

Modelado Cinético de Adsorción de CO₂ para Simulaciones de Power-to-Methane

D. Ruiz-Alejos Rodríguez, V.D. Mercader, P. Sanz-Monreal, J. Herguido, J. A. Peña

Catalysis and Reactor Engineering Group (CREG); Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A,) Universidad Zaragoza
Mariano Esquillor s/n, 50018,Zaragoza, Spain.
Tel. +34- 876555485, e-mail: 826602@unizar.es



Introducción

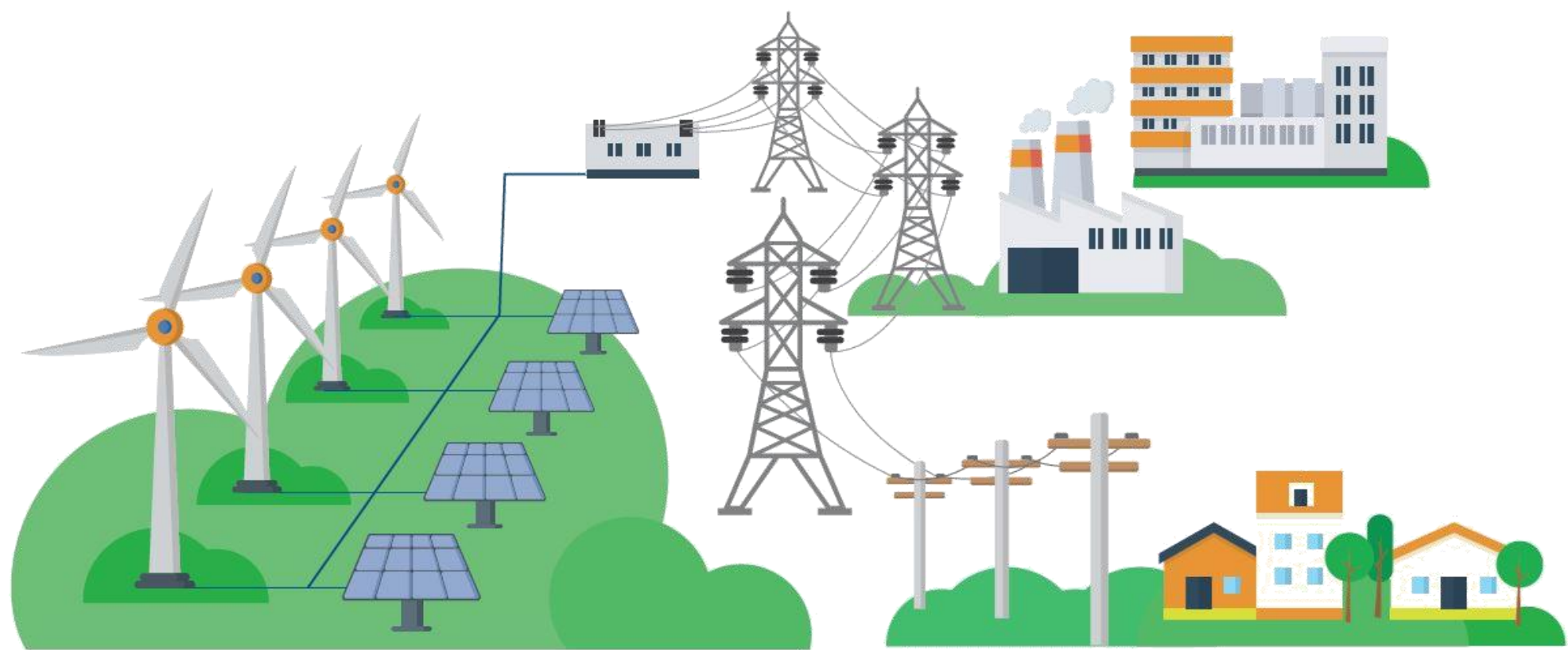


Figura 1. Esquema conceptual de sistema de "sector coupling" Referencia [1]

La transición energética actual promueve el "sector coupling" integrando fuentes renovables en múltiples sectores. En este contexto, la tecnología **Power to Methane (P2M)** permite almacenar excedentes de energía renovable mediante la conversión de CO₂ y H₂ renovable en metano sintético (SNG) vía la reacción de **Sabatier** (r.1).



En este trabajo se modeló la adsorción de CO₂ en sólidos a partir de datos obtenidos mediante termogravimetría (TGA) [2], evaluando modelos cinéticos para optimizar el diseño de equipos en plantas piloto o comerciales y supervisar su operación.

Experimental

Para describir las cinéticas de CO₂ adsorbido se emplearon distintos modelos matemáticos, para los que se obtuvieron el valor de sus parámetros característicos partir de datos TGA.

Linear Driving Force (LDF) $n=1$

$$dq(t)/dt = k_{LDF} \cdot [q_{eq} - q(t)] \quad (Ec.1)$$

Elección del rango (franja roja) de datos experimentales (universo muestral) susceptible de ser ajustado al modelo. Aplicación a dos ciclos consecutivos

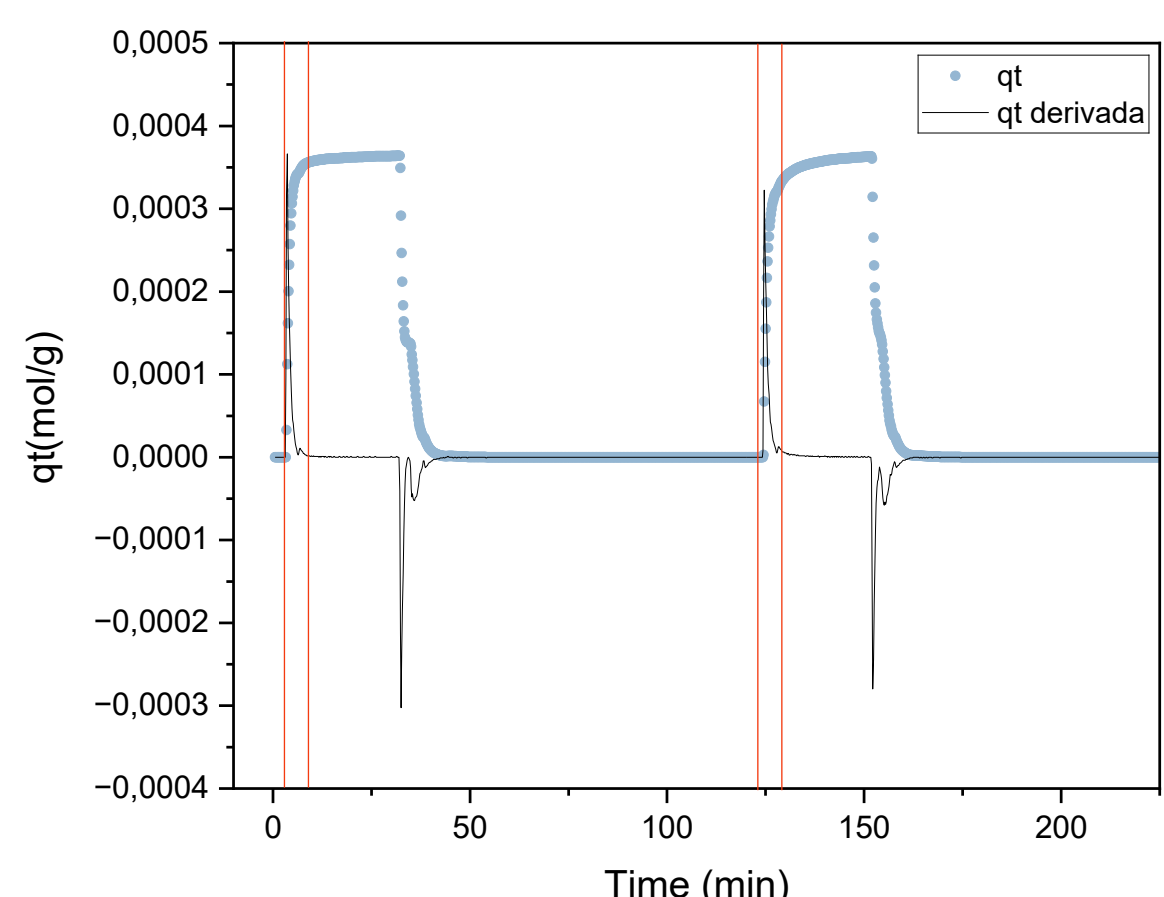


Figura 2. Datos experimentales de adsorción de CO₂ sobre sólido NiFe soportado en γ -Al₂O₃ con sólido adsorbente Na₂O; Variación de tendencia de datos de adsorción

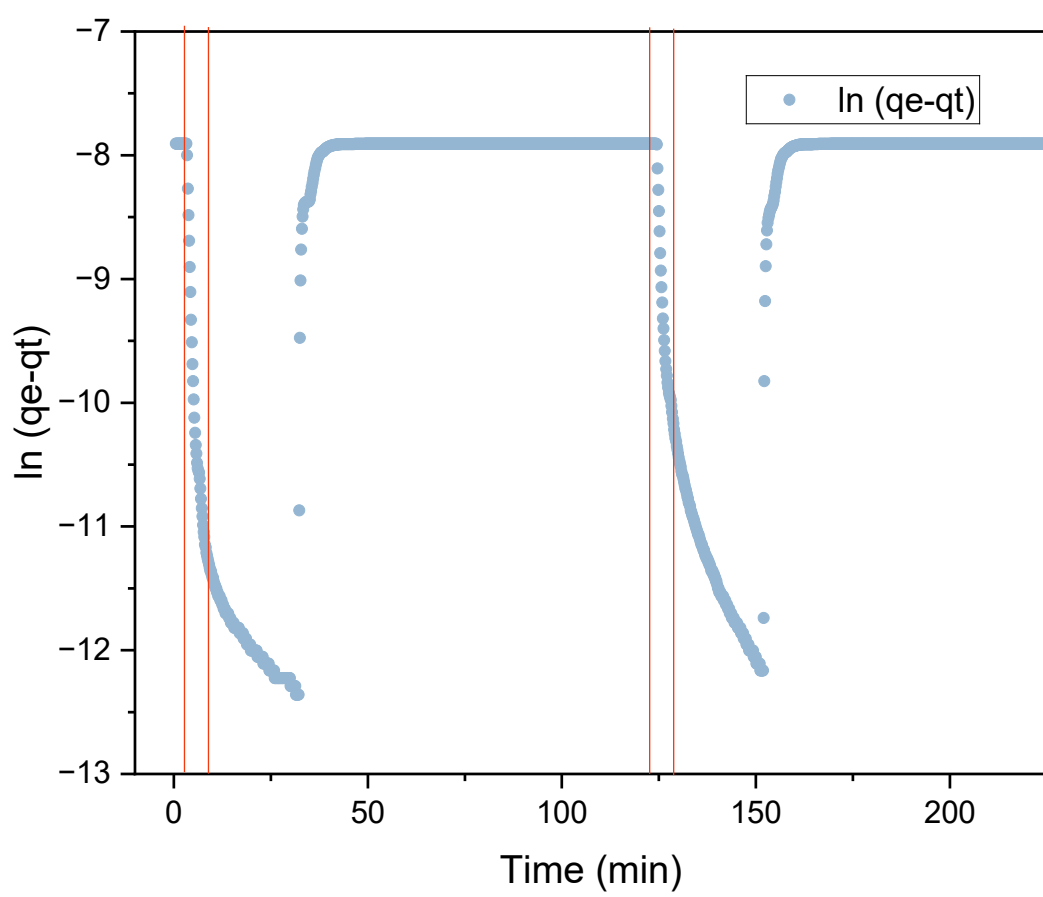


Figura 3. Datos experimentales linealizados de adsorción de CO₂ sobre sólido NiFe soportado en Al₂O₃ con sólido adsorbente Na₂O en función del tiempo

Ajuste lineal de $\ln[q_{eq} - q(t)]$ en función del tiempo.

Linear Driving Force (LDF) $n \neq 1$

$$dq(t)/dt = k_n \cdot [q_{eq} - q(t)]^n \quad (Ec.2)$$

Avrami

$$dq(t)/dt = k_A^n \cdot t^{n-1} \cdot (q_e - \bar{q}_t) \quad (Ec.3)$$

Veneman

$$dq(t)/dt = k_{v1} p_{CO_2} (q_e - \bar{q}) \quad (Ec.4)$$

$$dq(t)/dt = k_{v2} p_{CO_2} (q_e - \bar{q})^2 \quad (Ec.5)$$

$q(t)$ Cantidad de CO₂ adsorbida a un tiempo t ($\mu\text{mol CO}_2 / g_{\text{adsorbente}}$)
 q_{eq} Cantidad de adsorción CO₂ de en el equilibrio ($\mu\text{mol CO}_2 / g_{\text{adsorbente}}$)
 k Constante de adsorción del modelo (**unidades dependientes del modelo**)
 n Orden del modelo de adsorción

Tabla 1. Condiciones experimentales para obtención de valores de adsorción de CO₂

CONDICIONES DE OPERACIÓN
Flujo total 150 mL(SATP)/min
Temperatura 400 °C
Sólido adsorbente Na ₂ O
Fase Activa NiFe soportado en Al ₂ O ₃ .

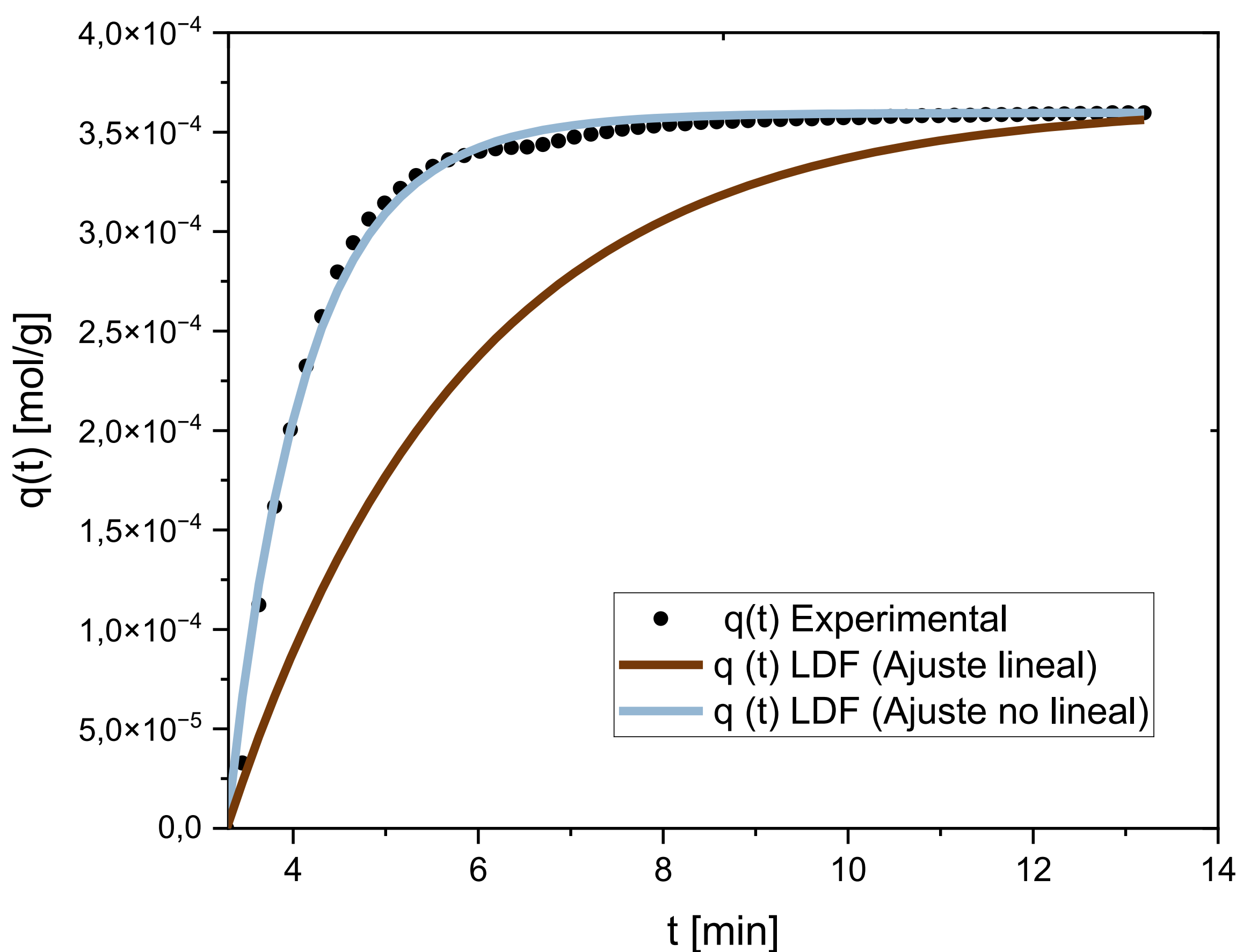


Figura 4. Datos experimentales de adsorción de $q(t)$, y valores modelados utilizando un ajuste LDF lineal y no lineal en función del tiempo, t . Flujo total: 150 mL(SATP)/min; Temperatura: 400 °C; Adsorbente: sólido de Na₂O; Catalizador: NiFe soportado en Al₂O₃.

Parámetros estadísticos

RMSE: Error cuadrático medio
MAE: Error absoluto medio
R²: Coeficiente de determinación

Tabla 2. Datos estadísticos obtenidos para el modelo LDF con ajuste lineal y no lineal.

Modelo	RMSE	MAE	R ²
LDF (Ajuste lineal)	0.00007	0.00005	0.10
LDF (Ajuste no lineal)	0.000006	0.000004	0.99

Resultados y conclusiones

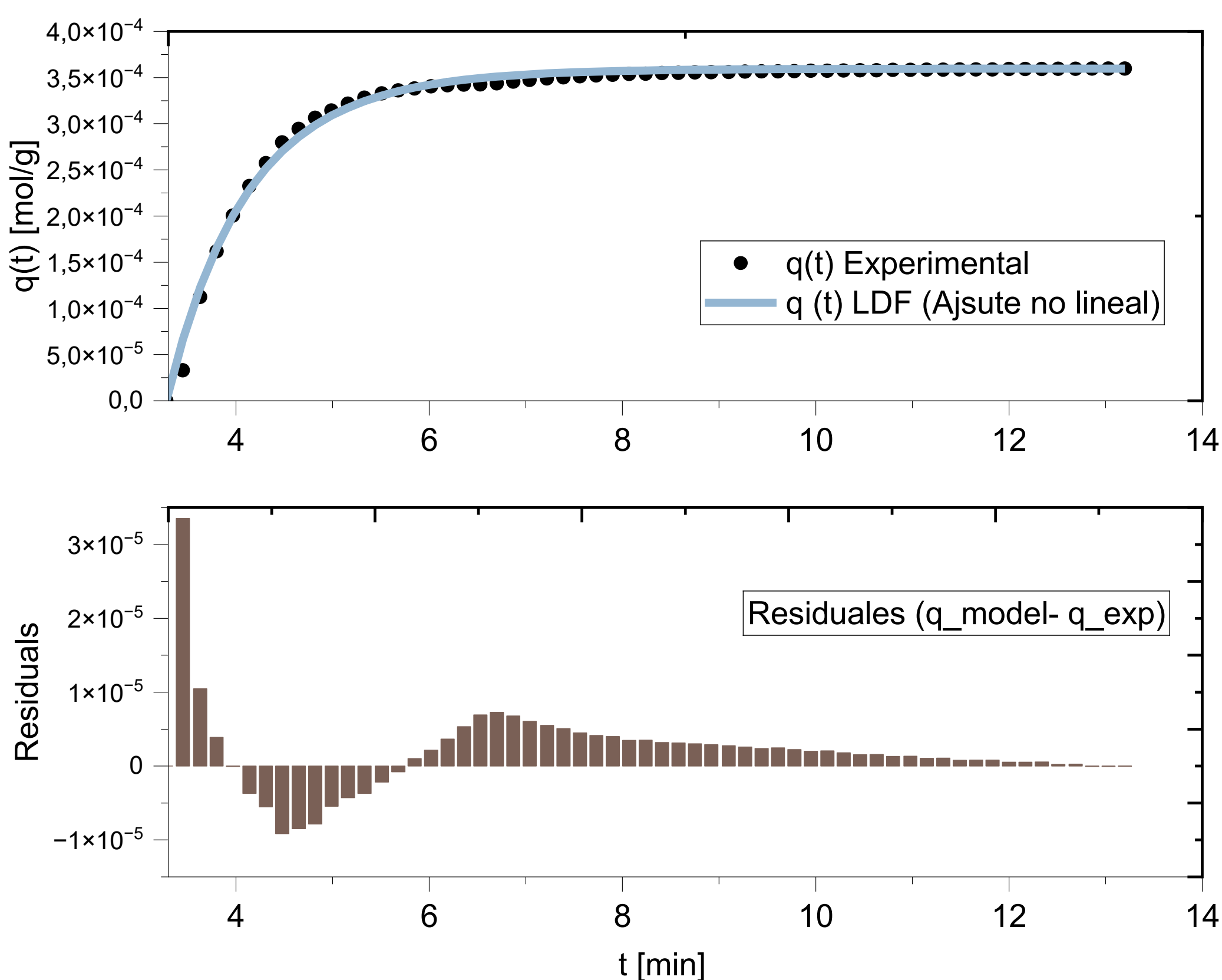


Figure 5. Residuales de ajuste LDF no lineal (orden libre) frente al tiempo para los datos de adsorción de CO₂ en Na₂O/NiFe-Al₂O₃ a 400 °C y 150 mL(SATP)/min

1

El ajuste no lineal del modelo LDF (exponente libre, $n \neq 1$) ofrece una representación más fiel de la cinética de adsorción de CO₂ que el ajuste lineal de primer orden.

2

Esta mejora se refleja, tanto en la correspondencia visual con los datos experimentales (Figura 4), como en los indicadores estadísticos (Tabla 2):

RMSE: 0.000006 vs. 0.00007 | MAE: 0.000004 vs. 0.00005 | R²: 0.99 vs. 0.10

3

El análisis de residuos (Figura 5) confirma la validez del modelo no lineal, mostrando valores pequeños, aleatoriamente distribuidos y sin tendencias sistemáticas.

4

El exponente libre sugiere aspectos del mecanismo de adsorción que podrían investigarse en mayor profundidad mediante modelos avanzados como Veneman o Avrami.

