equilibrio y c) utilizar un mayor rango de concentraciones de H<sub>2</sub>.

Utilizando los parámetros cinéticos obtenidos cabe estimar la velocidad de reacción de RWGS y RS a efectos comparativos. Para presiones parciales promedio entre los valores de entrada y salida, de una experiencia realizada con 30 mg de catalizador resulta:  $r_{RWGS} = 4,11$  gmol CO<sub>2</sub>/gcat h;  $r_{RS} = 0,17$  gmol CH<sub>4</sub>/gcat h comprobándose que las ecuaciones cinéticas predicen la mayor actividad catalítica de la reacción de interés.

A 600°C, Cui *et al.* [24] estudiaron la cinética de RS sobre un catalizador de Ni (8%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando una ecuación tipo ley de la potencia. Encontraron órdenes de reacción de 0,72 y 0,41 para el CH<sub>4</sub> y el CO<sub>2</sub>, respectivamente. Para el H<sub>2</sub> el orden es prácticamente nulo y el de CO es -0,37. En nuestro caso, el orden de reacción del CH<sub>4</sub> es menor (0,39) y el de CO<sub>2</sub> es más elevado (0,73). Dado que el estudio fue realizado con presiones parciales muy bajas, la velocidad de reacción no es comparable. Como se ha mencionado anteriormente, no existen estudios de RWGS en presencia de CH<sub>4</sub> lo que impide un mejor análisis de nuestros resultados.

## 5 Conclusiones

Con el propósito de modelar detalladamente un proceso de producción de metanol modificado para aceptar gas natural con un alto contenido de CO<sub>2</sub> (50-60%) como alimentación, se estudió la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador comercial de reformado de Ni. En este manuscrito se analizan los datos recolectados experimentalmente, para luego realizar el ajuste de los parámetros cinéticos correspondientes. Se comprobó que se producen simultáneamente la reacción RWGS y la de reformado seco., siendo la primera la de mayor grado de avance.

Se investigó en primer lugar un modelo cinético propuesto en la literatura para la reacción de RWGS [10]. Mediante un análisis de sensibilidad, se detectaron las severas limitaciones del modelo referidas al efecto de las perturbaciones. Más aún, al efectuar el ajuste de datos, hemos observado que el problema de cómputo que surge de dicho modelo tiene problemas numéricos de estabilidad.

Dadas las dificultades numéricas inherentes al modelo L-H tradicional, se decidió recurrir a expresiones del tipo ley de la potencia para ambas reacciones. No se puede afirmar que existe una técnica general infalible para atacar el problema de estimación de parámetros mediante cuadrados mínimos no lineales. Hemos comprobado que la fijación de cualquier conjunto de parámetros iniciales es ineficiente pues la convergencia requiere un prohibitivo esfuerzo computacional. Para RS ha sido posible la linealización del modelo cinético para obtener valores iniciales aproximados. Esta técnica

condujo a un ajuste exitoso, solo para RS. En el caso de la reacción RWGS los parámetros obtenidos son solo aproximados, debido esencialmente a condiciones operativas de la experimentación que han sido identificadas y deberán ser modificadas. A continuación, se identificaron los valores atípicos que fueron removidos para lograr el ajuste final.

Dado que la metodología propuesta emplea la totalidad de la información experimental disponible con fines de ajuste, resulta necesaria una validación de los resultados con datos experimentales independientes. Por lo tanto, como trabajo futuro, se planifica efectuar algunos experimentos adicionales con el fin de validar los parámetros cinéticos hallados. A pesar de las dificultades encontradas, el ajuste con la ley de la potencia presentado aquí servirá para una primera estimación del tamaño y costo del reactor de hidrogenación si se optara por la utilización de un catalizador típico de reformado.

## Referencias

1. Cañete, B., Gigola, C. E., Brignole, N. B.: Synthesis gas processes for methanol production via CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(17), 7103–7112 (2014).
2. Cañete, B.: Aprovechamiento del gas natural con alto contenido de CO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. (2015).
3. Cañete, B., Gigola, C. E., Brignole, N. B.: Enhancing the potential of methane combined reforming for methanol production via partial CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(22), 6480–6492 (2017).
4. Cañete, B., Brignole, N. B., Gigola, C. E.: Methanol production from high CO<sub>2</sub> content natural gas. In: Eden, M.R., Ierapetritou, M.G., Towler G.P. (eds.), PSE 2018, Computer Aided Chemical Engineering, vol. 44, pp. 151-156. Elsevier, Amsterdam (2018).
5. Joo, O-S.: Camere process for carbon dioxide hydrogenation to form methanol. *Catalysis Laboratory, Korea Institute of Science and Technology* (1999).
6. Mezaki, R., Kittrell, J. R.: Parametric sensitivity in fitting nonlinear kinetic models. *Industrial & Engineering Chemistry* 59(5), 63-69 (1967).
7. Seinfeld, J. H.: Nonlinear estimation theory. *Industrial & Engineering Chemistry* 62(1), 32-42 (1970).
8. Al-Ubaid, A. S.: Methane steam reforming activity, stability and characterisation of nickel catalysts. Ph. D. Thesis. University of Notre Dame, IN, USA (1984).
9. Agnelli, M. E., Ponzi, E. N., Yeramian, A. A.: Catalytic deactivation on methane steam reforming catalysts. 2. Kinetic study. *Industrial & engineering chemistry research* 26(8), 1707-1713 (1987).
10. Xu, J., Froment, G. F.: Methane steam reforming, methanation and water- gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE journal* 35(1), 88-96 (1989).
11. Hou, K., Hughes, R.: The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O catalyst. *Chemical Engineering Journal* 82(1-3), 311-328 (2001).
12. Meloni, E., Martino, M., Palma, V.: A short review on Ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming. *Catalysts* 10(3), 352 (2020).
13. Wolf, A., Jess, A., Kern, C.: Syngas Production via Reverse Water- Gas Shift Reaction over a Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Catalyst Stability, Reaction Kinetics, and Modeling. *Chemical Engineering & Technology* 39(6), 1040-1048 (2016).
14. Maklavany, D. M., Shariati, A., Khosravi-Nikou, M. R., Roozbehani, B.: Hydrogen production via low temperature water gas shift reaction: kinetic study, mathematical modeling,

- simulation and optimization of catalytic fixed bed reactor using gPROMS. *Chemical Product and Process Modeling* 12(3) (2017).
15. Vidal Vázquez, F., Pfeifer, P., Lehtonen, J., Piermartini, P., Simell, P., Alopaeus, V.: Catalyst screening and kinetic modeling for CO production by high pressure and temperature reverse water gas shift for Fischer–Tropsch applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(45), 13262-13272 (2017).
  16. Schulz, P. Gonzalez M., Quincoses C., Gigola, C.: Methane Reforming with Carbon Dioxide. The Behavior of Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-CeO<sub>x</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 9020-9029 (2005).
  17. Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H., Wright, P. E.: Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal of Optimization* 9(1), 112–147 (1998).
  18. Bogacki, P., Shampine, L.F.: A 3(2) pair of Runge-Kutta formulas, *Appl. Math. Letters*, Vol. 2, pp. 321–325 (1989).
  19. Shampine, L. F., Reichelt, M.W.: The MATLAB ODE Suite,” *SIAM Journal on Scientific Computing*, Vol. 18, pp. 1–22 (1997).
  20. Moré, J.J.: The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory, *Numerical Analysis*, ed. G. A. Watson, *Lecture Notes in Mathematics* 630, Springer Verlag, pp 105–116 (1977).
  21. Oteiza P.P., Ardenghi J.I., Brignole N.B.: Computational intelligence for process-optimization software. *Proceedings of the 30th European Symposium on Computer Aided Chemical Engineering (ESCAPE 30)*, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam, Vol. 47, Part A, pp. 1741–1746, (2020)
  22. Kittrell, J. R., Hunter, W. G., Watson, C. C.: Nonlinear least squares analysis of catalytic rate models. *AIChE Journal*, 11(6), 1051-1057 (1965).
  23. Buzzi-Ferraris, G., Manenti, F.: Outlier detection in large data sets. *Computers & chemical engineering* 35(2), 388-390 (2011).
  24. Cui, Y., Zhang, H., Xu, H., Xu, H., Li, W.: Kinetic study of the catalytic reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> to syngas over Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catalysis A*, 318, 79-88 (2007).