

# Trabajo Fin de Grado

Cinética y equilibrio de adsorción de agua con zeolitas LTA (3A y 5A) para el proceso de metanación de CO<sub>2</sub> (Sorption Enhanced Sabatier Reaction – SESaR)

Kinetics and equilibrium of water adsorption with LTA zeolites (3A and 5A) for the CO<sub>2</sub> methanation process (Sorption Enhanced Sabatier Reaction – SESaR)

Autora:

María Trallero Laborda

Directores:

Javier Herguido Huerta

Andrés Sanz Martínez

## AGRADECIMIENTOS

Llegó el día tan esperado durante estos años. Ha sido un periodo muy intenso en el que he crecido tanto a nivel científico como a nivel personal. Ha sido un camino difícil a la par que bonito, del que tendré un recuerdo para toda la vida.

Para comenzar, agradecer a Javier Herguido, Andrés Sanz y José Ángel Peña, por la confianza, la dedicación y el trato inmejorable. Gracias también por la gran ayuda y conocimientos que me habéis aportado. Me habéis hecho sentir muy cómoda, aún en esta difícil situación social en la que hemos trabajado. Sin ninguna duda, esta etapa final ha superado mis expectativas, gracias a vosotros.

Por otro lado, gracias a mis amigos, que me han visto crecer durante todas las etapas de mi vida y me acompañan en cada logro y cada fracaso, tendiéndome siempre la mano. Gracias también a todos los amigos y compañeros que he conocido durante esta etapa, por disfrutar y celebrar conmigo los buenos momentos, y por el apoyo recibido en los momentos más difíciles. Todos vosotros habéis sido un pilar fundamental durante este periodo.

Y por último, agradecer a mi familia, por ser una constante fuente de apoyo e inspiración, por confiar y creer en mí siempre. Gracias por el ánimo y las fuerzas para seguir adelante.

En definitiva, gracias a todas las personas que han hecho de este recorrido un viaje apasionante.

María

## CINÉTICA Y EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE AGUA CON ZEOLITAS LTA (3A Y 5A) PARA EL PROCESO DE METANACIÓN DE CO<sub>2</sub> (SORPTION ENHANCED SABATIER REACTION – SESAR)

### RESUMEN

Se prevé que la población mundial aumente en las próximas décadas, lo que conllevará un aumento de la demanda energética, actualmente cubierta con el uso de combustibles fósiles. Este recurso es finito, además de contaminante, por lo que se investiga en alternativas como las energías renovables. A pesar de que el uso y la capacidad energética de las energías renovables ha aumentado a lo largo de los años, el almacenamiento de estas sigue suponiendo un problema debido a ser un recurso de disponibilidad discontinua.

Como resultado de esta necesidad, surge el concepto *Power-to-Gas*. Este proceso consiste en dar uso al excedente eléctrico transformándolo, vía hidrólisis de agua, en hidrógeno, o mediante una segunda conversión a partir de dióxido de carbono, en metano. La reacción que rige este proceso de metanación de CO<sub>2</sub>, se conoce como reacción de *Sabatier*.

Actualmente, la reacción de *Sabatier* ha sido ampliamente estudiada, tanto su catálisis, como las condiciones de operación óptimas que mejoren el rendimiento a metano. Fruto de estas investigaciones surge el concepto llamado *Sorption Enhanced Sabatier Reaction (SESaR)*, según el cual se desplaza el equilibrio de la reacción hacia la formación de metano mediante la introducción de un material que además de catalizar la reacción, adsorba preferentemente agua (subproducto de la reacción de metanación).

Como material adsorbente se analiza en este trabajo, debido a sus características a priori adecuadas, la zeolita Linde Tipo A en sus variantes 3A y 5A, siendo la fase activa un catalizador de níquel soportado sobre alúmina. Sin embargo, las zeolitas tienen una capacidad limitada de adsorción, por lo que será necesaria una etapa de regeneración (desorción) posterior.

Un aspecto crucial para la caracterización del proceso y el diseño del sistema de reacción, es cuantificar tanto la capacidad como la rapidez de adsorción/desorción de esos sólidos para la *SESaR*. Con el fin de determinarlas, se efectúan una serie de experimentos termogravimétricos en un equipo de análisis térmico simultáneo (STA) y se estudia la cinética y el equilibrio de adsorción de agua como adsorbato principal, así como de otras especies presentes en la atmósfera de reacción (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) y el comportamiento conjunto de estas especies (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O).

## Índice de contenido

1.	Introducción.....	9
1.1.	Situación energética actual .....	9
1.1.	Power -to-gas (PtG) .....	9
1.2.	Sorption Enhanced Sabatier Reaction (SESaR).....	11
2.	Objetivos y estructura .....	13
3.	Modelos cinéticos e isothermas .....	14
3.1.	Isothermas de adsorción.....	14
3.1.1.	Isotherma de Langmuir .....	14
3.1.2.	Isotherma de Freundlich .....	14
3.1.3.	Isotherma de Sips.....	14
3.2.	Modelos cinéticos de adsorción/desorción .....	15
3.2.1.	Modelo potencial, n=1 .....	15
3.2.2.	Modelo potencial, orden n=2 .....	15
3.2.3.	Modelo de Avrami, orden n <sub>A</sub> .....	16
4.	Experimental.....	17
4.1.	Sistema experimental .....	17
4.1.1.	Equipo de análisis termogravimétrico (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter .....	17
4.1.2.	Sólidos (zeolitas LTA 3A y 5A) .....	18
4.2.	Proceso experimental.....	19
4.2.1.	Descripción de experimentos. Procedimientos. ....	19
4.2.2.	Experimentos STA (H <sub>2</sub> O, otras especies y adsorción conjunta).....	19
4.2.3.	Condiciones experimentales .....	20
4.3.	Tratamiento de datos .....	22
4.3.1.	Determinación de intervalos de ajuste. ....	22
4.3.2.	Linealización. Ajuste por minimización de errores. ....	23
4.3.3.	Modelos de ajuste. Criterios de selección de modelo .....	24
5.	Resultados .....	26
5.1.	Isotherma de adsorción de h <sub>2</sub> O en zeolitas 3A y 5A .....	26
5.2.	Cinéticas de adsorción y desorción de h <sub>2</sub> O en zeolitas 3A y 5A .....	26
5.2.1.	Selección del modelo cinético de adsorción .....	26
5.2.2.	Ajuste multivariable y MSC. Zeolitas 5A.....	28
5.2.3.	Curvas de adsorción ajustadas vs. experimentales .....	30
5.3.	Isothermas y cinéticas de adsorción y desorción de CO <sub>2</sub> en zeolitas 3A y 5A .....	31
5.4.	Isothermas y cinéticas de adsorción y desorción de CH <sub>4</sub> en zeolitas 3A y 5A .....	33

5.5.	Predicción del comportamiento conjunto: experimentos combinados .....	34
6.	Conclusiones .....	36
7.	Bibliografía.....	38
8.	Anexos .....	40
8.1.	Anexo A. Isotermas de adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A y 5A. ....	40
8.1.1.	Isoterma de Langmuir .....	40
8.1.2.	Isoterma de Freundlich .....	41
8.1.3.	Isoterma de Sips.....	42
8.2.	Anexo B. Cinéticas de adsorción y desorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A y 5A. ....	46
8.2.1.	Modelos cinéticos potenciales .....	46
8.2.2.	Ajuste multivariable .....	47
8.3.	Anexo C. Isotermas y cinéticas de adsorción y desorción de CO <sub>2</sub> en zeolitas 3A y 5A. ....	53
8.3.1.	Isotermas de adsorción .....	53
8.3.2.	Cinética de adsorción y desorción de CO <sub>2</sub> .....	55
8.4.	Anexo D. Isotermas y cinéticas de adsorción y desorción de CH <sub>4</sub> en zeolitas 3A y 5A. ....	56
8.4.1.	Isotermas de adsorción .....	56
8.4.2.	Cinética de adsorción y desorción de CH <sub>4</sub> .....	58

## Índice de Figuras

Figura 1. Contribución al consumo de energía por cada combustible a lo largo del tiempo.....	9
Figura 2. Evolución de capacidad energética generada por energías renovables.....	10
Figura 3. Sistema experimental .....	17
Figura 4. Esquema de la STA.....	17
Figura 5. Correlación entre las propiedades de las zeolitas y las moléculas que pueden ser adsorbidas [21] .....	18
Figura 6. Representación de los intervalos de ajuste de adsorción y desorción en función del valor de la pendiente móvil en el caso de adsorción de H <sub>2</sub> O a 250°C, 5%volH <sub>2</sub> O, con zeolita LTA 5A.....	23
Figura 7. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 3A.....	27
Figura 8. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 5A.....	27
Figura 9. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para desorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 3A.....	27
Figura 10. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para desorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 5A.....	28
Figura 11. Curvas de adsorción (izq.) y desorción (dcha.) experimentales frente a ajustadas de H <sub>2</sub> O en zeolita 5A a 250°C 12%vol.H <sub>2</sub> O para los casos de complejidad del ajuste multivariable	29
Figura 12. Evolución de la constante combinada (caso 3') $k_{pw}$ con la temperatura para la adsorción y la desorción de agua en zeolita 5A. El orden $n_{com}$ del ajuste se presenta como valor al lado de cada símbolo.....	30
Figura 13. Curvas de adsorción (izq.) y desorción (dcha.) de H <sub>2</sub> O en zeolita 3A a 250°C 12%vol.H <sub>2</sub> O.....	30
Figura 14. Curvas de adsorción (izq.) y desorción (dcha.) de H <sub>2</sub> O en zeolita 3A a 250°C 12%vol.H <sub>2</sub> O.....	31
Figura 15. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CO <sub>2</sub> a 250°C 12%volCO <sub>2</sub> en zeolita 3A.....	32
Figura 16. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CO <sub>2</sub> a 250°C 12%volCO <sub>2</sub> en zeolita 5A.....	32
Figura 17. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CH <sub>4</sub> a 250°C 12%volCO <sub>2</sub> en zeolita 3A.....	33

Figura 18. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CH <sub>4</sub> a 250°C 12%volCO <sub>2</sub> en zeolita 5A.....	34
Figura 19. Adsorción conjunta secuencial de 10%volH <sub>2</sub> O, 40%volCO <sub>2</sub> a 250°C .....	34
Figura 20. Adsorción conjunta secuencial de 10%volH <sub>2</sub> O y 40%volCH <sub>4</sub> a 250°C.....	35
Figura 21. Representación de la linealización de la isoterma de Langmuir para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 3A. ....	40
Figura 22. Representación de la linealización de la isoterma de Langmuir para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 5A. ....	40
Figura 23. Representación de la linealización de la isoterma de Freundlich para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 3A. ....	41
Figura 24. Representación de la linealización de la isoterma de Freundlich para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 5A. ....	41
Figura 25. Representación de la isoterma de Sips n = 0.1 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	42
Figura 26. Representación de la isoterma de Sips n = 0.2 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	42
Figura 27. Representación de la isoterma de Sips n = 0.3 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	42
Figura 28. Representación de la isoterma de Sips n = 0.4 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	43
Figura 29. Representación de la isoterma de Sips n = 0.5 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	43
Figura 30. Representación de la isoterma de Sips n = 0.6 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	43
Figura 31. Representación de la isoterma de Sips n = 0.7 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	44
Figura 32. Representación de la isoterma de Sips n = 0.8 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	44
Figura 33. Representación de la isoterma de Sips n = 0.9 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	44
Figura 34. Representación de la isoterma de Sips n = 1 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).....	45
Figura 35. Representación de la isoterma de Sips n = 1.1 para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). ....	45

Figura 36. Representación de la isoterma de Sips $n = 1.2$ para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha). .....	45
Figura 37. Constante cinética $k_1$ para adsorción (izq) y desorción (dcha) de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A. ....	46
Figura 38. Constante cinética $k_1$ para adsorción (izq) y desorción (dcha) de H <sub>2</sub> O en zeolitas 5A. ....	47
Figura 39. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 250°C 5%volH <sub>2</sub> O.....	47
Figura 40. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 250°C 8%volH <sub>2</sub> O.....	47
Figura 41. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 250°C 10%volH <sub>2</sub> O....	48
Figura 42. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 5%volH <sub>2</sub> O.....	48
Figura 43. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 8%volH <sub>2</sub> O.....	48
Figura 44. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 10%volH <sub>2</sub> O....	49
Figura 45. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 12%volH <sub>2</sub> O....	49
Figura 46. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 5%volH <sub>2</sub> O.....	49
Figura 47. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 5%volH <sub>2</sub> O.....	50
Figura 48. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 10%volH <sub>2</sub> O....	50
Figura 49. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 12%volH <sub>2</sub> O....	50
Figura 50. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 5%volH <sub>2</sub> O.....	51
Figura 51. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 8%volH <sub>2</sub> O.....	51
Figura 52. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 10%volH <sub>2</sub> O....	51
Figura 53. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 12%volH <sub>2</sub> O....	52
Figura 54. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 5%volH <sub>2</sub> O.....	52
Figura 55. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 8%volH <sub>2</sub> O.....	52
Figura 56. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 8%volH <sub>2</sub> O.....	53
Figura 57. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 8%volH <sub>2</sub> O.....	53
Figura 58. Linealización isoterma de Langmuir. Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	53
Figura 59. Linealización isoterma de Freundlich. Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	54
Figura 60. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CO <sub>2</sub> para zeolita 3A .....	55
Figura 61. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CO <sub>2</sub> para zeolita 5A .....	56
Figura 62. Linealización isoterma de Langmuir. Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	56
Figura 63. Linealización isoterma de Freundlich. Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	57



Figura 64. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CH <sub>4</sub> para zeolita 3A.....	58
Figura 65. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CO <sub>2</sub> para zeolita 5A .....	59

## Índice de Tablas

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas en los experimentos STA.....	21
Tabla 2. Experimentos realizados en adsorción de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> .....	22
Tabla 3. Parámetros de la isoterma de Langmuir para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A y 5A. ...	26
Tabla 4. Parámetros obtenidos con ajuste multivariable para adsorción y desorción de H <sub>2</sub> O en zeolita 5A a 250°C y 12%vol.H <sub>2</sub> O.....	28
Tabla 5. IC generalizados obtenidos mediante BIC como MSC en adsorción y desorción de H <sub>2</sub> O en la zeolita 5A .....	29
Tabla 6. Parámetros de la isoterma de Freundlich para adsorción de CO <sub>2</sub> en zeolitas 3A y 5A..	31
Tabla 7. Parámetros de la isoterma de Freundlich para adsorción de CH <sub>4</sub> en zeolitas 3A y 5A..	33
Tabla 8. Parámetros de la isoterma de Freundlich para adsorción de H <sub>2</sub> O en zeolitas 3A y 5A.	41
Tabla 9. Suma de cuadrados (SSE <sup>2</sup> ) para cada valor de n a una temperatura para zeolita 3A....	45
Tabla 10. Suma de cuadrados (SSE <sup>2</sup> ) para cada valor de n a una temperatura para zeolita 5A..	46
Tabla 11. Minimización de SSE <sup>2</sup> y parámetro n correspondiente.....	46
Tabla 12. Parámetros de la isoterma de Langmuir para adsorción de CO <sub>2</sub> .....	54
Tabla 13. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CO <sub>2</sub> .....	54
Tabla 14. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CO <sub>2</sub> .....	54
Tabla 15. Parámetros del modelo potencial n = 1 para adsorción de CO <sub>2</sub> .....	55
Tabla 16. Parámetros del modelo potencial n=1 para desorción de CO <sub>2</sub> . .....	55
Tabla 17. Parámetros de la isoterma de Langmuir para adsorción de CH <sub>4</sub> .....	56
Tabla 18. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CH <sub>4</sub> .....	57
Tabla 19. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CH <sub>4</sub> .....	57
Tabla 20. Parámetros del modelo potencial n = 1 para adsorción de CH <sub>4</sub> .....	58
Tabla 21. Parámetros del modelo potencial n = 1 para desorción de CH <sub>4</sub> .....	58

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

La población mundial ha aumentado a lo largo de los últimos años de manera muy pronunciada y según diferentes estudios, se mantendrá esta tendencia creciente, alcanzándose en 2050 los 9700 millones de personas. [1]

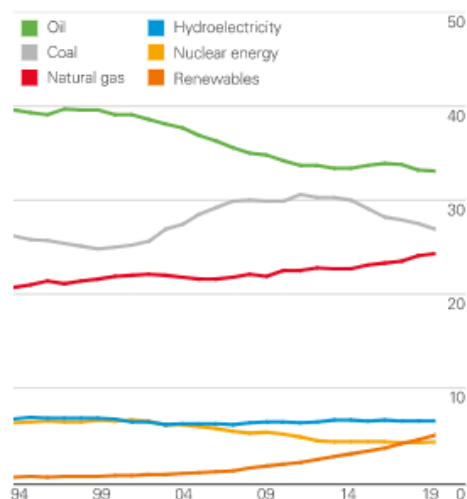


Figura 1. Contribución al consumo de energía por cada combustible a lo largo del tiempo.

Como consecuencia del aumento de la población, se prevé que la demanda energética siga ascendiendo. En 2019, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) pronosticó que esta aumentará un 1.3% cada año hasta 2040. [2]

Este aumento ha sido solventado con el uso de combustibles fósiles, como el petróleo o el carbón. Según el BP Statistical Review de 2019 [3], tal y como se muestra en la Figura 1, se observa la tendencia descendente del petróleo y el carbón (combustibles fósiles más utilizados) y el aumento de la contribución de energía de origen renovable, en actual crecimiento.

En la actualidad, la dependencia del desarrollo con los combustibles fósiles es muy alta. Sin embargo, la cantidad de recursos es finita y disminuye a gran velocidad [4]. Esta disminución de la cantidad de recursos obliga a buscar alternativas y a potenciar el uso de procesos que no dependan de combustibles fósiles. Estas alternativas pretenden remodelar los estándares económicos actuales, convirtiéndolos en modelos circulares, que permitan reducir las generaciones de residuos y emisiones [5]. Un aprovechamiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> ayudaría a alcanzar el modelo económico circular. Se están desarrollando tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO<sub>2</sub> con el objetivo de reducir, y si es posible, mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero y así, luchar contra el cambio climático.

### 1.1. POWER -TO-GAS (PTG)

El uso de energías renovables ha aumentado considerablemente, al igual que su capacidad energética. Según las estadísticas de la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA) [6], la evolución de la capacidad de generación de energías renovables en el mundo, Europa y España es la dada en la Figura 2.

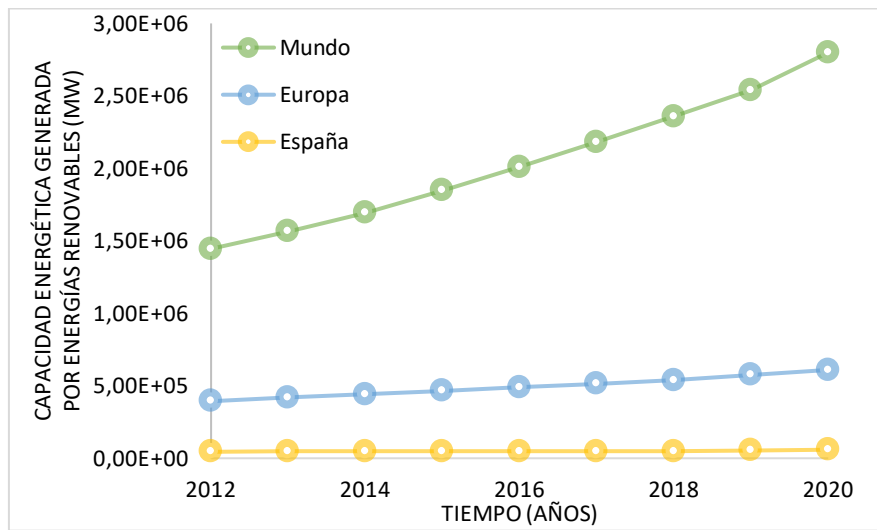


Figura 2. Evolución de capacidad energética generada por energías renovables

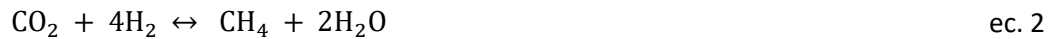
Sin embargo, toda esta energía producida por fuentes renovables no es suficiente para satisfacer la demanda energética al 100%. Por lo tanto, el almacenamiento indirecto de energía también se ha convertido en uno de los focos de investigación. [7]

En este escenario, se sitúa el concepto de **Power-to-Gas (PtG)**, una tecnología que permite convertir el excedente eléctrico en hidrógeno directamente o en metano, mediante la combinación con dióxido de carbono. Así, puede aprovecharse el excedente de energía producido en un determinado periodo durante otra época en la que haya escasez de recursos renovables. El metano que así se obtiene es un combustible renovable, portador de energía rico en hidrógeno y con una densidad energética alta. [4]

El proceso PtG consta de una serie de etapas. La primera etapa consiste en transformar el excedente de energía en hidrógeno, para lo que se lleva a cabo la electrólisis del agua (ec.1). Este proceso se lleva a cabo en una pila de electrólisis. El agua se introduce en un intercambiador de iones anterior a la pila de electrólisis para aumentar la pureza. Por último, mediante dos separadores, se obtienen por un lado el hidrógeno y por otro el oxígeno. [7]



Una vez obtenido el hidrógeno electrolítico, se lleva a cabo la hidrogenación del CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> puede obtenerse de distintas fuentes como el biogás, la oxicomustión de biomasa, etc. mediante procesos de captura como absorción, adsorción o tecnologías de membrana. [7] Por último, se lleva a cabo la metanación de CO<sub>2</sub>, también conocida como reacción de Sabatier. Esta tiene su origen en 1902 [8], por Sabatier y Senderens [4], sin embargo ha cobrado importancia actualmente.



Esta reacción (ec.2) es fuertemente exotérmica, favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, cinéticamente, una baja temperatura disminuiría la velocidad de reacción.

Se trata de una reacción en fase gas, en la que según el principio de Le Chatelier, trabajar a altas presiones desplazaría el equilibrio hacia la formación de productos, ya que el número de moles de estos es menor que el de reactivos.

El uso de catalizadores resulta imprescindible para reducir completamente el CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> (cesión de 8 electrones). Estos deben tener una alta actividad y selectividad a metano, así como resistencia a la formación de coque, ya que es una posible reacción lateral del proceso (ec.3). La mayor parte de los catalizadores están formados por especies metálicas soportadas, siendo el más utilizado el formado por una fase activa con níquel (Ni) (soportado en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) [7].



Para garantizar un buen rendimiento a metano, se trabaja a temperaturas moderadas, en torno a 275-325°C y presiones elevadas (40-60 bar). [9]

## 1.2. SORPTION ENHANCED SABATIER REACTION (SESAR)

Se están planteando numerosas alternativas que ayuden a la implantación del concepto PtG a nivel industrial, de entre ellas se tiene el proceso denominado “**Sorption Enhanced Sabatier Reaction**” (SESaR).

El fundamento de SESaR [4] es la intensificación del proceso mediante la eliminación in-situ del subproducto principal de la reacción de Sabatier, el agua (H<sub>2</sub>O), mejorando así la conversión a metano según el principio de Le Chatelier [10], probablemente a una presión más operativa. De esta manera se mejora también el uso del exceso de calor proporcionado por la reacción de metanación.

Para conseguir eliminar el agua de la fase gaseosa en el lecho catalítico, se propone un proceso de adsorción, en el que se diseña el catalizador con funcionalidad adsorbente, mediante materiales híbridos adsorbente-catalizador, también llamados, materiales bifuncionales. El proceso de adsorción lleva a la necesidad de un proceso de desorción contiguo para la regeneración del material adsorbente. Este se lleva a cabo mediante la variación secuencial de la temperatura y/o presión. [4]

Las zeolitas son materiales comúnmente utilizados como material adsorbente en diferentes procesos industriales como la deshidratación de etanol o la limpieza de gases de escape, pero también puede utilizarse como soporte de catalizadores [10]. Son aluminosilicatos microporosos con una estructura ordenada que les aporta una alta superficie específica. Además, tienen una gran capacidad de adsorción, lo que les hace muy interesantes para este tipo de aplicaciones, variable en función del tamaño de poro del material [11].

Se estudió anteriormente y se comprobó que el proceso *SESaR* utilizando zeolitas como material bifuncional intensificaban la reacción de metanación del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, las zeolitas tienen una capacidad limitada de adsorción de agua, por lo que será necesaria una etapa de regeneración con un gas seco. [10]

Un parámetro importante para cuantificar el resultado que produce el proceso *SESaR* es la rapidez con la que el agua se adsorbe al material adsorbente. De esta manera, con la cinética de adsorción ajustada a un modelo que represente los datos experimentales, se podrá predecir la velocidad que tardará el vapor de agua en adsorberse en el sólido, aportando una información importante para el proceso *SESaR*.

Tal y como se comenta, existe la necesidad de regenerar el sólido adsorbente debido a su capacidad limitada, por lo tanto, también de estudiar la cinética de desorción. Otro de los parámetros importantes a tener en cuenta es la máxima cantidad que el sólido adsorbente en cuestión puede llegar a adsorber para cuantificar la eficacia del sólido. La manera de llegar a obtener este parámetro son las isotermas de adsorción.

En el lugar de reacción coexisten diferentes compuestos: vapor de agua, metano, CO<sub>2</sub>, etc. La selectividad de las zeolitas es mayor para el vapor de agua, aunque será interesante también analizar la rapidez con la que estos compuestos presentes se adsorben a estos sólidos. Este trabajo se enfoca en el análisis cinético de la adsorción y desorción de agua en zeolitas 5A y 3A, así como un análisis parcial de la adsorción de otros compuestos presentes en el medio de reacción, como el CO<sub>2</sub> o el CH<sub>4</sub>.

## 2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

El objetivo de este trabajo es la caracterización de la adsorción y desorción en zeolitas LTA (3A y 5A), tanto de H<sub>2</sub>O como de otras sustancias presentes en la reacción de *Sabatier*, para predecir su comportamiento en dicha reacción. De esta forma, se pretende tener una herramienta para el modelado del concepto “Sorption Enhanced Sabatier Reaction” (*SESaR*).

Este supone varios objetivos parciales subsidiarios, consistentes en la determinación, en función de las condiciones de temperatura y presión parcial de sustancia, de:

- i) las capacidades de adsorción zeolita-sustancia (isotermas)
- ii) las cinéticas de la adsorción y desorción zeolita-sustancia (modelos cinéticos)
- iii) el comportamiento zeolita-varias sustancias (interacciones y predicción)

Para conseguir dicho objetivo, se asumen los modelos de adsorción y cinéticos presentados en el *Capítulo 3 – Modelos cinéticos e isotermas* y se procede a efectuar la serie de experimentos descritos en el *Capítulo 4-Experimental*. Los resultados obtenidos se analizan y tratan con el fin de encontrar un modelo cinético y un equilibrio que ajuste rigurosamente a los datos experimentales, en el *Capítulo 5 - Resultados*.

Finalmente, en este *Capítulo 5* se predice el comportamiento de experimentos no usados en el ajuste y en los que se mezclan varias sustancias. La memoria finaliza con las conclusiones y bibliografía utilizada.

### 3. MODELOS CINÉTICOS E ISOTERMAS

#### 3.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se entiende por isoterma de adsorción la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido adsorbente y la presión parcial del adsorbato a una temperatura constante. Existen diferentes tipos de isotermas de adsorción. En este trabajo se estudiarán las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips.

##### 3.1.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se basa en las hipótesis de la existencia de un número finito de sitios de adsorción, todos ellos equivalentes y la formación de una monocapa de gas adsorbido en la superficie del sólido adsorbente [12].

La isoterma se describe según la *ec.4*, donde  $k_L$  (%vol<sup>-1</sup>) es una constante empírica que indica la afinidad de la adsorción [13],  $q_{c,máx}$  y  $q_c$  (g adsorbidos·g zeolita<sup>-1</sup>) representan la cantidad de adsorbato (c) adsorbida en equilibrio y en un tiempo dado respectivamente y  $P_c$  la presión parcial de gas (%vol).

$$q_c = \frac{q_{c,máx} k_L P_c}{1 + k_L P_c} \quad \text{ec. 4}$$

##### 3.1.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es un modelo empírico basado en hipótesis según las que la adsorción es de naturaleza física, sin asociación de moléculas adsorbidas y la superficie del adsorbente es heterogénea [12]. En la *ec.5* se muestra la formulación matemática del modelo, donde  $k_F$  (g ads · g zeol<sup>-1</sup> · %vol<sup>-1</sup>) una constante que indica la capacidad de adsorción y  $n$  (-), un parámetro cuyo inverso representa la fuerza del proceso de adsorción [13].

$$q_c = k_F P_c^{\frac{1}{n}} \quad \text{ec. 5}$$

##### 3.1.3. Isoterma de Sips

La isoterma de Sips es el resultado de combinar los modelos de Langmuir y Freundlich para conseguir describir la heterogeneidad de la superficie de adsorción. La *ec.6* describe el sistema, y a bajas concentraciones de adsorbato se reduce a la expresión de Freundlich, mientras que, a altas concentraciones, la expresión corresponde al modelo de Langmuir.

$$q_c = \frac{q_{c,máx} (b P_c)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b P_c)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{ec. 6}$$

### 3.2. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

Entre los modelos cinéticos existentes, se manejan en este trabajo dos de los más ampliamente aplicados, los modelos cinéticos potenciales de orden  $n=1$  y  $n=2$ . Además, se estudia el modelo cinético de Avrami, utilizado originalmente para simular el crecimiento de los cristales en procesos de nucleación de diferentes materiales [14]; aunque cabe destacar que a día de hoy se ha aplicado para predecir cinéticas de reacción [15] y de adsorción (cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en adsorbentes funcionalizados con aminas) [16].

#### 3.2.1. Modelo potencial, $n=1$

El modelo potencial de orden  $n=1$  representa una interacción reversible entre el adsorbente y adsorbato, adecuado para representar la adsorción física [17].

La *ec.7* representa este modelo:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{c,máx} - q_c) \quad \text{ec. 7}$$

En esta ecuación el parámetro  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de primer orden. Resolviendo la *ec.7* con las condiciones de contorno de  $t=0$ ,  $q_c=0$  y  $t=\infty$ ,  $q_c=q_{c,máx}$  obtenemos la *ec.8*:

$$\frac{q_c}{q_{c,máx}} = 1 - e^{-k_1 t} \quad \text{ec. 8}$$

#### 3.2.2. Modelo potencial, orden $n=2$

La forma matemática de este modelo fue propuesta originalmente para describir la cinética de eliminación de metales con zeolitas naturales [17].

Este modelo asume que la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es causada por la unión química de las moléculas de gas a la superficie del adsorbente. La ecuación que rige este modelo es la ecuación diferencial *ec.9* y mediante la resolución con las condiciones de contorno adecuadas se obtiene *ec.10*.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{c,máx} - q_c)^2 \quad \text{ec. 9}$$

$$\frac{q_c}{q_{c,máx}} = \frac{k_2 q_{c,máx} t}{1 + k_2 q_{c,máx} t} \quad \text{ec. 10}$$



### 3.2.3. Modelo de Avrami, orden $n_A$

El modelo cinético de Avrami fue desarrollado para simular el crecimiento de los cristales en diversos materiales [14] en los años 30. Este modelo ofrece la posibilidad de ajustarse a curvas de datos experimentales con forma sigmoïdal, el aumento de la variable dependiente es pequeño al comienzo de la curva y al finalizar, pero rápido en estados intermedios. La forma general de este modelo se describe según la *ec.11* y se resuelve para obtener *ec.12*.

$$\frac{dq}{dt} = k_A^n t^{n_A-1} (q_{c_{\text{máx}}} - q_c) \quad \text{ec. 11}$$

$$\ln\left(\frac{q_{c_{\text{máx}}}}{q_{c_{\text{máx}}} - q_c}\right) = k_A^{n_A} \frac{t^{n_A}}{n_A} \quad \text{ec. 12}$$

Los parámetros propios del modelo son la constante cinética  $k_A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $n_A$  (-), el orden de Avrami, que refleja la dimensionalidad de crecimiento de los sitios de adsorción, de manera que un orden  $n_A = 2$  refleja un crecimiento unidimensional. En el caso de una adsorción homogénea en la que la probabilidad de producirse la adsorción es igual en cualquier región del sólido en un intervalo de tiempo dado, el orden  $n_A$  sería igual a la unidad [14].

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

#### 4.1.1. Equipo de análisis termogravimétrico (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter)

La parte experimental para la obtención de los datos utilizados en este trabajo se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Tecnologías de Hidrógeno, en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Está localizado en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza.

El sistema experimental para la obtención de los datos representado en la *Figura 1* está formado por 3 zonas diferentes.

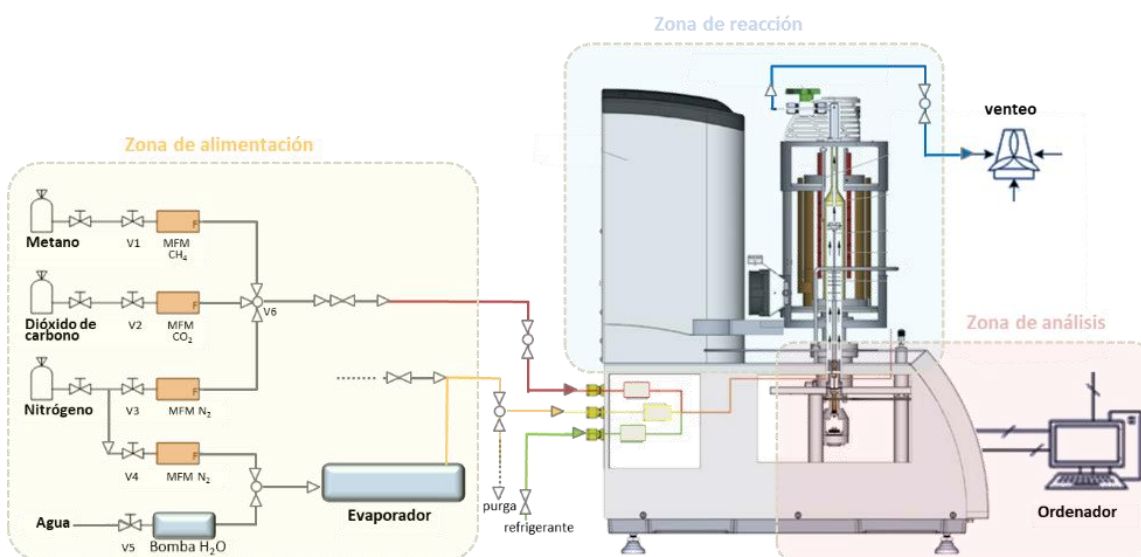


Figura 3. Sistema experimental

- La **zona de alimentación** compuesta por los gases de pared, que se alimentarán para los diferentes experimentos mediante una serie de tuberías medidores de flujo másico (MFM) para establecer un flujo determinado del gas a tratar.

- La **zona de reacción** está formada por un equipo de análisis térmico simultáneo de NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, el cual permite la medida de cambios de masa y efectos térmicos en un rango de temperaturas entre -150°C y 2400°C. En la *Figura 4* se detallan sus diferentes partes.

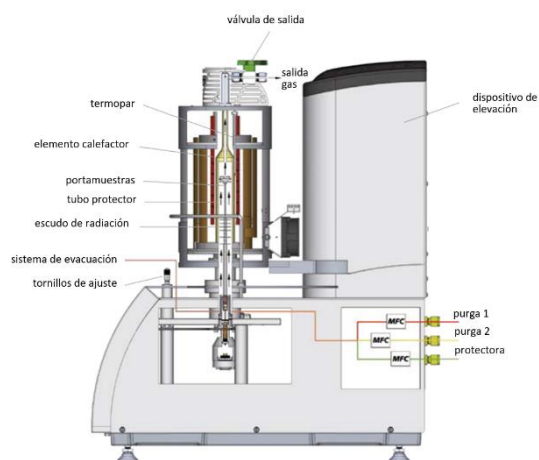


Figura 4. Esquema de la STA.

Uno de los gases que puede ser sujeto a experimentos es el vapor de agua. El estado de agregación del agua a temperatura ambiente es líquido, por lo que es necesario que en la instalación se precise de un sistema para conseguir que el vapor de agua no condense. Para ello se utilizarán una serie de resistencias y un evaporador siempre que se quiera alimentar vapor de agua al sistema.

Por último, se dispone de una bomba de vacío, encargada de eliminar la atmósfera oxidante de la zona de análisis de la termobalanza, hermética al vacío por diseño. Además, consta de un suministro de líquido refrigerante, para el correcto funcionamiento interno del aparato.

- En la **zona de análisis** dispone de un ordenador con el software *Proteus*, mediante el que se dispone de todas las funciones para llevar a cabo las medidas y analizar los datos obtenidos [19].

#### 4.1.2. Sólidos (zeolitas LTA 3A y 5A)

Entre los diferentes adsorbentes que se han propuesto para superar las barreras del equilibrio de la reacción de *Sabatier* con adsorción de agua, las zeolitas son las más utilizadas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos con alta capacidad de adsorción y alta superficie específica (debido a su estructura ordenada y microporosa) [20]. La *Figura 5* muestra las propiedades de las zeolitas junto con algún ejemplo de las moléculas que pueden adsorber. Este gráfico puede ser utilizado para determinar a priori qué zeolitas son adecuadas para la adsorción preferencial de unos compuestos frente a otros presentes en una mezcla real.

Los aspectos del proceso *SESaR* que determinan la selección de las zeolitas son las propiedades estructurales del sólido y la relación Si/Al que presentan en su composición. Por un lado, el tamaño del poro ha de ser superior al diámetro de la molécula de agua (2.8 Å) y por otro lado, la relación Si/Al determina el carácter hidrófilo o hidrófobo de la zeolita. Para conseguir adsorción preferente a compuestos polares conviene que la relación Si/Al sea baja.

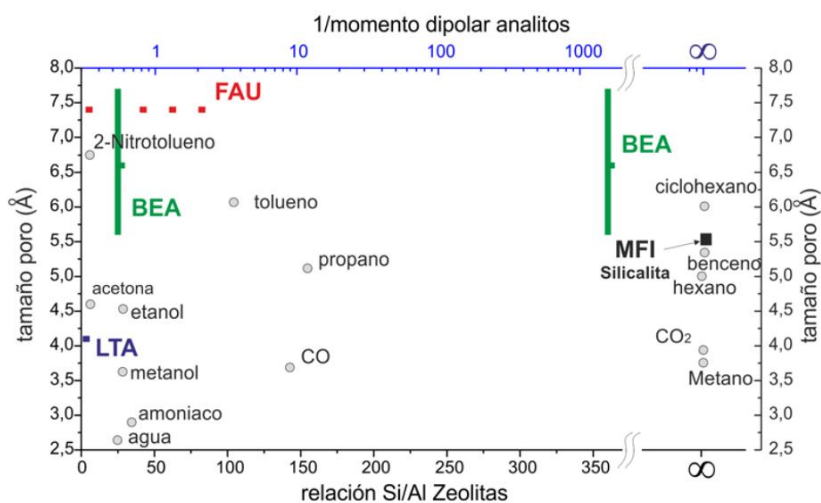


Figura 5. Correlación entre las propiedades de las zeolitas y las moléculas que pueden ser adsorbidas [21]

Para la finalidad propuesta de intensificación del proceso PtG, *SESaR*, se utilizarán en este trabajo zeolitas Linde Tipo A (LTA), debido a presentar las características más adecuadas de tamaño de poro. En función de las características del proceso de adsorción selectivo que se pretende, se seleccionaron la zeolita 3A y 5A. El nombre de estas hace referencia al tamaño promedio de poro en angstroms (Å), sabiendo que  $1 \text{ \AA} = 1\text{E-}10 \text{ m}$ .

## 4.2. PROCESO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Descripción de experimentos. Procedimientos.

Antes de llevar a cabo cualquier experimento con el gas a analizar, se debe realizar un experimento blanco usando un sólido inerte (cuarzo granular).

Este experimento tiene como objetivo registrar el comportamiento de la termobalanza, tanto el ruido como las variaciones de masa que puede provocar el flujo de gas y los cambios de temperatura. De esta manera, en el experimento con el sólido a estudiar se obtendrá la medida real mediante la diferencia de la curva proporcionada y la curva del *blanco*.

Para poner en marcha un experimento en la termobalanza el primer paso a llevar a cabo es el pesado del sólido (cuarzo granular en el caso del *blanco* y zeolita en el caso del experimento de adsorción). También será necesario pesar en cada experimento el portamuestras del equipo.

Una vez colocado el portamuestras con el sólido en la termobalanza se realiza la programación del software para adecuar las condiciones de operación y a continuación, mediante una bomba de vacío se asegura que la atmósfera en el lugar de reacción es inerte. Esto se consigue haciendo vacío para eliminar la atmósfera oxidante y eliminando posteriormente el vacío para conseguir la atmósfera inerte.

Por último, se da comienzo al experimento, y tras un tiempo de espera, se obtienen los datos registrados.

### 4.2.2. Experimentos STA (H<sub>2</sub>O, otras especies y adsorción conjunta)

En cuanto a los ensayos experimentales, por un lado, se realizaron unos experimentos de adsorción-desorción de H<sub>2</sub>O en los que se estudió el efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O (5, 8, 10 y 12 vol%H<sub>2</sub>O) y de la temperatura (250, 300, 325, 350 y 400 °C) sobre las dos zeolitas (5A y 3A). Por otro lado, se estudió la adsorción y desorción de otras especies presentes en la reacción de Sabatier, como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Por último, se evaluó la adsorción conjunta de CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>O a una única temperatura (250°C) sobre la zeolita 5A.

La adsorción de diferentes especies de manera individual (a excepción de adsorción conjunta), el procedimiento experimental seguido se detalla a continuación:

1. Etapa inicial de calentamiento. En esta etapa la muestra de sólido a analizar se somete a un proceso de calentamiento controlado hasta la temperatura de trabajo con una rampa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup>. Este proceso se lleva a cabo en presencia del gas inerte, N<sub>2</sub>.
2. Estabilización de la temperatura. Antes de proceder a introducir el gas a analizar, se mantiene la temperatura de trabajo durante un tiempo de estabilización establecido para amortiguar la inercia del sistema. Se determina que sea de 1 hora en condiciones isotermas y manteniendo el caudal de N<sub>2</sub>.
3. Adsorción en régimen isoterma. Tras establecer las condiciones isotermas en el sistema, se alimenta el adsorbato correspondiente al ensayo en cada caso durante un tiempo de 30 minutos. El equipo se encarga de recoger las medidas de ganancia de masa a lo largo del experimento. En el caso de gases diferentes al vapor de agua, se combinan varias temperaturas o presiones parciales en un mismo ensayo.
4. Desorción en régimen isoterma. Después del ensayo de adsorción, el sólido está saturado. En las mismas condiciones que se han utilizado para la adsorción, se lleva a cabo el proceso de desorción correspondiente. Este se realiza paralizando la adición de adsorbato y en su lugar, adicionando gas inerte durante un periodo de 30 minutos. De la misma manera, el equipo registrará las medidas de pérdida de masa a lo largo del experimento y en el caso de gases diferentes al vapor de agua, se combinan varias temperaturas o presiones parciales en un mismo ensayo.

#### 4.2.3. Condiciones experimentales

Las características comunes a todos los experimentos realizados son las siguientes:

- La cantidad de sólido adsorbente analizada es 20 mg ( $\pm 0.4$  mg).
- Se emplea N<sub>2</sub> como gas inerte y se adiciona el gas adsorbente necesario en cada ensayo (vapor de agua, CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>). En el caso del vapor de agua, el caudal mínimo permitido por el evaporador es de 10 NmL·min<sup>-1</sup>.
- La celda fotoeléctrica que controla la variación de peso posee una sensibilidad de 0.1  $\mu$ m y una diferencia máxima de peso entre los brazos de 500 mg.

Las condiciones experimentales utilizadas en los diferentes experimentos son las detalladas en las siguientes la *Tabla 1*.

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas en los experimentos STA.

Efecto de la presión parcial y de la temperatura en la adsorción-desorción de H <sub>2</sub> O			
VARIABLE		VALOR	UNIDADES
Sólido adsorbente	Tamaño	5A	-
		3A	-
	$d_p$	200-315	μm
	Masa	20	mg
[H <sub>2</sub> O]		5	vol%H <sub>2</sub> O
		8	
		10	
		12	
Temperatura		250	°C
		300	
		325	
		350	
		400	

Adsorción – desorción de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub>			
VARIABLE		VALOR	UNIDADES
Sólido adsorbente	Tamaño	5A	-
		3A	-
	$d_p$	160 - 200	μm
	Masa	20	mg
[CO <sub>2</sub> ] [CH <sub>4</sub> ]		10	vol%CO <sub>2</sub>
		20	
		30	vol%CH <sub>4</sub>
		40	
Temperatura		250	°C
		300	
		400	

Adsorción conjunta CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O y CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O			
VARIABLE		VALOR	UNIDADES
Sólido adsorbente	Tamaño	5A	-
	$d_p$	200-315	μm
	Masa	20	mg
[CO <sub>2</sub> ] / [H <sub>2</sub> O]		40 / 10	vol%CO <sub>2</sub>
[CH <sub>4</sub> ] / [H <sub>2</sub> O]		40 / 10	vol%CH <sub>4</sub>
Temperatura		250	°C

En lo que respecta a los experimentos en los que el adsorbato es vapor de agua, se realiza un ensayo para cada sistema de reacción con una temperatura y una presión parcial fijadas. Sin embargo, cuando el gas a tratar es otra especie (CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>) se combinan varias temperaturas o presiones parciales en un mismo análisis, tal y como se muestra en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Experimentos realizados en adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

Experimentos CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub>					
Parámetro constante	Valor	Unidades	Parámetro variable	Valor	Unidades
Temperatura	250	°C	[CO <sub>2</sub> ] [CH <sub>4</sub> ]	10	%vol
	300			20	
	400			30	
[CO <sub>2</sub> ] [CH <sub>4</sub> ]	40	%vol	Temperatura	40	°C

Los experimentos combinados de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O están formados diferentes ciclos de adsorción y desorción de ambas especies de la siguiente manera:

- Adsorción de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> (0 – 30 min).
- Adición de H<sub>2</sub>O (30 – 60 min).
- Desorción de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> (60 – 90 min).
- Adsorción de de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> (90 - 120 min).
- Desorción H<sub>2</sub>O (120 – 150 min).
- Desorción de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> (150 - ∞).

#### 4.3. TRATAMIENTO DE DATOS

##### 4.3.1. Determinación de intervalos de ajuste.

Los datos obtenidos consisten en valores de peso de la muestra frente al tiempo transcurrido. Éstos corresponden a ciclos de adsorción y desorción en cada uno de los ensayos cuando el adsorbato es H<sub>2</sub>O (o a varios periodos en diferentes condiciones en el caso de experimentos con otras especies). Por lo tanto, se consideró necesario un criterio que objetivase la delimitación de los datos a tomar en los periodos de adsorción y desorción de manera separada para proceder a su tratamiento.

Cuando el gas usado es vapor de agua, se calcula la pendiente media móvil de los cinco siguientes datos (%masa vs. tiempo) para determinar el punto de arranque de la adsorción o desorción. De esta forma, la detección del inicio de la curva es temprano, es decir, el arranque es abrupto. Por consiguiente, se considera como origen de tiempos el valor de %masa previo a pasar de una pendiente media de 0.5 o -0.5, en adsorción o desorción respectivamente. La *Figura 6* muestra un ejemplo de este tratamiento de datos.

De la misma manera, para determinar la situación de curva prácticamente plana, es decir, el punto final del tramo de datos a ajustar cinéticamente, se propone un valor en el que la pendiente media móvil de los 5 puntos siguientes sea menor que 0.05 o -0.05. En este caso, considerar un valor de 0.5 (como en el caso del punto de arranque) lleva a un punto final demasiado temprano.

En el caso de la adsorción de otras especies (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) se establecen criterios en los que el punto de arranque y de estabilización se fijan de manera estimada debido a que las cantidades adsorbidas en ambas zeolitas (5A y 3A) son mucho menores que en el caso anterior.

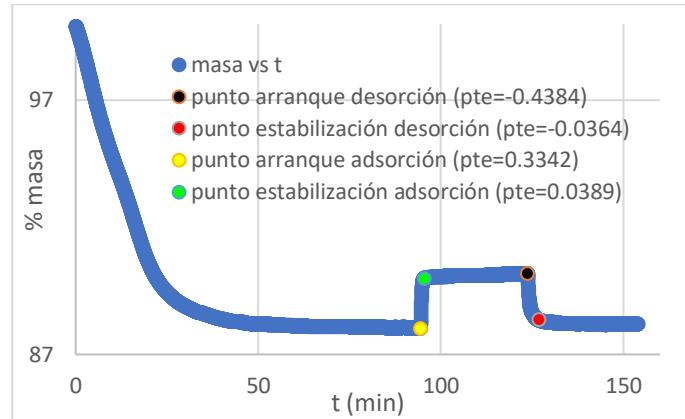


Figura 6. Representación de los intervalos de ajuste de adsorción y desorción en función del valor de la pendiente móvil en el caso de adsorción de H<sub>2</sub>O a 250°C, 5%volH<sub>2</sub>O, con zeolita LTA 5A

4.3.2. Linealización. Ajuste por minimización de errores.

Para el tratamiento de los datos correspondientes al intervalo de ajuste, obtenido según lo descrito en 4.3.2. *Determinación de intervalos de ajuste*, se utilizan los modelos cinéticos e isotermas del *Capítulo 3 – Modelos cinéticos e isotermas*.

Tanto el estudio de la cinética como el estudio del equilibrio, se realiza mediante la representación gráfica de los datos experimentales ajustados a las ecuaciones de los modelos o isotermas linealizados.

A continuación, se exponen las ecuaciones linealizadas de los modelos cinéticos de orden n=1 (ec.13), orden n=2 (ec.14) y Avrami orden n<sub>A</sub> (ec.15 y ec.16).

Las ecuaciones linealizadas correspondientes a las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips son ec.17, ec.18 y ec.19, respectivamente.

$$\ln(q_{c_{m\acute{a}x}} - q_c) = \ln(q_{c_{m\acute{a}x}}) - k_1 t \tag{ec. 13}$$

$$\frac{t}{q_c} = \frac{1}{k_2 q_{c_{m\acute{a}x}}^2} + \frac{1}{q_{c_{m\acute{a}x}}} \tag{ec. 14}$$

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{q_{c_{m\acute{a}x}}}{q_{c_{m\acute{a}x}} - q_c} \right) \right] = \ln(k) + n_A \ln(t) \tag{ec. 15}$$

$$k = k_A^{n_A} \frac{1}{n_A} \tag{ec. 16}$$



$$\frac{1}{q_c} = \frac{1}{q_{c_{\text{máx}}}} + \frac{1}{q_{c_{\text{máx}}} k_L} \frac{1}{P_c} \quad \text{ec. 17}$$

$$\log(q_c) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(P_c) \quad \text{ec. 18}$$

$$\frac{1}{q_c} = \frac{1}{q_{c_{\text{máx}}}} + \frac{1}{q_{c_{\text{máx}}} b^{\frac{1}{n}}} \frac{1}{P_c^n} \quad \text{ec. 19}$$

El ajuste de la isoterma de Sips depende del parámetro ajustable  $n$ . Se realiza el ajuste de los datos con diferentes valores de dicho parámetro ( $0.1 < n < 2$ ) con el fin de obtener el mejor acomodamiento de los datos.

Se determina el error entre los valores calculados mediante la ecuación linealizada correspondiente y el valor experimental para los diferentes  $n$  en cada ensayo realizado tal y como se indica en *ec.20*. De esta manera, mediante el ajuste por minimización de errores, para cada temperatura de operación (250, 300, 325, 350 y 400 °C) se obtienen los valores de  $n$  que proporcionan un mejor ajuste de los datos.

$$\text{Min} \left\{ \sum_{i=1}^4 \left[ \left( \frac{1}{q_c} \right)_{\text{real}_i} - \left( \frac{1}{q_c} \right)_{\text{calc}_i} \right]^2 \right\} \quad \text{ec. 20}$$

#### 4.3.3. Modelos de ajuste. Criterios de selección de modelo

Otro tipo de modelización para el ajuste de los datos experimentales es el ajuste multivariable. En este caso, se hace uso del programa de complemento de Microsoft Excel, *Solver*, para encontrar un valor óptimo (mínimo o máximo) de un parámetro (celda objetivo), sujeto a las restricciones de otras celdas de fórmula (parámetros en cada caso) de la hoja de cálculo. *Solver* ajusta los valores de las celdas variables para que cumplan con los límites de restricción y den el resultado deseado en la celda objetivo.

El ajuste multivariable se descompone en el desarrollo de diferentes casos, ejecutados en orden creciente de complejidad. El modelo cinético al cual se aplica el ajuste multivariable es el Modelo de Avrami de orden  $n$ , ya que tal y como se verá en el *Capítulo 5 – Resultados*, es el modelo más adecuado según el tratamiento de datos mediante linealización.

Todos los casos de complejidad que se detallan a continuación se basan en la *ec.12* obtenida de la resolución del modelo de Avrami en el *Capítulo 3 – Modelos cinéticos e isothermas*.

- Caso de complejidad 1.

Este análisis se realiza independientemente en cada uno de los grupos de datos pertenecientes a cada temperatura de trabajo (250, 300, 325, 350 y 400°C) y presión parcial de agua (5, 8, 10 y 12%volH<sub>2</sub>O). Por lo tanto, obtenemos 20 experimentos con su correspondiente constante y orden ( $k_A$  y  $n_A$ ).

Se enfoca el tratamiento de manera que se determine un valor para los parámetros del modelo, minimizando la suma de cuadrados.

Es un ajuste que consta de 8 parámetros.

- Caso de complejidad 2.

A diferencia del caso 1, se determina un valor del orden del modelo común para los 4 experimentos a diferentes presiones para cada temperatura, siendo  $k_A$  un parámetro individual de cada experimento. En este caso se minimiza la desviación estándar, evitando dar más peso a aquel experimento con más puntos.

- Caso de complejidad 3.

El objetivo de este caso es introducir el efecto de la presión parcial en el proceso de adsorción, de manera que se considera una dependencia lineal de la constante de Avrami con la presión parcial de agua, tal y como se muestra en la ec.21.

$$k_A = k_{P_w} \cdot P_w^m \quad \text{ec. 21}$$

- Caso de complejidad 3'.

Por último, se fuerza a obtener una constante independiente de la presión parcial ( $k_{P_w}$ ), orden  $m$  y  $n$  comunes a todos los experimentos a la misma temperatura.

Para poder comparar los resultados obtenidos se utiliza un criterio de selección de modelos (MSC) que permite reflejar mediante un indicador de comportamiento (IC) cuál es el modelo que más confianza supone en el ajuste de a los datos experimentales. Estos criterios tienen en cuenta el número de parámetros que tiene el modelo ( $k$ ), la varianza residual ( $\sigma^2$ ) y el tamaño muestral ( $T$ ). Se introduce también un término de penalización que varía en función del criterio seleccionado. En este trabajo se trabaja con el *Bayesian Criterium* (BIC), descrito por las ecuaciones ec. 22 y ec.23.

$$IC(k) = \ln(\sigma^2) + k * \frac{C(T)}{T} \quad \text{ec. 22}$$

$$C(T) = \ln T \quad \text{ec. 23}$$

Se han realizado comparativas globales para cada temperatura (250, 300, 325, 350 y 400°C). Se aplica el MSC al conjunto de los 4 experimentos (5, 8, 10 y 12%vol.H<sub>2</sub>O) de cada temperatura. De esta manera, se obtienen unos valores de MSC para cada caso a una temperatura. El número de parámetros varía según el caso a tratar, siendo los siguientes:

- Caso de complejidad 1:  $k = 8$  ( $k_{A5}$ ,  $n_5$ ,  $k_{A8}$ ,  $n_8$ ,  $k_{A10}$ ,  $n_{10}$ ,  $k_{A12}$ ,  $n_{12}$ )
- Caso de complejidad 2:  $k = 5$  ( $k_{A5}$ ,  $k_{A8}$ ,  $k_{A10}$ ,  $k_{A12}$ ,  $n_{com}$ )
- Caso de complejidad 3:  $k = 6$  ( $k_{Pw5}$ ,  $k_{Pw8}$ ,  $k_{Pw10}$ ,  $k_{Pw12}$ ,  $n_{com}$ ,  $m_{com}$ )
- Caso de complejidad 3':  $k = 3$  ( $k_{Pwcom}$ ,  $n_{com}$ ,  $m_{com}$ )

## 5. RESULTADOS

A continuación, se representan y discuten los resultados obtenidos tras aplicar los modelos descritos en el *Capítulo 3 – Modelos cinéticos e isotermas*. El conjunto de ajustes individualizados realizados para cada modelo cinético y de isotermas de adsorción se recoge en *Capítulo 8 – Anexos*.

### 5.1. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub>O EN ZEOLITAS 3A Y 5A

Tras la realización de los ajustes a los modelos descritos en 3.1. *Isotermas de adsorción* se puede observar que el ajuste más representativo es el correspondiente a la isoterma de Langmuir tanto en la zeolita 3A como en la 5A, debido a que el valor del coeficiente de regresión ( $R^2$ ) es el que más se acerca a la unidad.

Los valores de los parámetros correspondientes a dicho modelo se reflejan en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Parámetros de la isoterma de Langmuir para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A y 5A.

		UNIDADES	250 °C	300 °C	325 °C	350 °C	400 °C
3A	$R^2$	-	0.9951	0.9892	0.9859	0.9989	0.9763
	$k_L$	%vol <sup>-1</sup>	0.1154	0.1170	0.0576	0.0577	0.0364
	$q_{c,máx}$	g ads/g zeol	4.0933	2.1349	2.3952	1.8335	1.6779
5A	$R^2$	-	0.9894	0.9933	0.9947	0.9971	0.9713
	$k_L$	%vol <sup>-1</sup>	0.1808	0.1127	0.1163	0.0941	0.0307
	$q_{c,máx}$	g ads/g zeol	4.3384	3.0694	2.2462	1.9448	2.7027

A partir del ajuste se observa una mayor adsorción por parte de la zeolita 5A a todas las temperaturas excepto a 325°C. Esto puede deberse a un error experimental, ya que las capacidades de adsorción de H<sub>2</sub>O no distan mucho entre ambas zeolitas.

La máxima capacidad de adsorción,  $q_{c,máx}$ , se obtiene en ambas zeolitas para la temperatura más baja (250°C). Esto se debe a que el proceso de adsorción es un proceso exotérmico, donde se libera calor, en el que un aumento de temperatura desplazaría el equilibrio de manera desfavorable al proceso.

### 5.2. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE H<sub>2</sub>O EN ZEOLITAS 3A Y 5A

#### 5.2.1. Selección del modelo cinético de adsorción

En el caso del ajuste cinético, el modelo potencial de segundo orden se aleja del comportamiento experimental, tanto en el proceso de adsorción como en la desorción.

El modelo potencial de primer orden alcanza coeficientes de regresión medios del orden de 0.9. Sin embargo, el modelo de Avrami, permite conseguir un ajuste más preciso, obteniendo los valores correspondientes a los parámetros del modelo representados en las siguientes figuras, *Figura 7*, *Figura 8*, *Figura 9* y *Figura 10*.

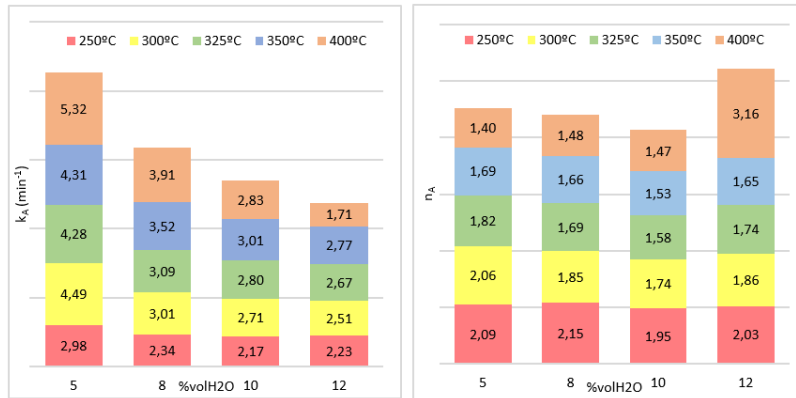


Figura 7. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 3A.

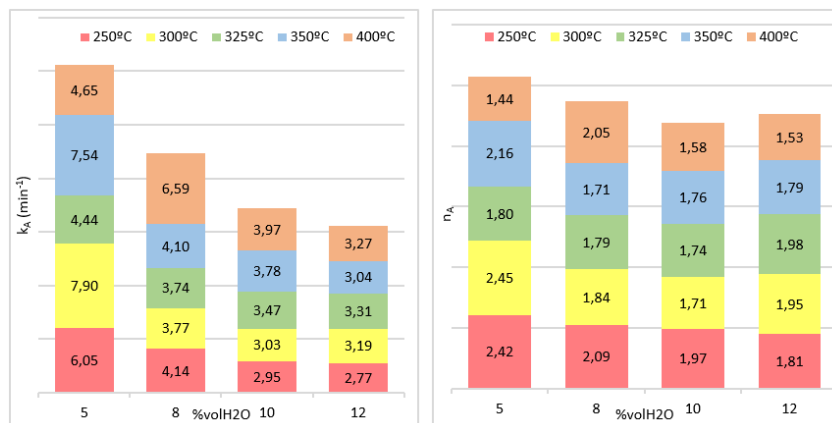


Figura 8. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 5A.

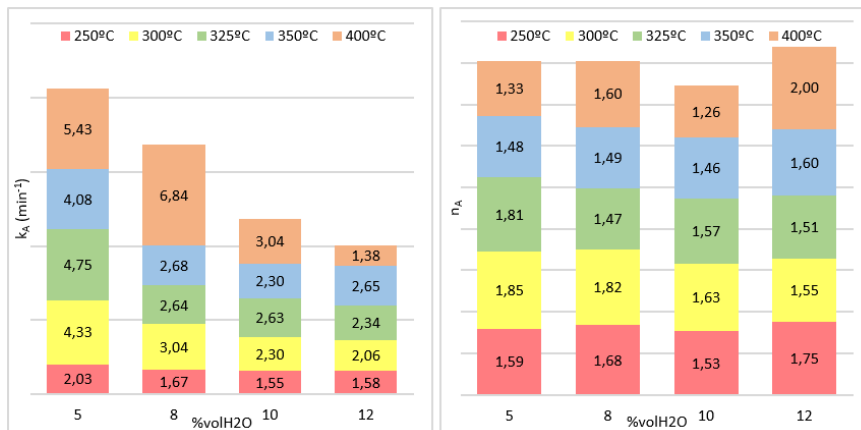


Figura 9. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para desorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 3A.

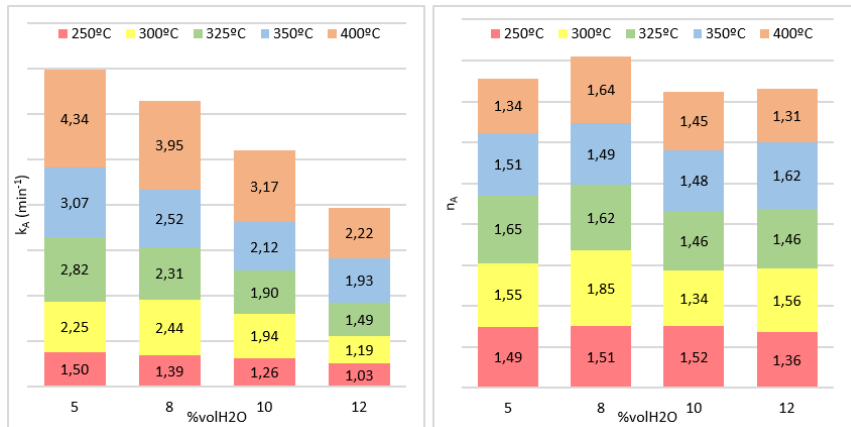


Figura 10. Parámetros del modelo de Avrami obtenidos con un ajuste lineal para desorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 5A.

Analizando los parámetros obtenidos, se observa que la constante de Avrami disminuye ligeramente a medida que aumenta la presión parcial de agua en la mayoría de los experimentos. Las constantes en todos los casos son del mismo orden de magnitud, pudiendo considerar que aproximadamente k<sub>A</sub> no depende de la presión parcial de agua.

Con lo que respecta al orden n<sub>A</sub>, se obtiene un valor medio igual a 1.83 y 1.55 en el proceso de adsorción y desorción, respectivamente.

5.2.2. Ajuste multivariable y MSC. Zeolitas 5A

La máxima capacidad de adsorción tiene lugar para la zeolita 5A. Por esta razón, se presentan los resultados del ajuste multivariable para este tamaño. Las condiciones óptimas para una mayor adsorción son una temperatura baja (250°C) y una elevada presión parcial (12%vol.H<sub>2</sub>O).

Tabla 4. Parámetros obtenidos con ajuste multivariable para adsorción y desorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 5A a 250°C y 12%vol.H<sub>2</sub>O.

Adsorción H <sub>2</sub> O en zeolita 5A				Desorción H <sub>2</sub> O en zeolita 5A			
Caso 1	k <sub>A12</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>12</sub> (-)		Caso 1	k <sub>A12</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>12</sub> (-)	
	1.9734	1.4305			1.0342	1.1581	
Caso 2	k <sub>A12</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>com</sub> (-)		Caso 2	k <sub>A12</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>com</sub> (-)	
	1.8472	1.5996			1.0173	1.204	
Caso 3	k <sub>pw12</sub> (min · %vol <sup>-1</sup> )	n <sub>com</sub> (-)	m <sub>com</sub> (-)	Caso 3	k <sub>pw12</sub> (min · %vol <sup>-1</sup> )	n <sub>com</sub> (-)	m <sub>com</sub> (-)
	3.859	1.5792	0.344		4.2673	1.1884	0.6736
Caso 3'	k <sub>pw12</sub> (min · %vol <sup>-1</sup> )	n <sub>com</sub> (-)	m <sub>com</sub> (-)	Caso 3'	k <sub>pw12</sub> (min · %vol <sup>-1</sup> )	n <sub>com</sub> (-)	m <sub>com</sub> (-)
	2.5947	1.0672	0		1.2634	0.9393	0

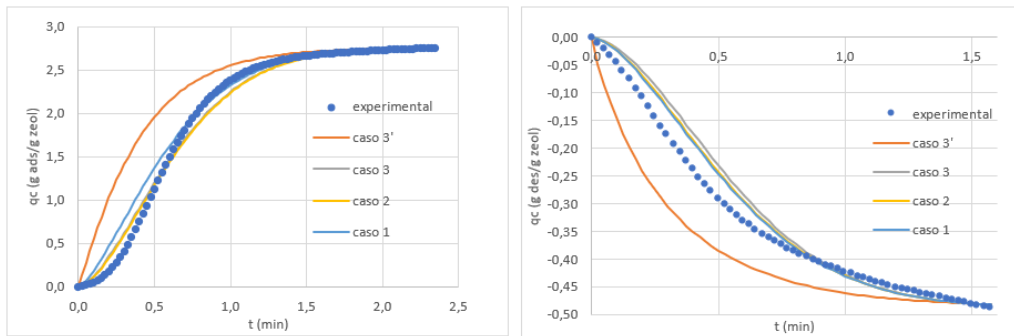


Figura 11. Curvas de adsorción (izq.) y desorción (dcha.) experimentales frente a ajustadas de H<sub>2</sub>O en zeolita 5A a 250°C 12%vol.H<sub>2</sub>O para los casos de complejidad del ajuste multivariable

A priori, los resultados de este ajuste multivariable se ajustan aproximadamente a los datos experimentales correctamente (Figura 11). Como cabía esperar, cuanto mayor es la complejidad (caso 3') mayor es el error frente a los datos experimentales, al estar forzándose un ajuste con parámetros comunes. Para determinar el mejor ajuste teniendo en cuenta diferentes variables, como los parámetros de cada caso o el número de datos de cada experimento y así, poder concretar de manera homogénea el mejor de los casos, se aplica el criterio de selección de modelos (MSC) Bayesian Criterium (BIC).

Mediante la ec. 22 se obtienen los IC correspondientes a cada caso de manera global para las 5 temperaturas de trabajo, recogidos en la Tabla 5. Analizando los valores obtenidos, se observa que la baja varianza residual obtenida en todos los casos lleva valores negativos del IC. Fruto de esa baja varianza residual, se deduce que se hace menos relevante el efecto del número de parámetros en la ec.22 del BIC.

Tabla 5. IC generalizados obtenidos mediante BIC como MSC en adsorción y desorción de H<sub>2</sub>O en la zeolita 5A

	Adsorción				Desorción			
	T	k	σ <sup>2</sup>	IC	T	k	σ <sup>2</sup>	IC
<b>CASO 1</b>	1107	40	0.00514	-5.0173	1628	40	0.00481	-5.1549
<b>CASO 2</b>	1107	25	0.00596	-4.6336	1628	25	0.00678	-4.8795
<b>CASO 3</b>	1107	30	0.0215	-3.650	1628	30	0.0111	-4.3668
<b>CASO 3'</b>	1107	15	0.0502	-2.8982	1628	15	0.02839	-3.4935

El caso 1, de menor complejidad es el que obtiene un IC más pequeño, por lo tanto, son los valores de k<sub>A</sub> y n<sub>A</sub> obtenidos con él los que constituyen el modelo de Avrami que mejor caracteriza el proceso.

En cualquier caso, los parámetros de ajuste obtenidos en el caso más generalizador y que usa menos parámetros (caso 3') permiten hacer una comparativa general de las cinéticas de adsorción y desorción y su evolución con la temperatura.

En la *Figura 12* se presenta esta comparativa, para la zeolita 5A, apreciándose la mayor velocidad de la adsorción respecto a la desorción (valores mayores de  $k_{pw}$ ), cómo ambas aumentan con la temperatura llegando a valores próximos a 400°C, y que el orden combinado ( $n_{com}$ ) que incluye todas las presiones parciales de agua ensayadas presenta valores muy próximos a la unidad tanto para adsorción como para desorción. Ello da más sentido a la comparación y homogeniza las unidades de  $k_{pw}$ .

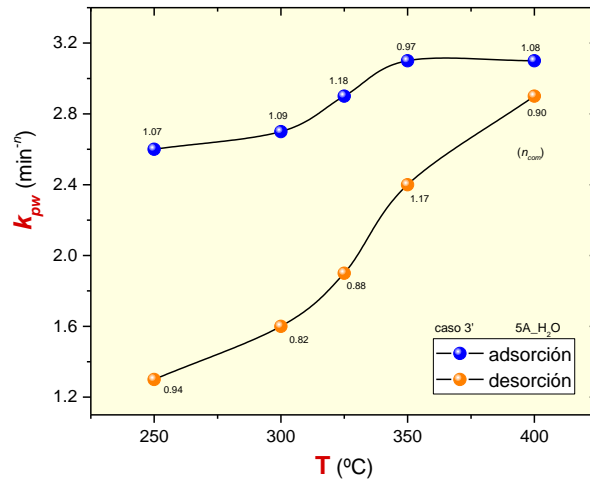


Figura 12. Evolución de la constante combinada (caso 3')  $k_{pw}$  con la temperatura para la adsorción y la desorción de agua en zeolita 5A. El orden  $n_{com}$  del ajuste se presenta como valor al lado de cada símbolo.

### 5.2.3. Curvas de adsorción ajustadas vs. experimentales

Para completar los ajustes cinéticos explicados anteriormente, se representan en una misma gráfica los datos experimentales frente a los obtenidos con los ajustes del modelo cinético potencial de orden 1 y el modelo de Avrami.

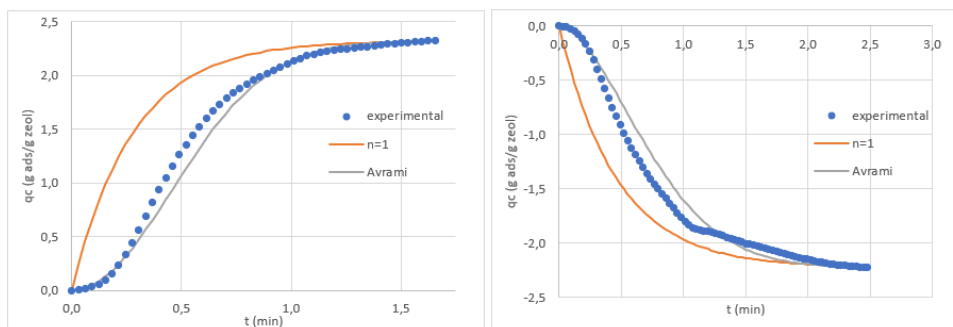


Figura 13. Curvas de adsorción (izq.) y desorción (dcha.) de H<sub>2</sub>O en zeolita 3A a 250°C 12%vol.H<sub>2</sub>O.

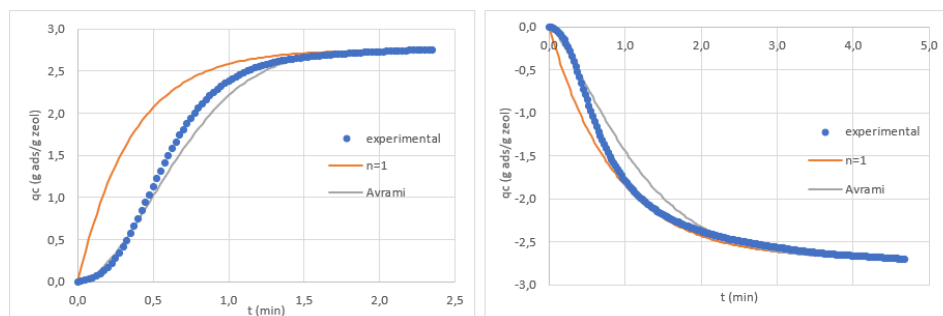


Figura 14. Curvas de adsorción (izq.) y desorción (dcha.) de H<sub>2</sub>O en zeolita 3A a 250°C 12%vol.H<sub>2</sub>O.

En la Figura 13 y la Figura 14 se representan las curvas correspondientes a 250°C y 12%vol.H<sub>2</sub>O, ya que como ya se ha comentado, una temperatura baja y una alta presión parcial de gas favorecerá el proceso. Puede observarse que la forma de los datos experimentales en la adsorción y desorción se aproximan a una función sigmoide. Como se indica en el apartado 3.2.3. Avrami, orden  $n_A$ , el modelo de Avrami es capaz de predecir este comportamiento, mientras que el modelo potencial de primer orden sobreestima la adsorción a tiempos iniciales. Durante las etapas finales del proceso, la predicción de ambos modelos simula de manera muy exacta los datos experimentales.

Tanto en la zeolita 3A (Figura 13) como en la zeolita 5A (Figura 14) cabe destacar que la adsorción se produce más rápidamente, es decir, en un periodo de tiempo menor, que la desorción.

### 5.3. ISOTERMAS Y CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN ZEOLITAS 3A Y 5A

El segundo bloque de experimentos STA lo conforman una serie de ensayos de adsorción y desorción realizados, en lugar de con agua, con otras especies de las intervinientes en el proceso SESaR. En este apartado, se recoge el análisis efectuado para el CO<sub>2</sub>.

En primer lugar, se estudia el equilibrio de adsorción a una temperatura constante, mediante el ajuste a isotermas de adsorción para ambas zeolitas. Cabe destacar que, en el caso de este gas, la cantidad adsorbida es considerablemente menor que en el caso del H<sub>2</sub>O.

Tabla 6. Parámetros de la isoterma de Freundlich para adsorción de CO<sub>2</sub> en zeolitas 3A y 5A.

		UNIDADES	250 °C	300 °C
3A	$R^2$	-	0.8474	0.605
	$k_F$	g ads · g zeol <sup>-1</sup> · %vol <sup>-1</sup>	0.0518	0.0497
	$n$	-	2.1959	3.4495
5A	$R^2$	-	0.8732	0.9075
	$k_F$	g ads · g zeol <sup>-1</sup> · %vol <sup>-1</sup>	0.0290	0.0178
	$n$	-	1.2752	1.3818



En la *Tabla 6* se observan los resultados del ajuste realizado. En este caso, solo se han obtenido datos para las dos temperaturas más bajas de operación, ya que, a temperaturas superiores, no se observa adsorción apreciable. Consecuencia de esto, la precisión de estos ajustes es menor.

Atendiendo a los ajustes realizados, recogidos en *Capítulo 8 – Anexos*, la isoterma que mejor refleja los datos experimentales es el modelo de isoterma de Freundlich (*Tabla 6*).

Los valores de la constante  $k_F$  son muy bajos debido a la pequeña capacidad de adsorción, que además disminuye al aumentar la temperatura. El crecimiento de  $n$  con la temperatura representa la disminución de la fuerza de adsorción.

En lo que respecta a la cinética, el modelo de Avrami es con el que se obtienen mejores ajustes. Dentro de los modelos potenciales, el correspondiente a primer orden también se ajusta de manera adecuada, aunque como en el caso de adsorción de agua, no representa bien las etapas iniciales sigmoidales. La *Figura 15* y la *Figura 16* muestran los casos más representativos de las curvas ajustadas frente a las experimentales para el modelo de Avrami y el modelo potencial de orden  $n=1$ .

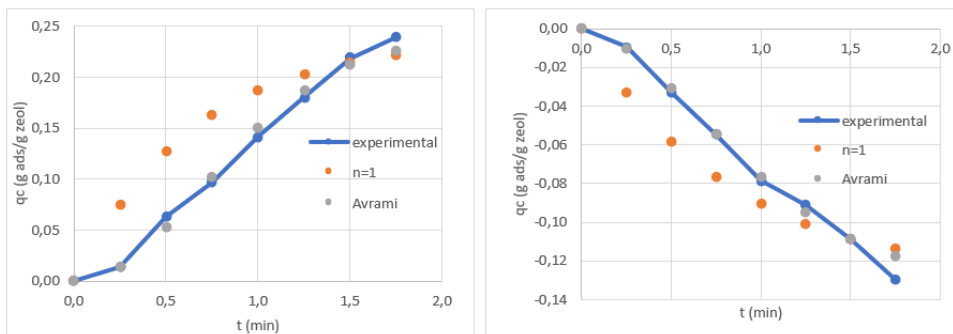


Figura 15. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CO<sub>2</sub> a 250°C 12%volCO<sub>2</sub> en zeolita 3A

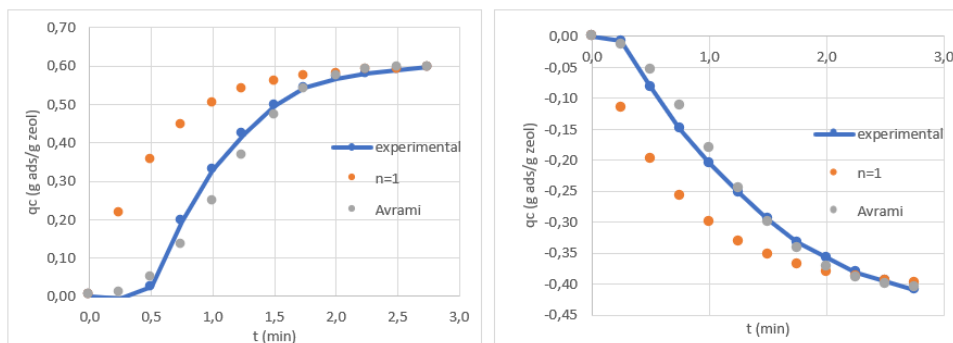


Figura 16. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CO<sub>2</sub> a 250°C 12%volCO<sub>2</sub> en zeolita 5A

A diferencia del caso de adsorción de agua, el periodo de tiempo en el que se produce la adsorción y la desorción es similar.

Los datos correspondientes a los valores del modelo se recogen en *Capítulo 8 – Anexos*.

### 5.4. ISOTERMAS Y CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CH<sub>4</sub> EN ZEOLITAS 3A Y 5A

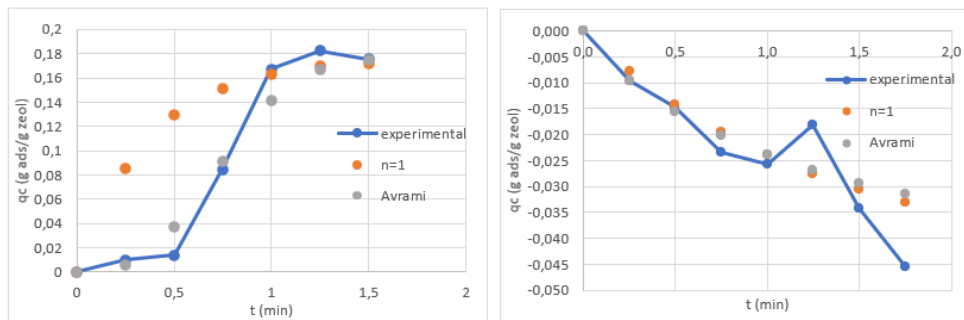
En este apartado se estudia el análisis de los ensayos de adsorción y desorción de CH<sub>4</sub>.

Respecto al equilibrio, al igual que en el caso de adsorción de CH<sub>4</sub> la isoterma de Freundlich es el modelo que mejor representa dicho equilibrio. En la *Tabla 7* se recogen los datos obtenidos. Las constantes de adsorción son muy pequeñas, lo que indica que la adsorción de este compuesto es casi despreciable

*Tabla 7. Parámetros de la isoterma de Freundlich para adsorción de CH<sub>4</sub> en zeolitas 3A y 5A.*

		UNIDADES	250 °C	300 °C
<b>3A</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	-	0.772	0.878
	<b>k<sub>F</sub></b>	g ads · g zeol <sup>-1</sup> · %vol <sup>-1</sup>	0.0015	0.0062
	<b>n</b>	-	0.8455	1.3323
<b>5A</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	-	0.9706	0.8326
	<b>k<sub>F</sub></b>	g ads · g zeol <sup>-1</sup> · %vol <sup>-1</sup>	0.011	0.013
	<b>n</b>	-	1.3617	2.259

Cinéticamente, el número de datos que conforman los experimentos de adsorción y desorción es muy pequeño, ya que la cantidad adsorbida es muy baja. A pesar de esto, el modelo de Avrami es capaz de ajustarse aproximadamente a estos datos, tal y como se observa en la *Figura 17* y *Figura 18*.



*Figura 17. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CH<sub>4</sub> a 250°C 12%volCO<sub>2</sub> en zeolita 3A*

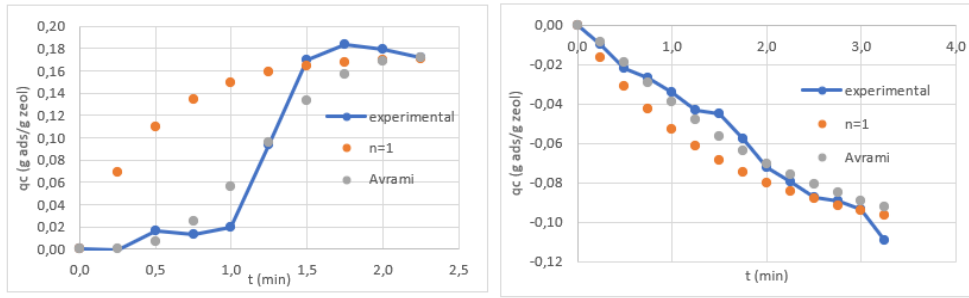


Figura 18. Curvas ajustadas vs. experimentales para adsorción de CH<sub>4</sub> a 250°C 12%volCO<sub>2</sub> en zeolita 5A

Los datos correspondientes a los valores del modelo se recogen en *Capítulo 8 – Anexos*.

### 5.5. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO CONJUNTO: EXPERIMENTOS COMBINADOS

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos de adsorción (modelo Avrami, caso 1) para cada sustancia a partir de experimentos individuales, se simulan con ellos los experimentos en los que se combinan éstas secuencialmente según los periodos indicados en el apartado 4.2.3. *Condiciones experimentales*.

Con el objetivo de determinar si la adsorción de estas especies (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) se pueden comparar o limitan la adsorción de agua, se han realizado experimentos para el caso de la zeolita 5A donde se alimentan mezclas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O; manteniendo la presión parcial de agua en 10%vol.H<sub>2</sub>O y la de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en 40%vol.

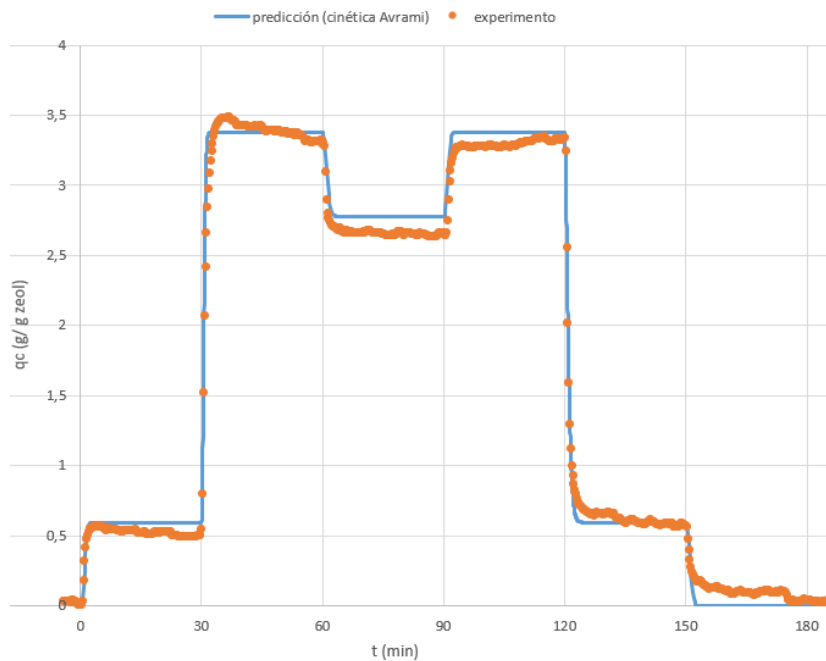
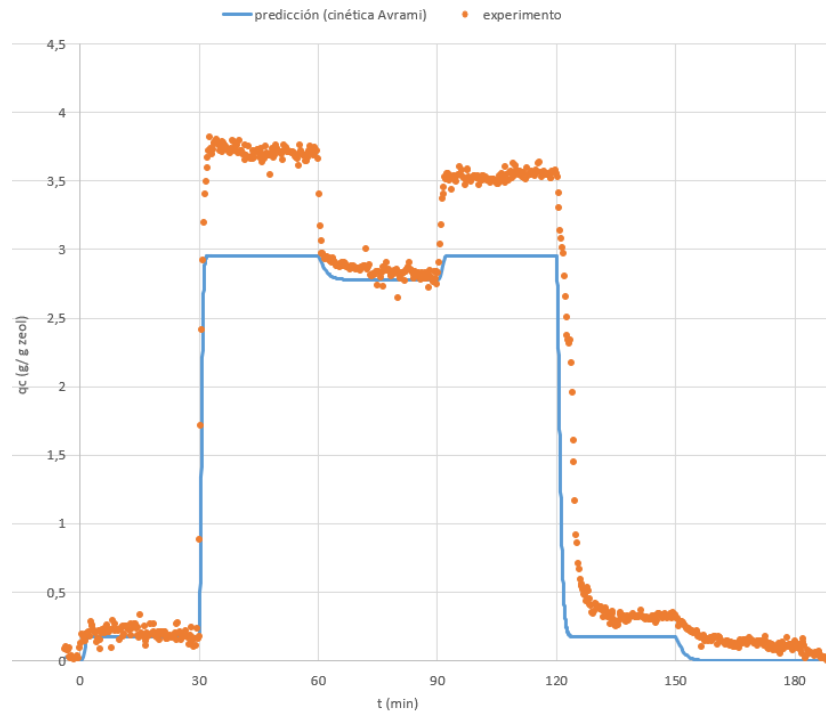


Figura 19. Adsorción conjunta secuencial de 10%volH<sub>2</sub>O, 40%volCO<sub>2</sub> a 250°C

En la *Figura 19* se observa que la curva obtenida como predicción a partir de los parámetros cinéticos disponibles es asombrosamente coincidente con la obtenida experimentalmente. Esta coincidencia lo es tanto en los valores de masa total adsorbida ( $q_c$ ) a la que se llega en cada etapa, como en la velocidad a la que se alcanza. Como puede verse, no existe aparente competencia de la adsorción de CO<sub>2</sub> y la de H<sub>2</sub>O. El comportamiento es aditivo, lo que se corresponde con una adsorción específica de CO<sub>2</sub> en una superficie independientemente de la adsorción de H<sub>2</sub>O, y viceversa.



*Figura 20. Adsorción conjunta secuencial de 10%volH<sub>2</sub>O y 40%volCH<sub>4</sub> a 250°C*

En la *Figura 20*, para la adsorción conjunta de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, se superponen también asombrosamente los datos experimentales con la predicción realizada con los parámetros cinéticos obtenidos previamente. En este caso, la predicción con la cinética de Avrami es perfecta salvo en los periodos en los que coexisten CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O (30-60 min y 90-120 min) en los que se infra-predice la masa total adsorbida. Por ello, aparte de la aparente no competencia entre H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> por la misma superficie de adsorción, se puede deducir la generación de otra u otras especies durante estos tramos de coexistencia y que se adsorben de forma reversible.

## 6. CONCLUSIONES

El objetivo de este TFG es la caracterización de la cinética de adsorción y desorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A y 5A, así como de otras especies presentes en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, con el fin de disponer de un modelo para diseñar el proceso *SESaR* de intensificación de esa reacción. Después de realizar este trabajo se extraen las siguientes conclusiones:

- **Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub>O.** Tras el ajuste a diferentes modelos de isotermas, el que mejor simula los datos experimentales es el modelo de Langmuir. Este modelo refleja que la adsorción en la zeolita 5A es ligeramente mayor que en la zeolita 3A, y además, se observa que la máxima capacidad de adsorción corresponde a la temperatura más baja.
- **Cinética de adsorción y desorción de H<sub>2</sub>O.** Los datos experimentales representados (masa adsorbida vs tiempo) tienen comportamiento sigmoideal. El modelo que mejor se ajusta a esta evolución es el modelo de Avrami. El orden,  $n_A$ , es un valor que se mantiene aproximadamente en todos los experimentos y los valores de la constante de adsorción obtenidos reflejan que la dependencia con la presión parcial de adsorbato puede considerarse despreciable.
- **Ajuste multivariable. MSC.** Con el objetivo de encontrar los parámetros que minimicen el error y den lugar al modelo más ajustado se realiza un ajuste multivariable descompuesto en diferentes casos de creciente complejidad por usar parámetros comunes para diferentes condiciones experimentales. Este ajuste se realiza con la zeolita 5A, preseleccionada debido a que su poder adsorbente es mayor. Tras la realización de este ajuste, se aplica un criterio de selección de modelos, *Bayesian Criterium*, según el cual, el caso en el que el error frente a los datos experimentales es menor es el de menor complejidad, estableciéndose así, los valores de  $k_A$  y  $n_A$ .
- **Isotermas y cinéticas de adsorción y desorción de CO<sub>2</sub>.** Se comprueba que la adsorción de otras especies presentes en la reacción de *Sabatier* es considerablemente menor comparada con la de H<sub>2</sub>O, disminuyendo esta con el aumento de temperatura y dando lugar a una adsorción ínfima a temperaturas altas. La isoterma de Freundlich y el modelo de Avrami son los dos modelos que mejor representan los datos experimentales correspondientes al equilibrio y a la cinética, respectivamente.
- **Isotermas y cinéticas de adsorción y desorción de CH<sub>4</sub>.** En este caso, la adsorción es menor que la de CO<sub>2</sub>, lo que dificulta la realización de los ajustes pertinentes. Al igual que en el caso de adsorción de CO<sub>2</sub> la isoterma de Freundlich y el modelo de Avrami son los que mejor caracterizan el proceso.

- **Adsorción conjunta.** Se han comparado los datos experimentales de datos secuenciales con varias sustancias con los predichos con el modelo de Avrami con los parámetros obtenidos en los apartados anteriores (correspondientes a los procesos de adsorción de cada especie individualmente).
  - Adsorción de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Se obtiene una muy buena predicción de la evolución experimental, en la que se observa que ambas adsorciones no compiten entre ellas, sino que la superficie de adsorción de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O es aparentemente distinta.
  - Adsorción de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. En este caso sucede algo semejante, pero se infrapredice la masa adsorbida que corresponde a los momentos en los que coexisten el CH<sub>4</sub> y el H<sub>2</sub>O. La generación de otra sustancia (u otras) durante esta coexistencia, que presente una adsorción reversible en superficie específica distinta, es compatible con este comportamiento.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] United Nations, "2019 Revision of World Population Prospects", no. 26. 2019. [Último acceso: 05/2021]. Disponible en: <https://population.un.org/wpp/>
- [2] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2019", 2019. [Último acceso: 05/2021]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019?mode=overview#introduction>
- [3] British Petroleum Company, "BP Statistical Review of World Energy", 2019. [Último acceso: 05/2021]. Disponible en: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html>
- [4] S. Walspurger, G. D. Elzinga, J. W. Dijkstra, M. Sarić, and W. G. Haije, "Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations", *Chem. Eng. J.*, vol. 242, pp. 379–386, 2014.
- [5] Comisión interministerial para la Economía Circular, "España Circular 2030: Estrategia Española de Economía Circular", 2020. [Último acceso: 05/2021]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/>
- [6] International Renewable Energy Agency, "Renewable capacity statistics", 2021. [Último acceso: 05/2021]. Disponible en: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Mar/RE\\_capacity\\_highlights\\_2019.pdf?la=en&hash=BA9D38354390B001DC0CC9BE03EEE559C280013F&hash=BA9D38354390B001DC0CC9BE03EEE559C280013F](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Mar/RE_capacity_highlights_2019.pdf?la=en&hash=BA9D38354390B001DC0CC9BE03EEE559C280013F&hash=BA9D38354390B001DC0CC9BE03EEE559C280013F)
- [7] K. Ghaib and F. Z. Ben-Fares, "Power-to-Methane: A state-of-the-art review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 433–446, 2018.
- [8] P. Sabatier and J. B. Senderens, "New Synthesis of Methane", *Comptes Rendus Hebd. des Seances del Acad. des Scrences*, vol. 134, pp. 514–516, 1902.
- [9] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, and P. G. Kougias, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives", *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, 2018.
- [10] R. Delmelle, J. Terreni, A. Remhof, A. Heel, J. Proost, and A. Borgschulte, "Evolution of water diffusion in a sorption-enhanced methanation catalyst", *Catalysts*, vol. 8, no. 9, pp. 1–15, 2018.
- [11] L. Y. Sánchez, "Empleo de zeolitas en procesos de adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta", Tesis Dr. Univ. Val., pp. 7–19, 2018.
- [12] X. Cardozo, R. Muñoz, G. González, D. Soto, F. Ocanto, C.F. Linares, "Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas", *Revista Ingeniería UC*, vol. 18 n<sup>o</sup>2, pp. 55-62, 2011.

- [13] C.A.M. Martínez, O.A.G. Rodríguez, O.P.O. Cancino, S.F.M. Navarro, “Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de Shale y su impacto en el cálculo de reservas”, *El Reventón Energético*, vol.13 nº2, pp.131-140, 2015.
- [14] E.C.N. Lopes, F.S.C. Dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, “An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, vol.263, pp. 542–547, 2003.
- [15] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, “Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: oxidation stage and ageing of solid”, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33-2 (2008) 615-708.
- [16] L. Stevens, K. Williams, W.Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood, J. Wang, “Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route”, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 699–708.
- [17] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, “Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations”, *Chem. Eng. J.*, vol. 307, pp. 249-257, 2017.
- [18] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites”, *Water Res.*, vol. 18, pp. 1501–1507, 1984.
- a[19] NETZSCH Proven Excellence. *STA 449 F3 Jupiter. Una Flexibilidad Fascinante para Análisis Térmico* [en línea]. Alemania: NETZSCH-Gerätebau GmbH. [Último acceso: 06/2021]. Disponible en: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/productos-soluciones/termogravimetria-simultanea-calorimetria-de-barrido-diferencial/sta-449-f3-jupiter/>
- [20] L. Y. Sánchez, “Empleo de zeolitas en procesos de adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta”, *Tesis Dr. Univ. Val.*, pp. 7–19, 2018.
- [21] I. Pellejero, “Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas”, PhD University of Zaragoza, 2012



## 8. ANEXOS

### 8.1. ANEXO A. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub>O EN ZEOLITAS 3A Y 5A.

En este anexo, se recogen las figuras y tablas correspondientes a los ajustes de los modelos de isotermas para la adsorción de H<sub>2</sub>O.

#### 8.1.1. Isoterma de Langmuir

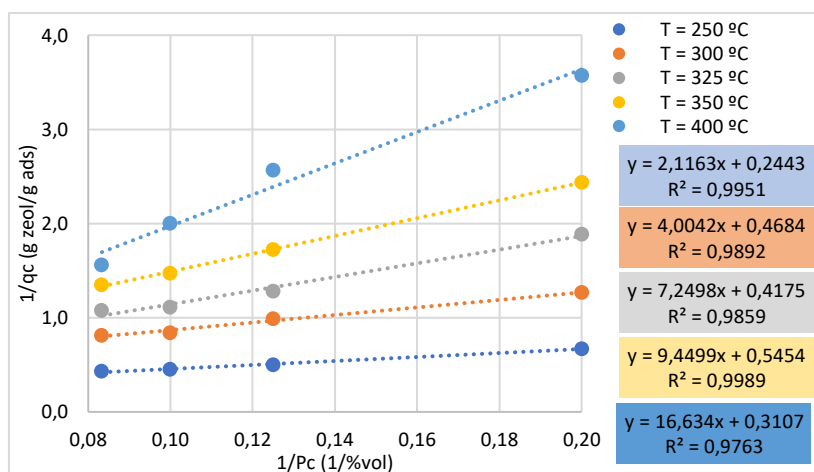


Figura 21. Representación de la linealización de la isoterma de Langmuir para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 3A.

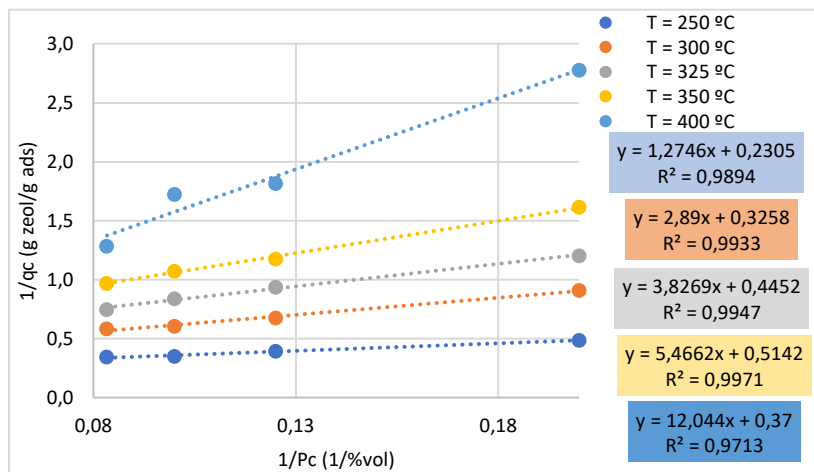


Figura 22. Representación de la linealización de la isoterma de Langmuir para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 5A.

8.1.2. Isoterma de Freundlich

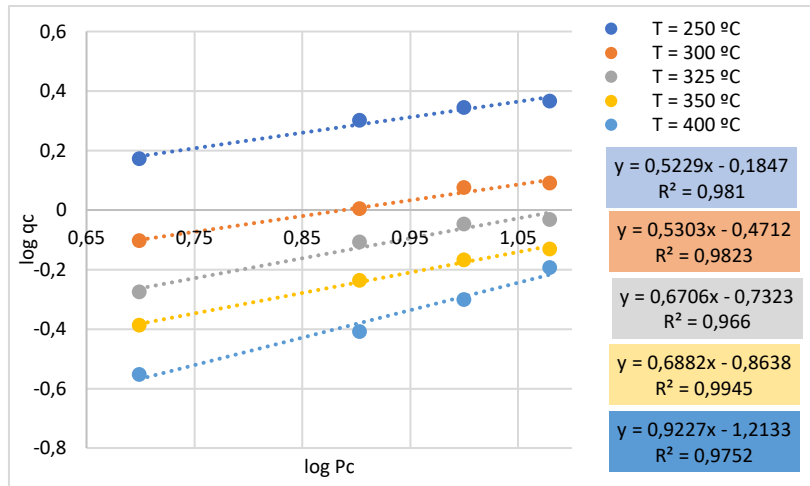


Figura 23. Representación de la linealización de la isoterma de Freundlich para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 3A.

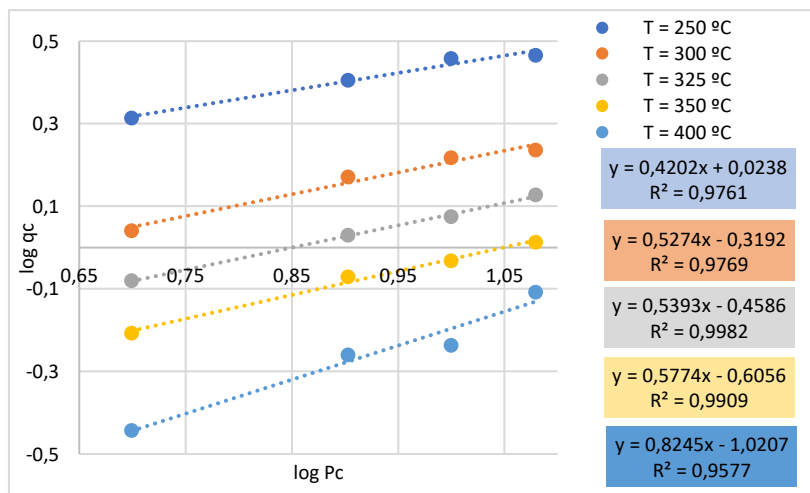


Figura 24. Representación de la linealización de la isoterma de Freundlich para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolita 5A.

Tabla 8. Parámetros de la isoterma de Freundlich para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A y 5A.

		UNIDADES	250 °C	300 °C	325 °C	350 °C	400 °C
3A	$k_F$	$\frac{g\ ads \cdot g}{zeol \cdot \%vol}$	0.654	0.338	0.185	0.137	0.053
	$n$	-	1.912	1.886	1.491	1.453	1.049
5A	$k_F$	$\frac{g\ ads \cdot g}{zeol \cdot \%vol}$	1.056	0.48	0.348	0.248	0.095
	$n$	-	2.380	1.896	1.854	1.732	1.213

### 8.1.3. Isoterma de Sips

A continuación, se muestran las figuras de los ajustes con el modelo de isoterma de Sips. Se han realizado los ajustes con  $0.1 < n < 2$ . Durante la ejecución de estos, se ha observado que para un valor de  $n = 1.2$ , el ensayo a 400°C da lugar a una recta con un valor de ordenada en el origen menor que cero. Por lo tanto, según la ec. 11 no se puede obtener un valor del parámetro b dada una ordenada en el origen negativa.

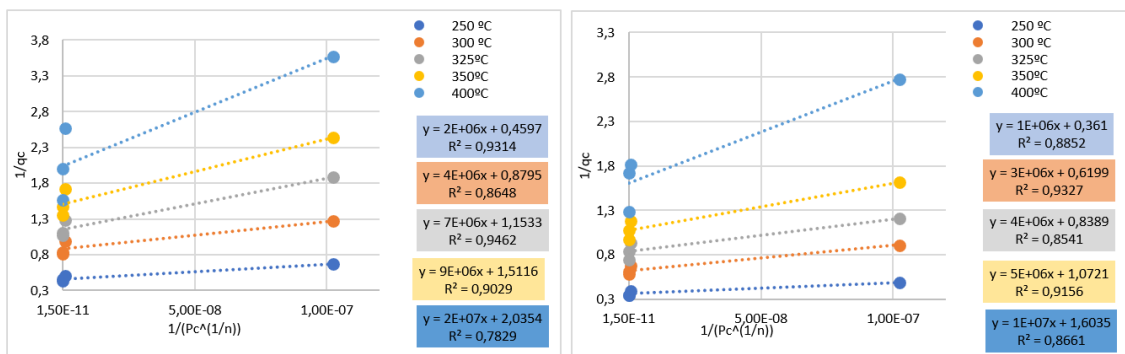


Figura 25. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.1$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

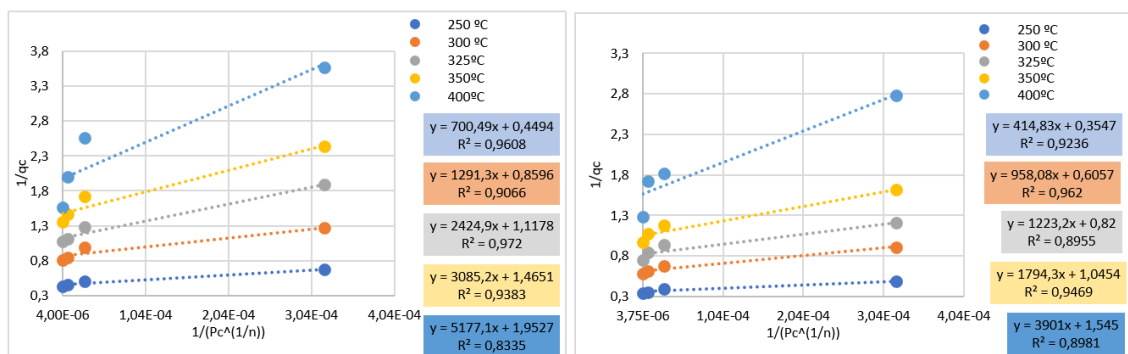


Figura 26. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.2$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

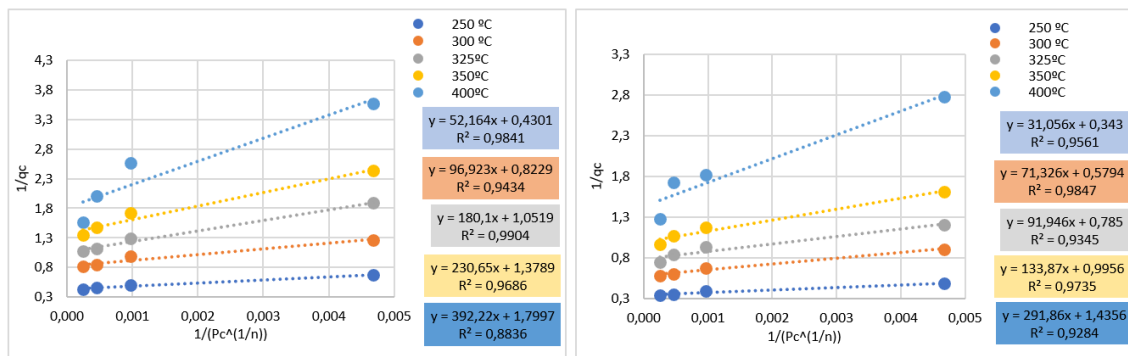


Figura 27. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.3$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

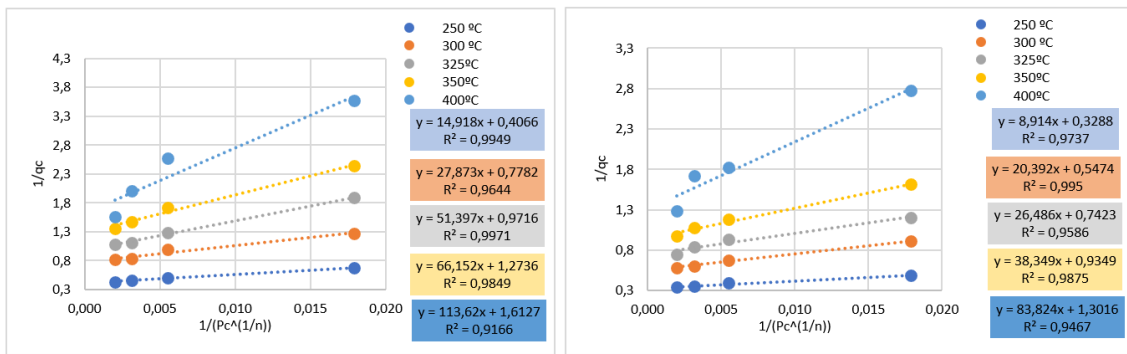


Figura 28. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.4$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

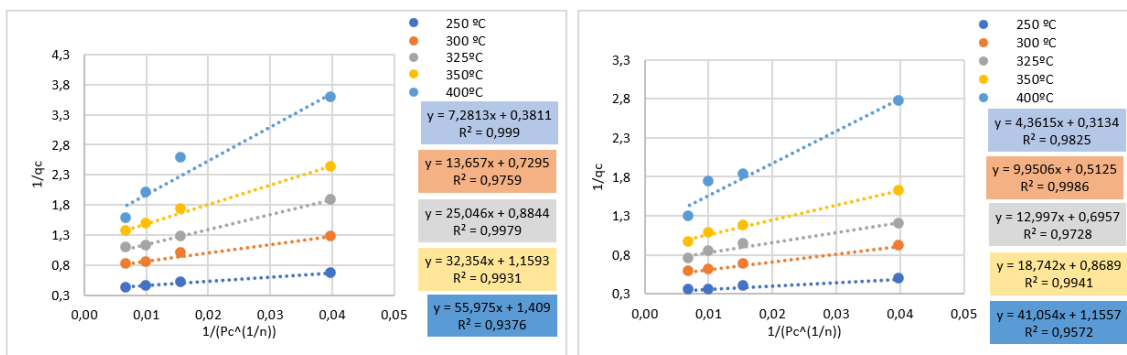


Figura 29. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.5$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

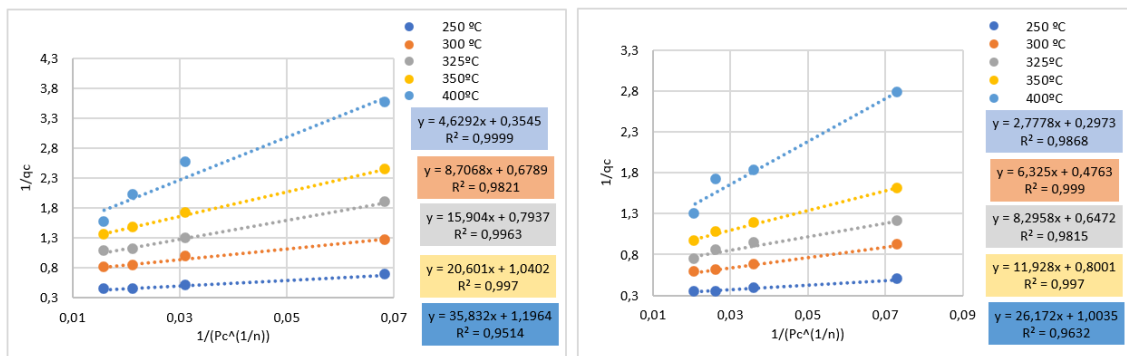


Figura 30. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.6$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

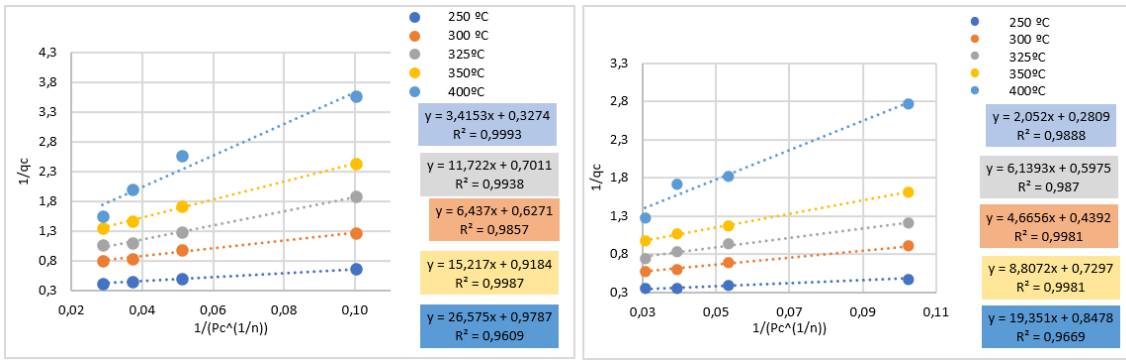


Figura 31. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.7$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

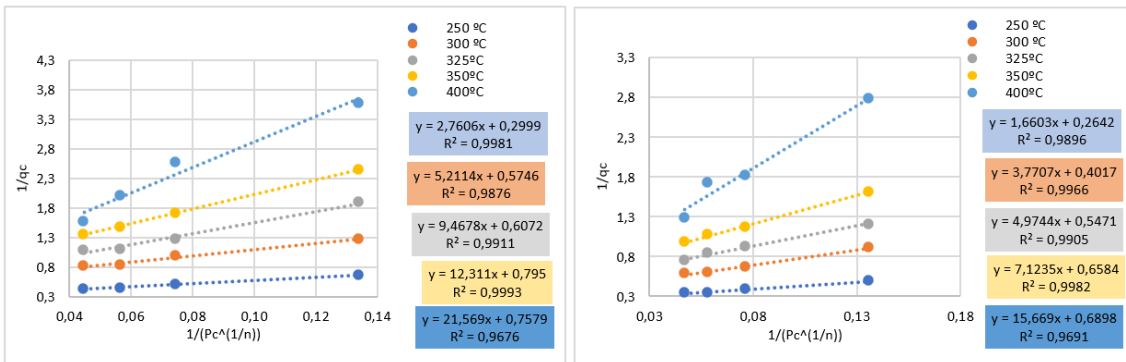


Figura 32. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.8$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

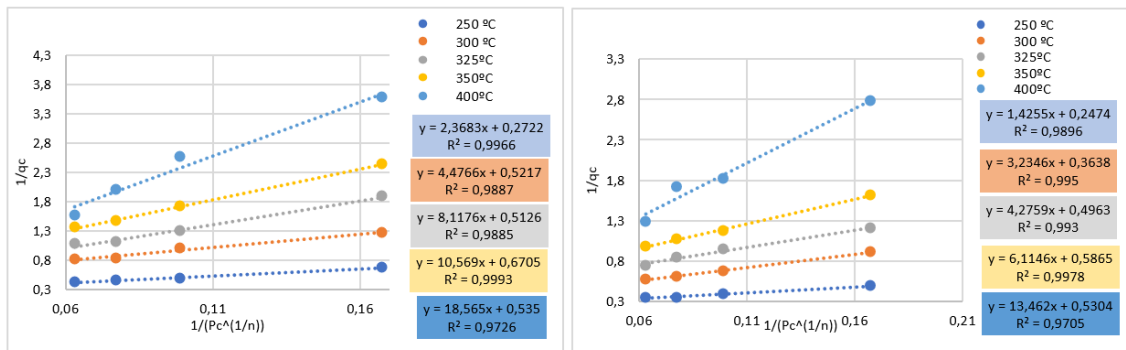


Figura 33. Representación de la isoterma de Sips  $n = 0.9$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

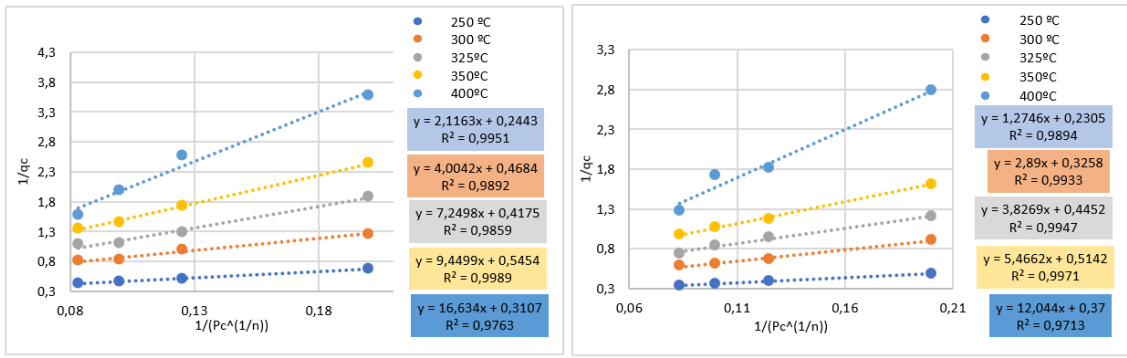


Figura 34. Representación de la isoterma de Sips  $n = 1$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

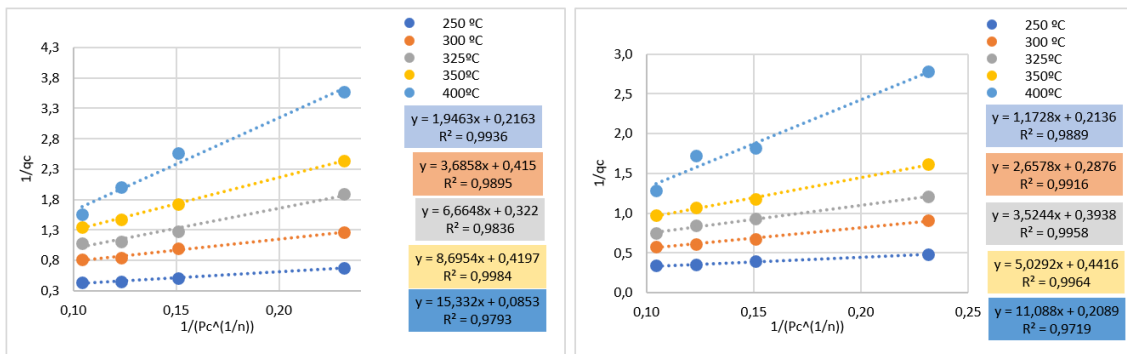


Figura 35. Representación de la isoterma de Sips  $n = 1.1$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

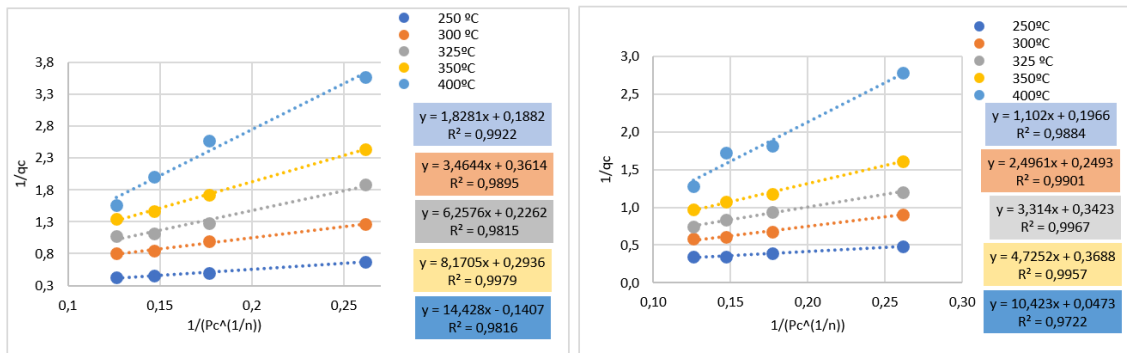


Figura 36. Representación de la isoterma de Sips  $n = 1.2$  para adsorción de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A (izq) y 5A (dcha).

Minimización de errores

Tabla 9. Suma de cuadrados ( $SSE^2$ ) para cada valor de  $n$  a una temperatura para zeolita 3A.

	n=0.1	n=0.2	n=0.3	n=0.4	n=0.5	n=0.6	n=0.7	n=0.8	n=0.9	n=1	n=1.1
250°C	2.5E-3	1.41E-3	5.71E-4	1.81E-4	3.6E-5	4.92E-6	2.58E-5	6.93E-5	1.21E-4	1.74E-4	2.28E-4
300°C	1.79E-2	1.21E-2	7.32E-3	4.6E-3	3.12E-3	2.31E-3	1.85E-3	1.6E-3	1.46E-3	1.39E-3	1.36E-3
325°C	2.31E-2	1.19E-2	4.09E-3	1.25E-3	8.91E-4	1.56E-3	2.62E-3	0.261	4.91E-3	5.97E-3	6.95E-3
350°C	9.81E-2	6.8E-2	4.09E-2	2.5E-2	1.6E-2	1.09E-2	7.87E-3	6.05E-3	4.95E-3	4.2E-3	3.66E-3
400°C	2.242	1.997	1.763	1.58	1.46	1.36	1.3	1.24	1.2	1.16	1.14

Tabla 10. Suma de cuadrados (SSE<sup>2</sup>) para cada valor de n a una temperatura para zeolita 5A.

	n=0.1	n=0.2	n=0.3	n=0.4	n=0.5	n=0.6	n=0.7	n=0.8	n=0.9	n=1	n=1.1
250°C	2.01E-3	1E-3	5.74E-4	3.44E-4	2.29E-4	1.72E-4	1.47E-4	1.37E-4	1.35E-4	1.39E-4	1.45E-4
300°C	4.84E-3	2.55E-3	1.02E-3	3.35E-4	9.67E-5	6.59E-5	1.27E-4	2.26E-4	3.38E-4	4.25E-4	5.61E-4
325°C	1.89E-2	1.23E-2	7.68E-3	4.86E-3	3.19E-3	2.17E-3	1.53E-3	1.11E-3	8.25E-4	6.28E-4	4.88E-4
350°C	2.1E-2	1.27E-2	6.33E-3	2.99E-3	1.4E-3	7.09E-4	4.62E-4	4.4E-4	5.33E-4	6.81E-4	8.57E-4
400°C	1.83E-1	0.121	8.52E-2	6.34E-2	5.1E-2	4.38E-2	3.94E-2	3.68E-2	3.51E-2	3.41E-2	3.35E-2

Tabla 11. Minimización de SSE<sup>2</sup> y parámetro n correspondiente.

	Zeolita 3A		Zeolita 5A	
	min [SSE <sup>2</sup> ]	n	min [SSE <sup>2</sup> ]	n
250°C	4.92E-6	0.6	1.35E-4	0.9
300°C	1.36E-3	1.1	6.59E-5	0.6
325°C	8.91E-4	0.5	3.87E-4	1.1
350°C	3.66E-3	1.1	4.4E-4	0.8
400°C	1.14	1.1	3.35E-2	1.1

## 8.2. ANEXO B. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE H<sub>2</sub>O EN ZEOLITAS 3A Y 5A.

### 8.2.1. Modelos cinéticos potenciales

En el apartado 5.2.1. Selección de modelo cinético de adsorción se llega a la conclusión de que el modelo más adecuado para el ajuste de adsorción y desorción de H<sub>2</sub>O es el modelo de Avrami.

A continuación, en la Figura 37 y Figura 38 se recogen los valores de la constante k<sub>1</sub> obtenida con el modelo potencial de primer orden. No se adjuntan gráficas correspondientes al modelo potencial de segundo orden ya que se obtienen ajuste con un coeficiente de regresión muy bajo, por lo que no es capaz de representar correctamente los datos experimentales.

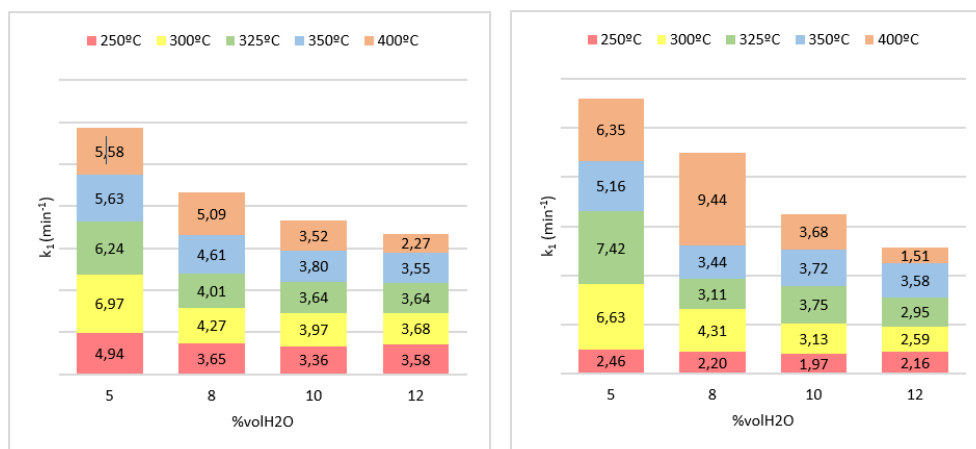


Figura 37. Constante cinética k<sub>1</sub> para adsorción (izq) y desorción (dcha) de H<sub>2</sub>O en zeolitas 3A.

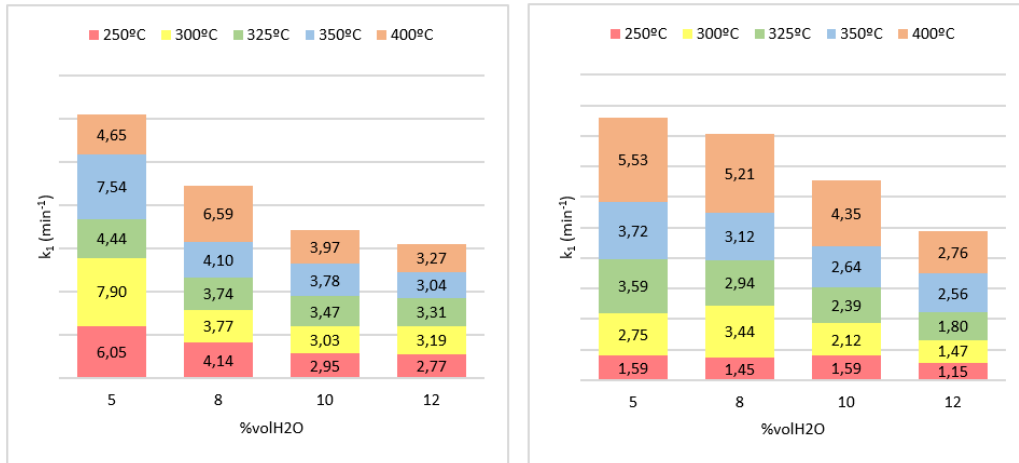


Figura 38. Constante cinética  $k_1$  para adsorción (izq) y desorción (dcha) de H<sub>2</sub>O en zeolitas 5A.

### 8.2.2. Ajuste multivariable

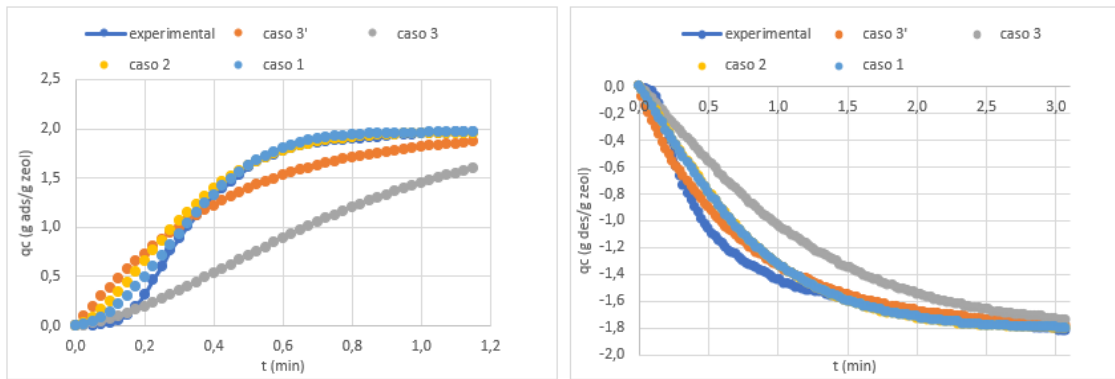


Figura 39. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 250°C 5%volH<sub>2</sub>O

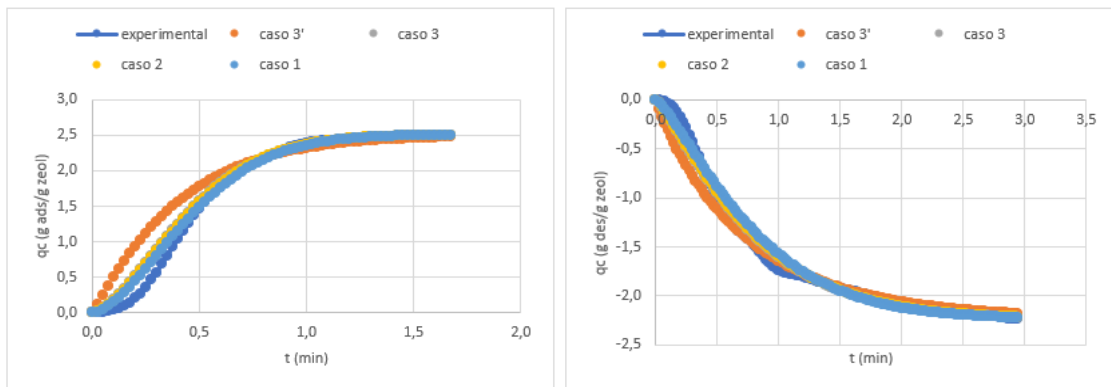


Figura 40. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 250°C 8%volH<sub>2</sub>O



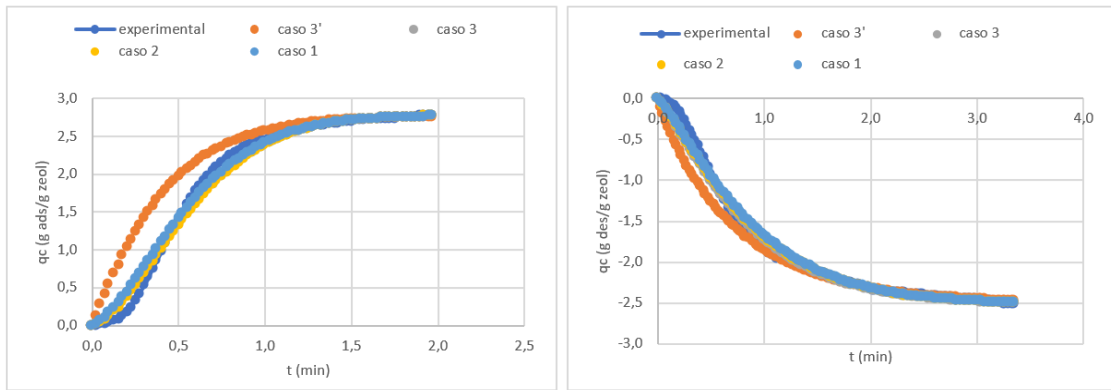


Figura 41. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 250°C 10%volH<sub>2</sub>O

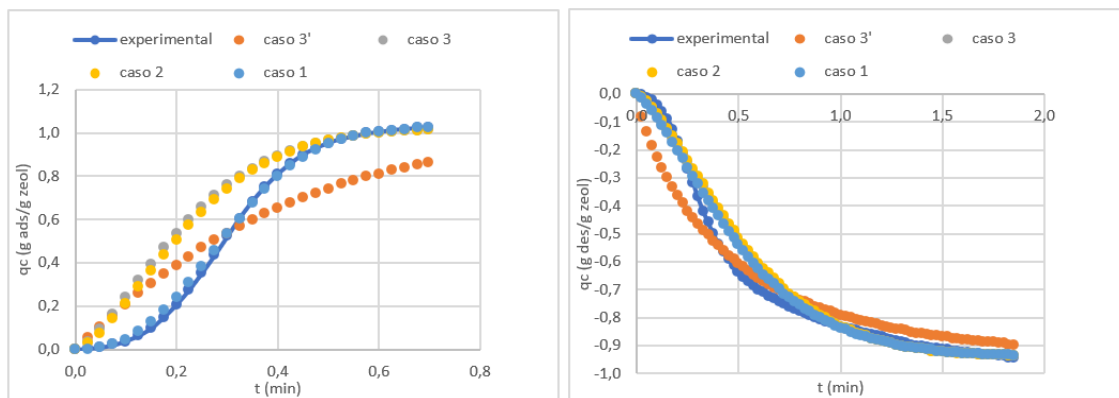


Figura 42. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 5%volH<sub>2</sub>O

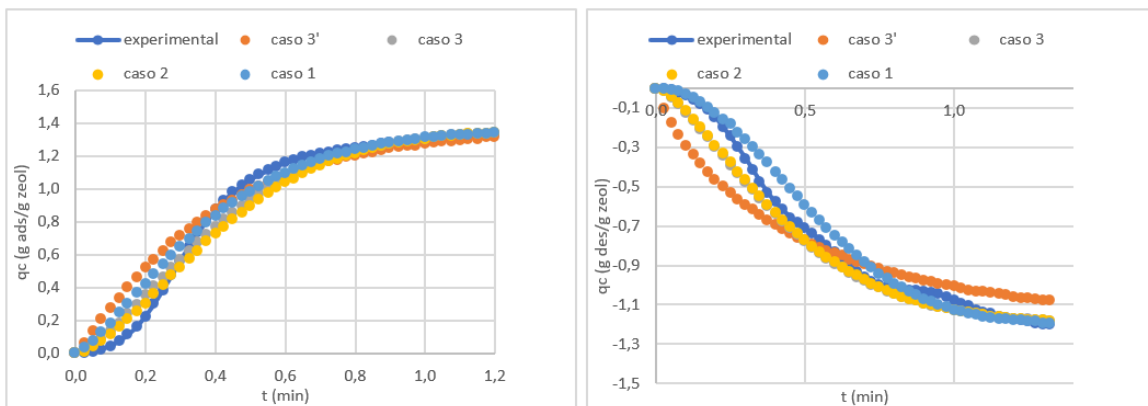


Figura 43. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 8%volH<sub>2</sub>O

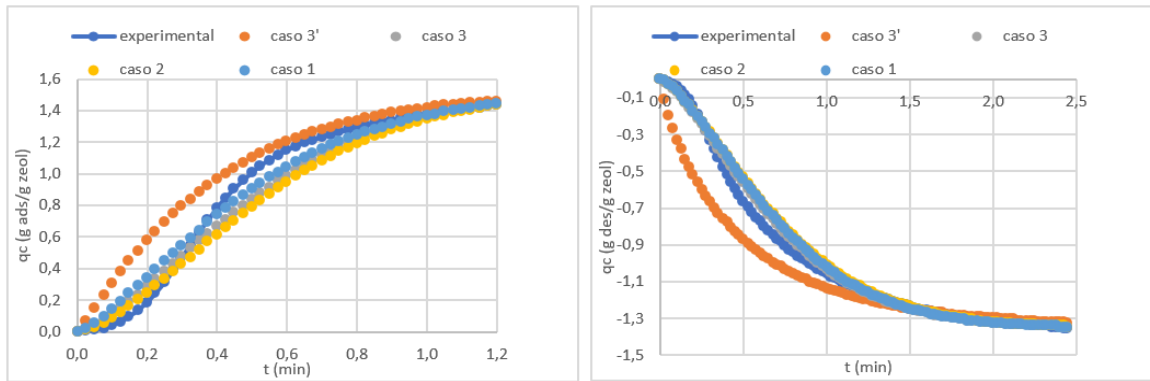


Figura 44. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 10%volH<sub>2</sub>O

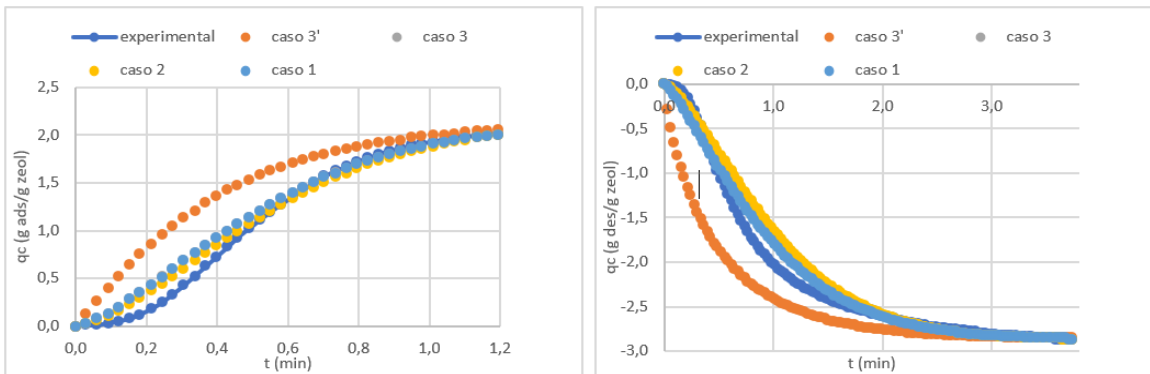


Figura 45. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 300°C 12%volH<sub>2</sub>O

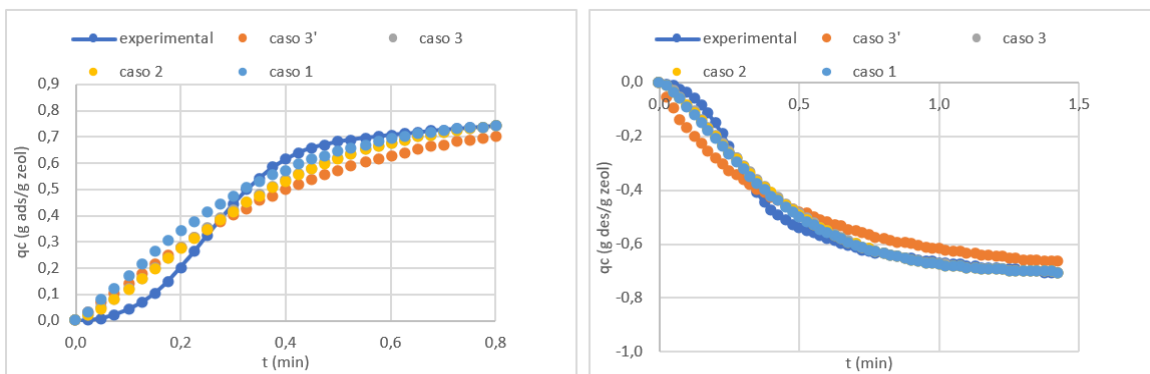


Figura 46. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 5%volH<sub>2</sub>O

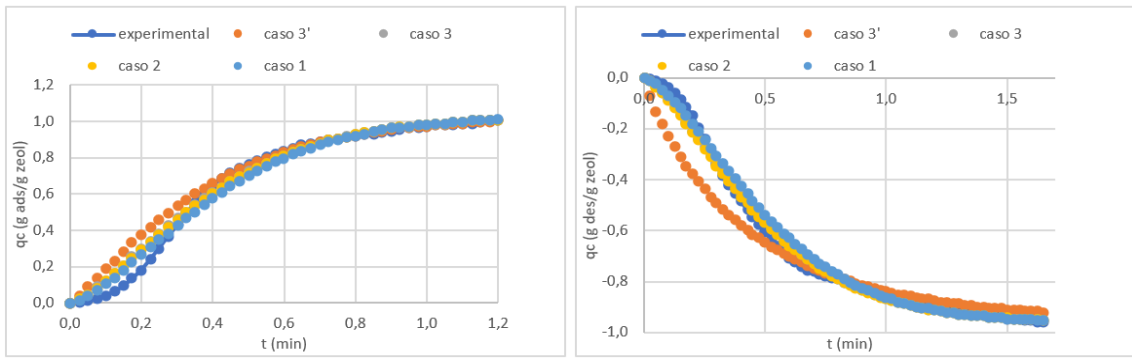


Figura 47. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 5%volH<sub>2</sub>O

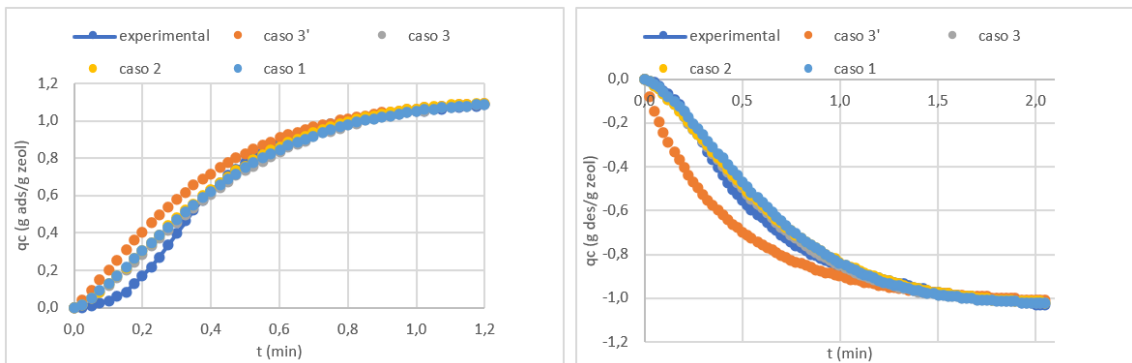


Figura 48. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 10%volH<sub>2</sub>O

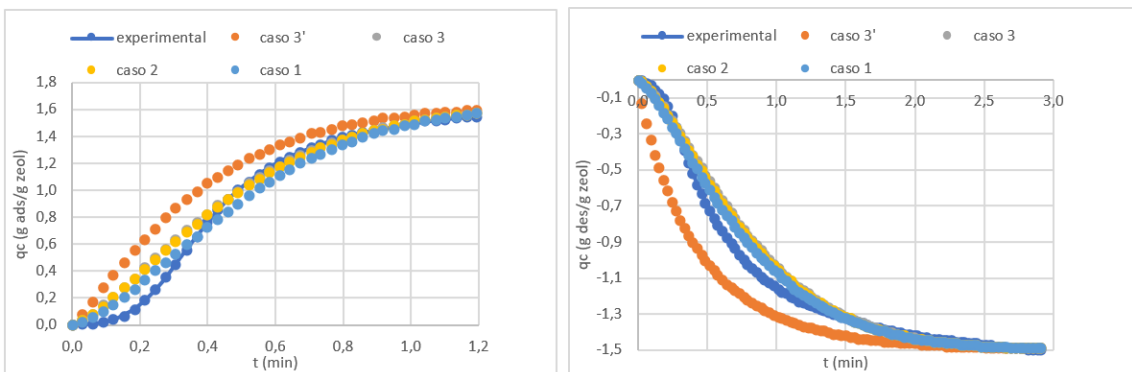


Figura 49. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 325°C 12%volH<sub>2</sub>O

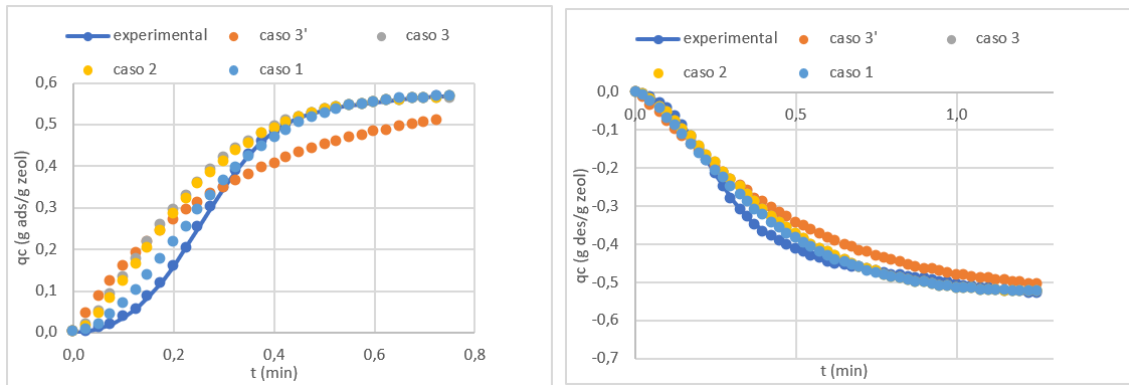


Figura 50. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 5%volH<sub>2</sub>O

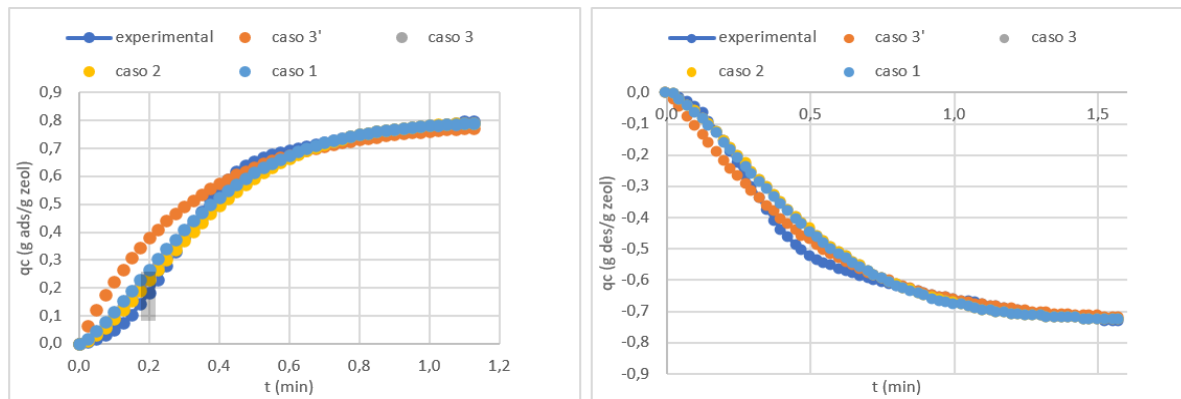


Figura 51. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 8%volH<sub>2</sub>O

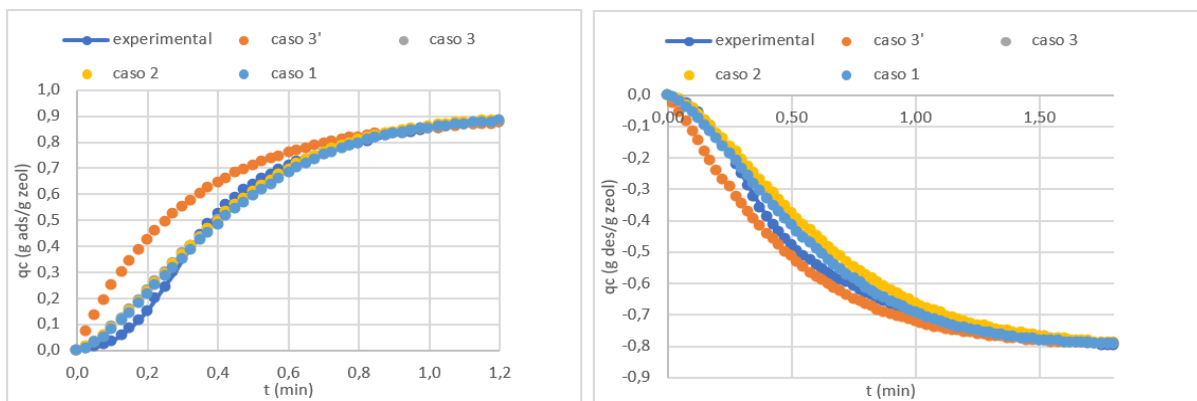


Figura 52. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 10%volH<sub>2</sub>O

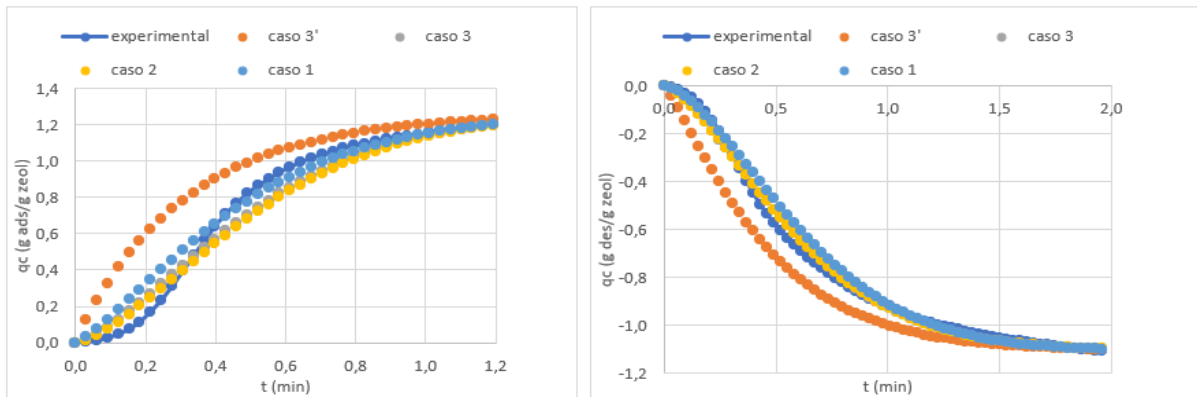


Figura 53. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 350°C 12%volH<sub>2</sub>O

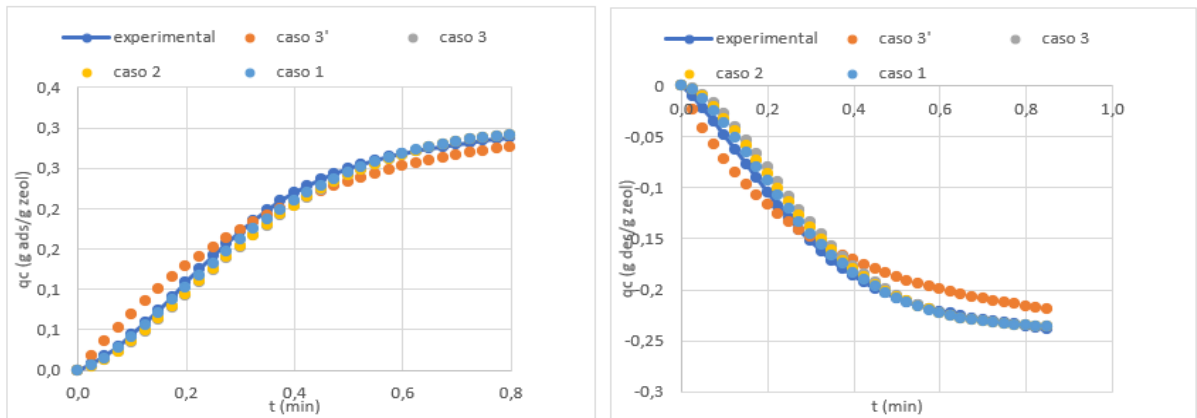


Figura 54. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 5%volH<sub>2</sub>O

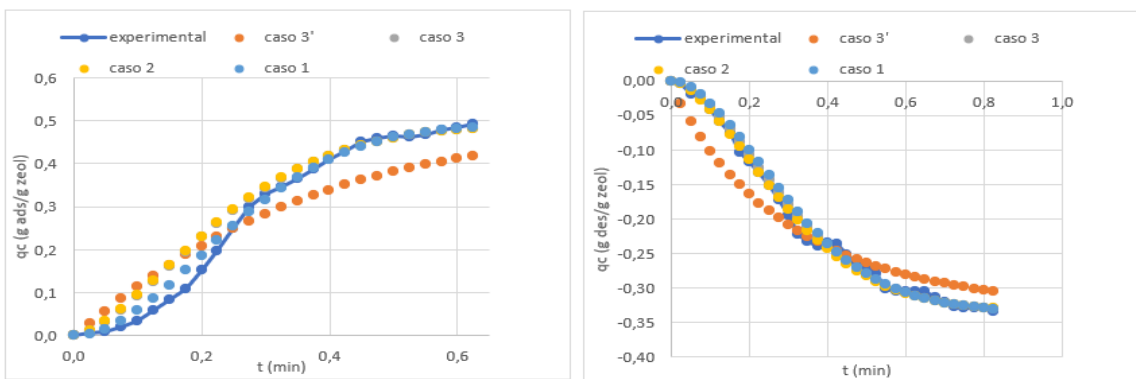


Figura 55. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 8%volH<sub>2</sub>O

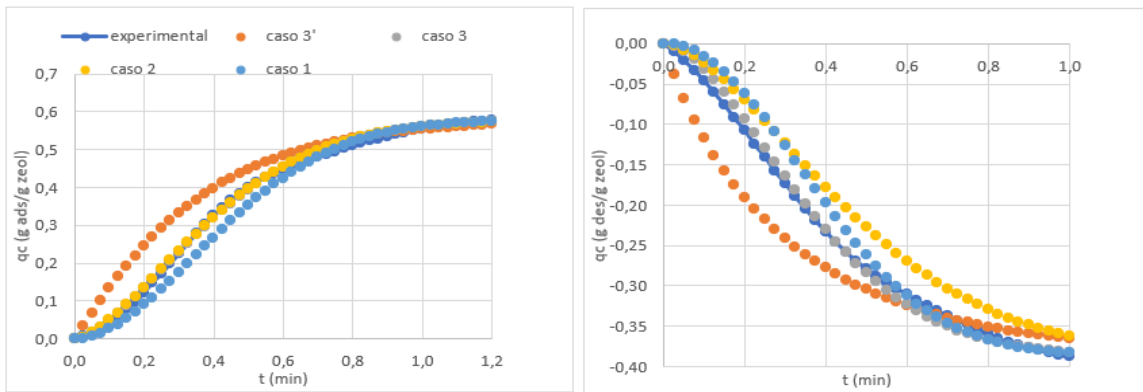


Figura 56. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 8%volH<sub>2</sub>O

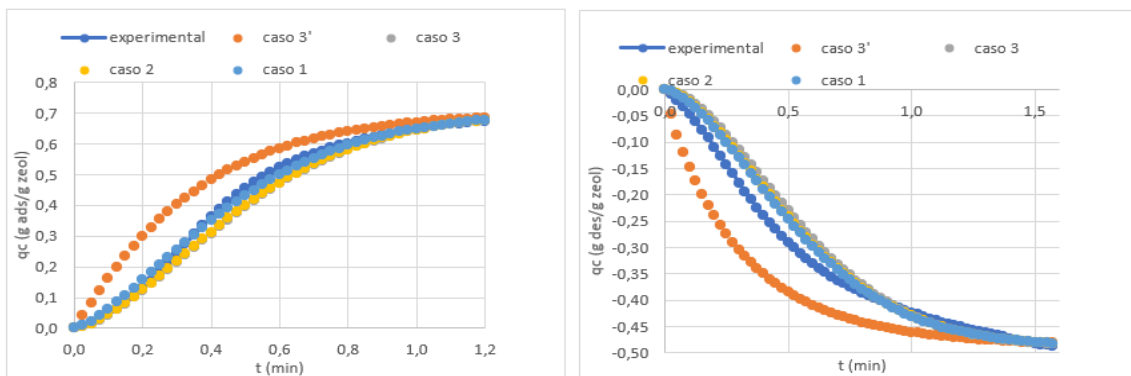


Figura 57. Curvas experimentales vs. ajustadas por ajuste multivariable. 400°C 8%volH<sub>2</sub>O

### 8.3. ANEXO C. ISOTERMAS Y CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN ZEOLITAS 3A Y 5A

#### 8.3.1. Isotermas de adsorción

##### Isoterma de Langmuir

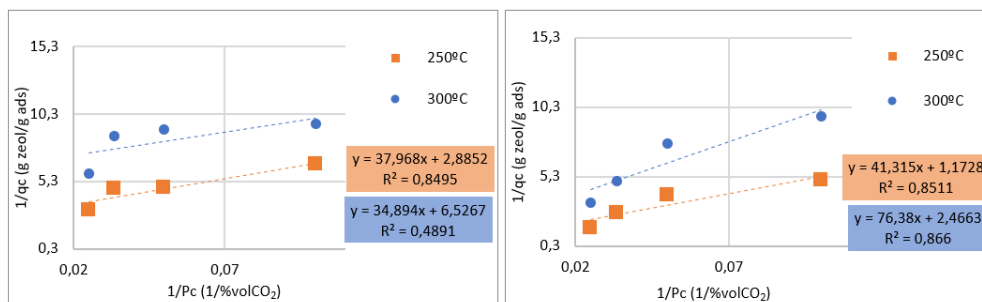


Figura 58. Linealización isoterma de Langmuir. Adsorción de CO<sub>2</sub>.

Tabla 12. Parámetros de la isoterma de Langmuir para adsorción de CO<sub>2</sub>

		UNIDADES	250 °C	300 °C
3A	$k_L$	%vol <sup>-1</sup>	0.076	0.187
	$q_{c,máx}$	g ads · g zeol <sup>-1</sup>	0.3466	0.1532
5A	$k_L$	%vol <sup>-1</sup>	0.0284	0.0323
	$q_{c,máx}$	g ads · g zeol <sup>-1</sup>	0.8527	0.4055

Isoterma de Freundlich

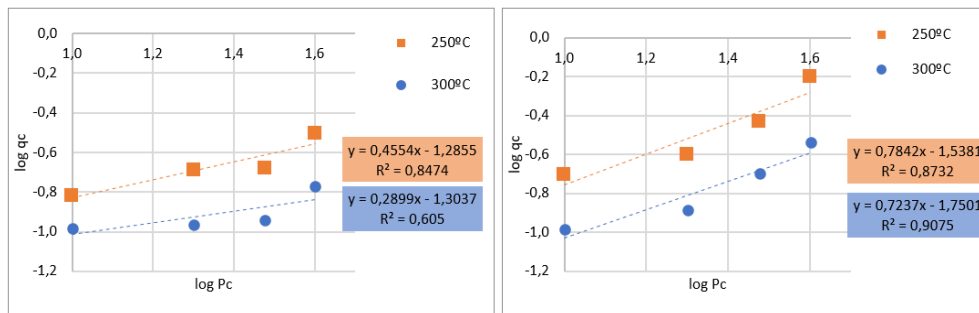


Figura 59. Linealización isoterma de Freundlich. Adsorción de CO<sub>2</sub>.

Isoterma de Sips

Tabla 13. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CO<sub>2</sub>

n	0.1		0.2		0.3		0.4		0.5		0.6		0.7		
	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	
R <sup>2</sup> (-)	250°C	0.68	0.76	0.7	0.78	0.73	0.82	0.76	0.86	0.78	0.89	0.81	0.91	0.82	0.93
	300°C	0.25	0.31	0.27	0.32	0.3	0.36	0.34	0.4	0.38	0.43	0.41	0.46	0.44	0.49
$q_{c,máx}$ (gads·gzeol <sup>-1</sup> )	250°C	0.23	0.61	0.235	0.63	0.24	0.66	0.25	0.7	0.26	0.77	0.27	0.86	0.29	0.98
	300°C	0.126	0.27	0.127	0.27	0.128	0.277	0.13	0.29	0.133	0.31	0.14	0.33	0.14	0.36
b (-)	250°C	0.34	0.1	0.113	0.1	0.17	0.09	0.12	0.089	0.12	0.08	0.11	0.07	0.1	0.05
	300°C	0.363	0.106	0.135	0.11	0.15	0.113	0.17	0.11	0.18	0.1	0.19	0.1	0.2	0.09

Tabla 14. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CO<sub>2</sub>

n	0.8		0.9		1		1.1		1.2		1.3		
	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	
R <sup>2</sup> (-)	250°C	0.83	0.94	0.84	0.95	0.85	0.96	0.855	0.964	0.86	0.968	0.87	0.97
	300°C	0.44	0.5	0.47	0.52	0.49	0.53	0.5	0.54	0.51	0.55	0.52	0.56
$q_{c,máx}$ (gads·gzeol <sup>-1</sup> )	250°C	0.3	1.15	0.32	1.4	0.35	1.76	0.37	2.44	0.4	3.94	0.44	10.46
	300°C	0.14	0.39	0.148	0.43	0.153	0.33	0.158	0.54	0.16	0.63	0.17	0.74
b (-)	250°C	0.09	0.04	0.08	0.03	0.07	0.02	0.06	0.01	0.05	4E-3	0.04	1E-5
	300°C	0.193	0.07	0.192	0.06	0.187	0.07	0.18	0.04	0.17	0.03	0.16	0.02

8.3.2. Cinética de adsorción y desorción de CO<sub>2</sub>

Modelo potencial  $n=1$

Tabla 15. Parámetros del modelo potencial  $n = 1$  para adsorción de CO<sub>2</sub>.

%volCO <sub>2</sub>	Adsorción CO <sub>2</sub>							
	3A				5A			
	250°C		300°C		250°C		300°C	
	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
10	0.979	1.625	0.9539	2.44	0.8125	2.341	0.9611	2.11
20	0.9315	1.485	0.8573	1.792	0.8834	1.327	0.8824	3.838
30	0.9396	1.413	0.9242	1.79	0.8737	1.882	0.8714	2.792
40	0.8757	1.525	0.8908	1.84	0.9484	1.813	0.9429	2.121

Tabla 16. Parámetros del modelo potencial  $n=1$  para desorción de CO<sub>2</sub>.

%volCO <sub>2</sub>	Desorción CO <sub>2</sub>							
	3A				5A			
	250°C		300°C		250°C		300°C	
	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
10	0.9916	1.2804	0.9254	1.6429	0.8822	1.1638	0.7258	0.9596
20	0.9376	2.586	0.8359	2.0571	0.9739	1.4164	0.9343	0.6331
30	0.9168	1.3835	0.8574	1.1046	0.9608	1.9699	0.8941	1.5485
40	0.9486	1.1858	0.9553	1.5126	0.9397	1.3232	0.9607	1.474

Modelo de Avrami

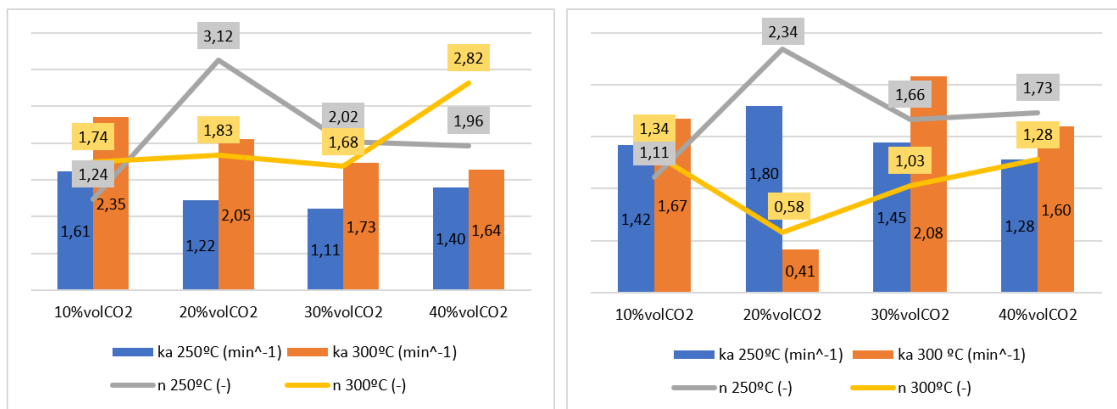


Figura 60. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CO<sub>2</sub> para zeolita 3A



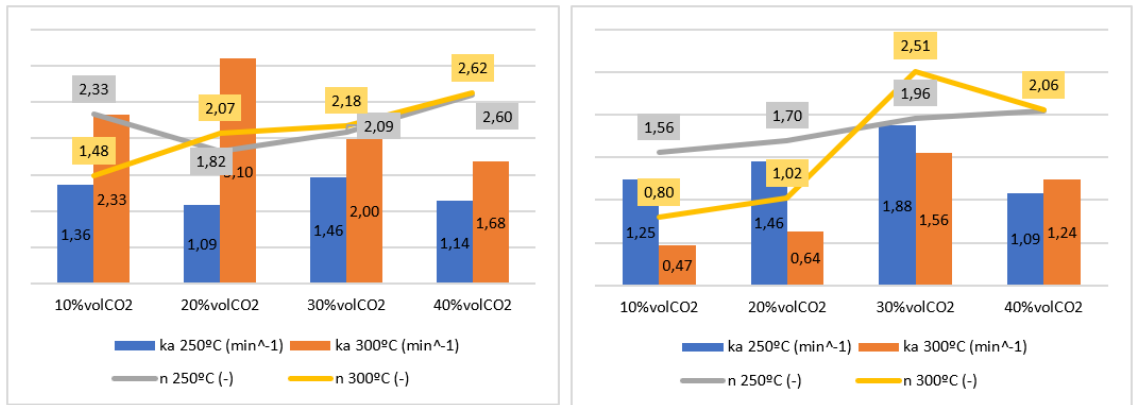


Figura 61. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CO<sub>2</sub> para zeolita 5A

### 8.4. ANEXO D. ISOTERMAS Y CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CH<sub>4</sub> EN ZEOLITAS 3A Y 5A

#### 8.4.1. Isotermas de adsorción

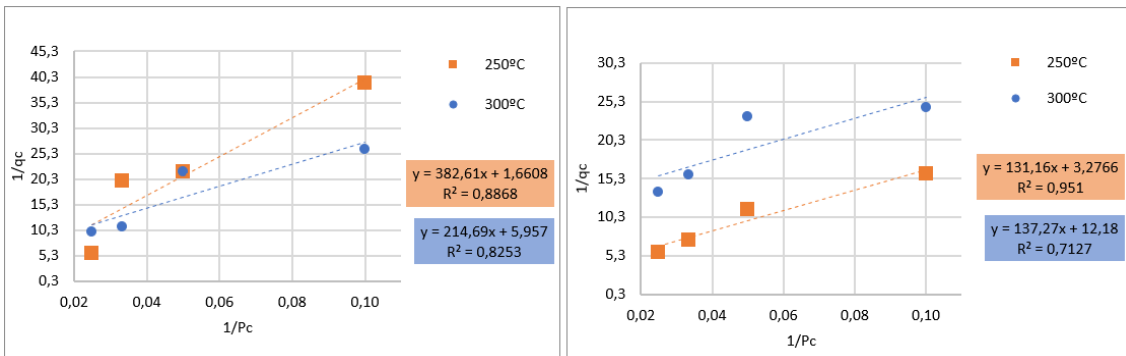


Figura 62. Linealización isoterma de Langmuir. Adsorción de CO<sub>2</sub>.

Tabla 17. Parámetros de la isoterma de Langmuir para adsorción de CH<sub>4</sub>

		UNIDADES	250 °C	300 °C
<b>3A</b>	<b>k<sub>L</sub></b>	%vol <sup>-1</sup>	0.0043	0.0277
	<b>q<sub>c,máx</sub></b>	g ads · g zeol <sup>-1</sup>	0.6021	0.1679
<b>5A</b>	<b>k<sub>L</sub></b>	%vol <sup>-1</sup>	0.025	0.0887
	<b>q<sub>c,máx</sub></b>	g ads · g zeol <sup>-1</sup>	0.3052	0.0821

Isoterma de Freundlich

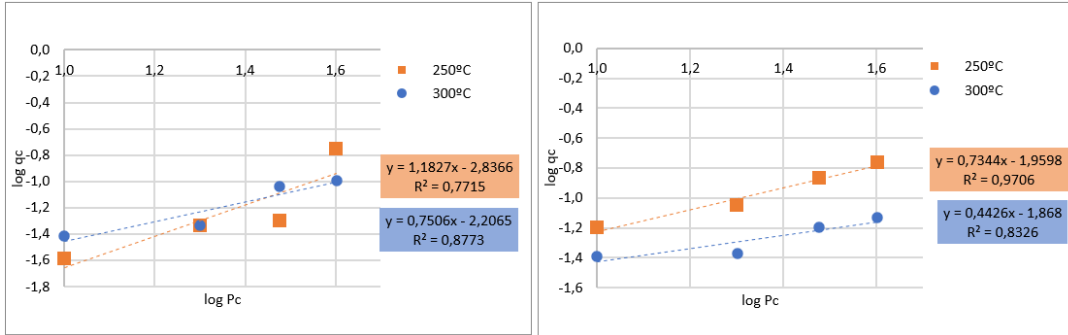


Figura 63. Linealización isoterma de Freundlich. Adsorción de CO<sub>2</sub>.

Isoterma de Sips

Tabla 18. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CH<sub>4</sub>

n	0.1		0.2		0.3		0.4		0.5		0.6		
	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	
R <sup>2</sup> (-)	250°C	0.7252	0.739	0.74	0.7618	0.772	0.806	0.803	0.848	0.828	0.88	0.847	0.847
	300°C	0.5565	0.41	0.583	0.436	0.635	0.499	0.686	0.545	0.727	0.59	0.758	0.758
q <sub>c,máx</sub> (gads·gzeol <sup>-1</sup> )	250°C	0.063	0.122	0.065	0.124	0.0705	0.13	0.076	0.135	0.087	0.15	0.104	0.104
	300°C	0.07	0.06	0.072	0.057	0.075	0.06	0.079	0.06	0.086	0.063	0.095	0.095
b (%vol <sup>-1</sup> )	250°C	0.097	0.32	0.095	0.1	0.084	0.097	0.075	0.09	0.064	0.083	0.05	0.05
	300°C	0.104	0.35	0.107	0.12	0.1	0.126	0.095	0.13	0.087	0.129	0.076	0.076

Tabla 19. Parámetros de la isoterma de Sips para n entre 0.1 y 0.7 para adsorción de CH<sub>4</sub>

n	0.6		0.7		0.8		0.9		1		
	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	3A	5A	
R <sup>2</sup>	250°C	0.847	0.847	0.8612	0.921	0.872	0.934	0.8802	0.9435	0.8868	0.951
	300°C	0.758	0.758	0.7815	0.656	0.7997	0.679	0.814	0.697	0.8253	0.713
q <sub>c,máx</sub> (gads·gzeol <sup>-1</sup> )	250°C	0.104	0.104	0.13	0.186	0.174	0.213	0.268	0.251	0.602	0.305
	300°C	0.095	0.095	0.106	0.069	0.12	0.073	0.14	0.077	0.168	0.082
b (%vol <sup>-1</sup> )	250°C	0.05	0.05	0.037	0.06	0.024	0.048	0.013	0.036	4.6E-3	0.025
	300°C	0.076	0.076	0.064	0.119	0.052	0.11	0.039	0.1	0.027	0.089

8.4.2. Cinética de adsorción y desorción de CH<sub>4</sub>

Modelo potencial  $n = 1$

Tabla 20. Parámetros del modelo potencial  $n = 1$  para adsorción de CH<sub>4</sub>

Adsorción CH <sub>4</sub>								
%volCO <sub>2</sub>	3A				5A			
	250°C		300°C		250°C		300°C	
	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
10	0.9672	1.3013	0.7957	1.5407	0.9131	0.434	0.8915	4.291
20	0.9356	0.7876	0.7375	0.3286	0.8421	0.8153	0.8749	2.2999
30	0.9234	0.2969	0.9751	1.7192	0.8879	0.5772	0.7931	6.1296
40	0.6613	2.6753	0.8477	0.6608	0.5027	2.0339	0.8808	1.2133

Tabla 21. Parámetros del modelo potencial  $n = 1$  para desorción de CH<sub>4</sub>

Desorción CO <sub>2</sub>								
%volCO <sub>2</sub>	3A				5A			
	250°C		300°C		250°C		300°C	
	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
10	0.8505	2.115	0.9001	1.3152	0.9232	2.5775	0.8375	2.4503
20	0.8696	1.7155	0.8666	1.6608	0.885	0.6608	0.9119	0.7183
30	0.5288	2.014	0.5042	0.6253	0.96	1.2016	0.9542	3.1799
40	0.7687	0.7413	0.9268	3.2391	0.9486	0.6638	0.887	0.4148

Modelo de Avrami

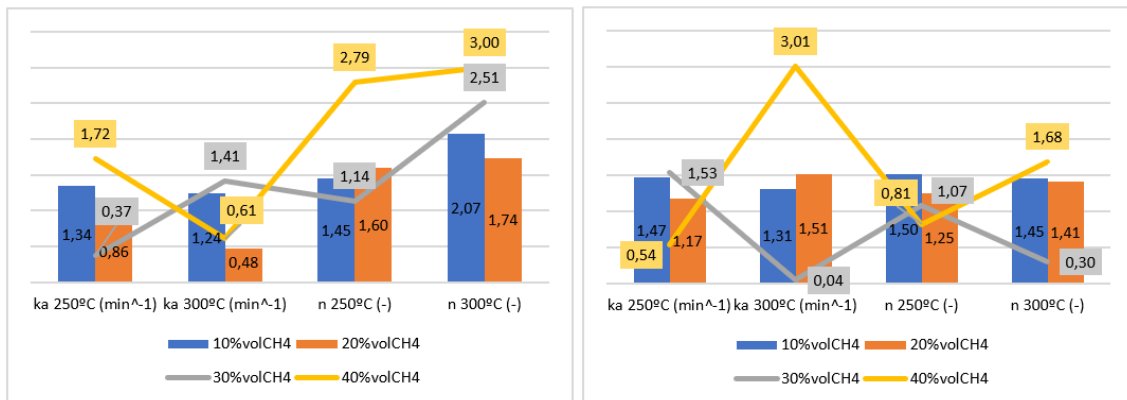


Figura 64. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CH<sub>4</sub> para zeolita 3A

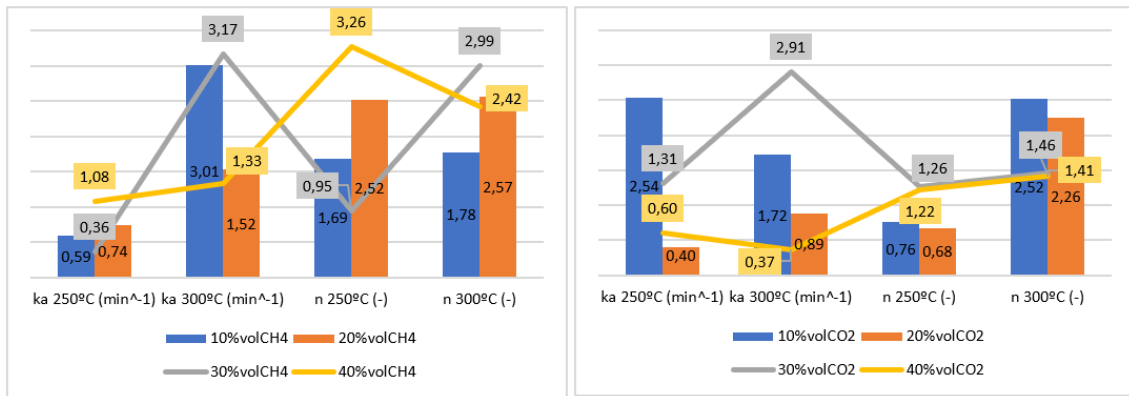


Figura 65. Parámetros del modelo cinético de Avrami para adsorción (izq) y desorción (dcha) de CO<sub>2</sub> para zeolita 5A