



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Efecto de la calcinación en el proceso de captura de CO₂

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Pedro Vélez Suárez

DIRECTORES: Leticia Pérez Rial

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Efecto de la calcinación en el proceso de captura de CO₂

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_deVigo

RESUMEN

Este Trabajo Fin de Grado se enmarca en el estudio de la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) mediante zeolita clinoptilolita, un material poroso de origen natural, con el fin de analizar su comportamiento frente a diferentes condiciones de tratamiento térmico. En un contexto de creciente preocupación medioambiental, la captura de CO_2 se plantea como una estrategia clave para la mitigación del cambio climático, siendo las zeolitas una alternativa prometedora por su bajo coste, alta disponibilidad, estabilidad y propiedades adsorbentes.

Para ello, se han llevado a cabo ensayos experimentales utilizando zeolita natural y calcinada a distintas temperaturas, con el objetivo de evaluar cómo influye este tratamiento térmico en su capacidad de adsorción de gases. Asimismo, se ha realizado un estudio de modelización mediante diferentes modelos de isothermas de adsorción, con el propósito de analizar el ajuste y la precisión de cada uno de ellos frente al sistema estudiado.

El trabajo combina un enfoque experimental con herramientas de análisis teórico que permiten valorar la aplicabilidad del material en procesos de captura de gases. Todo ello se enmarca dentro del ámbito de la ingeniería química y ambiental, contribuyendo al desarrollo de soluciones tecnológicas sostenibles para el control de emisiones contaminantes.

PALABRAS CLAVE

Adsorción, Dióxido de Carbono, Zeolita natural, Calcinación, Porosidad

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciendo a mi tutora, Leticia Pérez Rial, por todo el tiempo, apoyo y paciencia que me ha dedicado durante este trabajo. Al principio no fue fácil por motivos personales, y aun así siempre estuvo ahí para guiarme y darme confianza. Su implicación ha sido clave para poder sacar adelante este proyecto.

También quiero dar las gracias a mi pareja, por su apoyo constante a lo largo de estos años. Ha estado a mi lado en cada etapa, brindándome ánimo, estabilidad y comprensión incluso en los momentos más exigentes. Su presencia ha sido fundamental durante toda mi formación.

A mi familia, por supuesto, por creer en mí desde el principio y por empujarme a dar lo mejor de mí para poder entrar en la Escuela Naval Militar. Su apoyo y exigencia han sido fundamentales en todo este camino.

Y no puedo acabar sin mencionar a toda mi promoción. Llevamos cinco años juntos y ha sido una etapa increíble que no olvidaré nunca. Gracias por cada momento compartido, por el compañerismo y por haber hecho este camino mucho más llevadero y especial.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Necesidad y motivación	6
1.2 Objetivos	6
2 Estado del arte	8
2.1 Contexto global: cambio climático y la transición energética	8
2.1.1 Cambio climático y la necesidad de mitigar las emisiones de CO ₂	8
2.1.2 El hidrógeno en la transición energética.....	10
2.1.3 Métodos de producción de hidrógeno.....	11
2.1.4 Necesidad de purificar el hidrógeno	12
2.2 Captura de CO ₂ en la producción de hidrógeno a partir de gas de síntesis.....	15
2.2.1 Gas de síntesis (syngas).....	15
2.2.2 Tecnologías de captura de CO ₂	16
2.3 Zeolitas como adsorbente de CO ₂	19
2.3.1 Estructura y propiedades generales de las zeolitas	19
2.3.2 Ventajas y limitaciones de las zeolitas en procesos de captura de CO ₂	20
2.3.3 Factores que afectan el rendimiento de las zeolitas	21
2.4 Proceso de calcinación de zeolitas	22
2.4.1 Definición y fundamentos del proceso de calcinación	22
2.4.2 Efectos de la calcinación en las propiedades físicas y químicas de las zeolitas.....	23
2.4.3 Parámetros relevantes en la calcinación de zeolitas	23
2.4.4 Comparación de zeolitas calcinadas y no calcinadas en términos de desempeño.....	25
3 Desarrollo del TFG.....	26
3.1 Adsorbente empleado.....	27
3.2 Caracterización propiedades de la zeolita.....	28
3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	28
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	30
3.2.3 Análisis BET.....	30
3.3 Calcinación.....	30
3.4 Ensayos de adsorción	32
3.4.1 Cálculos cantidad de CO ₂ adsorbida.....	34
3.5 Isotermas de adsorción.....	36

3.5.1 Isotermas de un parámetro	36
3.5.2 Isotermas de dos parámetros.....	37
4 Resultados	39
4.1 Caracterización.....	39
4.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	39
4.1.2 Difracción Rayos X (DRX)	43
4.1.3 Análisis BET.....	44
4.2 Ensayos de adsorción	44
4.2.1 Zeolita sin calcinar.....	44
4.2.2 Zeolita calcinada a 200 °C	45
4.2.3 Zeolita calcinada a 350 °C	46
4.2.4 Zeolita calcinada a 500 °C	47
4.2.5 Zeolita calcinada a 650 °C	48
4.2.6 Zeolita calcinada a 800 °C	49
4.3 Isotermas de adsorción.....	51
4.3.1 Modelo de Henry	52
4.3.2 Modelo de Langmuir	53
4.3.3 Modelo de Freunlich.....	54
4.3.4 Modelo de Temkin.....	54
5 Conclusiones y líneas futuras	57
5.1 Conclusiones	57
5.2 Líneas futuras	57
6 Bibliografía.....	59
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	63
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Evolución de las emisiones globales de CO ₂ [10].	9
Figura 2-2 Clasificación de los tipos de hidrógeno según su método de producción y emisiones asociadas [19].	11
Figura 2-3 Sistemas de purificación de hidrógeno: PSA, membranas y hidruros metálicos [26].	13
Figura 2-4 Proceso General de absorción química de CO ₂ mediante aminas [33].	16
Figura 2-5 Sistema experimental de adsorción en lecho fijo para el estudio de captura de CO ₂ en fase gas [34].	17
Figura 2-6 Esquema de separación de gases mediante membrana [35].	18
Figura 2-7 Manipulación de muestra en ambiente criogénico [36].	18
Figura 2-8 Esquema de las propiedades ideales de los adsorbentes para la captura de CO ₂ [6].	20
Figura 2-9 (a) Zeolita sin calcinar y (b) Zeolita calcinada a 650 °C.	25
Figura 3-1 Esquema de las etapas del proceso experimental.	26
Figura 3-2 Zeolita natural empleada en los ensayos experimentales.	27
Figura 3-3 Equipo TGA Labsys Evo 1180.	29
Figura 3-4 a) Pocillo utilizado para el análisis termogravimétrico con zeolita sin calcinar, b) Pesaje del pocillo con la muestra antes del análisis termogravimétrico.	29
Figura 3-5 Mufla del laboratorio de investigación.	31
Figura 3-6 (a) zeolita sin calcinar, (b) zeolita calcinada a 200 °C, (c) zeolita calcinada a 350 °C, (d) zeolita calcinada a 500 °C, (e) zeolita calcinada a 650 °C, (f) zeolita calcinada a 800 °C.	32
Figura 3-7 Disposición interna del reactor de PVC empleado en los ensayos.	33
Figura 3-8 Cálculo de la masa de zeolita contenida en el reactor.	33
Figura 3-9 Esquema de la disposición de los ensayos de adsorción.	34
Figura 3-10 Gráfica C _o /C _f de CO ₂ de la zeolita calcinada a 500 °C.	35
Figura 3-11 Área de adsorción de CO ₂ de la zeolita calcinada a 500 °C.	36
Figura 4-1 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 200 °C.	39
Figura 4-2 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 350 °C.	40
Figura 4-3 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 500 °C.	41
Figura 4-4 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 650 °C.	41
Figura 4-5 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 800 °C.	42
Figura 4-6 Difractogramas de rayos X de zeolita natural sin tratar y calcinada a distintas temperaturas.	43
Figura 4-7 Adsorción de la zeolita sin calcinar.	45
Figura 4-8 Adsorción CO ₂ zeolita sin calcinar.	45
Figura 4-9 Adsorción de la zeolita calcinada a 200 °C.	46
Figura 4-10 Adsorción CO ₂ zeolita calcinada a 200 °C.	46

Figura 4-11 Adsorción de la zeolita calcinada a 350 °C.	47
Figura 4-12 Adsorción CO ₂ zeolita calcinada a 350 °C.	47
Figura 4-13 Adsorción de la zeolita calcinada a 500 °C.	48
Figura 4-14 Adsorción CO ₂ zeolita calcinada a 500 °C.	48
Figura 4-15 Adsorción de la zeolita calcinada a 650 °C.	49
Figura 4-16 Adsorción CO ₂ zeolita calcinada a 650 °C.	49
Figura 4-17 Adsorción de la zeolita calcinada a 800 °C.	50
Figura 4-18 Adsorción CO ₂ zeolita calcinada a 800 °C.	50
Figura 4-19 Comparación del ajuste de los modelos de adsorción con los datos experimentales de CO ₂ sobre zeolita calcinada a 350 °C.	52
Figura 4-20 Modelo de Henry frente a los datos experimentales de adsorción de CO ₂	52
Figura 4-21 Modelo de Langmuir frente a los datos experimentales de adsorción de CO ₂	53
Figura 4-22 Modelo de Freunlich frente a los datos experimentales de adsorción de CO ₂	54
Figura 4-23 Modelo de Temkin frente a los datos experimentales de adsorción de CO ₂	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Propiedades físicas y químicas de la zeolita natural [15].	19
Tabla 3-1 Composición mineralógica de la zeolita.	27
Tabla 3-2 Composición química de la zeolita.	27
Tabla 3-3 Propiedades físicas de la zeolita.	28
Tabla 4-1 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita sin calcinar.	44
Tabla 4-2 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 200 °C.	45
Tabla 4-3 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 350 °C.	46
Tabla 4-4 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 500 °C.	47
Tabla 4-5 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 650 °C.	48
Tabla 4-6 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 800 °C.	49
Tabla 4-7 Parámetros del modelo de Henry.	53
Tabla 4-8 Parámetros del modelo de Langmuir.	53
Tabla 4-9 Parámetros del modelo de Freunlich.	54
Tabla 4-10 Parámetros del modelo de Temkin.	55

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Necesidad y motivación

La lucha contra el cambio climático se ha convertido en una prioridad global, tal como refleja el último informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), que advierte de las consecuencias irreversibles del aumento de la temperatura media del planeta si no se reducen drásticamente las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. En este contexto, resulta imprescindible desarrollar tecnologías que permitan capturar y reutilizar el dióxido de carbono (CO_2), principal responsable del calentamiento global.

Entre las alternativas más prometedoras para mitigar estas emisiones se encuentra la captura de CO_2 mediante procesos de adsorción en fase sólida, una tecnología que destaca por su eficiencia, simplicidad operacional y capacidad de regeneración de los materiales adsorbentes. La adsorción ofrece ventajas frente a otras técnicas como la absorción química o la separación criogénica, especialmente en términos de coste energético y sostenibilidad [2].

En este contexto, las zeolitas, minerales microporosos pertenecientes al grupo de los aluminosilicatos, han demostrado ser herramientas excepcionales en diversos sectores industriales debido a su estructura porosa y alta superficie específica, lo que las convierte en excelentes candidatas para la captura selectiva de CO_2 . Además, su estabilidad térmica y química permite su regeneración y reutilización en múltiples ciclos de adsorción-desorción, lo que las hace económicamente atractivas para aplicaciones industriales [3].

La investigación en tecnologías limpias como esta contribuye directamente a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), particularmente al ODS 13 sobre acción por el clima [4]. Además, el desarrollo de materiales adsorbentes con propiedades optimizadas puede facilitar la integración de tecnologías de captura de carbono en procesos industriales existentes, contribuyendo a la descarbonización de sectores clave como el energético o el químico [5]. La aplicabilidad directa de los resultados obtenidos podría tener consecuencias relevantes para la industria, no solo desde un punto de vista ambiental, sino también económico y tecnológico.

1.2 Objetivos

El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado es estudiar el comportamiento de la zeolita como material adsorbente para la captura de dióxido de carbono (CO_2), analizando cómo influye el tratamiento térmico por calcinación en su capacidad de adsorción. Para alcanzar este propósito, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el efecto de la calcinación a distintas temperaturas sobre las propiedades estructurales y adsorbentes de la zeolita clinoptilolita.
- Realizar ensayos experimentales de adsorción de CO₂ utilizando zeolita natural y zeolita calcinada, a diferentes presiones.
- Ajustar los datos experimentales obtenidos mediante distintos modelos de isothermas de adsorción: Henry, Langmuir, Freundlich y Temkin.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Contexto global: cambio climático y la transición energética

El cambio climático es uno de los desafíos más apremiantes de nuestro tiempo, con impactos que afectan no solo el medio ambiente, sino también la economía, la salud y la seguridad global. La creciente concentración de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxidos de nitrógeno (NO_x), ha provocado un aumento acelerado de la temperatura media del planeta, alterando los patrones climáticos y aumentando la frecuencia de fenómenos meteorológicos extremos como huracanes, sequías e inundaciones.

Ante este panorama, la comunidad internacional ha reconocido la urgencia de actuar para mitigar los efectos del calentamiento global y avanzar hacia un modelo de desarrollo sostenible. En este sentido, el Acuerdo de París, adoptado en 2015 y ratificado por 194 países, establece el compromiso de limitar el incremento de la temperatura global a un máximo de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de los niveles preindustriales, con el objetivo ideal de no superar los $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para lograr esta meta, es fundamental reducir drásticamente las emisiones de GEI, lo que implica una profunda transformación en los sistemas energéticos a nivel mundial [6].

La transición energética, entendida como el proceso de reemplazo de fuentes de energía basadas en combustibles fósiles por energías renovables y tecnologías más limpias, juega un papel clave en la lucha contra el cambio climático. La descarbonización de la economía, la electrificación del transporte, el uso eficiente de la energía y la innovación tecnológica son pilares esenciales de este cambio estructural. Sin embargo, esta transición debe ser justa e inclusiva, garantizando que las comunidades más vulnerables no queden rezagadas y que el desarrollo sostenible se convierta en un motor de crecimiento equitativo para todas las naciones.

2.1.1 Cambio climático y la necesidad de mitigar las emisiones de CO_2

Las emisiones de CO_2 provienen principalmente de actividades humanas que incluyen la generación de electricidad, la industria, el transporte y la agricultura. La quema de combustibles fósiles como carbón, gas natural y petróleo en plantas de energía es responsable de aproximadamente el 40 % de las emisiones globales de CO_2 [7]. Por otro lado, sectores industriales como el cementero, siderúrgico y químico generan grandes volúmenes de CO_2 durante sus procesos productivos, lo que contribuye significativamente a la acumulación de este gas en la atmósfera. Además, el transporte impulsado por combustibles fósiles, representa una parte considerable de las emisiones, especialmente en zonas urbanas donde el parque automovilístico es denso. Asimismo, la agricultura y la deforestación tienen un papel clave en el aumento de CO_2 en la atmósfera debido a la tala indiscriminada de bosques y el uso intensivo de fertilizantes [6].

El incremento del CO₂ en la atmósfera tiene consecuencias significativas en el medio ambiente y la sociedad. La elevación de la temperatura global ha provocado olas de calor más frecuentes e intensas, afectando la biodiversidad y alterando los ecosistemas. Además, el CO₂ disuelto en los océanos forma ácido carbónico, lo que altera la química del agua y pone en riesgo la vida marina, en especial los corales y moluscos. También se han incrementado fenómenos meteorológicos extremos como huracanes, sequías e inundaciones, los cuales afectan a millones de personas y generan grandes pérdidas económicas [8]. En términos de salud pública, el aumento de la contaminación atmosférica y las olas de calor han llevado a un incremento en enfermedades respiratorias y cardiovasculares, lo que pone en riesgo a poblaciones vulnerables [9].

La Figura 2-1 representa la evolución histórica de las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) desde el año 1960 hasta 2020. Estas emisiones, expresadas en gigatoneladas (Gt), reflejan la creciente demanda energética mundial, la industrialización y el uso continuado de combustibles fósiles. Se observa una tendencia claramente ascendente, con un incremento sostenido década tras década, lo que pone de manifiesto el papel central del CO₂ en la crisis climática actual.

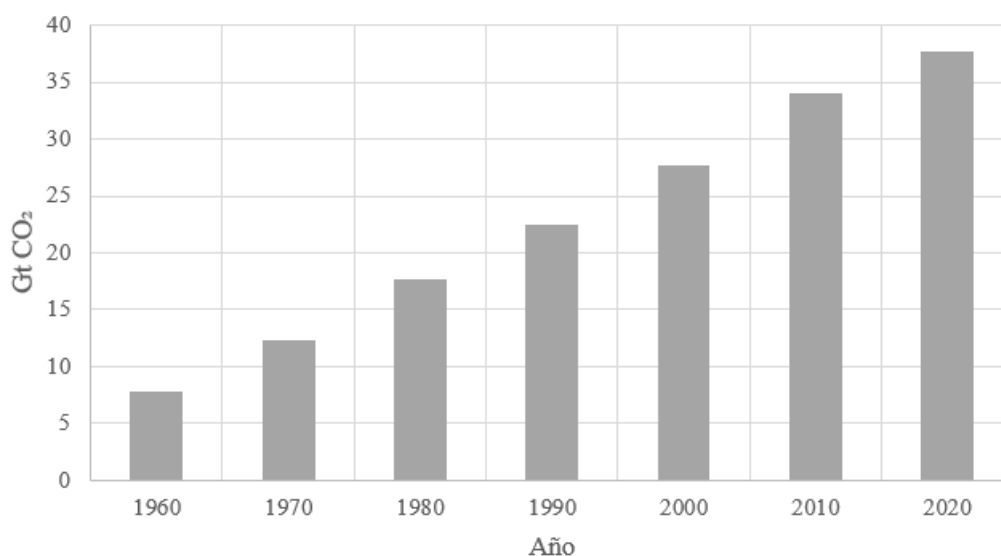


Figura 2-1 Evolución de las emisiones globales de CO₂ [10].

Desde 2020, las emisiones globales de CO₂ han mostrado una evolución marcada por la pandemia y la recuperación económica posterior. Ese año, las emisiones cayeron cerca de un 6 % debido a la paralización de la actividad económica por el COVID-19 [11]. No obstante, en 2021 repuntaron con fuerza, alcanzando niveles previos a la pandemia, impulsadas por un mayor uso de combustibles fósiles, especialmente carbón. En 2022 y 2023 las emisiones siguieron creciendo, aunque de forma más moderada, marcando nuevos récords históricos. Las energías renovables y mejoras en eficiencia ayudaron a contener el aumento, pero no fueron suficientes para revertir la tendencia. Para 2024, las estimaciones indican que las emisiones volverán a incrementarse ligeramente, situándose en torno a 37,7 Gt de CO₂, lo que refleja la dificultad de alcanzar una reducción global sostenida en el corto plazo [12].

Con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ en los últimos años se ha intensificado la búsqueda y desarrollo de diversas estrategias. La transición a energías renovables es una de las principales soluciones, pues el uso de fuentes limpias como la solar, eólica e hidroeléctrica permite reducir la dependencia de combustibles fósiles y, por ende, las emisiones asociadas [13]. Otra alternativa clave es la captura y almacenamiento de carbono (CCS), donde tecnologías como la adsorción con zeolitas permiten atrapar el CO₂ antes de que sea liberado al ambiente, reduciendo su impacto climático. Asimismo, mejorar la eficiencia energética en sectores industriales y residenciales contribuye a reducir la demanda de combustibles fósiles y, por lo tanto, las emisiones de CO₂ [14]. Finalmente, la

reforestación y la conservación de ecosistemas desempeñan un papel fundamental en la absorción de CO₂, ya que los bosques actúan como sumideros naturales de carbono, ayudando a mitigar los efectos del cambio climático [15].

2.1.2 El hidrógeno en la transición energética

El hidrógeno se ha convertido en un elemento clave en la transición energética global debido a su capacidad para almacenar y transportar energía sin generar emisiones de CO₂ en su uso final [10]. Esta característica hace que el hidrógeno sea una solución energética limpia que contribuye significativamente a la descarbonización, permitiendo el reemplazo de combustibles fósiles en diversos sectores. Su capacidad para actuar como un vector energético flexible lo ha posicionado como una alternativa viable en la búsqueda de un futuro energético sostenible. A medida que se intensifican los esfuerzos para reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero, el hidrógeno se presenta como un Pilar esencial en el cambio hacia un modelo de energía más limpia y eficiente. Teniendo en cuenta el Plan Nacional integrado de energía y clima 2021-2023(PNIEC), el hidrógeno verde es clave para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y alcanzar los objetivos de neutralidad climática para 2025 [13].

En el sector industrial, el hidrógeno se emplea para sustituir el coque en la producción de acero, lo que reduce considerablemente las emisiones de CO₂. Este proceso, conocido como “reducción directa del hierro”, permite obtener acero de manera más limpia, sin la necesidad de utilizar carbón, uno de los principales responsables de las emisiones en la siderurgia. De manera similar, en la industria química, el hidrógeno se utiliza como materia prima en la producción de amoníaco metanol, sustituyendo parcialmente el gas natural, lo que también contribuye a la reducción de las emisiones de carbono en estos procesos. De acuerdo con el PNIEC, el hidrógeno tiene el potencial de reducir las emisiones en sectores clave como la industria pesada, que son difíciles de descarbonizar mediante electrificación directa [13].

En el ámbito energético, el hidrógeno ofrece una solución eficaz para almacenar el exceso de energía generada por fuentes renovables intermitentes, como la solar y la eólica. Este almacenamiento permite suavizar las fluctuaciones de la oferta y la demanda de electricidad, garantizando una mayor estabilidad y fiabilidad en la red eléctrica. Además, el hidrógeno puede reconvertirse en electricidad mediante celdas de combustible, lo que lo convierte en una herramienta clave para complementar la producción de energía renovable. Según el informe de la Agencia Internacional de la Energía(AIE), El hidrógeno es esencial para lograr una transición energética global, especialmente para aquellos sectores donde la electrificación directa no es viable o resulta costosa, como el transporte pesado y la generación de energía a gran escala [16].

El hidrógeno también tiene un papel importante en el transporte, especialmente en la movilidad pesada y de largo recorrido, como camiones, trenes y barcos. Estos sectores enfrentan grandes desafíos con las baterías eléctricas tradicionales, que presentan limitaciones en términos de autonomía y tiempo de recarga. Los vehículos de hidrógeno, por el contrario, ofrecen tiempos de recarga rápidos y una mayor autonomía, lo que los convierte en una opción ideal para el transporte de mercancías y personas en distancias largas. Según el PNIEC, el hidrógeno será crucial para la descarbonización del transporte pesado, uno de los sectores más difíciles de electrificar, y contribuirá significativamente a la reducción de emisiones en este ámbito [13].

A pesar de su gran potencial, la implementación del hidrógeno enfrenta varios desafíos, como los altos costes de producción, la falta de infraestructura y la eficiencia en su almacenamiento y transporte. Actualmente, el hidrógeno verde sigue siendo más caro que el hidrógeno producido a partir de gas natural, pero se espera que los avances tecnológicos y las políticas públicas favorezcan la reducción de estos costos en los próximos años. Según la Agencia Internacional de la energía (AIE), se prevé que los costos de producción de hidrógeno verde puedan disminuir hasta un 30% para 2023 lo que facilitará su adopción a gran escala [16].

2.1.3 Métodos de producción de hidrógeno

Entre los diferentes métodos de producción de hidrógeno, el hidrógeno verde es el más sostenible, ya que se obtiene mediante electrólisis del agua utilizando electricidad proveniente de fuentes renovables, sin generar emisiones de carbono. Sin embargo, la mayor parte del hidrógeno producido actualmente es hidrógeno gris, derivado del reformado de gas natural sin captura de carbono, lo que conlleva emisiones significativas de CO₂ [17]. Una alternativa intermedia es el hidrógeno azul, cuya producción incorpora tecnologías de captura y almacenamiento de carbono, permitiendo una reducción parcial de las emisiones [18].

La Figura 2-2 clasifica los diferentes tipos de hidrógeno según la fuente de energía utilizada, el proceso de producción y el nivel de emisiones de CO₂. Se distingue entre hidrógeno producido con combustibles fósiles (negro, marrón, gris, azul) y aquel generado con bajas o nulas emisiones (verde, rosa, turquesa, amarillo, blanco), siendo clave para entender su impacto ambiental y su papel en la transición energética.



Figura 2-2 Clasificación de los tipos de hidrógeno según su método de producción y emisiones asociadas [19].

Además, el hidrógeno se produce mediante diversos procesos industriales, cada uno con sus propias ventajas y desventajas en términos de eficiencia, costes y sostenibilidad ambiental. Entre los métodos más comunes se encuentran el reformado de metano con vapor, la gasificación de carbón y biomasa, y la electrólisis del agua [20].

El reformado de metano con vapor es el método más utilizado a nivel mundial, representando alrededor del 80 % de la producción de hidrógeno. Este proceso implica la reacción del gas natural con vapor de agua en presencia de un catalizador, generando hidrógeno y monóxido de carbono, además de emisiones de dióxido de carbono como subproducto. Aunque es eficiente y económico, su impacto ambiental es significativo debido a las emisiones de CO₂. Para mitigar este problema, se ha desarrollado el hidrógeno azul, que combina este método con la captura y almacenamiento de carbono [17].

Otro método importante es la gasificación de carbón y biomasa, donde materiales ricos en carbono reaccionan con un agente gasificante (como vapor de agua, oxígeno o aire) a altas temperaturas, produciendo gas de síntesis. Este gas está compuesto principalmente por hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono existiendo diferentes estrategias como la reacción de desplazamiento de agua conocida como “Water-Gas Shift” (WGS) que permite aumentar la concentración de hidrógeno gracias a la reacción del monóxido de carbono con agua [20].

Además, ha de tenerse en cuenta que el gas de síntesis es un subproducto clave en varios procesos de producción de hidrógeno y tiene múltiples aplicaciones en la industria química como puede ser la fabricación de combustibles sintéticos, la producción de metanol (CH_3OH) o la síntesis de amoníaco (NH_3) [10]. Sin embargo, en muchos casos, su uso requiere la captura del CO_2 y del CO presente en la mezcla, lo que ha impulsado el desarrollo de tecnologías de adsorción y separación selectiva.

En los últimos años, la electrólisis del agua ha surgido como una opción más sostenible, especialmente en la producción de hidrógeno verde. Este método utiliza electricidad proveniente de fuentes renovables para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Aunque su eficiencia es menor en comparación con el reformado de metano, los avances en la tecnología de electrolizadores y la reducción de costos en energías renovables están fomentando su adopción como una tecnología clave para la transición energética [10].

Una vez producido, el hidrógeno suele contener impurezas que deben eliminarse para su uso en aplicaciones sensibles, como las pilas de combustible. Para ello, se emplean diversos métodos de purificación los cuales serán comentados en el apartado que sigue.

2.1.4 Necesidad de purificar el hidrógeno

El hidrógeno es un recurso clave para la transición hacia un sistema energético más sostenible. Sin embargo, cuando se produce mediante los procesos que se han comentado anteriormente, no se obtiene en su forma pura, sino mezclado con otros gases como CO_2 , CO o CH_4 . Para que el hidrógeno pueda aprovecharse de manera eficiente en diferentes aplicaciones, es fundamental eliminar estas impurezas.

En muchas aplicaciones, como en las pilas de combustible es necesario disponer de un hidrógeno de elevada pureza para su correcto funcionamiento. Si contiene trazas de monóxido de carbono u otros contaminantes, puede afectar negativamente el rendimiento y la vida útil de los catalizadores, lo que reduce la eficiencia del sistema y aumenta los costes de mantenimiento [15]. En el proceso de purificación del hidrógeno, existen diversos métodos que varían en eficiencia, coste y aplicabilidad industrial.

La Adsorción por Cambio de Presión (PSA), es uno de los métodos más utilizados en la industria del hidrógeno. Este proceso se basa en la capacidad de ciertos materiales adsorbentes, como las zeolitas o el carbón activado, para retener selectivamente impurezas presentes en el gas a alta presión. El hidrógeno se presuriza y atraviesa un lecho de adsorbente que captura contaminantes como CO , CO_2 , CH_4 , N_2 y vapor de agua. Luego, al reducir la presión, las impurezas se liberan y el adsorbente se regenera, permitiendo su reutilización en ciclos sucesivos. Esta tecnología puede alcanzar purezas superiores al 99,999 % en volumen de hidrógeno, siendo especialmente eficaz cuando se necesita gran volumen y pureza elevada [21].

La purificación mediante membranas, utiliza materiales selectivos que permiten el paso preferencial del hidrógeno sobre otros gases. Las membranas pueden ser de tipo polimérico, cerámico o metálico, como las de paladio, que destacan por su elevada selectividad. En el caso de las membranas metálicas, el hidrógeno se disocia en átomos que atraviesan la red del material, mientras que las de las moléculas quedan excluidas [22]. Este método es especialmente útil en aplicaciones descentralizadas o cuando se requieren sistemas compactos, aunque las membranas metálicas pueden ser costosas y sensibles a contaminantes como el azufre o el monóxido de carbono [23].

La purificación criogénica se basa en la diferencia de puntos de ebullición entre el hidrógeno y las impurezas presentes en la mezcla gaseosa. Al enfriar esta mezcla a temperaturas extremadamente bajas (por debajo de $-200\text{ }^\circ\text{C}$), los componentes no deseados se condensan antes que el hidrógeno, que permanece en estado gaseoso y puede ser extraído con un alto grado de pureza. Este método es especialmente útil cuando se requiere licuar el hidrógeno para su almacenamiento o transporte, o cuando se desea eliminar gases inertes como el nitrógeno y el helio, que no son fácilmente separables por otros métodos [24].

Por último, la purificación con hidruros metálicos aprovecha la capacidad de ciertos metales o aleaciones (como LaNi₅, TiFe o ZrV₂) para absorber hidrógeno en su estructura cristalina formando compuestos sólidos. Al variar la temperatura o la presión, el hidrógeno puede ser liberado en forma pura, mientras que las impurezas no son absorbidas y permanecen fuera del sistema. Esta tecnología permite no solo la purificación, sino también el almacenamiento de hidrógeno de forma segura y compacta, siendo especialmente útil en aplicaciones que requieren pureza extrema o soluciones portátiles [25].

La Figura 2-3 muestra distintos sistemas de laboratorio y planta piloto utilizados para la captura de CO₂ mediante adsorción en sólidos. Estos equipos permiten evaluar el desempeño de materiales adsorbentes en condiciones controladas y simular procesos de adsorción y regeneración.



Figura 2-3 Sistemas de purificación de hidrógeno: PSA, membranas y hidruros metálicos [26].

Cada uno de estos métodos de purificación tiene sus propias ventajas y limitaciones, y la elección del método adecuado depende de factores como la pureza requerida, el volumen de hidrógeno a purificar y las impurezas presentes en las corrientes de gas.

En función del uso final del hidrógeno se seleccionará aquel método de purificación que permita obtener la pureza adecuada para el correcto funcionamiento o desempeño de este.

Requisitos de pureza para aplicaciones industriales y energéticas del hidrógeno.

La necesidad de un hidrógeno altamente purificado depende de la aplicación en la que se vaya a utilizar. Algunos sectores requieren purezas superiores al 99,99 %, mientras que otros pueden tolerar mayores concentraciones de impurezas. Por tanto, el nivel de pureza del hidrógeno es un factor determinante para garantizar su eficiencia y evitar daños en los equipos. Según la norma ISO 14687 referente al hidrógeno como combustible y sus especificaciones, el grado de pureza del hidrógeno varía según la aplicación específica.

- **Pilas de combustible:**

Para su uso en celdas de combustible en el transporte, la pureza debe superar el 99.999 %, ya que la presencia de impurezas como CO, CO₂, CH₄ y N₂ puede envenenar los catalizadores (normalmente de platino), reduciendo drásticamente la eficiencia del sistema [27].

Además, impurezas como el monóxido de carbono (CO) pueden envenenar los electrodos, reduciendo la eficiencia y acortando la vida útil del sistema.

En pilas de combustible de baja temperatura (PEMFC), niveles de CO superiores a 10 ppm pueden provocar una disminución significativa del rendimiento.

- **Industria química:**

El hidrógeno es un reactivo esencial en la producción de amoníaco, la hidrodesulfuración de combustibles fósiles y la síntesis de metanol.

En el proceso Haber-Bosch, el hidrógeno debe estar prácticamente libre de oxígeno y otros compuestos que puedan afectar la reacción con el nitrógeno para formar amoníaco. En cuanto a la producción de metanol también requiere un hidrógeno con bajas impurezas de CO₂ y CO para evitar reacciones secundarias no deseadas.

Así, la presencia de contaminantes puede afectar la selectividad y eficiencia de los catalizadores empleados en estos procesos, disminuyendo el rendimiento de conversión y la calidad del producto final [28].

- **Aplicaciones de generación de energía:**

Para aplicaciones de generación de energía, como en celdas de combustible estacionarias, la pureza sigue siendo un requisito clave para evitar la degradación de los materiales y la acumulación de residuos que podrían obstruir los componentes del sistema [6].

- **Sector aeroespacial:**

En aplicaciones como el combustible para cohetes, se requiere hidrógeno ultrapuro para evitar la formación de depósitos en los sistemas de combustión y criogenia.

La consecución de los niveles de pureza requeridos pasa por la utilización de las diversas tecnologías de purificación citadas anteriormente [15].

Impacto de la presencia de CO₂ en el rendimiento y calidad del hidrógeno purificado

El CO₂ es una de las impurezas más problemáticas en el hidrógeno, ya que su presencia afecta tanto la calidad del gas como su rendimiento en diversas aplicaciones. En celdas de combustible, el CO₂ disminuye la eficiencia del sistema al diluir el gas reactivo y reducir la conductividad iónica dentro del electrolito. Además, puede generar efectos de contaminación en los electrodos, afectando su estabilidad y degradando los materiales activos [14].

En la industria química, la presencia de CO₂ altera los procesos de conversión, como la síntesis de metanol y amoníaco, donde una proporción incorrecta de reactivos reduce la eficiencia del catalizador y disminuye la producción final [29]. En procesos de hidrot ratamiento de combustibles, el CO₂ puede reaccionar con el hidrógeno, formando productos no deseados que afectan la calidad del combustible refinado [30].

Desde el punto de vista de la purificación y almacenamiento, la presencia de CO₂ complica el proceso de separación del hidrógeno, ya que es necesario eliminarlo mediante tecnologías avanzadas como la adsorción en zeolitas, los sistemas de membranas selectivas o la captura química con reactivos alcalinos [6]. Además, en los sistemas de almacenamiento y transporte, la presencia de CO₂ puede aumentar la presión parcial del gas, afectando la seguridad y eficiencia del proceso [15].

En conclusión, la eliminación eficaz del CO₂ en el hidrógeno es esencial para garantizar su calidad y optimizar su rendimiento en aplicaciones industriales y energéticas. La presencia de esta impureza no solo afecta la eficiencia de los procesos donde el hidrógeno es un reactivo clave, sino que también complica su almacenamiento y transporte, incrementando los costos operativos. Por ello, el desarrollo e implementación de tecnologías avanzadas de purificación resultan fundamentales para asegurar un hidrógeno de alta pureza que cumpla con los requisitos de sostenibilidad y eficiencia en su uso final.

2.2 Captura de CO₂ en la producción de hidrógeno a partir de gas de síntesis

2.2.1 Gas de síntesis (syngas)

El gas de síntesis es una mezcla de gases compuesta principalmente por hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄), junto con otros gases en proporciones variables dependiendo del proceso de producción y la materia prima utilizada. Como ya se comentó anteriormente, su composición es un factor clave en su aplicabilidad industrial ya que determina su eficiencia en procesos como la producción de hidrógeno, metanol, combustibles sintéticos y productos petroquímicos. Su proporción de componentes influye en la selección de tecnologías de purificación, optimización de procesos y tratamiento de emisiones de carbono [6].

El hidrógeno es uno de los principales constituyentes del gas de síntesis y es altamente valorado por su capacidad de almacenar y liberar energía sin generar emisiones de CO₂ en su combustión. Su proporción en el syngas puede variar desde un 30 % hasta un 70 %, dependiendo de la técnica de producción empleada.

El dióxido de carbono se encuentra en el gas de síntesis como un subproducto de las reacciones químicas que involucran combustibles carbonosos. Su proporción puede variar significativamente dependiendo del tipo de materia prima y el proceso de producción utilizado. En la gasificación de carbón y biomasa, los niveles de CO₂ pueden ser relativamente altos, alcanzando hasta un 40 % del volumen total del gas producido. En contraste, en el reformado de metano con vapor, la cantidad de CO₂ suele ser menor, aunque aún se requiere su captura y eliminación para mejorar la eficiencia del proceso. La presencia de CO₂ en el gas de síntesis es un reto para la producción de hidrógeno con bajas emisiones de carbono, lo que ha impulsado el desarrollo de tecnologías de captura y almacenamiento de carbono para mitigar su impacto ambiental [31].

En cuanto al monóxido de carbono, otro componente fundamental del gas de síntesis, desempeña un papel fundamental como intermediario químico en la producción de hidrocarburos sintéticos y metanol. Dependiendo del proceso de generación del gas de síntesis, su concentración puede oscilar entre 10 % y 50 %. Aunque el CO puede ser un precursor útil en reacciones catalíticas, su presencia en grandes cantidades requiere conversión o eliminación en aplicaciones que demandan hidrógeno puro. Además, el CO es un gas tóxico, lo que exige métodos adecuados de manejo y seguridad en su transporte y utilización [15].

Por su parte el metano está presente en el syngas en concentraciones que dependen de la técnica de producción y del grado de conversión de la materia prima utilizada. En el caso del reformado de metano con vapor, el CH₄ es el principal reactivo, y su conversión en H₂ y CO es el objetivo del proceso. Sin embargo, en otros métodos, como la gasificación de biomasa y residuos sólidos urbanos, el metano puede generarse como un subproducto no deseado. Su presencia en el syngas reduce la eficiencia de ciertos procesos de conversión, ya que el CH₄ es una molécula estable que no reacciona fácilmente en condiciones de reformado sin el uso de catalizadores específicos. Para mejorar la calidad en términos de producción de hidrógeno, se utilizan técnicas de reformado secundario para convertir el metano residual en productos más útiles [6].

Además de estos componentes principales, el gas de síntesis puede contener otros compuestos minoritarios que afectan su calidad y aplicabilidad. Entre ellos se incluyen el nitrógeno (N₂), el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y otros contaminantes en trazas. La presencia de nitrógeno es común en procesos de gasificación que emplean aire en lugar de oxígeno puro como agente gasificante, lo que diluye la concentración de los gases combustibles en el gas de síntesis. El sulfuro de hidrógeno, por otro lado, es un contaminante indeseado que proviene del contenido de azufre en la materia prima utilizada, especialmente en la gasificación de carbón. Su eliminación es muy importante, ya que puede ser corrosivo y venenoso para los catalizadores utilizados en la producción de hidrógeno y otros productos químicos. Para eliminar estos contaminantes, se aplican procesos de desulfuración y purificación avanzada, como la adsorción con zeolitas y la absorción química con solventes especializados [15].

La composición del gas de síntesis no solo influye en su valor energético y aplicaciones industriales, sino que también determina las tecnologías de purificación y tratamiento necesarias para su uso eficiente. La optimización de los procesos de generación de syngas, combinada con técnicas avanzadas de captura de CO_2 y eliminación de impurezas, es clave para la producción de hidrógeno con bajas emisiones de carbono y la transición hacia un modelo energético más sostenible. A medida que la demanda de hidrógeno limpio aumenta, las investigaciones continúan enfocándose en mejorar la eficiencia de la conversión del gas de síntesis, reducir su impacto ambiental y explorar el uso de fuentes renovables como biomasa y residuos urbanos para su producción [32].

2.2.2 Tecnologías de captura de CO_2

Las tecnologías de captura de CO_2 han evolucionado significativamente en los últimos años con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la eficiencia en la producción de hidrógeno y otros productos industriales. Dado que la producción de hidrógeno a partir de gas de síntesis genera cantidades considerables de dióxido de carbono, la implementación de métodos de captura y almacenamiento de carbono se ha convertido en una estrategia clave para mitigar su impacto ambiental. Existen diversas tecnologías de captura de CO_2 que pueden aplicarse en diferentes etapas del proceso industrial, cada una con ventajas y desafíos específicos en términos de eficiencia, costos operativos y sostenibilidad [32].

Los principales métodos para la captura de CO_2 incluyen la absorción química, la adsorción en sólidos o el uso de membranas, entre otros. En la purificación de hidrógeno, cada una de las tecnologías presenta ventajas y limitaciones que afectan a su aplicabilidad industrial. A continuación, se presentan las principales características de cada una de ellas.

- **Absorción química:**

La absorción química es una de las tecnologías más extendidas en la captura de CO_2 postcombustión. Utiliza solventes líquidos como aminas (monoetanolamina, dietanolamina o metildietanolamina) que reaccionan químicamente con el CO_2 en los gases de escape de procesos industriales y energéticos. Esta tecnología se encuentra ampliamente implementada en la industria debido a su alta eficiencia en la captura de CO_2 , logrando porcentajes superiores al 85 % bajo condiciones óptimas. No obstante, presenta desventajas como el alto consumo energético para la regeneración del solvente y puede provocar problemas de corrosión en los equipos lo que incrementa los costes operativos [6]. En la Figura 2-4 se muestra un diagrama de un sistema típico de captura de dióxido de carbono por absorción con aminas. El gas contaminado pasa por una columna de absorción donde el CO_2 es retenido por el absorbente. Posteriormente, el absorbente cargado se regenera en una columna de desorción (stripper), liberando el CO_2 como gas producto.

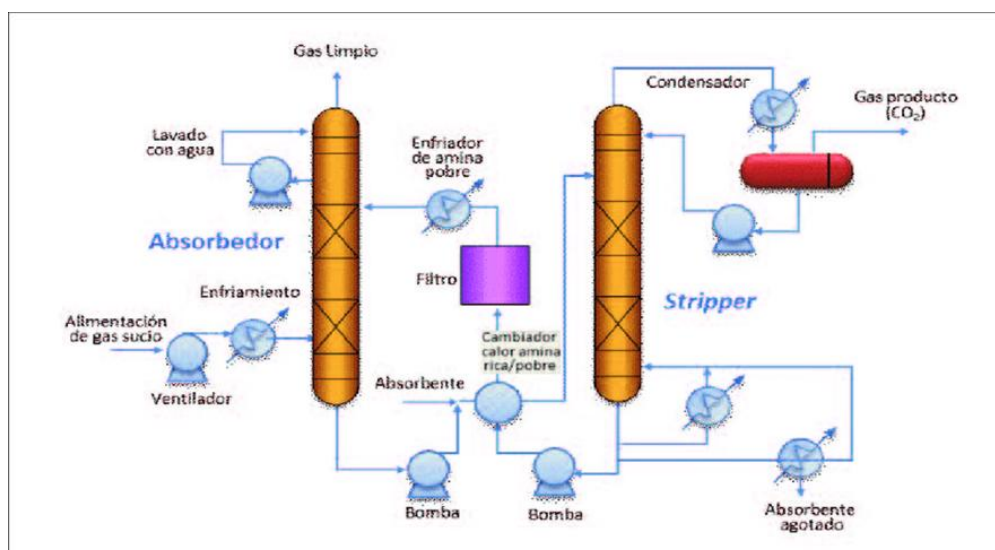


Figura 2-4 Proceso General de absorción química de CO_2 mediante aminas [33].

- **Adsorción en sólidos:**

Otro método relevante es la adsorción en sólidos, donde materiales porosos como zeolitas, carbón activo o gel de sílice, entre otros, atrapan CO₂ en su estructura. Este proceso puede ser tanto físico, basado en fuerzas de Van der Waals, como químico, mediante enlaces covalentes entre el CO₂ y el adsorbente. La adsorción en sólidos se ha consolidado como una alternativa eficiente para la captura de CO₂ en procesos de purificación de hidrógeno debido a su menor consumo energético en comparación con la absorción química. Además, ofrece una alternativa más sostenible, con menores costos operativos y una regeneración más sencilla en comparación con la absorción química. En particular, las zeolitas han demostrado ser altamente eficientes en la captura de CO₂ debido a su elevada capacidad de adsorción y selectividad. No obstante, su rendimiento puede verse afectado por la presencia de humedad, lo que limita su uso en determinadas aplicaciones [15]. En los sistemas de adsorción en fase gas sobre sólido, se suelen emplear columnas de lecho fijo equipadas con sistemas de control de presión, flujo y temperatura. Estos sistemas permiten evaluar la capacidad de adsorción de diferentes materiales en condiciones controladas. En la Figura 2-5 se muestra un montaje experimental representativo de este tipo de procesos.



Figura 2-5 Sistema experimental de adsorción en lecho fijo para el estudio de captura de CO₂ en fase gas [34].

- **Membranas:**

Las membranas han ganado relevancia en los últimos años como una alternativa tecnológica para la separación de CO₂. Estas funcionan como barreras semipermeables que permiten el paso selectivo de ciertos gases en función de sus diferencias en tamaño molecular y solubilidad. Aunque las membranas presentan ventajas como su diseño compacto, la operación en procesos continuos, su facilidad de mantenimiento o la posibilidad de operar en sistemas compactos y modulares, aún enfrentan desafíos en términos de costes, selectividad y estabilidad química en presencia de impurezas. Esta tecnología presenta una baja selectividad en comparación con otros métodos, lo que puede comprometer la eficiencia del proceso en aplicaciones donde se requiere un alto grado de pureza del hidrógeno [28]. En los procesos de separación por membranas, los gases se dividen en función de su tamaño molecular y solubilidad. Este método utiliza una membrana semipermeable que permite el paso selectivo de ciertos componentes del gas de alimentación, impulsados por un gradiente de presión. La Figura 2-6 ilustra de forma esquemática el mecanismo básico de este proceso.

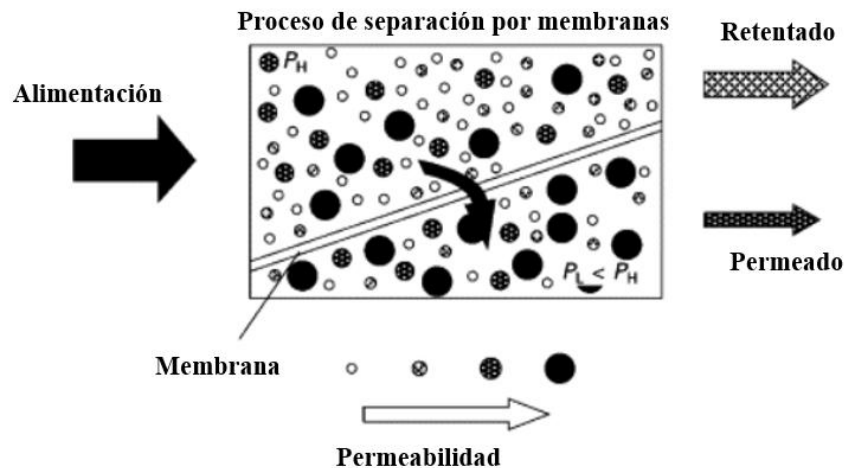


Figura 2-6 Esquema de separación de gases mediante membrana [35].

- **Criogenia:**

La separación criogénica es una técnica que emplea temperaturas extremadamente bajas para licuar el CO_2 y separarlo del resto de los gases. Este método permite obtener CO_2 de alta pureza y es utilizado en procesos donde el CO_2 debe ser almacenado o reutilizado. Sin embargo, su implementación a gran escala es limitada debido a su elevado consumo energético. La separación criogénica es particularmente útil cuando se requiere CO_2 de alta pureza, pero su alto consumo energético la hace menos viable en procesos industriales a gran escala [6]. La Figura 2-7 ilustra visualmente el manejo de materiales en un entorno criogénico, representando el tipo de condiciones necesarias para la purificación de gases o la conservación de muestras biológicas.



Figura 2-7 Manipulación de muestra en ambiente criogénico [36].

Cabe destacar que, en los últimos años, la adsorción en sólidos ha adquirido una importancia creciente como una alternativa eficiente y sostenible para la captura de CO_2 . Entre los distintos adsorbentes en estudio, las zeolitas han emergido como materiales con un enorme potencial debido a su alta capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad estructural [37]. Su capacidad para retener CO_2 de manera efectiva, incluso a bajas presiones, las convierte en una opción prometedora para la purificación de hidrógeno y otros procesos industriales. A medida que la investigación avanza, la optimización de estos materiales y el desarrollo de nuevas formulaciones permitirán mejorar su rendimiento y adaptabilidad, consolidando a las zeolitas como una de las tecnologías más competitivas en la captura y separación de CO_2 .

2.3 Zeolitas como adsorbente de CO₂

2.3.1 Estructura y propiedades generales de las zeolitas

Las zeolitas son materiales cristalinos con una estructura microporosa que las convierte en excelentes adsorbentes para la captura y separación de CO₂. Su composición química está basada en una red tridimensional de tetraedros de silicio (SiO₄) y aluminio (AlO₄) interconectados a través de átomos de oxígeno. Esta estructura genera una serie de cavidades y canales de tamaño molecular que permiten la adsorción selectiva de diferentes gases. La relación entre silicio y aluminio influye en su acidez y capacidad de adsorción. En general, una menor relación Si/Al favorece la atracción de CO₂ debido a la presencia de cationes compensadores, como sodio, potasio o calcio, que crean sitios activos con alta afinidad por este gas [6].

En la Tabla 2-1 se presentan propiedades físicas y químicas de la zeolita natural, resaltando su alta estabilidad térmica y su capacidad de intercambio catiónico, lo que la convierte en un material ideal para la adsorción de CO₂.

Propiedades	Valor
Composición química	
SiO ₂ (%)	68,15
Al ₂ O ₃ (%)	12,3
K ₂ O (%)	2,8
CaO (%)	3,95
Na ₂ O (%)	0,75
MgO (%)	0,9
Fe ₂ O ₃ (%)	1,3
TiO ₂ (%)	0,2
Área superficial (m²/g)	25-50
Porosidad (%)	30
Densidad aparente (g/cm³)	0,7
Dureza MOHS	3-3,5
Capacidad de intercambio catiónico	
Ca ²⁺ (meq/g)	1,2-1,96
NH ₄ ⁺ (meq/g)	1,2-1,5
Estabilidad térmica (°C)	< 450
Estabilidad química (pH)	3-11

Tabla 2-1 Propiedades físicas y químicas de la zeolita natural [15].

La clasificación de las zeolitas se basa en el tamaño de sus poros, lo que determina su capacidad de separación de gases. Las zeolitas de poro pequeño poseen canales con diámetros entre 0,3 y 0,45 nm, lo

que les permite capturar CO_2 con una alta selectividad frente a otros gases de tamaño molecular mayor, como el metano o el nitrógeno. En contraste, las zeolitas de poro mediano presentan canales de 0,45 a 0,6 nm, mientras que las zeolitas de poro grande tienen aperturas superiores a 0,6 nm, lo que les permite adsorber volúmenes mayores de CO_2 a bajas presiones [15].

En términos de aplicaciones, las zeolitas juegan un papel fundamental en la captura de CO_2 en procesos industriales. Son ampliamente utilizadas en plantas de generación de energía, donde permiten la reducción de emisiones en procesos postcombustión, así como en la purificación de biogás, donde eliminan el CO_2 para obtener biometano de mayor calidad. Además, en la industria química, se emplean en la eliminación de CO_2 en la producción de hidrógeno, un aspecto clave para mejorar la eficiencia de los procesos de reformado de metano y gasificación [29].

2.3.2 Ventajas y limitaciones de las zeolitas en procesos de captura de CO_2

Una de las principales ventajas de las zeolitas es su alta afinidad por el CO_2 en comparación con otros gases como el nitrógeno (N_2) y el metano (CH_4). Su estructura altamente ordenada y la presencia de cationes en su red cristalina permiten interacciones electrostáticas fuertes con las moléculas de CO_2 , lo que les otorga una gran capacidad de adsorción selectiva [6]. Gracias a esto, las zeolitas se han convertido en una opción viable para la captura de CO_2 en aplicaciones como la purificación de biogás, la separación de CO_2 en la producción de hidrógeno y la reducción de emisiones en plantas industriales [15].

Otra ventaja significativa es su alta estabilidad térmica y química, lo que les permite operar en condiciones extremas sin degradación. En comparación con otros materiales adsorbentes, como las aminas líquidas, las zeolitas pueden soportar temperaturas superiores a 600 °C, lo que las hace ideales para procesos de captura postcombustión en centrales termoeléctricas y refinerías [38].

Además, las zeolitas pueden ser regeneradas fácilmente, lo que permite su reutilización en múltiples ciclos de adsorción-desorción sin una pérdida significativa de eficiencia. La regeneración se logra mediante variaciones de presión o cambios de temperatura, lo que reduce el impacto ambiental y los costos operativos en comparación con otros métodos de captura de carbono [28].

Como se ha mencionado anteriormente, las zeolitas son materiales altamente porosos que permiten la captura selectiva de CO_2 gracias a su estructura cristalina. En la Figura 2-8, se muestra cómo el CO_2 se adsorbe en la red porosa de la zeolita a través de interacciones electrostáticas con cationes presentes en la estructura. Este proceso es altamente reversible, permitiendo la regeneración del material mediante desorción rápida, lo que lo convierte en una opción ideal para aplicaciones de captura y almacenamiento de carbono.

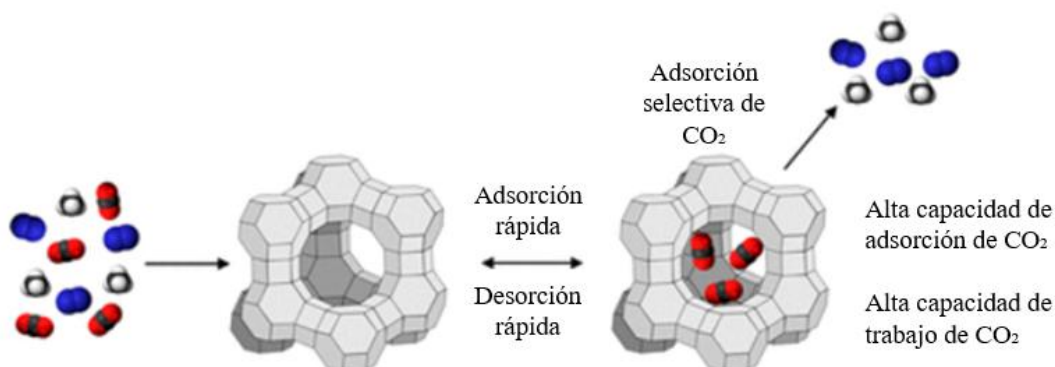


Figura 2-8 Esquema de las propiedades ideales de los adsorbentes para la captura de CO_2 [6].

A pesar de sus múltiples ventajas, las zeolitas también presentan ciertas limitaciones. Una de las principales desventajas es su sensibilidad a la humedad, ya que la presencia de agua en los gases puede reducir significativamente su capacidad de adsorción de CO₂. La humedad compite con el CO₂ por los sitios de adsorción dentro de la estructura porosa de la zeolita, lo que disminuye su eficiencia en ambientes con altos niveles de vapor de agua, como en la captura de CO₂ en plantas de generación de energía [10].

Otro desafío importante es su eficiencia de adsorción a altas temperaturas. Aunque las zeolitas son térmicamente estables, su capacidad de capturar CO₂ disminuye cuando la temperatura del gas de entrada supera los 80 °C, lo que limita su aplicación en procesos que manejan gases calientes sin una fase de preenfriamiento [27].

Además, la modificación de las zeolitas para mejorar su rendimiento en la captura de CO₂, como la funcionalización con aminas o el intercambio iónico con metales alcalinos, puede incrementar significativamente sus costos de producción y dificultar su implementación a gran escala. Estas modificaciones suelen ser necesarias para mejorar la selectividad de las zeolitas y su resistencia a la humedad, pero también pueden afectar su viabilidad económica en comparación con otros materiales adsorbentes más baratos [38].

Finalmente, aunque las zeolitas pueden regenerarse, el proceso de desorción y regeneración puede implicar un consumo energético elevado en casos puntuales como en sistemas que requieren el uso de vacío profundo para liberar el CO₂ adsorbido de manera eficiente. Esto puede limitar su aplicación en industrias que buscan minimizar sus costos operativos y consumo de energía teniendo que utilizar este tipo de procesos [20].

2.3.3 Factores que afectan el rendimiento de las zeolitas

El rendimiento de las zeolitas en la captura de CO₂ está influenciado por diversos factores que determinan su capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad a largo plazo en procesos industriales. Entre los factores más importantes se encuentran su composición química, la estructura y tamaño de los poros, las condiciones de operación y la presencia de impurezas en los gases tratados. Optimizar estos parámetros permite mejorar la eficiencia de las zeolitas en la captura de CO₂ y su reutilización en procesos de adsorción-desorción [6].

Uno de los aspectos clave es la relación entre silicio y aluminio en la estructura de la zeolita. Una baja relación Si/Al implica una mayor cantidad de cationes compensadores, lo que genera más sitios activos para la adsorción de CO₂ mediante interacciones electrostáticas. Sin embargo, una cantidad excesiva de estos cationes puede reducir el volumen disponible en los poros, disminuyendo la accesibilidad del gas a los sitios activos [6]. Por otro lado, una alta relación Si/Al hace que las zeolitas sean más hidrofóbicas y menos susceptibles a la descomposición en ambientes húmedos, pero disminuye su afinidad con el CO₂ [15].

El tamaño y la conectividad de los poros también juegan un papel importante en la eficiencia de adsorción de CO₂. Las zeolitas con poros pequeños, como la Chabazita (CHA), tienen una alta selectividad para CO₂, ya que su estructura restringe la entrada de gases más grandes como N₂ y CH₄. En contraste, zeolitas de poro mediano y grande, como la Faujasita (FAU) y la ZSM-5, tienen una mayor capacidad para adsorber volúmenes más altos de gases, pero su selectividad para el CO₂ puede verse reducida [30].

Otro factor determinante es la sensibilidad a la humedad, ya que la presencia de vapor de agua en los gases de combustión o biogás puede competir con el CO₂ por los sitios activos de adsorción. Zeolitas con una mayor proporción de aluminio tienden a ser más hidrofílicas, lo que significa que retienen más agua y pueden disminuir su capacidad de adsorción de CO₂ en ambientes húmedos [39]. Para mitigar este efecto, se han desarrollado técnicas como la modificación hidrofóbica de la superficie de la zeolita y el uso de recubrimientos protectores, que reducen la interferencia del agua sin afectar la adsorción de CO₂ [6].

Las condiciones de operación, como la temperatura y la presión, también tienen un impacto significativo en el rendimiento de las zeolitas. La adsorción de CO_2 es un proceso exotérmico, lo que significa que su eficiencia disminuye a medida que aumenta la temperatura. Por ello, las zeolitas funcionan de manera óptima en un rango de 25 °C a 80 °C, mientras que a temperaturas superiores su capacidad de captura se reduce considerablemente [38]. En términos de presión, las zeolitas tienen un mejor desempeño en condiciones de baja presión, ya que las interacciones con los sitios activos son más pronunciadas. No obstante, a medida que la presión aumenta, los sitios de adsorción pueden saturarse, reduciendo la eficiencia del proceso [20].

Para mejorar el rendimiento de las zeolitas y superar algunas de sus limitaciones, se han implementado diversas modificaciones químicas. Entre ellas, el intercambio iónico, que consiste en reemplazar cationes como Na^+ o K^+ por cationes alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) para mejorar la afinidad por el CO_2 . Otra estrategia es la funcionalización con aminas, que implica la incorporación de grupos amínicos en la superficie de la zeolita para aumentar la adsorción química del CO_2 . Asimismo, el tratamiento térmico o calcinación modifica la estructura cristalina y optimiza el acceso a los sitios activos, mejorando la capacidad de captura del gas [30].

2.4 Proceso de calcinación de zeolitas

El proceso de calcinación de zeolitas es un tratamiento térmico clave para modificar sus propiedades estructurales y mejorar su rendimiento en diversas aplicaciones industriales, particularmente en la captura de CO_2 . Esta técnica consiste en someter las zeolitas a temperaturas elevadas con el objetivo de eliminar impurezas, agua adsorbida y compuestos orgánicos que puedan estar presentes en su estructura porosa. Al aplicar este proceso, se optimiza la estabilidad térmica del material, se mejora su capacidad de adsorción y se modifica la disposición de los cationes dentro de la red cristalina, lo que puede influir en la selectividad de la zeolita para la adsorción de CO_2 [30].

Así, el proceso de calcinación permite eliminar agua estructural, descomponer materia orgánica e inducir cambios en la estructura cristalina de las zeolitas, lo que favorece su estabilidad térmica y mecánica. Sin embargo, su eficiencia depende de factores como la temperatura de tratamiento, el tiempo de exposición y la composición química de la zeolita. Estudios han demostrado que una calcinación controlada puede mejorar significativamente la reactividad del material en aplicaciones como la adsorción de gases y la actividad catalítica [40].

2.4.1 Definición y fundamentos del proceso de calcinación

La calcinación de zeolitas se define como un tratamiento térmico en el cual el material se expone a temperaturas controladas que generalmente oscilan entre los 300 °C y los 900 °C, dependiendo del tipo de zeolita y su aplicación específica. Este procedimiento tiene como objetivo eliminar agua estructural, compuestos orgánicos y otros residuos atrapados en la red porosa de la zeolita, mejorando así su funcionalidad y estabilidad. A medida que la temperatura aumenta, la estructura cristalina de la zeolita sufre modificaciones que pueden influir en su capacidad de adsorción y en su resistencia térmica [15].

El impacto de la calcinación en la capacidad de adsorción de CO_2 es significativo, ya que al optimizar la porosidad del material y reorganizar la disposición de los cationes, se logra una mayor afinidad con las moléculas de CO_2 . Esto mejora la selectividad del material frente a otros gases, como el nitrógeno o el metano, facilitando su uso en procesos de captura y almacenamiento de carbono. Además, el proceso de calcinación favorece la estabilidad térmica de las zeolitas, permitiendo su aplicación en entornos industriales de alta temperatura sin degradación significativa [6].

Sin embargo, este proceso debe ser cuidadosamente controlado, ya que una calcinación excesiva puede provocar el colapso de la estructura cristalina, disminuyendo su capacidad de adsorción y su rendimiento en aplicaciones a largo plazo. Se ha demostrado que temperaturas superiores a 900 °C pueden generar una degradación estructural irreversible, lo que limita su reutilización y su efectividad en procesos de adsorción-desorción [41].

Además de mejorar la adsorción de CO₂, la calcinación de zeolitas tiene aplicaciones en otros sectores industriales. En la purificación de biogás, las zeolitas calcinadas se utilizan para la eliminación selectiva del CO₂, mejorando la calidad del biometano y permitiendo su aprovechamiento como fuente de energía. También se emplean en el refinado de petróleo y en procesos catalíticos donde la estabilidad térmica y la actividad de los sitios activos de la zeolita son factores determinantes para la eficiencia del proceso [42].

El proceso de calcinación es fundamental para optimizar las propiedades de las zeolitas y garantizar su desempeño en la captura de CO₂ y en otras aplicaciones industriales. Un control preciso de parámetros como el tiempo de calcinación, la temperatura de calcinación o la propia composición química de la zeolita permitirá maximizar la eficiencia del material sin comprometer su estabilidad estructural. A medida que se desarrollan nuevas estrategias de tratamiento térmico, la calcinación seguirá siendo una herramienta clave para la optimización de adsorbentes y catalizadores en la mitigación del cambio climático y en la mejora de procesos industriales.

2.4.2 Efectos de la calcinación en las propiedades físicas y químicas de las zeolitas

La calcinación produce modificaciones significativas en las propiedades físicas de las zeolitas, particularmente en su porosidad, estructura cristalina y estabilidad térmica. Durante el proceso, la eliminación de agua adsorbida y compuestos orgánicos genera una reducción del peso del material y provoca cambios en la distribución y tamaño de los poros, lo que impacta directamente en su capacidad de adsorción [15].

Un efecto físico importante es la redistribución de cationes dentro de la red porosa de la zeolita. Durante la calcinación, los cationes alcalinos y alcalinotérreos pueden migrar dentro de la estructura, modificando la afinidad del material por ciertas moléculas. Este fenómeno puede aumentar la selectividad de la zeolita para la adsorción de CO₂, ya que la disponibilidad de cationes juega un papel clave en la interacción con este gas. Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta, estos cationes pueden ser expulsados de la estructura, reduciendo su capacidad de captura [30].

A nivel químico, la calcinación provoca la eliminación de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la zeolita, lo que altera su acidez y su capacidad de adsorción. La pérdida de estos grupos funcionales puede mejorar la estabilidad térmica del material, haciéndolo menos susceptible a la degradación en aplicaciones de alta temperatura. No obstante, la eliminación excesiva de grupos hidroxilo puede afectar la interacción de la zeolita con ciertos compuestos, disminuyendo su eficacia en algunos procesos de adsorción [42].

El efecto combinado de los cambios físicos y químicos inducidos por la calcinación tiene un impacto directo en la capacidad de adsorción y en la estabilidad del material en aplicaciones industriales. Aunque la calcinación puede mejorar significativamente la eficiencia de la zeolita en la captura de dióxido de carbono, su efectividad depende, tal y como se mencionó anteriormente, de un control preciso de la temperatura y del tiempo de tratamiento. Un proceso bien ajustado maximiza la porosidad y la estabilidad térmica del material sin comprometer su estructura, mientras que un tratamiento térmico inadecuado puede reducir drásticamente su desempeño y limitar su reutilización en ciclos de adsorción-desorción [40].

2.4.3 Parámetros relevantes en la calcinación de zeolitas

El proceso de calcinación de zeolitas requiere un control preciso de varios parámetros para garantizar la estabilidad estructural del material y optimizar su rendimiento en aplicaciones industriales como la captura de CO₂ y la adsorción de contaminantes. Los parámetros más relevantes en la calcinación incluyen la temperatura, el tiempo de exposición, la velocidad de calentamiento y enfriamiento, la atmósfera de tratamiento y la composición química del material. Estos elementos afectan la integridad cristalina, la porosidad y la capacidad de adsorción de las zeolitas [30].

- **Temperatura de calcinación:**

Uno de los parámetros fundamentales en la eficiencia de las zeolitas para la captura de CO₂ es la temperatura de calcinación, que suele variar entre 300 °C y 900 °C. A temperaturas moderadas, generalmente entre 300 °C y 600 °C, la estructura cristalina de las zeolitas se mantiene estable, y la eliminación parcial de grupos hidroxilo mejora la accesibilidad a los sitios activos de adsorción. En este rango, se ha reportado un incremento significativo en la capacidad de adsorción de CO₂ debido a la optimización de la distribución de cargas en la superficie y el aumento del volumen de microporos [15]. Este comportamiento ha sido observado particularmente en zeolitas naturales como la clinoptilolita y la mordenita, en las que la calcinación a 400 °C ha demostrado ser un punto óptimo para mejorar la captura de CO₂ sin comprometer la estabilidad estructural [31]. Sin embargo, cuando la temperatura de calcinación supera los 700 °C, comienzan a producirse transformaciones estructurales significativas, como la sinterización y el colapso parcial de la red porosa. Este fenómeno conlleva una disminución en la superficie específica y una reducción de los sitios activos disponibles para la adsorción de CO₂, lo que disminuye la eficiencia del material como adsorbente [6]. Estudios han indicado que la calcinación a temperaturas superiores a 900 °C puede reducir la capacidad de captura de CO₂ hasta en un 40 %, lo que hace que estas condiciones sean poco recomendables para aplicaciones de captura de carbono [29].

Además de los efectos en la porosidad, la temperatura de calcinación también impacta la química de superficie de las zeolitas. A temperaturas moderadas, la eliminación controlada de grupos hidroxilo puede mejorar la selectividad del material hacia el CO₂ frente a otros gases como el nitrógeno o el metano. No obstante, una deshidroxilación excesiva, común en temperaturas superiores a 800 °C, reduce la capacidad de adsorción debido a la disminución de interacciones electrostáticas con las moléculas de CO₂ [14]. Para contrarrestar estos efectos, algunas estrategias han demostrado ser efectivas, como la modificación química post-calcinación. La incorporación de cationes alcalinos y alcalinotérreos después de la calcinación ha mostrado mejoras en la captura de CO₂ en zeolitas tratadas térmicamente, aumentando la eficiencia del material sin comprometer su estabilidad estructural [15].

- **Tiempo de exposición:**

El tiempo de exposición en la temperatura de calcinación también influye en la estabilidad estructural del material. Un tiempo adecuado de tratamiento favorece la estabilización de la red cristalina y la redistribución de cationes dentro de la estructura de la zeolita. No obstante, una exposición prolongada puede inducir fenómenos de sinterización, disminuyendo el volumen de poro y reduciendo la capacidad de adsorción [42].

- **Velocidad de calentamiento/enfriamiento:**

Otro parámetro crítico es la velocidad de calentamiento y enfriamiento. Un calentamiento gradual y uniforme previene la formación de tensiones internas, lo que ayuda a evitar fisuras y alteraciones en la estructura cristalina [41]. Un enfriamiento progresivo también es esencial para mantener la estabilidad mecánica del material y conservar su red porosa. En contraste, un enfriamiento rápido puede provocar cambios en la disposición de los cationes y afectar la capacidad de adsorción del material [6].

- **Atmósfera de tratamiento:**

La atmósfera de tratamiento en la calcinación también influye en las propiedades finales de la zeolita. La presencia de oxígeno facilita la eliminación de residuos orgánicos, mientras que atmósferas reductoras pueden modificar la composición química de los sitios activos. Para aplicaciones específicas, se han investigado atmósferas inertes como nitrógeno o argón, que minimizan la volatilización de elementos esenciales para la estabilidad estructural del material [30].

- **Composición química:**

Finalmente, la composición química del material juega un papel clave en su comportamiento durante la calcinación. La proporción de silicio y aluminio (Si/Al) influye en la estabilidad térmica y en la capacidad de adsorción de CO₂ [4]. Zeolitas con una mayor concentración de aluminio pueden sufrir una

deshidroxilación más pronunciada a temperaturas moderadas, lo que afecta la acidez superficial y la interacción con moléculas adsorbidas [18]. Además, la presencia de impurezas como carbonatos y sílice amorfa puede influir en la reactividad del material y su estabilidad tras el tratamiento térmico [41].

2.4.4 Comparación de zeolitas calcinadas y no calcinadas en términos de desempeño

El desempeño de las zeolitas en la captura de CO₂ depende en gran medida de si han sido sometidas a un proceso de calcinación o se mantienen en su estado natural. Las zeolitas no calcinadas presentan una estructura con mayor cantidad de agua retenida y compuestos orgánicos, lo que puede limitar la accesibilidad de los poros y reducir la capacidad de adsorción de CO₂. A pesar de esto, su estructura microporosa se mantiene intacta, lo que las hace más estables en condiciones de baja temperatura y humedad elevada. En comparación con las zeolitas calcinadas, las no calcinadas pueden mostrar una mayor afinidad por el agua, lo que puede interferir en su selectividad hacia el CO₂ en procesos industriales [15] (véase Figura 2-9).

Por otro lado, las zeolitas calcinadas han demostrado mejoras en la captura de CO₂ debido a la eliminación de impurezas y la reorganización de los cationes dentro de la red cristalina. Estudios han reportado que la calcinación a temperaturas entre 400 °C y 600 °C incrementa la superficie específica del material y mejora la distribución de los sitios activos de adsorción, lo que resulta en un aumento significativo en la eficiencia de captura de CO₂ en comparación con las muestras no tratadas térmicamente [14]. Además, se ha observado que las zeolitas calcinadas exhiben una mayor estabilidad térmica y química, lo que permite su uso en procesos de regeneración sin una pérdida significativa de rendimiento [43].

Sin embargo, si la temperatura de calcinación supera los 800 °C, pueden presentarse efectos adversos como la sinterización y el colapso de la red porosa, lo que reduce drásticamente la capacidad de adsorción del material. En comparación, las zeolitas no calcinadas pueden mantener su estructura más estable en el tiempo, pero a costa de una menor accesibilidad de los sitios activos y una posible interferencia con moléculas de agua y otros contaminantes [29].



Figura 2-9 (a) Zeolita sin calcinar y (b) Zeolita calcinada a 650 °C.

En estudios comparativos, se ha encontrado que las zeolitas calcinadas muestran una capacidad de adsorción de CO₂ hasta un 30 % superior en condiciones óptimas en comparación con las no calcinadas. Sin embargo, en entornos con alta humedad relativa, las no calcinadas pueden presentar ventajas debido a su mayor afinidad con el agua, lo que puede ser útil en aplicaciones específicas de purificación de gases [31].

3 DESARROLLO DEL TFG

Para el desarrollo de este estudio, se llevó a cabo un análisis detallado del adsorbente empleado, zeolita natural. En primer lugar, se procedió a la caracterización de dicho material empleando distintas técnicas de caracterización que permitieron obtener información valiosa sobre la estructura y propiedades del material, parámetros de relevancia en el proceso de adsorción de gases. A continuación, se realizaron una serie de ensayos experimentales para evaluar el efecto de la calcinación y la presión en la eficiencia de captura de CO₂.

El procedimiento seguido en este trabajo se presenta de manera esquemática en la Figura 3-1, donde se ilustran las diferentes etapas del proceso experimental.

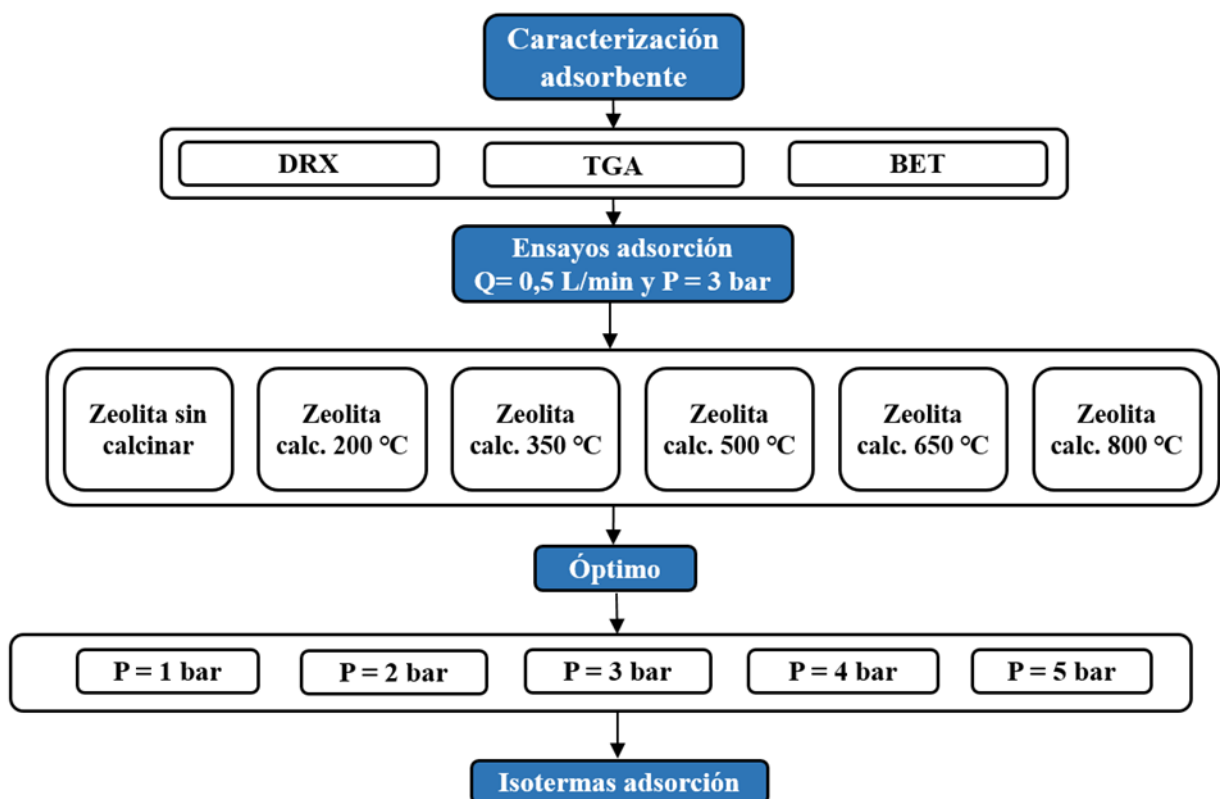


Figura 3-1 Esquema de las etapas del proceso experimental.

3.1 Adsorbente empleado

Para el desarrollo de este estudio, se ha empleado zeolita natural con una granulometría de 1,6-3 mm, específicamente clinoptilolita, un aluminosilicato de calcio, potasio y sodio con la siguiente fórmula química $(Ca,K_2,Na_2,Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$. Como ya se ha comentado previamente, este material se caracteriza por su elevada capacidad de adsorción y su estructura porosa altamente ordenada, lo que lo hace idóneo para la captura de CO₂ y otros gases.

En la figura 3-2 se puede la zeolita empleada en los diferentes ensayos experimentales.



Figura 3-2 Zeolita natural empleada en los ensayos experimentales.

Su composición mineralógica, detallada en la Tabla 3-1, muestra un alto contenido de clinoptilolita, con pequeñas proporciones de otros minerales arcillosos y ópalo.

Componente	Porcentaje (%)
Clinoptilolita	85 - 95
Otros minerales arcillosos	0 - 5
Ópalo	0 - 10

Tabla 3-1 Composición mineralógica de la zeolita.

Desde el punto de vista químico, la zeolita analizada está compuesta principalmente por sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃), junto con otros óxidos en menores proporciones, como se detalla en la Tabla 3-2.

Componente	Porcentaje (%)
SiO ₂	65 - 72
Al ₂ O ₃	10 - 12
CaO	2,4 - 3,7
K ₂ O	2,5 - 3,8
Fe ₂ O ₃	0,7 - 1,9
MgO	0,9 - 1,2
Na ₂ O	0,1 - 0,5

Tabla 3-2 Composición química de la zeolita.

Las propiedades físicas de la zeolita, presentadas en la Tabla 3-3, confirman su idoneidad para la captura de CO₂. Su alta porosidad y su área superficial específica favorecen la adsorción de moléculas gaseosas. Además, su dureza moderada y su estabilidad térmica la hacen resistente a procesos de regeneración y reutilización.

Propiedad	Valor
Color	Blanco marfil
Dureza (escala de Mohs)	2 - 3
Porosidad (%)	45 - 50
Área superficial específica (m ² /g)	43 - 47
Tamaño efectivo de poro (Å)	4
Densidad aparente (g/cm ³)	0,6 - 0,8
Densidad real (g/cm ³)	2,2 - 2,4
Capacidad intercambio catiónico (CEC) (meq/g)	1,5 - 2

Tabla 3-3 Propiedades físicas de la zeolita.

3.2 Caracterización propiedades de la zeolita

Los diferentes adsorbentes empleados en este trabajo, zeolita natural sin calcinar y calcinada a diferentes temperaturas (200 °C, 350 °C, 500 °C, 650 °C y 800 °C), fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA) para determinar su composición, mientras que la superficie específica y la porosidad fueron analizadas mediante BET.

Cabe destacar que el análisis termogravimétrico se llevó a cabo en las propias instalaciones del Centro Universitario de la Defensa de Marín, en concreto en el edificio de Investigación del Centro, mientras que la DRX y el análisis BET fueron realizados en laboratorios externos al CUD y pertenecientes a la Universidad de Vigo y Coruña, respectivamente.

3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TGA) es un método instrumental que permite analizar cómo se descomponen térmicamente los materiales. Para ello, mide de forma continua la variación de su masa en función de la temperatura o el tiempo. Esta técnica es ampliamente utilizada en diversas áreas como la ciencia de materiales, la ingeniería química, la farmacia y la geología. Su principal objetivo es caracterizar la composición, la estabilidad térmica y las reacciones que tienen lugar en los materiales cuando son sometidos a calentamiento.

En la Figura 3-3 se presenta el equipo TGA Labsys Evo 1180 utilizado para llevar a cabo los análisis. Este dispositivo cuenta con una microbalanza de alta precisión, un horno que regula la temperatura, un sistema de gas de purga que permite crear una atmósfera controlada y un software para registrar y analizar los datos obtenidos. Los resultados de este análisis se representan en un termograma o curva de pirólisis, en la que se observa la pérdida de masa en función de la temperatura o el tiempo.

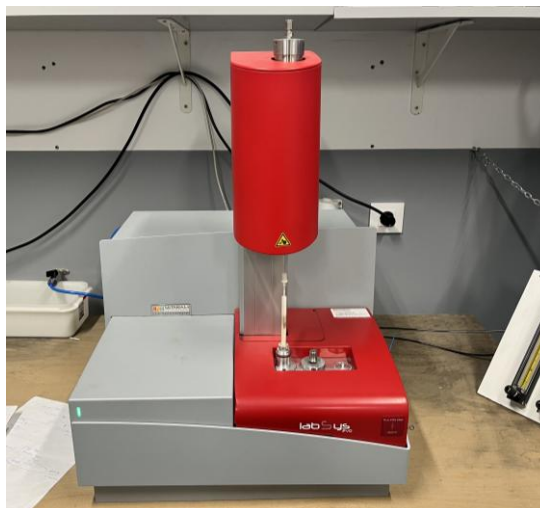
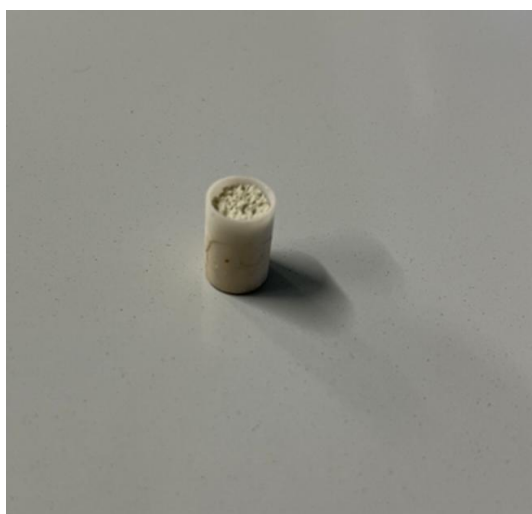


Figura 3-3 Equipo TGA Labsys Evo 1180.

El funcionamiento de este equipo se gestiona a través de un software especializado llamado "Adquisition", diseñado para regular los parámetros del experimento. Con esta aplicación, es posible establecer las condiciones del proceso al que se someten las muestras, permitiendo ajustar el tiempo, la velocidad y la temperatura alcanzada durante los ciclos de calentamiento. Posteriormente, el enfriamiento se realiza mediante un sistema de refrigeración y una corriente de gas de barrido, asegurando un control preciso de cada etapa del análisis.

Durante el experimento se llevaron a cabo un total de 10 ensayos, distribuidos en dos pruebas para cada una de las temperaturas de calcinación de la zeolita (200, 350, 500, 650 y 800 °C). Para cada temperatura, se realizó inicialmente el ensayo del blanco con el objetivo de determinar la pérdida de masa del recipiente en el que se deposita la zeolita, conocido como pocillo. Posteriormente, se llevó a cabo el ensayo correspondiente para evaluar la pérdida de peso del material en sí.

Para el análisis termogravimétrico de la pérdida de peso, se utilizó el pocillo de mayor capacidad, en el cual se depositó zeolita sin calcinar en polvo (Figura 3-4 a). Una vez configurados los parámetros del experimento, se procede a tarar la balanza con el pocillo vacío y, posteriormente, como se ilustra en la Figura 3-4 b, se introduce la muestra en el pocillo y se vuelve a pesar para determinar su masa exacta antes del análisis.



(a)



(b)

Figura 3-4 a) Pocillo utilizado para el análisis termogravimétrico con zeolita sin calcinar, b) Pesaje del pocillo con la muestra antes del análisis termogravimétrico.

Con el peso de la muestra registrado, el pocillo se coloca en la microbalanza del equipo y se introduce el valor correspondiente en el software. A continuación, se desciende el horno presionando simultáneamente los botones laterales de la TG hasta que alcance su posición final. De este modo, el horno queda completamente sellado, asegurando un cierre hermético que permite su correcta conexión con el analizador de gases.

En este punto, el experimento está listo para comenzar y la duración total depende de la temperatura del ensayo. Durante este proceso, el horno puede alcanzar temperaturas de hasta 1180 °C, aunque en los ensayos realizados la temperatura máxima utilizada ha sido de 800 °C, suficiente para generar una atmósfera inerte que previene la oxidación de la muestra durante la prueba. En todos los ensayos realizados se aplicó una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Durante el transcurso del ensayo se evitó tocar o colocar objetos sobre la mesa de la TG, ya que cualquier perturbación podría afectar la estabilidad de la balanza, la cual mide con precisión los cambios de masa de la muestra.

Los datos registrados por el software permiten generar una gráfica que muestra la variación de la masa en función de la temperatura, expresada en porcentaje de ganancia o pérdida de peso. Estos resultados son clave para determinar la composición de cada uno de los adsorbentes analizados.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X de las diferentes muestras analizadas (zeolita sin calcinar, zeolita calcinada a 200 °C, 350 °C, 500 °C, 650 °C y 800 °C) fueron analizadas por el CACTI (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo).

La caracterización de la fase mineral se investigó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X Philips X'Pert Bragg Brentano con radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV (voltaje del generador), 30 mA (corriente del tubo), con un tamaño de paso de exploración de 0,02°, 200 s/paso de tiempo de recuento y un rango de ángulo de datos (2θ) de 5 - 80°.

3.2.3 Análisis BET

El análisis BET de las distintas muestras fue realizado por el SAI (Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de la Coruña).

Para llevar a cabo este análisis las muestras se activaron a 300 °C durante 3 h en el puerto de medida del equipo volumétrico ASAP 2020 Micromeritics hasta presión residual de 2 um Hg, evitando así, el contacto de la muestra con N₂ después de la activación/desgasificación. Una vez activadas las muestras, las medidas de adsorción y desorción de N₂ se realizaron a 77 K en el equipo anteriormente mencionado, empleando 5 s de equilibrio en cada punto y 10 cc/g de dosis en el rango de bajas presiones.

La superficie específica se calculó siguiendo el método BET, en las regiones de presión consistentes con el criterio de Rouquerol para materiales microporosos [44]. Empleando el método de Langmuir, la superficie específica se calcula ajustando a una recta con un buen coeficiente de correlación. El volumen total de poros fue calculado a $P/P_0 = 0,99$. La distribución del tamaño de poros fue estimada utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para la curva de adsorción (para un modelo de N₂ con geometría slit) y la distribución del volumen de poro en función del tamaño de poro fue estimada empleando la curva de desorción y el método BJH con la corrección Faas. El volumen de microporos se calculó mediante el método t-plot.

3.3 Calcinación

La zeolita calcinada utilizada en diferentes ensayos ha sido obtenida a través de un proceso de calcinación de la zeolita natural, este proceso se ha llevado a cabo en una mufla marca Nabertherm, modelo LE 6/11/B150 (Figura 3-5).

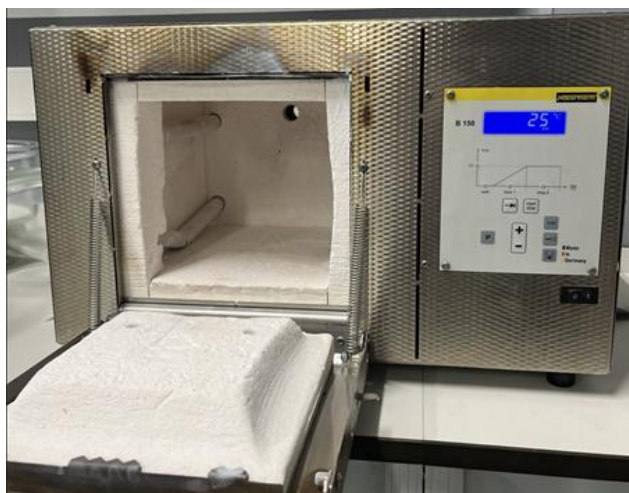


Figura 3-5 Mufla del laboratorio de investigación.

El proceso de calcinación consta de tres etapas: la primera de ellas es la rampa calentamiento seleccionada, dependiendo de la temperatura de calcinación deseada, se configura el tiempo de calentamiento necesario para alcanzar dicha temperatura (15 °C/min). La segunda etapa es la calcinación de la zeolita, este proceso tiene una duración total de 1,5 horas, en todos los enayos realizados. Y, por último, tiene lugar la etapa de enfriamiento, proceso en el que ocurre un decremento de la temperatura en la mufla desde la temperatura deseada hasta la temperatura ambiente.

Como se puede observar en la Figura 3-6, las zeolitas naturales presentan diferencias morfológicas evidentes tras ser sometidas a calcinación a distintas temperaturas. Estos cambios estructurales pueden influir directamente en su comportamiento como adsorbentes de CO₂.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3-6 (a) zeolita sin calcinar, (b) zeolita calcinada a 200 °C, (c) zeolita calcinada a 350 °C, (d) zeolita calcinada a 500 °C, (e) zeolita calcinada a 650 °C, (f) zeolita calcinada a 800 °C.

3.4 Ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción realizados en el marco de este trabajo tuvieron lugar en un reactor cilíndrico de lecho fijo compuesto principalmente por un tubo de PVC con una altura total de 28 centímetros, diseñado en dos piezas: un cuerpo principal y una tapa (véase Figura 3-7 y Figura 3-8). Este sistema cuenta con tres conexiones, dos ubicadas en la parte inferior y una en la tapa superior, permitiendo la entrada y salida del gas durante los ensayos. Para garantizar un aislamiento adecuado y evitar la entrada de humedad o posibles fugas, el conjunto se sella herméticamente mediante un sistema de cierre por rosca con una junta de goma, lo que facilita su manipulación y asegura la estanqueidad del dispositivo. Durante los ensayos, una de las entradas inferiores permanece completamente sellada, evitando pérdidas de presión y asegurando que el flujo de gas se dirija exclusivamente a través de la entrada conectada al sistema de alimentación de CO₂.

En el interior del tubo, se colocaron tres estropajos de acero inoxidable con geometría esférica o cilíndrica, acompañados de dos capas de algodón y cuatro estropajos de fibra abrasiva, cuya función principal es regular el flujo de gas a través del lecho adsorbente y mejorar la distribución dentro del sistema. Los estropajos metálicos actúan como filtros para retener impurezas y facilitar la dispersión uniforme del gas, optimizando el contacto con la zeolita y a la par que sirve como separador entre las diferentes capas de material. Por su parte, el algodón actúa como un segundo filtro que ayuda a evitar la acumulación de partículas no deseadas en la salida del sistema.

En cuanto a la disposición interna del dispositivo, la cual puede ser observada en la Figura 3-7, consta en primer lugar, de un estropajo de acero inoxidable, seguido de dos estropajos de fibra abrasiva y una capa de algodón en el medio de ambos. La distancia desde el fondo del lecho hasta el estropajo es de 8 centímetros, asegurando un soporte adecuado para el material adsorbente.

A continuación, se introdujo la zeolita, formando un lecho adsorbente con una altura total de 16 centímetros, lo que implica que se encuentra 8 centímetros por encima del último estropajo previamente colocado. Finalmente, en la parte superior del sistema, se añadió estropajo abrasivo, capa de algodón, nuevamente estropajo abrasivo y, por último, los dos filtros de acero inoxidable, garantizando una correcta distribución del gas y evitando la pérdida de partículas finas en el proceso de adsorción.

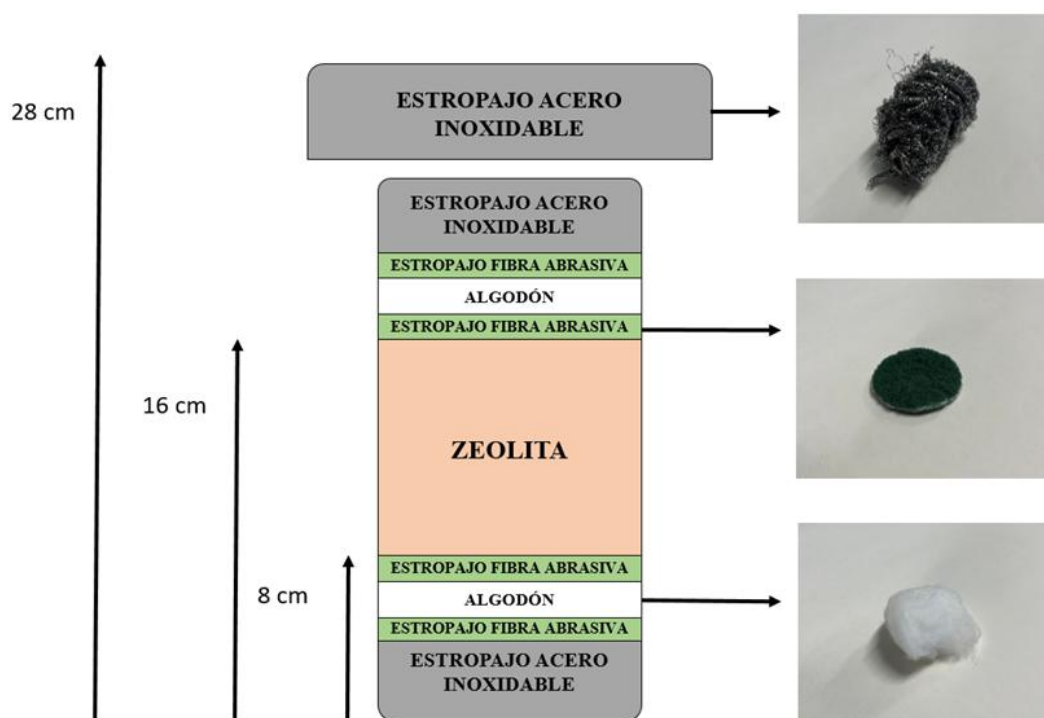


Figura 3-7 Disposición interna del reactor de PVC empleado en los ensayos.

Antes de comenzar el ensayo de adsorción, es necesario determinar la masa del adsorbente (zeolita) contenido en el dispositivo, utilizando para ello una balanza de precisión marca WELLiSH, modelo VP2000Z. Para ello, se procedió a pesar el dispositivo experimental de PVC incluyendo los diferentes elementos internos previamente mencionados tales como los estropajos metálicos, los estropajos abrasivos y las capas de algodón. Posteriormente, se introduce el adsorbente hasta alcanzar la altura establecida en la Figura 3-7. Por último, se vuelve a pesar el dispositivo experimental con el adsorbente en su interior, obteniendo así el valor de dicha masa. En la Figura 3-8 se puede observar el dispositivo en la balanza con el adsorbente ya en su interior.



Figura 3-8 Cálculo de la masa de zeolita contenida en el reactor.

Tras obtener la masa del sistema, el dispositivo experimental se coloca en posición vertical dentro del circuito de adsorción, el cual está compuesto por varios elementos esenciales. En primer lugar, se encuentra la botella de gas de síntesis, seguida de una válvula reguladora que controla el flujo de entrada. A continuación, un manómetro que permite ajustar la presión del sistema, mientras que dos caudalímetros supervisan tanto la entrada como la salida del gas, asegurando que el flujo de salida

permanezca abierto para medir el caudal de manera continua con precisión. El reactor, donde se produce la captura de CO₂, forma parte fundamental del montaje, junto con el medidor de gases maMoS IP55, MADUR, modelo MD3D, que proporciona valores en tiempo real del porcentaje volumétrico de cada uno de los 4 gases que atraviesa el sistema.

En cuanto a la conexión del sistema, la entrada de gas de síntesis se conecta en la parte inferior del dispositivo, permitiendo que el flujo atravesase el material adsorbente a contracorriente, mientras que la salida se encuentra en la parte superior, facilitando la evacuación del gas tratado. La disposición de estos elementos se presenta de manera esquemática en la Figura 3-9.

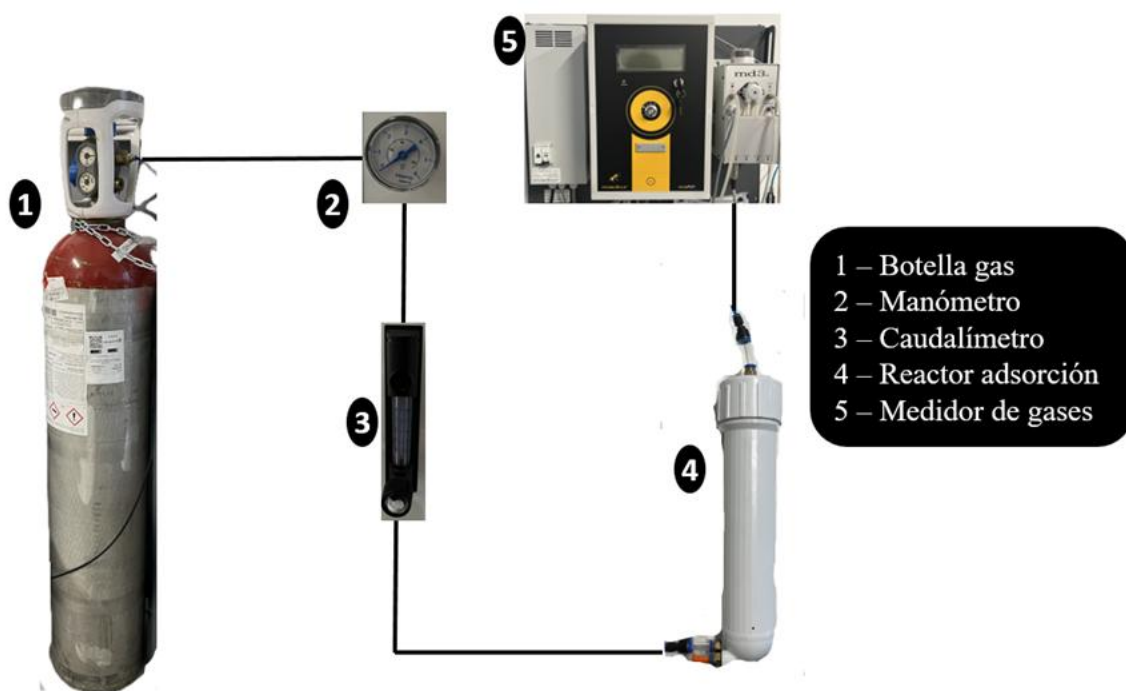


Figura 3-9 Esquema de la disposición de los ensayos de adsorción.

Para el estudio de adsorción, se llevaron a cabo un total de seis ensayos diferentes. Inicialmente, se realizó una prueba con la zeolita sin calcinar, utilizada como referencia. Posteriormente, se efectuaron los ensayos a cinco temperaturas de calcinación distintas (200, 350, 500, 650 y 800 °C), manteniendo constantes tanto el caudal de gas (0,5 L/min) como la presión de suministro (3 bar), dichas características de caudal y presión fueron seleccionadas en base a estudios previos [15]. Tras esta primera tanda de ensayos se seleccionó aquella temperatura de calcinación que arrojó mejores resultados en términos de cantidad de CO₂ adsorbida y tiempo de rotura/saturación.

Posteriormente, se realizó un ensayo en mayor profundidad con la zeolita calcinada que arrojó los mejores resultados, realizando ensayos de adsorción a diferentes presiones (1, 2, 4 y 5 bar). El objetivo de esta prueba fue determinar la presión óptima para la captura de CO₂.

Estos ensayos se dieron por finalizado cuando el analizador de gases mostró el 94 % del porcentaje volumétrico de CO₂ que tiene la botella. Según el fabricante, los porcentajes volumétricos contenidos dentro de la botella, se distribuyen de la siguiente manera: 50,09 % de H₂, 20,01 % de CO, 14,92 % de CO₂ y un 14,98 % de CH₄.

3.4.1 Cálculos cantidad de CO₂ adsorbida

Al finalizar los ensayos, los datos obtenidos se registran en una tabla donde se analiza la variación porcentual del compuesto en cada segundo a lo largo del tiempo. Para cada experimento, se ha determinado la relación entre la concentración de salida en cada instante y la concentración de entrada.

La concentración de entrada corresponde a la composición de CO₂ presente en la botella utilizada en cada ensayo.

El análisis de estos valores permite generar una gráfica final, como la presentada en la Figura 3-10, donde en el eje de ordenadas se representa la relación entre la concentración inicial y la concentración final del gas, mientras que el eje de abscisas muestra el tiempo total del ensayo.

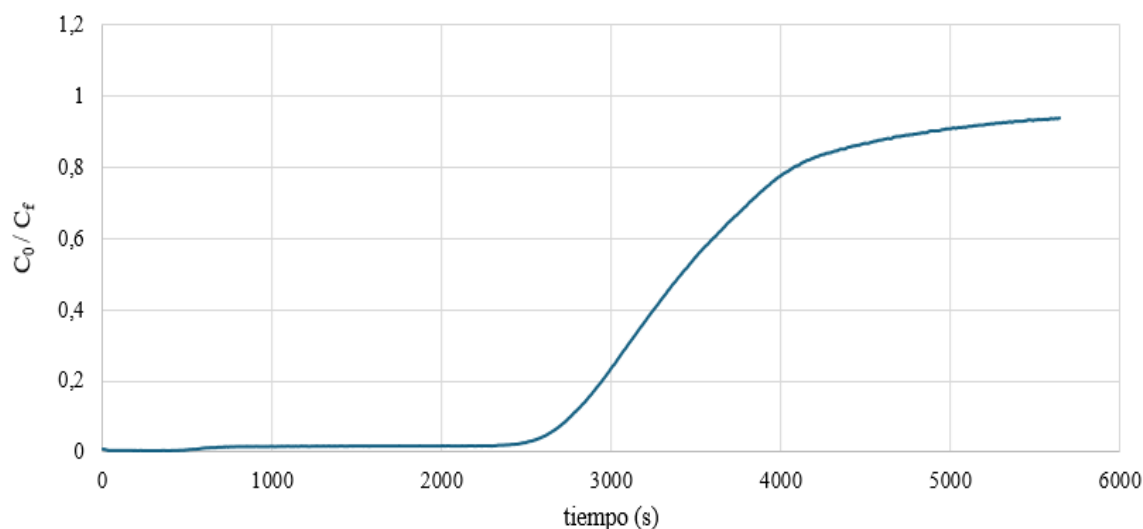


Figura 3-10 Gráfica C₀/C_f de CO₂ de la zeolita calcinada a 500 °C.

Mediante la integración del área situada en la parte superior de la curva se ha calculado la capacidad de eliminación de los gases presentes en la botella para cada ensayo, expresada en mg/kg. La Ecuación 3-1 es la utilizada para este cálculo [45].

$$\left(\frac{x}{M}\right)t_{ext} = \frac{Q \cdot M \cdot P}{w \cdot R \cdot T} \cdot (C_0 \cdot t_{ext} - \int_0^{t_{ext}} C(t) dt) \quad \text{Ecuación 3-1}$$

En esta ecuación, Q representa el caudal de entrada del gas en litros por segundo, mientras que M corresponde al peso molecular del CO₂, expresado en g·mol⁻¹, cuyo valor es 44 g·mol⁻¹, dado que en este estudio solo se ha evaluado la capacidad de adsorción de CO₂. El término w hace referencia a la masa del adsorbente, y C₀ es la concentración de CO₂ en la entrada del sistema, la cual coincide con el porcentaje contenido en la botella de gas utilizada.

Por otro lado, P representa la presión del sistema, expresada en atmósferas, R es la constante de los gases ideales, y T es la temperatura, medida en Kelvin, con valor aproximado a 293 K. Finalmente, t corresponde al tiempo necesario para que el adsorbente alcance su saturación.

Para determinar la cantidad de adsorción, primero se calcula el área bajo la curva de la gráfica (Figura 3-11). Para ello, se aplica el teorema de los trapecios, donde la base de cada trapecio tiene un valor de 1, ya que los cálculos se realizan para cada segundo del ensayo. La altura del trapecio se determina utilizando la expresión matemática correspondiente (Ecuación 3-2), y el área resultante se obtiene mediante el producto de la base por la altura.

$$h_t = \frac{C_{t-1} + C_t + C_0}{2} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Una vez determinada el área de cada trapecio bajo la curva, se procede a realizar la suma total de todas las áreas calculadas. Posteriormente, este valor se resta de la Ecuación 3-1, permitiendo así obtener el área que se encuentra por encima de la curva, representada en la Figura 3-11.

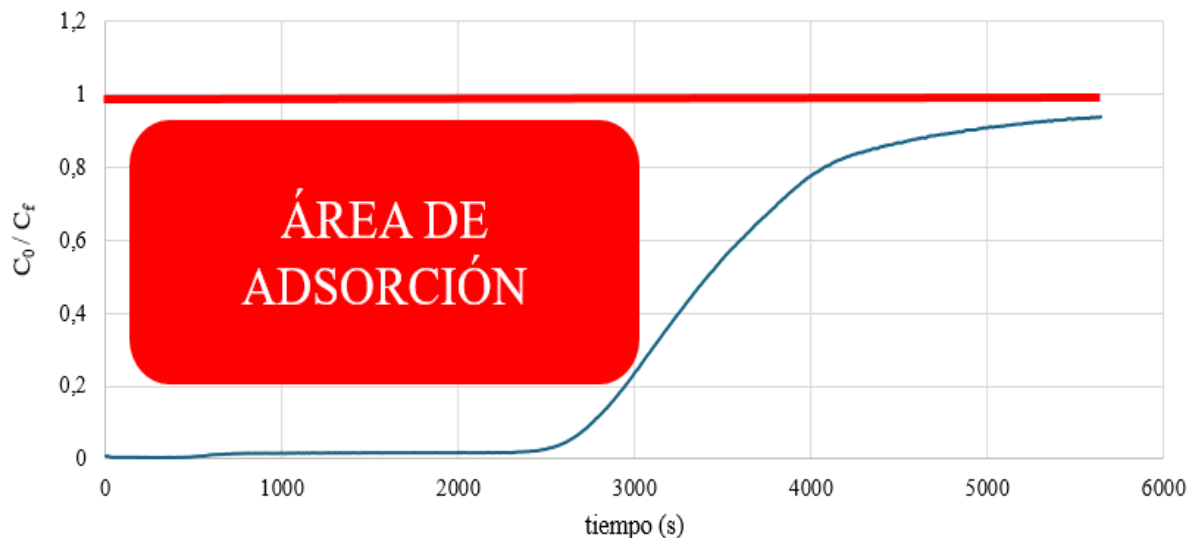


Figura 3-11 Área de adsorción de CO₂ de la zeolita calcinada a 500 °C.

Tras la obtención de esta área, se lleva a cabo su conversión a unidades de masa, utilizando el método de conversión previamente descrito en secciones anteriores.

3.5 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son representaciones gráficas que describen la relación entre la cantidad de un adsorbato retenido sobre la superficie de un adsorbente sólido en función de la presión. Para un mismo adsorbente, en este caso zeolita calcinada, la cantidad de dióxido de carbono adsorbida varía en función de la presión utilizada. Para comprender mejor este comportamiento se ha procedido a la modelización y estudio de 4 modelos diferentes de isotermas de adsorción, incluyendo modelos de 1 parámetro y de 2 parámetros, que permitirán ajustar y analizar los datos experimentales. Además, se han utilizado 2 factores de error, el coeficiente R^2 y el error cuadrático medio (RMSE) que permitirán evaluar la bondad de los ajustes a dichos modelos permitiendo seleccionar aquel que mejor se ajuste.

Para poder llevar a cabo la modelización, se han realizado una serie de ensayos experimentales con zeolita calcinada a 5 diferentes presiones (1 bar, 2 bar, 3 bar, 4 bar y 5 bar), manteniendo siempre un caudal de gas de síntesis de 0,5 L/min.

3.5.1 Isotermas de un parámetro

- **Modelo de Henry:**

Se trata de la isoterma de adsorción más simple en la que la cantidad de adsorbato superficial es proporcional a la presión parcial del gas adsorbido. Este modelo de isoterma describe un ajuste apropiado para la adsorción de adsorbato a concentraciones relativamente bajas a temperatura constante [46].

Así, la expresión lineal que relaciona la cantidad de adsorbato superficial con la presión de equilibrio del gas es la siguiente:

$$q_e = K_{He} P_e$$

Ecuación 3-3

Donde q_e es la cantidad de adsorbato en equilibrio (mg/kg), K_{HE} es la constante de adsorción de Henry y P_e es la presión de equilibrio del gas del adsorbato sobre el adsorbente (bar). En este caso la pendiente en el origen vendrá definida por la constante de Henry.

3.5.2 Isotermas de dos parámetros

- **Modelo de Langmuir:**

El modelo de Langmuir utiliza un modelo simplificado de la superficie de un sólido para obtener la ecuación de adsorción, que admite la adsorción monocapa. Asume que el sólido tiene una superficie energéticamente homogénea, que no hay interacción entre las diferentes moléculas adsorbidas, y que las moléculas adsorbidas están situadas en posiciones específicas, es decir, cuando todos los sitios están ocupados, la adsorción no puede continuar, y el sistema se satura. La ecuación de Langmuir es la siguiente (referencia):

El modelo de Langmuir asume una adsorción monocapa en la superficie de un sólido. Este modelo simplificado supone que la superficie del sólido es homogénea en términos de energía y que las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí. Además, plantea que cada molécula se adhiere a un sitio específico y que, una vez ocupados todos los sitios disponibles, el proceso de adsorción se detiene, alcanzando así la saturación del sistema. La ecuación correspondiente a este modelo es la que sigue [47]:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot b_0 \cdot P}{1 + b_0 \cdot P} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Donde $q_{\max}$ es la cantidad máxima adsorbida por la monocapa (mg/kg), b_0 es constante de Langmuir, y P es la presión experimental del gas (bar).

La ecuación de Langmuir puede escribirse de forma lineal de la siguiente forma:

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b_0} + \frac{P}{q_{\max}} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

- **Modelo de Freundlich:**

La isoterma de Freundlich es aplicable a procesos de adsorción multicapa que tienen lugar en superficies heterogéneas. Esta isoterma da una expresión que define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías [48]. Así, a medida que disminuyen los sitios de adsorción disponibles se produce una reducción exponencial de la energía de adsorción. El modelo de Freundlich permite relacionar la presión con la capacidad de adsorción del adsorbente a través de la siguiente ecuación:

$$q = K_F P^{1/n} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Donde K_F es la capacidad de adsorción (L/mg) y $1/n$ es el parámetro de intensidad de adsorción de Freundlich; también indica la distribución relativa de la energía (energía de enlace entre el adsorbato y el adsorbente) y la heterogeneidad de los sitios adsorbidos. P es la presión experimental del gas (bar). Valores de $n > 1$ implica un proceso de adsorción físico mientras que valores de $n < 1$ indican un proceso de adsorción químico [49]. A su vez, valores de $1/n < 1$ indican una adsorción favorable [50].

Esta ecuación puede ser presentada de manera lineal tomando la forma que sigue:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log P \quad \text{Ecuación 3-7}$$

- **Modelo de Temkin:**

El modelo de isoterma de Temkin tiene en cuenta los efectos de las interacciones indirectas entre el adsorbente y el adsorbato en el proceso de adsorción, asumiendo que el calor de adsorción de todas las moléculas de la capa disminuye linealmente como resultado del aumento de la cobertura de la superficie [51]. Este modelo contempla que durante la adsorción existe una distribución uniforme de las energías de enlace hasta alcanzar una energía máxima de enlace. El modelo de isoterma de Temkin tiene la siguiente expresión lineal [47]:

$$q = b_T \cdot \ln(K_T) + b_T \cdot \ln(P) \quad \text{Ecuación 3-8}$$

Donde q es la cantidad adsorbida (mg/kg), K_T es la constante de enlace de equilibrio correspondiente a la energía de enlace máxima, b_T está relacionada con el calor de adsorción y P es la presión experimental del gas (bar).

4 RESULTADOS

4.1 Caracterización

4.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos realizados a la zeolita sometida a diferentes temperaturas de calcinación. A través de la representación de curvas termogravimétricas, se analiza la relación entre la pérdida de masa del material y la temperatura a la que es expuesto. Estas curvas proporcionan información relevante sobre la estabilidad térmica y los cambios en la composición de la zeolita a distintas temperaturas, lo que permite comprender su comportamiento en diferentes condiciones.

- **Zeolita calcinada a 200 °C**

El comportamiento térmico de la zeolita calcinada a 200 °C, representado en la Figura 4-1, muestra una pérdida de masa progresiva a medida que la temperatura aumenta. En las primeras etapas, hasta aproximadamente 50 °C, la variación de peso es mínima y se asocia a la eliminación de humedad superficial adsorbida.

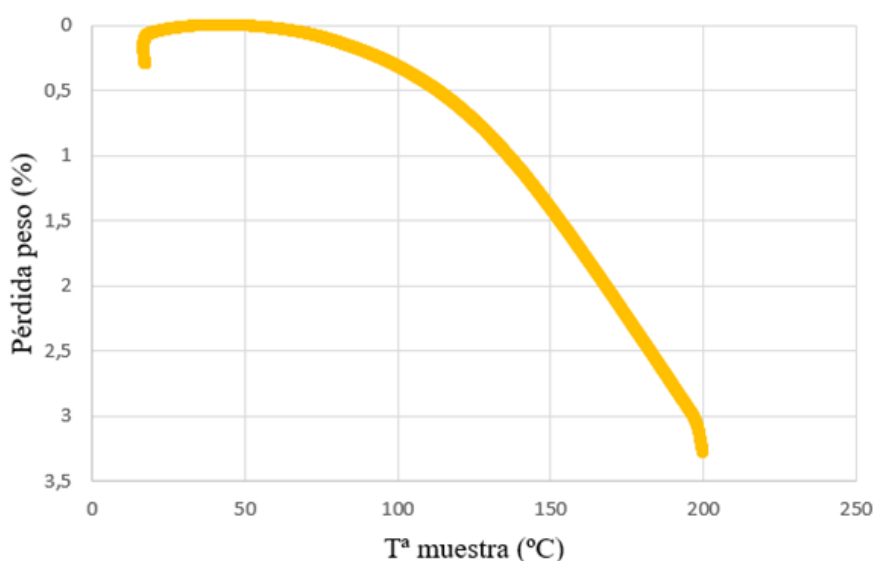


Figura 4-1 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 200 °C.

A medida que la temperatura asciende hasta los 150 °C, la pendiente de la curva se acentúa, indicando la desorción del agua intracrystalina y de moléculas atrapadas en la estructura porosa del material. Posteriormente, entre 150 °C y 200 °C, la pérdida de masa continúa, aunque con menor intensidad, sugiriendo la eliminación de agua más fuertemente ligada a la red cristalina.

La pérdida total de masa registrada es de aproximadamente 3,5 %, lo que confirma la eliminación parcial de la humedad sin que se observen cambios estructurales significativos en la zeolita. A esta temperatura, el material conserva su integridad y mantiene sus propiedades adsorbentes, aunque aún presenta cierto contenido de agua residual.

- **Zeolita calcinada a 350 °C**

La Figura 4-2 muestra la evolución de la pérdida de peso de la zeolita calcinada a 350 °C, evidenciando una mayor reducción de masa en comparación con temperaturas más bajas. En la primera fase del calentamiento, hasta los 50 °C, la variación de peso sigue siendo baja, reflejando la evaporación de agua superficial.

A partir de 150 °C hasta 300 °C, la pérdida de masa se mantiene constante y progresiva, sugiriendo que el material sigue liberando agua más fuertemente retenida. Al alcanzar los 350 °C, la pérdida de masa total es de aproximadamente 7 %, lo que sugiere una deshidratación más profunda sin que la estructura cristalina se vea afectada. A esta temperatura, la zeolita muestra una reducción significativa del contenido de humedad, lo que podría mejorar su capacidad de adsorción en procesos posteriores.

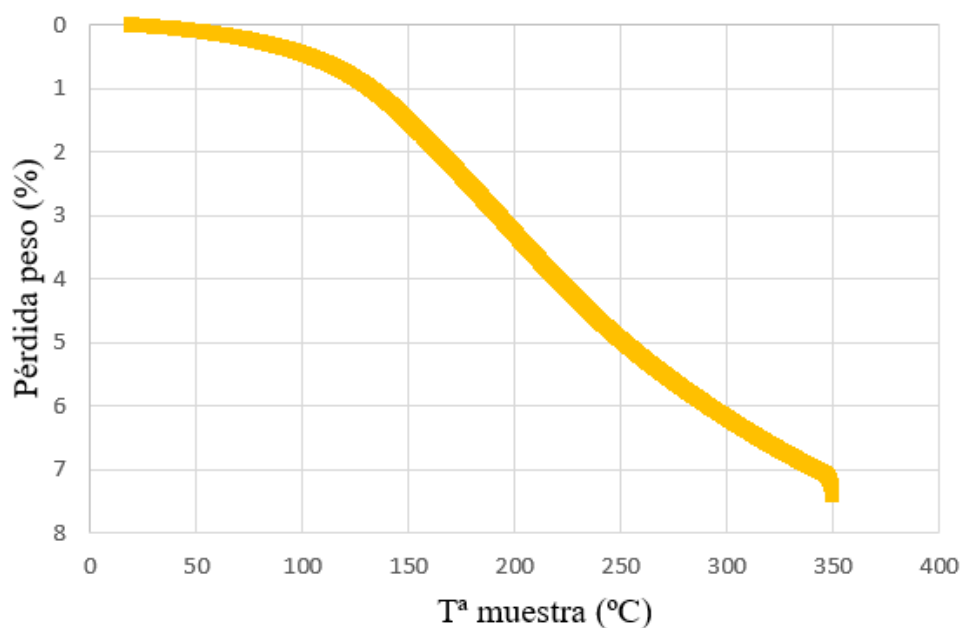


Figura 4-2 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 350 °C.

- **Zeolita calcinada a 500 °C**

El análisis termogravimétrico de la zeolita sometida a 500 °C se presenta en la Figura 4-3, donde se observa una pérdida de masa más pronunciada en comparación con temperaturas inferiores. En la primera etapa, hasta 50 °C, la reducción de peso es mínima y atribuida a la eliminación de agua superficial.

A medida que la temperatura se incrementa hasta los 200 °C, la curva evidencia una pendiente constante, lo que indica la eliminación progresiva de agua intracrystalina. Posteriormente, entre 200 °C y 400 °C, la pérdida de masa sigue en aumento, pudiendo estar asociada a la eliminación de grupos OH⁻.

Al alcanzar los 500 °C, la pérdida total de peso es de aproximadamente 11 %, lo que implica la eliminación casi total del agua adsorbida y una posible reorganización estructural de la zeolita. Si bien

el material sigue manteniendo su estabilidad, podrían empezar a producirse modificaciones en su red cristalina que podrían influir en su rendimiento como adsorbente.

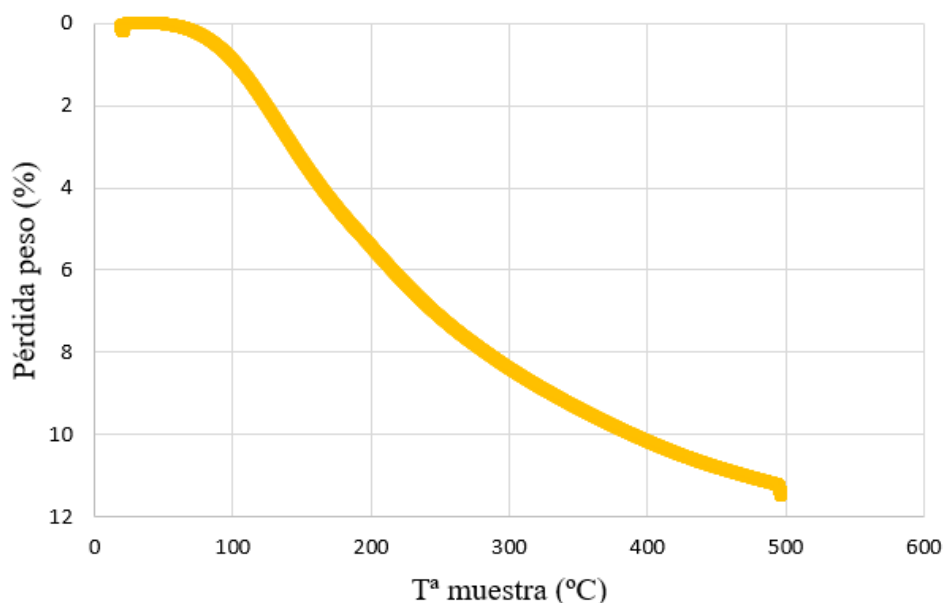


Figura 4-3 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 500 °C.

- **Zeolita calcinada a 650 °C**

En la Figura 4-4, la curva termogravimétrica de la zeolita calcinada a 650 °C muestra una tendencia similar a temperaturas previas, aunque con una mayor pérdida de peso acumulada. Hasta los 100 °C, la variación de masa es moderada, reflejando la eliminación de humedad superficial e intracristalina.

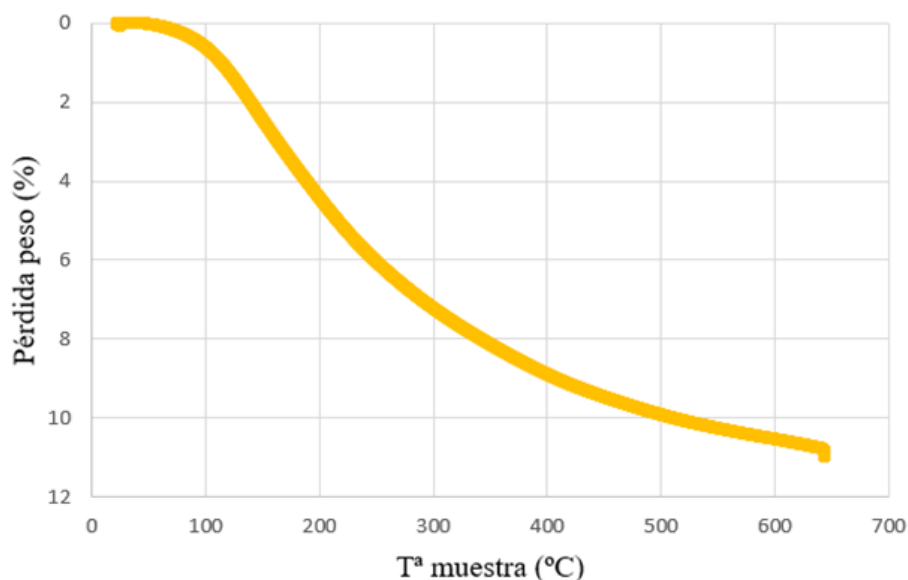


Figura 4-4 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 650 °C.

Entre los 100 °C y 400 °C, la reducción de peso sigue un patrón estable, sugiriendo una eliminación progresiva del agua fuertemente retenida y la deshidroxilación parcial del material. Sin embargo, a partir de 400 °C y hasta 650 °C, la pendiente de la curva comienza a suavizarse, lo que indica que el proceso de eliminación de volátiles ha alcanzado su fase final.

La pérdida total de masa registrada a esta temperatura es de aproximadamente 12 %, lo que sugiere que la zeolita ha alcanzado un estado de estabilidad térmica. A pesar de que la estructura sigue siendo funcional, es posible que comiencen a manifestarse ligeras alteraciones en la red aluminosilicática del material.

- **Zeolita calcinada a 800 °C**

La Figura 4-5 presenta la evolución térmica de la zeolita calcinada a 800 °C, donde la pérdida de masa es la más alta de todas las muestras analizadas. En la primera etapa, hasta los 100 °C, la variación de peso es atribuida a la eliminación de agua superficial.

Entre los 100 °C y 500 °C, la curva refleja una reducción de peso constante, asociada a la deshidroxilación progresiva y a la eliminación de los últimos restos de agua fuertemente retenida. A partir de 500 °C y hasta 800 °C, la pendiente comienza a estabilizarse, lo que indica que la eliminación de compuestos volátiles ha finalizado.

La pérdida total de masa registrada es de aproximadamente 14 %, lo que confirma la eliminación casi total del contenido volátil del material. Sin embargo, a esta temperatura es probable que la estructura cristalina haya sufrido alteraciones significativas, lo que podría afectar su capacidad de adsorción. Por lo tanto, esta temperatura podría no ser la más óptima si se busca mantener la integridad estructural del material.

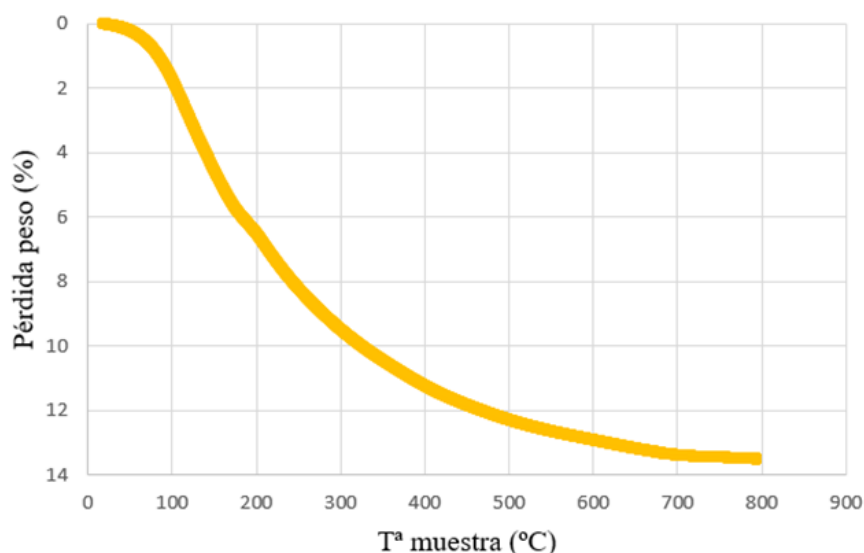


Figura 4-5 Comportamiento termogravimétrico de la zeolita calcinada a 800 °C.

Como ya se ha comentado, los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico (TGA) permiten identificar las distintas etapas de pérdida de masa de la zeolita clinoptilolita en función de la temperatura. Se observa una primera pérdida atribuida a la eliminación de agua superficial (hasta ~100 °C), seguida por una pérdida más pronunciada entre 100 °C y 300 °C asociada al agua intracristalina. A partir de 400 °C, comienza una deshidroxilación parcial de la estructura, y por encima de 600 °C se aprecia una pérdida adicional que podría indicar el inicio de transformaciones estructurales. Esta tendencia es consistente con lo reportado en la literatura. En otros estudios, se realizó un análisis TGA de clinoptilolita natural, observándose también una pérdida progresiva de masa hasta alcanzar un valor cercano al 14 % a 800 °C. Los autores atribuyen esta pérdida a la eliminación de agua y a cambios estructurales en la red cristalina del material a altas temperaturas, lo cual coincide con lo observado en este trabajo, donde a 650 °C y 800 °C la estabilidad térmica se ve comprometida, reflejando una posible degradación del material [52].

4.1.2 Difracción Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X obtenida para la zeolita natural sin calcinar y calcinada a diferentes temperaturas (200, 350, 500, 650 y 800 °C) muestra la evolución estructural del material en función del tratamiento térmico. En la Figura 4-6 se presentan los difractogramas obtenidos para el citado material.

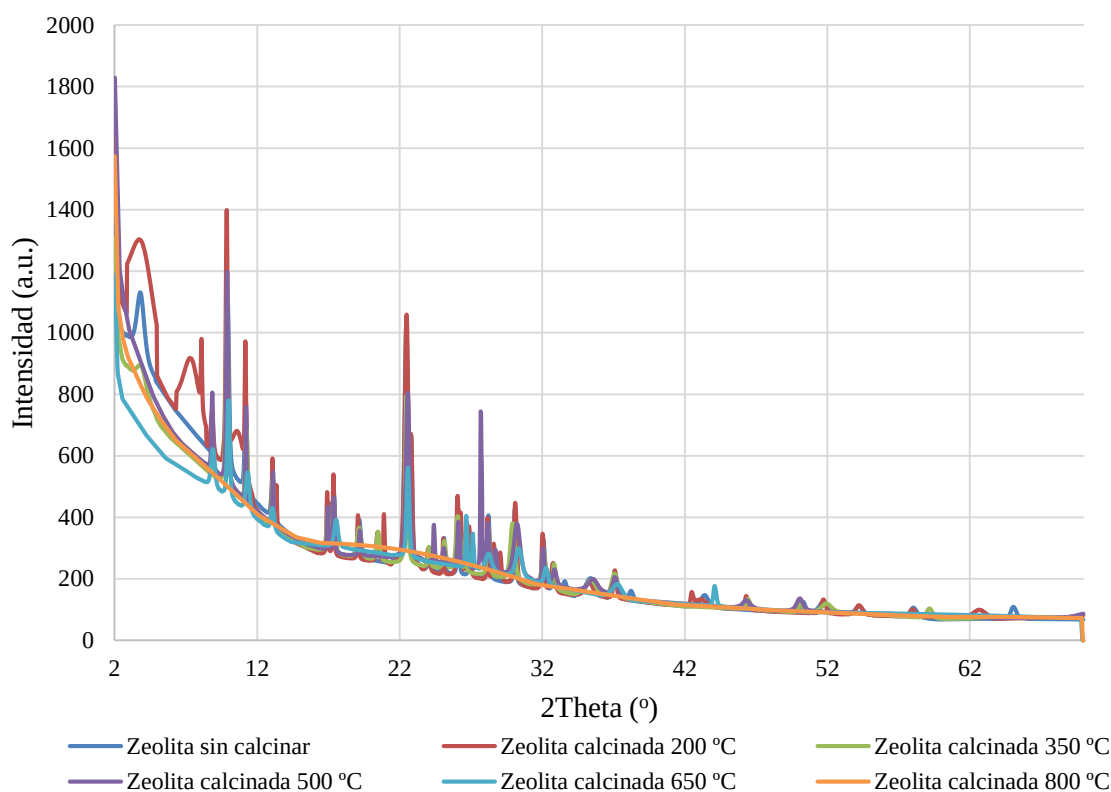


Figura 4-6 Difractogramas de rayos X de zeolita natural sin tratar y calcinada a distintas temperaturas.

Tal y como se puede observar, inicialmente la zeolita sin calcinar presenta picos bien definidos, característicos de una estructura cristalina ordenada, con una alta intensidad que sugiere un grado elevado de cristalinidad. Al calcinarla a 200 y 350 °C, se observa que los picos principales se mantienen sin cambios significativos, lo que indica que la estructura cristalina de la zeolita permanece estable en este rango de temperaturas.

A medida que la temperatura de calcinación aumenta a 500 °C los picos siguen siendo visibles, pero con una leve disminución en su intensidad, lo que sugiere que la estructura cristalina comienza a debilitarse, posiblemente debido a la eliminación de agua estructural y la reorganización parcial de la red cristalina. A 650 °C la disminución de la intensidad de los picos se vuelve más evidente, lo que indica una degradación progresiva de la cristalinidad de la zeolita. Este comportamiento sugiere que la estructura comienza a colapsar y transformarse en fases amorfas o minerales secundarios, lo cual es un indicio claro de la pérdida de la estabilidad térmica del material. Finalmente, a 800 °C, la difracción de rayos X muestra una fuerte disminución de la intensidad de los picos y la aparición de una señal más difusa, lo que confirma la pérdida casi total de la cristalinidad y la transformación hacia una fase amorfa o posiblemente hacia una nueva fase mineral de mayor estabilidad térmica.

Por lo tanto, mediante este análisis se puede decir que la estructura cristalina de la zeolita se mantiene estable hasta aproximadamente los 500 °C, a partir de los 650 °C comienza a degradarse de manera evidente y a 800 °C la transformación estructural es casi completa, con la pérdida de la organización cristalina original. Estos resultados evidencian que la estabilidad térmica de la zeolita está limitada y que su estructura sufre cambios significativos a temperaturas elevadas.

4.1.3 Análisis BET

Aunque el análisis BET de las muestras fue solicitado al SAI (Servicios de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de A Coruña y el procedimiento fue correctamente gestionado, los resultados no estuvieron disponibles a tiempo para su inclusión en la presente memoria. Se ha detallado el procedimiento experimental en el apartado correspondiente, quedando pendiente la recepción de los datos.

4.2 Ensayos de adsorción

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos en los distintos ensayos de adsorción realizados y los tiempos registrados en cada prueba. Además, se interpretan los datos obtenidos para cada ensayo, permitiendo una evaluación comparativa del desempeño de los adsorbentes utilizados. Finalmente, se identifica el ensayo que ha demostrado los mejores resultados en el proceso de captura de dióxido de carbono.

Como se mencionó en el apartado anterior, la cantidad de gas adsorbido está influenciada por diversas variables, entre las que destacan el tiempo de ensayo, la masa del adsorbente y el caudal de entrada del gas. Para su análisis, se ha considerado un tiempo de saturación del 94 %, que se ha tomado como referencia para la interpretación de los datos debido a que no todos los adsorbentes alcanzaron el 100 % del valor C_n/C_f . Así, para cada ensayo se ha determinado la cantidad de gas adsorbida, así como el tiempo de ruptura, definido como el instante en que el porcentaje volumétrico del gas alcanza un valor de 0,06.

Asimismo, se han representado las curvas de adsorción, indicando el instante final del ensayo para cada uno de ellos. Este análisis permite comprender el comportamiento de cada adsorbente y evaluar cuál de ellos ofrece un mejor rendimiento en términos de capacidad de adsorción en el proceso.

4.2.1 Zeolita sin calcinar

En la Tabla 4-1, se observan los resultados del proceso de adsorción para la zeolita natural sin tratar. A partir de los datos obtenidos, se puede apreciar que la capacidad de adsorción es relativamente baja, lo que sugiere que el material en su estado natural no optimiza la captura de CO_2 de manera eficiente.

Caudal (L/min)	t ruptura (s)	t 94% (s)	Q (mg/kg)
0,5	174	2418	7,1104

Tabla 4-1 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita sin calcinar.

La evolución de las concentraciones de los distintos gases durante la realización del ensayo, representada en la Figura 4-7, muestra cómo el CO_2 es retenido parcialmente por la zeolita, alcanzando un equilibrio tras un tiempo considerable. El comportamiento del gas indica que la interacción con la superficie del material no es óptima, posiblemente debido a la presencia de impurezas o estructuras no activadas.

Por otro lado, en la Figura 4-8, se puede ver la evolución del cociente C_0/C_f con el tiempo. Se observa una adsorción progresiva, con una curva de avance que tarda en estabilizarse, lo que indica una capacidad de retención limitada. Esto sugiere que, sin un tratamiento térmico previo, la zeolita no maximiza su potencial adsorbente.

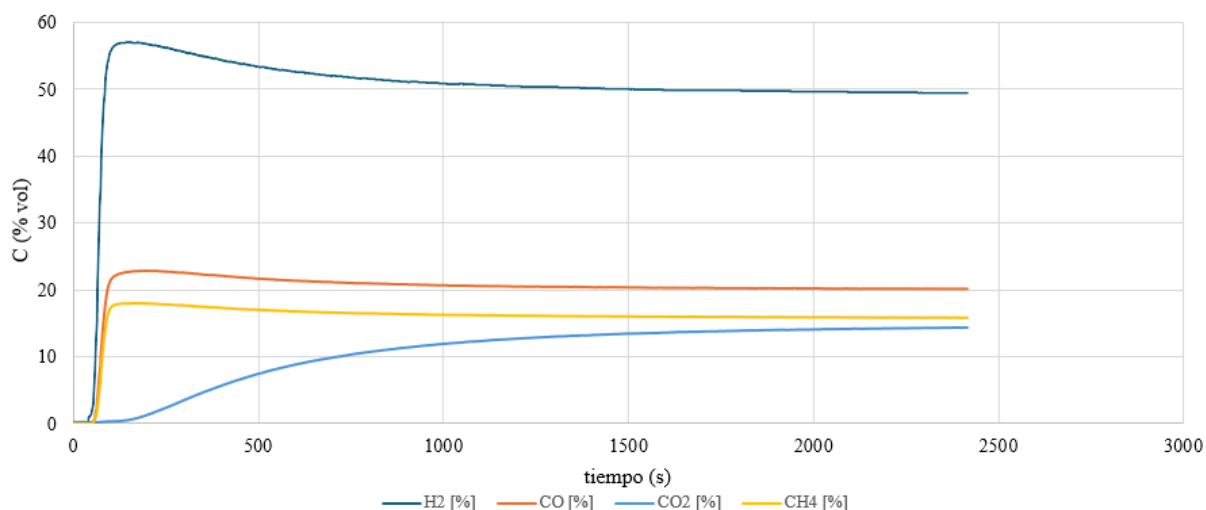
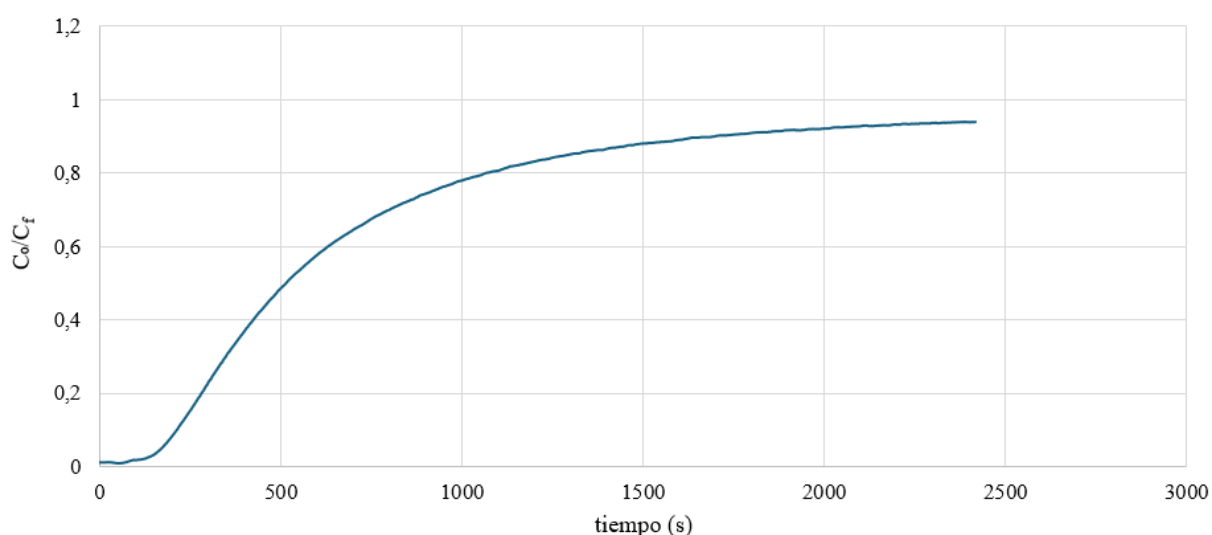


Figura 4-7 Adsorción de la zeolita sin calcinar.

Figura 4-8 Adsorción CO₂ zeolita sin calcinar.

4.2.2 Zeolita calcinada a 200 °C

Tras someter la zeolita a un tratamiento térmico a 200 °C, se observa, de acuerdo a la Tabla 4-2, una reducción significativa en la capacidad de adsorción con respecto a la muestra sin tratar. Este comportamiento sugiere que la calcinación a baja temperatura podría estar eliminando moléculas superficiales sin generar una activación significativa de los sitios de adsorción.

Caudal (L/min)	t ruptura (s)	t 94% (s)	Q (mg/kg)
0,5	51	1046	2,9710

Tabla 4-2 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 200 °C.

En la Figura 4-9, la evolución de las concentraciones de los diferentes gases contenido en el syngas muestra que el CO₂ es adsorbido en menor proporción en comparación con la zeolita sin calcinación. La disminución del tiempo de saturación a poco más de 1000 segundos refuerza la idea de que este tratamiento no mejora la afinidad del material por el gas.

Asimismo, la Figura 4-10 refleja una rápida saturación en la curva de C_0/C_f , indicando que el material alcanza su límite de adsorción en menos tiempo. Este resultado confirma que la calcinación a 200 °C no favorece la adsorción de CO₂ y que podrían ser necesarias temperaturas superiores para optimizar el proceso.

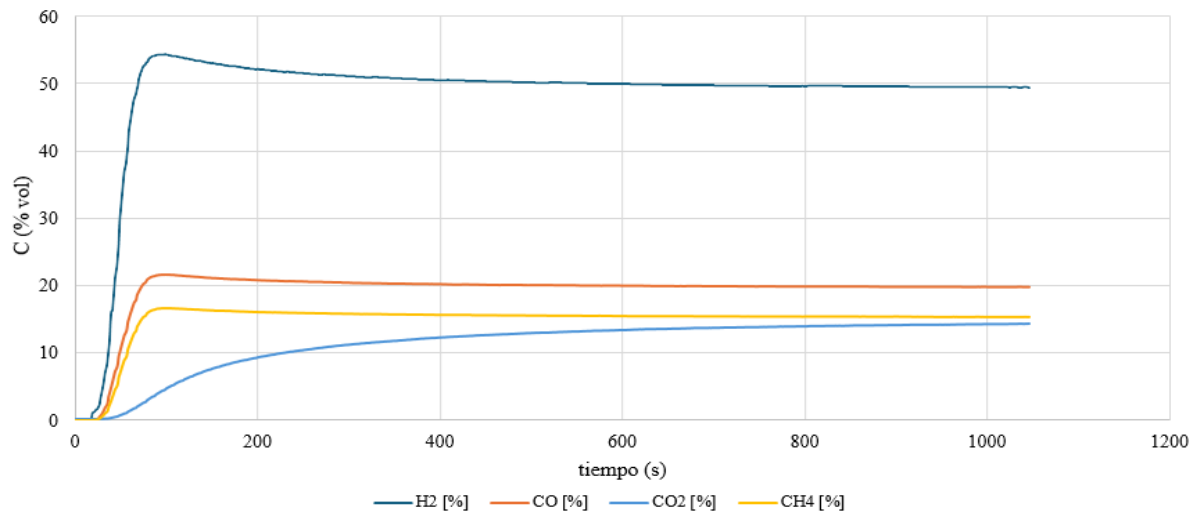


Figura 4-9 Adsorción de la zeolita calcinada a 200 °C.

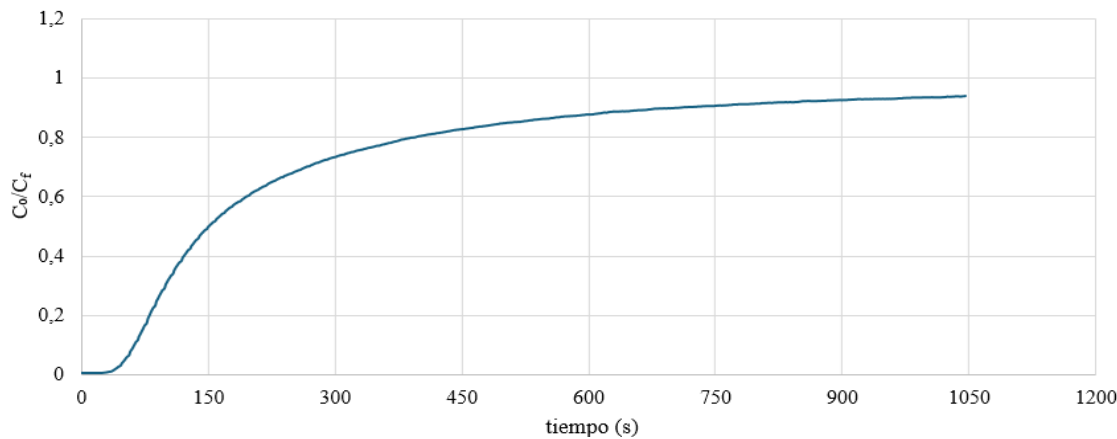


Figura 4-10 Adsorción CO₂ zeolita calcinada a 200 °C.

4.2.3 Zeolita calcinada a 350 °C

Con un aumento de la temperatura de calcinación a 350 °C, los resultados presentados en la Tabla 4-3 evidencian un incremento notable en la capacidad de adsorción. Este comportamiento sugiere que la eliminación de impurezas y la activación parcial de los sitios activos mejoran la afinidad del material por el CO₂.

Caudal (L/min)	t ruptura (s)	t 94% (s)	Q (mg/kg)
0,5	1621	6086	17,9802

Tabla 4-3 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 350 °C.

En la Figura 4-11, se observa que la concentración de CO₂ se mantiene baja durante un periodo prolongado, próximo a los 1600 segundos, indicando una mayor retención del gas en la estructura porosa de la zeolita. Este resultado contrasta con los tratamientos previos, donde el material alcanzaba rápidamente la saturación.

La Figura 4-12 refuerza este comportamiento, mostrando una curva de C_0/C_f con una pendiente menos pronunciada y un tiempo de avance extendido, lo que confirma una adsorción más eficiente. Este tratamiento térmico parece mejorar significativamente la capacidad de captura de CO₂, optimizando la interacción gas-sólido.

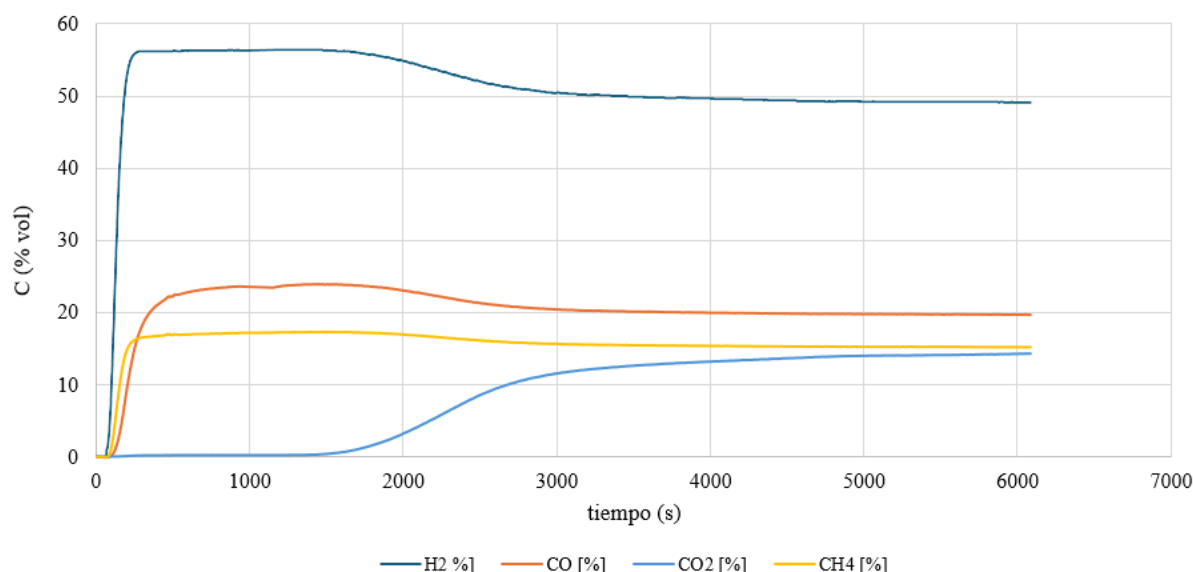


Figura 4-11 Adsorción de la zeolita calcinada a 350 °C.

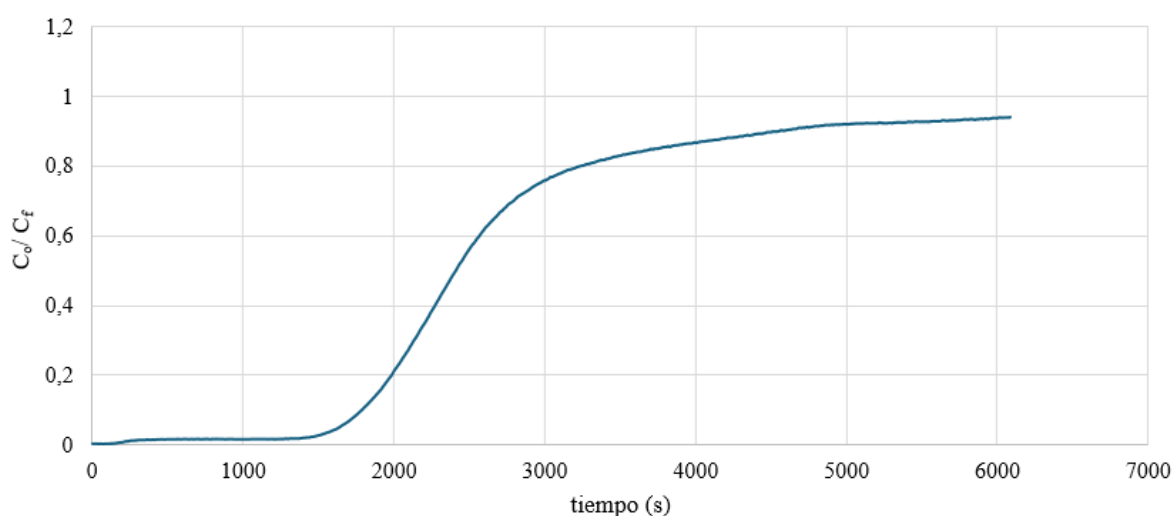


Figura 4-12 Adsorción CO₂ zeolita calcinada a 350 °C.

4.2.4 Zeolita calcinada a 500 °C

El tratamiento térmico a 500 °C mantiene una capacidad de adsorción similar a la observada a 350 °C, como se muestra en la Tabla 4-4. Sin embargo, se aprecia una ligera disminución en el tiempo de saturación, lo que podría indicar el inicio de un proceso de desactivación de ciertos sitios activos debido a modificaciones estructurales.

Caudal (L/min)	t ruptura (s)	t 94% (s)	Q (mg/kg)
0,5	2625	5647	17,5062

Tabla 4-4 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 500 °C.

En la Figura 4-13, las concentraciones de los gases reflejan una adsorción estable, con una retención prolongada del CO₂ antes de alcanzar la saturación. Aunque la capacidad sigue siendo alta, la ligera reducción en comparación con 350 °C sugiere que temperaturas más elevadas podrían no ser beneficiosas.

La Figura 4-14 muestra una tendencia similar en la curva de C_0/C_t , con una progresión más rápida hacia la saturación. Esto indica que, aunque la zeolita sigue capturando CO₂ de manera eficiente, la temperatura de calcinación podría estar afectando la estabilidad de sus sitios activos.

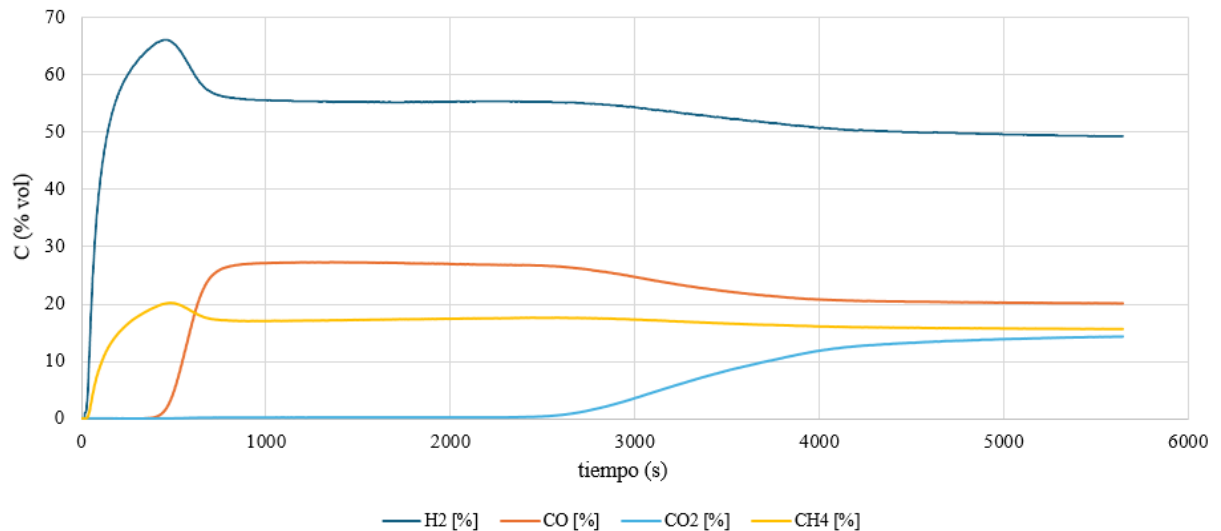


Figura 4-13 Adsorción de la zeolita calcinada a 500 °C.

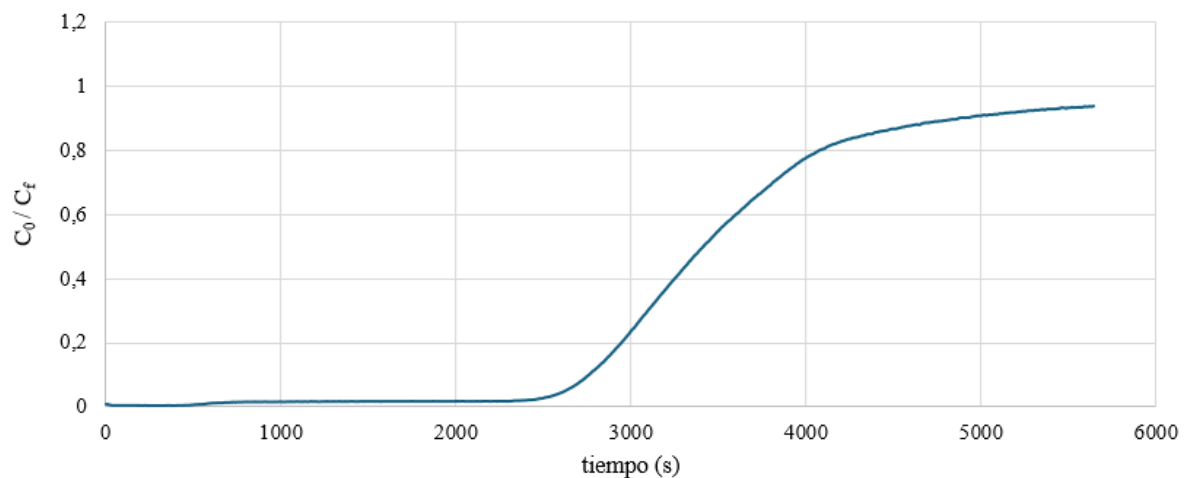


Figura 4-14 Adsorción CO₂ zeolita calcinada a 500 °C.

4.2.5 Zeolita calcinada a 650 °C

A 650 °C, la capacidad de adsorción comienza a disminuir como se observa en la Tabla 4-5. Este comportamiento sugiere que el exceso de temperatura podría estar generando cambios estructurales que reducen la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de CO₂.

Caudal (L/min)	t ruptura (s)	t 94% (s)	Q (mg/kg)
0,5	1866	4945	14,4166

Tabla 4-5 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 650 °C.

En la Figura 4-15, la evolución de las concentraciones muestra que la retención del CO₂ sigue siendo significativa, pero con una tendencia a la saturación más temprana en comparación con temperaturas menores. Esto refuerza la hipótesis de que una temperatura óptima se encuentra en un rango inferior.

La Figura 4-16 confirma esta observación, presentando una curva de C_0/C_f con un ascenso más pronunciado, lo que indica una reducción en la eficiencia del proceso de adsorción. Estos resultados sugieren que un tratamiento térmico excesivo puede afectar negativamente la capacidad de captura del material.

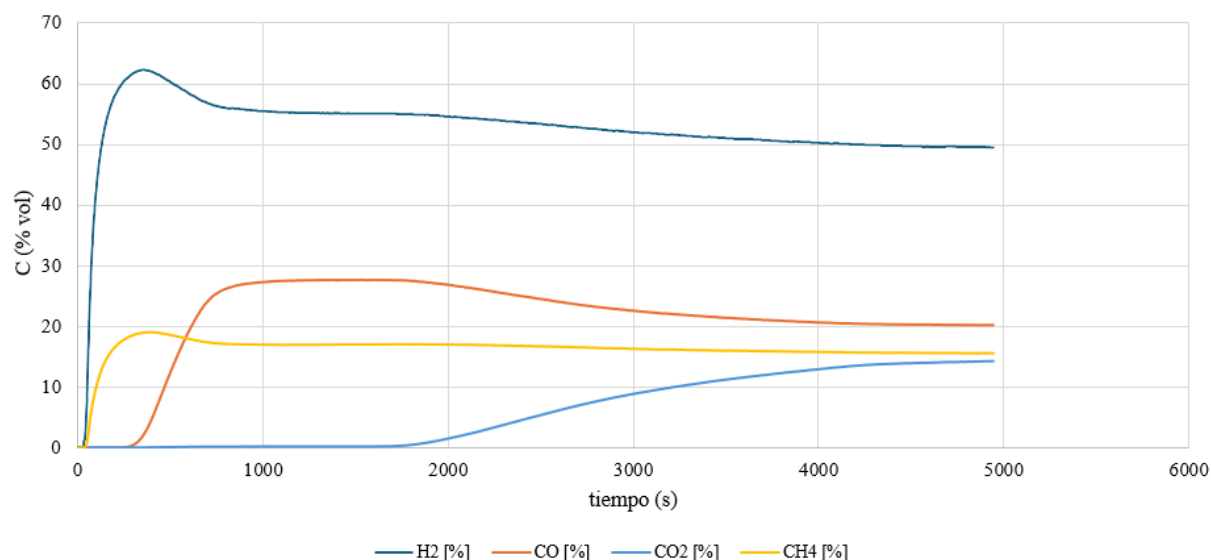


Figura 4-15 Adsorción de la zeolita calcinada a 650 °C.

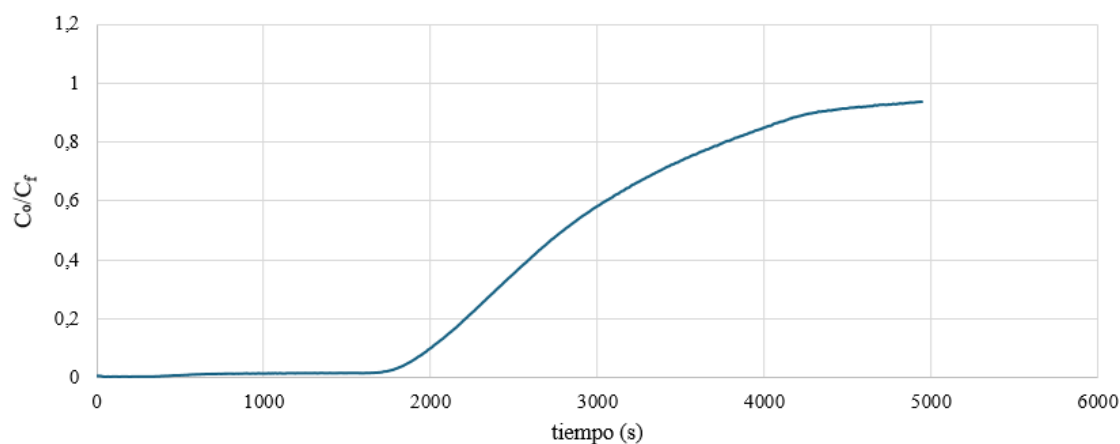


Figura 4-16 Adsorción CO₂ zeolita calcinada a 650 °C.

4.2.6 Zeolita calcinada a 800 °C

Finalmente, la calcinación a 800 °C muestra una reducción aún más marcada en la capacidad de adsorción, como se evidencia en la Tabla 4-6. La disminución de la retención de CO₂ sugiere que la estructura del material ha sido afectada significativamente, perdiendo parte de sus propiedades adsorbentes.

Caudal (L/min)	t ruptura (s)	t 94% (s)	Q (mg/kg)
0,5	468	1611	4,4520

Tabla 4-6 Resultados del ensayo de adsorción con zeolita calcinada a 800 °C.

En la Figura 4-17, se observa que la concentración de CO₂ en la salida aumenta rápidamente, lo que indica una menor capacidad del material para capturar el gas. Esta tendencia es consistente con la pérdida de efectividad observada a temperaturas superiores a 500 °C.

La Figura 4-18 respalda estos resultados, mostrando una curva de C_0/C_f con una rápida progresión hacia la saturación, confirmando que la capacidad de adsorción ha disminuido considerablemente. Este comportamiento sugiere que la exposición a altas temperaturas podría generar colapsos estructurales que afectan la funcionalidad de la zeolita.

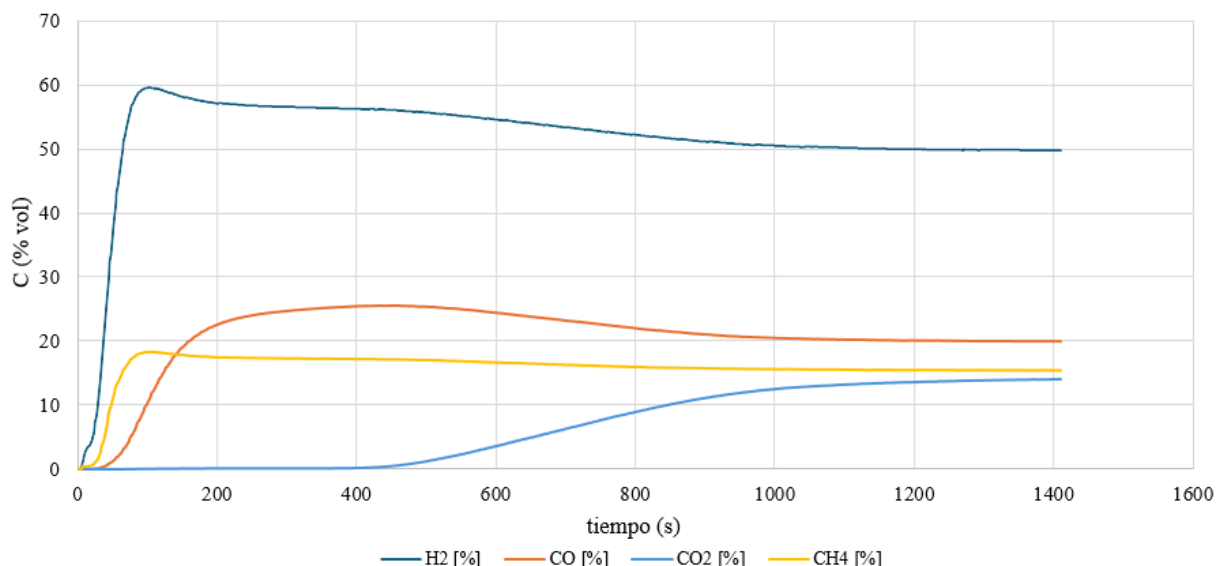


Figura 4-17 Adsorción de la zeolita calcinada a 800 °C.

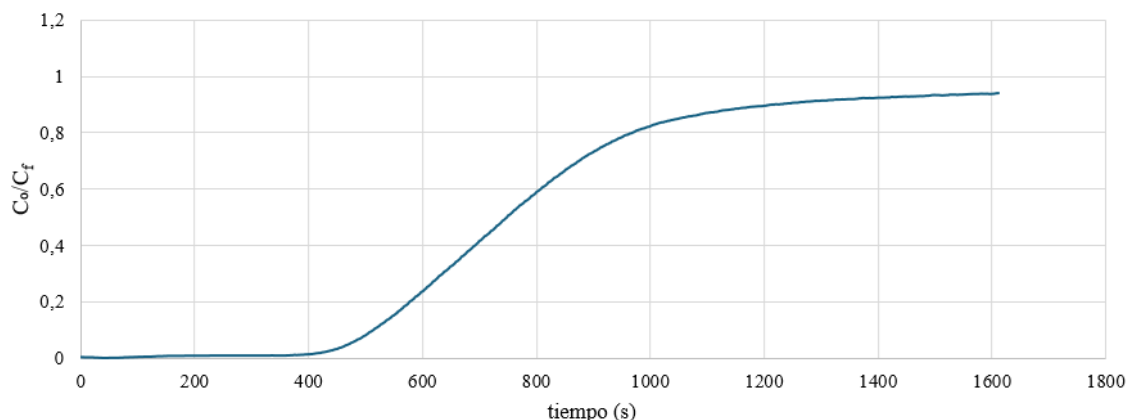


Figura 4-18 Adsorción CO₂ zeolita calcinada a 800 °C.

Diversos estudios destacan que el tratamiento térmico mejora notablemente la capacidad adsorbente de este material, ya que permite eliminar impurezas y agua intracrystalina, favoreciendo la apertura de poros y el acceso del CO₂ a los sitios activos. Sin embargo, también se advierte que calcinaciones a temperaturas elevadas pueden provocar daños en la estructura cristalina de la zeolita, lo que conlleva una pérdida de eficiencia en el proceso de adsorción [53].

En el presente trabajo se ha observado un comportamiento alineado con estas conclusiones. Las muestras calcinadas a temperaturas moderadas de 350 °C presentaron un aumento considerable en la capacidad de adsorción con respecto a la zeolita natural sin tratar, lo que confirma que una activación térmica adecuada optimiza el rendimiento del material. En contraste, temperaturas superiores (650–800 °C) provocaron una disminución en la eficacia, probablemente por efectos de degradación estructural irreversible [53].

De los ensayos realizados se concluye que la calcinación a 350 °C resulta ser la más eficiente en términos de capacidad de captura de CO₂ y estabilidad del proceso. A esta temperatura, la estructura del material se ve favorecida al eliminarse las impurezas sin comprometer la integridad del sistema poroso, lo que permite una mejor interacción con las moléculas de gas. Esta condición favorece una mayor afinidad entre el CO₂ y los sitios activos de la zeolita, lo que se refleja también en un tiempo de saturación más prolongado, manteniendo una buena eficiencia durante toda la fase de adsorción.

Este comportamiento coincide con lo reportado por otros estudios, que destacan esta temperatura como óptima para maximizar la actividad adsorbente sin comprometer la estructura de la zeolita. Por ejemplo, un estudio indica que la calcinación a temperaturas superiores a 350 °C permite eliminar gases atrapados en los poros y mejorar la accesibilidad de los sitios activos, mientras que temperaturas más altas pueden causar la destrucción parcial de la estructura microporosa [14]. De igual forma, en otro estudio también observaron que tratamientos térmicos alrededor de los 350 °C mejoran las propiedades de captura sin inducir colapsos estructurales en la red de la zeolita [30].

Aunque a 500 °C también se obtuvieron buenos resultados, el incremento en el consumo energético asociado a esa temperatura representa una desventaja relevante. Desde una perspectiva industrial, minimizar el gasto energético es esencial para asegurar la viabilidad del tratamiento térmico. Por tanto, el uso de una temperatura de calcinación de 350 °C permite alcanzar un equilibrio óptimo entre rendimiento técnico y sostenibilidad económica y ambiental, posicionándose como la alternativa más adecuada para procesos de captura de gases basados en zeolitas naturales.

4.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción permiten describir el comportamiento de un adsorbente frente a un determinado gas, relacionando la cantidad adsorbida con la presión a temperatura constante. Esta etapa resulta clave para comprender el mecanismo de adsorción y predecir el comportamiento del material en aplicaciones reales de captura de CO₂.

De acuerdo a los datos presentados en el apartado anterior, en este estudio se evaluó el rendimiento de la zeolita calcinada a 350 °C, seleccionada por ser la condición óptima en cuanto a capacidad de adsorción de CO₂/tiempo de saturación.

Para ello, se procedió a ajustar los datos experimentales obtenidos a diferentes presiones (1, 2, 3, 4 y 5 bar) y caudal de 0,5 L/min mediante cuatro modelos teóricos de adsorción: Henry, Langmuir, Freundlich y Temkin. Cada modelo representa distintas suposiciones sobre la superficie del adsorbente y la interacción con las moléculas de gas. La comparación entre los modelos se realizó empleando dos parámetros estadísticos: el coeficiente de determinación (R^2) y el error cuadrático medio (RMSE), lo que permitió evaluar el grado de ajuste y determinar cuál representa de forma más precisa el comportamiento del sistema.

A continuación, en la Figura 4-19, se muestra la representación gráfica de los datos experimentales obtenidos para la adsorción de CO₂ sobre zeolita calcinada a 350 °C, junto con los ajustes realizados mediante los distintos modelos teóricos: Henry, Langmuir, Freundlich y Temkin. Esta comparación visual permite observar de forma directa el grado de concordancia entre los valores experimentales y los predichos por cada modelo, facilitando así la evaluación de cuál de ellos se adapta mejor al comportamiento real del sistema.

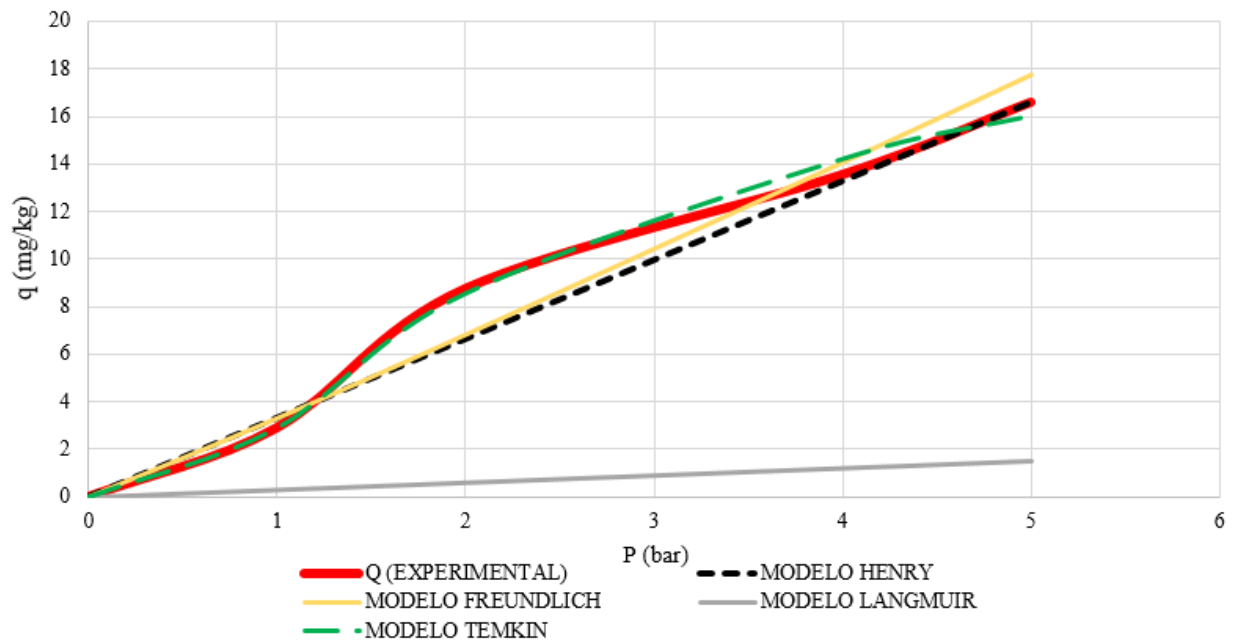


Figura 4-19 Comparación del ajuste de los modelos de adsorción con los datos experimentales de CO₂ sobre zeolita calcinada a 350 °C.

A continuación, se presenta de manera más detallada cada uno de los modelos estudiados.

4.3.1 Modelo de Henry

La Figura 4-20 muestra el ajuste del modelo de Henry sobre los datos experimentales. Como puede observarse, el modelo presenta una tendencia lineal adecuada en los primeros tramos de presión, aunque se empieza a desviar ligeramente a presiones más elevadas. Este comportamiento es consistente con el hecho de que el modelo de Henry está pensado para bajas concentraciones y no contempla fenómenos de saturación.

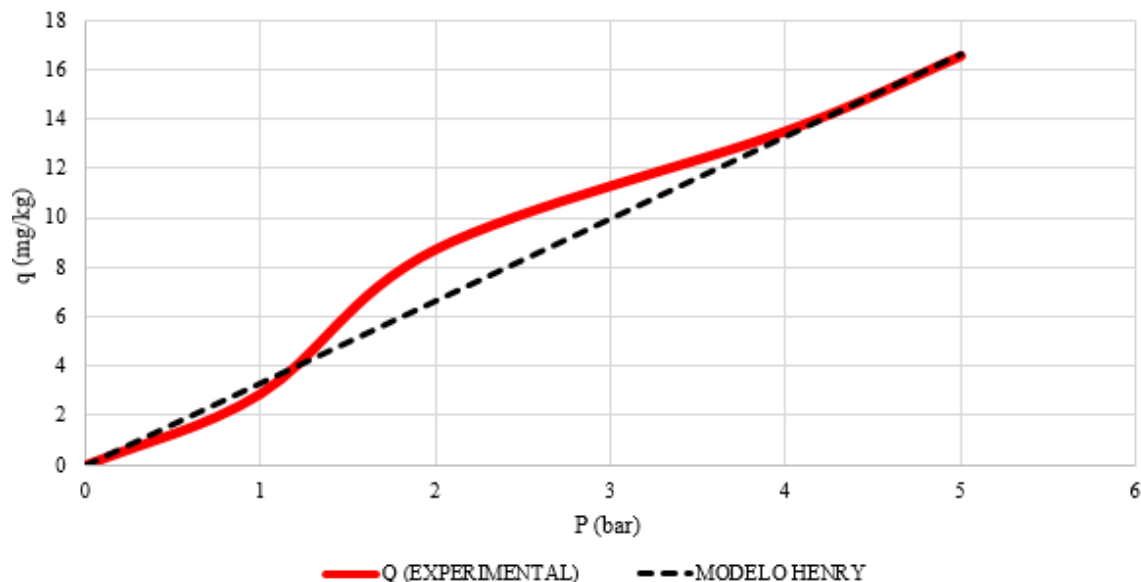


Figura 4-20 Modelo de Henry frente a los datos experimentales de adsorción de CO₂.

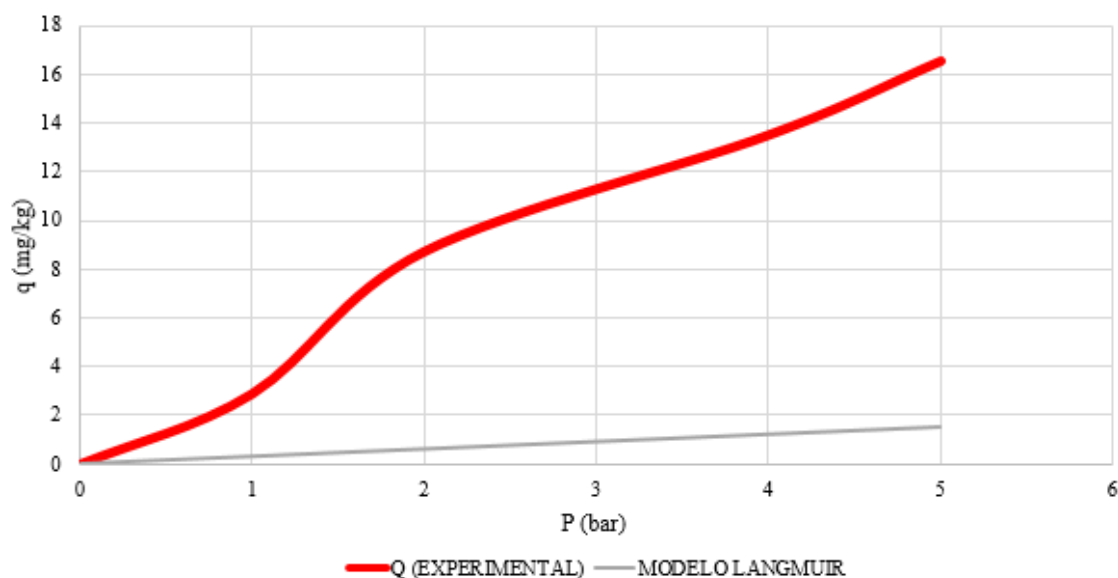
La Tabla 4-7 recoge los parámetros del modelo, obteniéndose un coeficiente de determinación R^2 que indica un ajuste bastante bueno dentro del intervalo analizado. Además, el valor de RMSE refleja una baja desviación entre los valores experimentales y los calculados. Por tanto, aunque limitado en su alcance, el modelo de Henry proporciona una buena primera aproximación al comportamiento del sistema.

Parámetro	Valor
K_{HE}	3,3232
R^2	0,9797
RMSE	1,0755

Tabla 4-7 Parámetros del modelo de Henry.

4.3.2 Modelo de Langmuir

En la Figura 4-21 se muestra el ajuste del modelo de Langmuir, el cual parte del supuesto de una adsorción en monocapa sobre una superficie homogénea. Sin embargo, los resultados muestran un ajuste deficiente en todo el rango de presiones, con una curva que se aleja notablemente de los datos experimentales.

Figura 4-21 Modelo de Langmuir frente a los datos experimentales de adsorción de CO₂.

Tal como se refleja en la Tabla 4-8, el valor de R^2 indica una casi total falta de correlación entre los datos calculados y los reales, mientras que el RMSE asciende a 10,6341 mg/kg, el mayor entre todos los modelos evaluados. Esto sugiere que el sistema no se ajusta a una adsorción monocapa uniforme y que la heterogeneidad de la superficie tiene un papel más relevante.

Parámetro	Valor
$q_{\max}$ (mg/kg)	526,3157
b_0	0,00056
R^2	0,0051
RMSE	10,6341

Tabla 4-8 Parámetros del modelo de Langmuir.

4.3.3 Modelo de Freunlich

El ajuste del modelo de Freundlich, representado en la Figura 4-22, muestra una buena concordancia con los datos experimentales, especialmente en el tramo medio del intervalo de presión. Este modelo es adecuado para procesos de adsorción en superficies heterogéneas, como podría ser el caso de la zeolita utilizada.

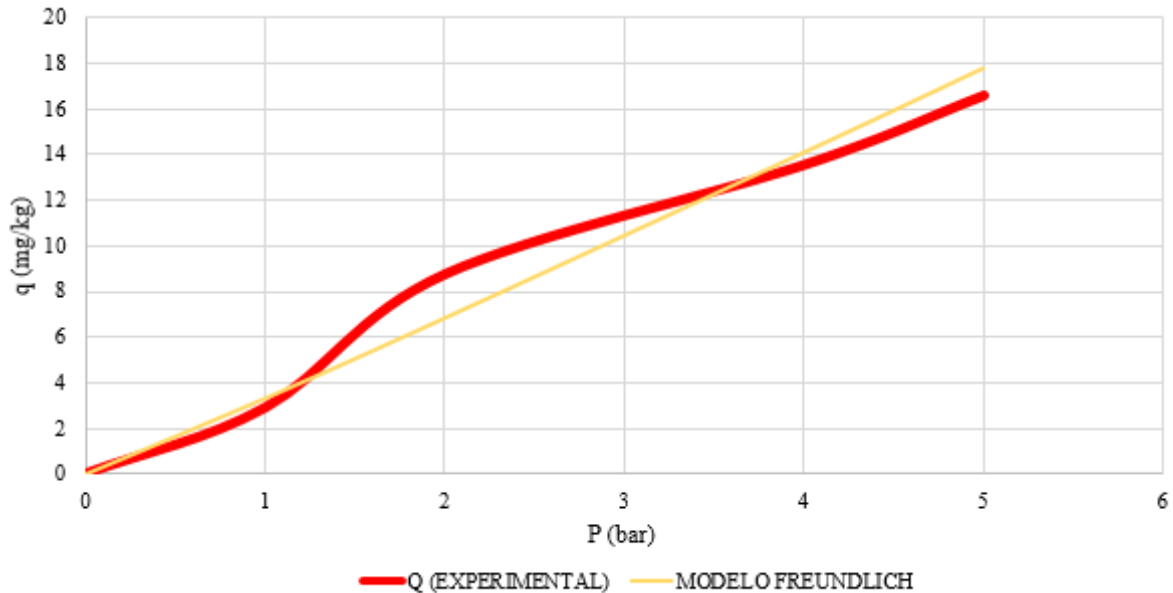


Figura 4-22 Modelo de Freunlich frente a los datos experimentales de adsorción de CO₂.

Los valores obtenidos, mostrados en la Tabla 4-9, incluyen un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9532$ y un RMSE = 1,1827 mg/kg, lo que indica un buen nivel de precisión. Sin embargo, $1/n > 1$ y, por tanto, el modelo sugiere una adsorción desfavorable en este caso. Esto puede interpretarse como una baja afinidad entre la superficie del adsorbente y el CO₂, o una saturación progresiva de los sitios activos a medida que aumenta la concentración del gas.

Parámetro	Valor
1/n	1,0431
K_F (L/mg)	3,3181
R^2	0,9532
RMSE	1,1827

Tabla 4-9 Parámetros del modelo de Freunlich.

4.3.4 Modelo de Temkin

La Figura 4-23 presenta el ajuste del modelo de Temkin, el cual ofrece el mejor resultado visualmente y desde el punto de vista estadístico. Este modelo contempla una disminución lineal en el calor de adsorción con el aumento de la cobertura superficial, lo que lo hace especialmente útil en sistemas con interacciones entre moléculas adsorbidas.

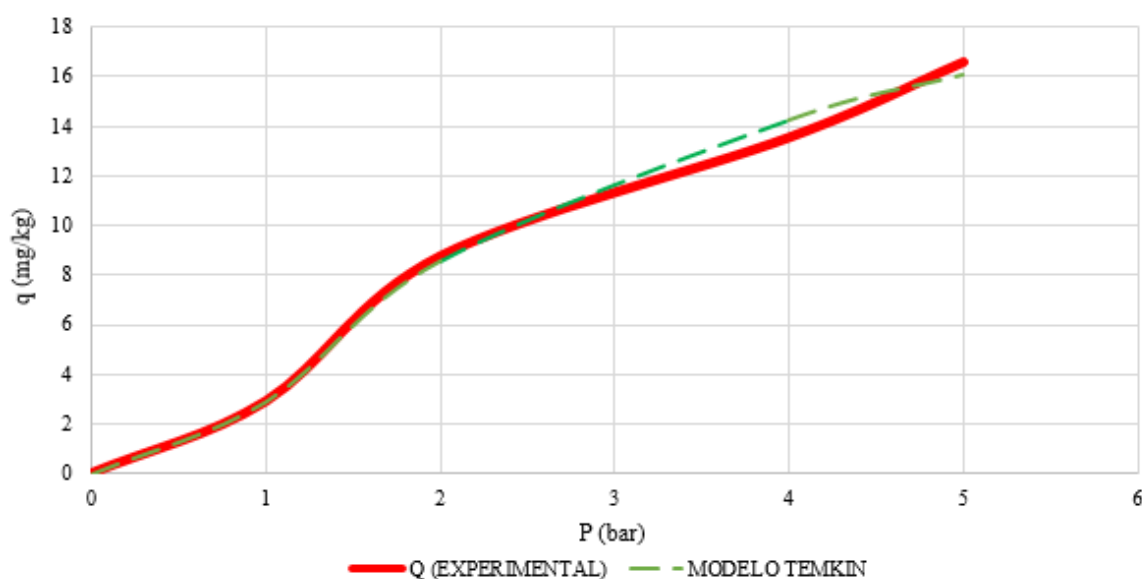


Figura 4-23 Modelo de Temkin frente a los datos experimentales de adsorción de CO₂.

Tal como se aprecia en la Tabla 4-10, el modelo presenta un coeficiente de determinación R^2 , el mayor de todos los modelos evaluados, y un RMSE, el más bajo, indicando el mejor ajuste y menor error entre los datos teóricos y experimentales. Estos valores confirman que el modelo de Temkin representa con gran precisión el comportamiento del sistema, siendo el que mejor se ajusta a los datos experimentales.

Parámetro	Valor
K_T	1,4276
b_T	8,1633
R^2	0,9927
RMSE	0,4429

Tabla 4-10 Parámetros del modelo de Temkin.

Los resultados obtenidos en el ajuste de los modelos de adsorción para la zeolita clinoptilolita calcinada a 350 °C son coherentes con los descritos en estudios previos sobre materiales similares. El modelo de Henry, aplicado en este trabajo para describir la adsorción a bajas presiones, mostró un buen ajuste en dicha región, evidenciado por valores elevados de R^2 . Esta tendencia ha sido también observada en estudios anteriores, donde se ha destacado la utilidad de este modelo en la zona lineal inicial de la isoterma, aunque con limitaciones para representar el comportamiento del sistema en rangos de presión más elevados o en condiciones cercanas a la saturación [15].

El modelo de Langmuir, que asume la formación de una monocapa sobre una superficie homogénea, presentó en este estudio un muy bajo grado de ajuste, lo que sugiere que no representa adecuadamente el comportamiento del sistema. Esta limitación ha sido reportada en otros trabajos donde se ha señalado que este modelo no se adapta correctamente a materiales naturales sin modificación química, debido a la heterogeneidad de los sitios activos presentes en la superficie del adsorbente [14].

En contraste, el modelo de Freundlich ofreció un ajuste notablemente superior, reflejando su capacidad para representar la adsorción en superficies heterogéneas con posibilidad de formación de multicapa. Este comportamiento ha sido también identificado en diversos estudios, donde se ha

reportado un excelente ajuste de este modelo a datos experimentales de adsorción de CO₂ en clinoptilolita natural y modificada, con valores de R² incluso superiores a 0,94 [15].

Finalmente, el modelo de Temkin fue el que presentó el mejor ajuste entre los evaluados en este trabajo, alcanzando un R² = 0,9927 y un RMSE = 0,4429 mg/kg. Este modelo considera una disminución progresiva de la energía de adsorción con la cobertura, y su eficacia para describir sistemas con interacciones energéticas entre moléculas adsorbidas ha sido corroborada por otros estudios, especialmente en materiales con modificación estructural o química [14]. Algunos trabajos aplicados a materiales naturales han reportado también un buen ajuste con este modelo, aunque ligeramente inferior en comparación con Freundlich [15].

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

A lo largo del desarrollo del presente trabajo se ha cumplido el objetivo general de estudiar el comportamiento de la zeolita clinoptilolita como material adsorbente para la captura de dióxido de carbono (CO₂), evaluando el efecto del tratamiento térmico por calcinación en sus propiedades adsorbentes y permitiendo concluir lo siguiente:

- En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis del impacto de la calcinación a diferentes temperaturas a través de la caracterización de estos materiales, lo cual ha permitido observar cómo este tratamiento modifica las características estructurales de la zeolita. Así, se ha comprobado que el calentamiento adecuado (temperatura de calcinación de 350 °C y 500 °C) favorece la eliminación de impurezas y agua intracristalina mejorando así la accesibilidad a los poros del material. No obstante, temperaturas más elevadas, superiores a 650 °C, pueden llegar a deteriorar la estructura cristalina, reduciendo su capacidad de adsorción.
- Posteriormente, la realización de ensayos experimentales de adsorción con zeolita natural y calcinada han permitido concluir que la zeolita calcinada a 350 °C es la que presenta mejores resultados en términos de capacidad de adsorción de CO₂ (18 mg/kg).
- Además, la realización de ensayos de adsorción con zeolita calcinada a distintas presiones (1, 2, 3, 4 y 5 bar) ha permitido llevar a cabo un estudio de modelización utilizando distintos modelos de isotermas de adsorción (Henry, Langmuir, Freundlich y Temkin) y analizar el grado de ajuste de cada modelo, destacando la importancia de considerar la naturaleza y heterogeneidad del adsorbente para representar correctamente el proceso de adsorción. En este caso, el modelo de Temkin es el que ha presentado un mejor ajuste reflejando una excelente correlación entre los datos teóricos y experimentales.

5.2 Líneas futuras

A partir de los resultados obtenidos y del análisis realizado en este trabajo, se proponen tres posibles líneas de investigación futuras que permitirían profundizar en el estudio del comportamiento de las zeolitas y ampliar su campo de aplicación.

- Una posible línea futura consiste en explorar el uso de la zeolita clinoptilolita, u otras zeolitas naturales modificadas, como material para el almacenamiento de hidrógeno (H₂). Dada su estructura microporosa y elevada superficie específica, estos materiales podrían presentar un buen rendimiento en la adsorción física de hidrógeno, especialmente a bajas temperaturas. Esta aplicación resulta de especial interés en el contexto de la transición energética hacia fuentes limpias, en la que el hidrógeno juega un papel clave como vector energético. Sería

conveniente estudiar cómo afectan distintos tratamientos térmicos o modificaciones químicas a su capacidad de almacenamiento, así como evaluar su comportamiento bajo diferentes condiciones de presión y temperatura, con el objetivo de valorar su viabilidad en aplicaciones industriales de almacenamiento energético.

- Otra línea de trabajo a desarrollar sería la realización de un estudio cinético detallado del proceso de adsorción de CO_2 en zeolitas calcinadas. Mientras que en este trabajo se ha centrado el análisis en el estado de equilibrio, la incorporación de modelos cinéticos permitiría comprender mejor la velocidad del proceso, identificar las posibles etapas limitantes (adsorción superficial, difusión interna, etc.) y optimizar los tiempos de operación en ciclos de captura y regeneración. El análisis cinético también permitiría determinar parámetros como la energía de activación o el orden de reacción, y ajustar modelos como el de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden o el de difusión intraparticular. Esta información sería de gran utilidad para el diseño y escalado de sistemas de adsorción aplicables en entornos industriales reales.
- Como tercera línea futura, se propone investigar la modificación química de la zeolita clinoptilolita con el fin de mejorar su selectividad y capacidad de adsorción de CO_2 . Estrategias como el intercambio iónico con cationes alcalinos o alcalinotérreos, o la funcionalización con grupos amínicos, podrían incrementar la afinidad del material hacia el dióxido de carbono mediante interacciones más específicas. Estas modificaciones permitirían adaptar el material a condiciones más exigentes o mezclas gaseosas complejas, mejorando su eficiencia en aplicaciones reales. Un análisis comparativo entre zeolitas modificadas y no modificadas aportaría información clave para el desarrollo de materiales avanzados y sostenibles para la captura de carbono.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023». [En línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>
- [2] A. Król, M. Gajec, J. Holewa-Rataj, E. Kukulska-Zajac, y M. Rataj, «Hydrogen Purification Technologies in the Context of Its Utilization», *Energies*, vol. 17, n.º 15, Art. n.º 15, ene. 2024, doi: 10.3390/en17153794.
- [3] R. García Franco *et al.*, «ADSORCIÓN DE CO₂, H₂ y CH₄ EN ZEOLITAS NATURALES DE PORO ANGOSTO», *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol. 34, n.º 4, pp. 685-696, 2018, doi: 10.20937/rica.2018.34.04.10.
- [4] «ODS 13 Acción por el Clima | Pacto Mundial de la ONU España», Pacto Mundial. Accedido: 23 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.pactomundial.org/ods/13-accion-por-el-clima/>
- [5] «Captura Industrial de CO₂: Tecnología Breakthrough y VPSA», AIMPLAS. [En línea]. Disponible en: <https://www.aimplas.es/blog/innovacion-captura-industrial-co2-tecnologia-breakthrough-vpsa/>
- [6] D. G. Boer, J. Langerak, y P. P. Pescarmona, «Zeolites as Selective Adsorbents for CO₂ Separation», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, n.º 5, pp. 2634-2656, mar. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c03605.
- [7] «World Energy Outlook 2024 – Analysis», IEA. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>
- [8] Institutodelaguaes, «Cambio Climático: ¿Cómo Afecta el Dióxido de Carbono a Nuestro Planeta?», Instituto del Agua. [En línea]. Disponible en: <https://institutodelagua.es/cambio-climatico/como-afecta-el-dioxido-de-carbono-al-cambio-climaticocambio-climatico/>
- [9] P. Romero-Lankao y R. Norton, «Interdependencies and Risk to People and Critical Food, Energy, and Water Systems: 2013 Flood, Boulder, Colorado, USA», *Earth's Future*, vol. 6, n.º 11, pp. 1616-1629, 2018, doi: 10.1029/2018EF000984.
- [10] S. K. Dash, S. Chakraborty, y D. Elangovan, «A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges», *Energies*, vol. 16, n.º 3, Art. n.º 3, ene. 2023, doi: 10.3390/en16031141.
- [11] «CO₂ emissions – Global Energy Review 2021 – Analysis», IEA. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/co2-emissions>
- [12] JV, «Home», Global Carbon Budget. [En línea]. Disponible en: <https://globalcarbonbudget.org>
- [13] «Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2023-2030 (PNIEC)».

- [14] S. K. Wahono, J. Stalin, J. Addai-Mensah, W. Skinner, A. Vinu, y K. Vasilev, «Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced CO₂ adsorption capacity», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 294, p. 109871, mar. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109871.
- [15] R. Maceiras, J. Feijoo, L. Perez-Rial, V. Alfonsin, y P. Falcon, «Study of natural zeolites for hydrogen purification: CO₂ adsorption capacity and kinetic mechanism», *Fuel*, vol. 376, p. 132732, nov. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.132732.
- [16] «World Energy Outlook 2021 – Analysis», IEA. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>
- [17] H. Zhang, Z. Sun, y Y. H. Hu, «Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 149, p. 111330, oct. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111330.
- [18] J. Kupecki *et al.*, «Advancing production of hydrogen using nuclear cycles – integration of high temperature gas-cooled reactors (HTGR) with solid oxide electrolyzers (SOE)», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 53, pp. 40-48, ene. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.017.
- [19] Á. Merino, «Verde, azul o negro: los distintos tipos de hidrógeno - Mapas de El Orden Mundial - EOM», El Orden Mundial - EOM. [En línea]. Disponible en: <https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/tipos-hidrogeno/>
- [20] A. Midilli, H. Kucuk, M. E. Topal, U. Akbulut, y I. Dincer, «A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n.º 50, pp. 25385-25412, jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.088.
- [21] *Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability and the Environment*. Elsevier, 2024.
- [22] S. Uemiya, «State-of-the-Art of Supported Metal Membranes for Gas Separation», *Separation and Purification Methods*, vol. 28, n.º 1, pp. 51-85, ene. 1999, doi: 10.1080/03602549909351644.
- [23] S. N. Paglieri y J. D. and Way, «Innovations in Palladium Membrane Research», *Separation and Purification Methods*, vol. 31, n.º 1, pp. 1-169, jul. 2002, doi: 10.1081/SPM-120006115.
- [24] I. Dincer y M. A. Rosen, *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development*. Newnes, 2012.
- [25] «MH - H₂ Purificador de Hidrógeno», www.vonen.com. [En línea]. Disponible en: <https://vonen.com/hydrogen-purification-2/mh-h2-purificador-de-hidrogeno/?lang=es>
- [26] «PSA - Purificación de hidrógeno», www.vonen.com. [En línea]. Disponible en: <https://vonen.com/psa-purificacion-de-hidrogeno/?lang=es>
- [27] J. Zhang *et al.*, «Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 19755-19775, ago. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.197.
- [28] G. Bernardo, T. Araújo, T. da Silva Lopes, J. Sousa, y A. Mendes, «Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n.º 12, pp. 7313-7338, mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.162.
- [29] N. Mortazavi *et al.*, «Enhancement of CO₂ adsorption on natural zeolite, modified clinoptilolite with cations, amines and ionic liquids», *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 22, p. 100495, sep. 2021, doi: 10.1016/j.scp.2021.100495.

- [30] L. E. Burris y M. C. G. Juenger, «Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials», *Construction and Building Materials*, vol. 258, p. 119988, oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119988.
- [31] Q. Liu *et al.*, «Enhanced CO₂ Adsorption Performance on Hierarchical Porous ZSM-5 Zeolite», *Energy Fuels*, vol. 31, n.º 12, pp. 13933-13941, dic. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02543.
- [32] «Global Hydrogen Review 2022 – Analysis», IEA. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>
- [33] «IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage».
- [34] «Unidad de adsorción de lecho fijo», Elettronica Veneta S.p.A. [En línea]. Disponible en: <https://www.elettronicaveneta.com/es/prodotto/unidad-de-adsorcion-de-lecho-fijo/>
- [35] «Membrane Module - an overview | ScienceDirect Topics». [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/membrane-module>
- [36] Cryospain, «Últimos avances en ingeniería criogénica: ¿qué depara el futuro del sector?», Cryospain. [En línea]. Disponible en: <https://cryospain.com/es/avances-ingenieria-criogenica>
- [37] A. Corma, «Catálisis con zeolitas: Desde el laboratorio a su aplicación industrial», *Arbor*, vol. 187, n.º Extra_1, pp. 83-102, ene. 2011, doi: 10.3989/arbor.2011.extran1115.
- [38] Z. Du *et al.*, «A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles», *Catalysts*, vol. 11, n.º 3, Art. n.º 3, mar. 2021, doi: 10.3390/catal11030393.
- [39] «Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption: Separation Science and Technology: Vol 35, No 5». [En línea]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-100100183>
- [40] M. H. Cornejo, J. Elsen, C. Paredes, y H. Baykara, «Thermomechanical treatment of two Ecuadorian zeolite-rich tuffs and their potential usage as supplementary cementitious materials», *J Therm Anal Calorim*, vol. 115, n.º 1, pp. 309-321, ene. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3345-3.
- [41] E. Küçükyıldırım y B. Uzal, «Characteristics of calcined natural zeolites for use in high-performance pozzolan blended cements», *Construction and Building Materials*, vol. 73, pp. 229-234, dic. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.081.
- [42] Th. Perraki, G. Kakali, y E. Kontori, «Characterization and pozzolanic activity of thermally treated zeolite», *J Therm Anal Calorim*, vol. 82, n.º 1, pp. 109-113, sep. 2005, doi: 10.1007/s10973-005-0849-5.
- [43] Y. Shen, W. Shi, D. Zhang, P. Na, y B. Fu, «The removal and capture of CO₂ from biogas by vacuum pressure swing process using silica gel», *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 27, pp. 259-271, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.08.001.
- [44] J. Rouquerol, P. Llewellyn, y F. Rouquerol, «Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 160, Elsevier, 2007, pp. 49-56. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5.
- [45] C. C. Battle, «Adsorbentes preparados a partir de residuos y su aplicación en la eliminación de compuestos causantes de olores (NH₃ y H₂S)».
- [46] H. Ishaq, I. Dincer, y C. Crawford, «A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n.º 62, pp. 26238-26264, jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.149.

- [47] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, y D. Wankasi, «Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms», *Journal of Chemistry*, vol. 2017, n.º 1, p. 3039817, 2017, doi: 10.1155/2017/3039817.
- [48] N. Ayawei, A. T. Ekubo, D. Wankasi, y E. D. Dikio, «Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO₃: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies», *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 31, n.º 3, pp. 1307-1318, sep. 2015, [En línea]. Disponible en: <https://www.orientjchem.org/vol31no3/adsorption-of-congo-red-by-nial-co3-equilibrium-thermodynamic-and-kinetic-studies/>
- [49] H. N. Tran, S.-J. You, y H.-P. Chao, «Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n.º 3, pp. 2671-2682, sep. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.05.009.
- [50] A. A. Adelodun, J. C. Ngila, D.-G. Kim, y Y.-M. Jo, «Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies of Selective CO₂ Adsorption on Chemically Modified Carbon Surfaces», *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 16, n.º 12, pp. 3312-3329, 2016, doi: 10.4209/aaqr.2016.01.0014.
- [51] T. A. Saleh, «Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents», en *Interface Science and Technology*, en Interface Science and Technology. , Elsevier B.V., 2022, pp. 99-126. doi: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9.
- [52] D. A. Thompson *et al.*, «Prevalence of neonicotinoid insecticides in paired private-well tap water and human urine samples in a region of intense agriculture overlying vulnerable aquifers in eastern Iowa», *Chemosphere*, vol. 319, p. 137904, abr. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137904.
- [53] M. Mambetova, K. Dossumov, M. Baikhamurova, y G. Yergaziyeva, «Sorbents Based on Natural Zeolites for Carbon Dioxide Capture and Removal of Heavy Metals from Wastewater: Current Progress and Future Opportunities», *Processes*, vol. 12, n.º 10, Art. n.º 10, oct. 2024, doi: 10.3390/pr12102071.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

El presente trabajo de fin de grado se enmarca en un contexto de creciente preocupación por la reducción de gases de efecto invernadero y la transición hacia una economía más sostenible. El estudio de la adsorción de dióxido de carbono (CO₂) sobre zeolita calcinada plantea una alternativa tecnológica que, de implementarse adecuadamente, podría tener repercusiones significativas en distintos ámbitos.

Desde el punto de vista ambiental, la tecnología estudiada contribuye de forma directa a la mitigación del cambio climático, al capturar CO₂ presente en corrientes gaseosas industriales. El empleo de zeolitas como material adsorbente ofrece una solución efectiva y regenerable, lo que permite reducir las emisiones sin generar residuos peligrosos. Además, al tratarse de un material abundante y con buena estabilidad térmica, su uso disminuye la necesidad de adsorbentes de origen sintético con mayores impactos de fabricación. En este sentido, el desarrollo de tecnologías adsorbentes sostenibles favorece una economía circular y refuerza el compromiso con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), especialmente el ODS 13 sobre acción por el clima.

En el plano social, la aplicación de procesos de captura de CO₂ tiene el potencial de mejorar la calidad del aire y la salud pública, especialmente en zonas industrializadas. La reducción de concentraciones de gases contaminantes está directamente relacionada con la disminución de enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Por otra parte, la investigación en tecnologías limpias y la formación de profesionales especializados en estas soluciones promueven una mayor concienciación medioambiental, el avance del conocimiento científico y el acceso equitativo a tecnologías de bajo impacto.

Desde una perspectiva económica, el proceso de adsorción puede representar una alternativa más eficiente y asequible frente a otros métodos de captura de carbono, como la absorción química o la separación criogénica. La posibilidad de regenerar el adsorbente y reutilizarlo en ciclos sucesivos permite reducir costes operativos a largo plazo. Además, la optimización de procesos de purificación de gases industriales no solo conlleva beneficios ambientales, sino también un incremento de competitividad para las industrias que los apliquen. Este tipo de innovación puede fomentar nuevas oportunidades de empleo verde y atraer inversión en el ámbito de las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El desarrollo del presente trabajo de fin de grado también implica una reflexión ética sobre el uso de tecnologías para mitigar el cambio climático. La elección de materiales como las zeolitas para la captura de CO₂ debe contemplar no solo su eficacia, sino también su impacto ambiental en la etapa de extracción, tratamiento y fin de vida. Es fundamental que la aplicación de estas tecnologías se base en principios de sostenibilidad y responsabilidad social, considerando también su accesibilidad para países o regiones con menores recursos.

En este contexto, la investigación sobre adsorción de gases y materiales alternativos debe tener como objetivo no solo la eficiencia técnica, sino también la justicia climática y el respeto al medio ambiente. El potencial de estas tecnologías para reducir la huella de carbono de sectores difíciles de descarbonizar implica una responsabilidad ética de garantizar que su desarrollo esté orientado al bien común.

Por otro lado, la investigación y aplicación de estas tecnologías deben guiarse también por principios de transparencia, equidad y colaboración. Se debe fomentar el acceso abierto a los avances científicos y promover alianzas entre instituciones académicas, administraciones y sector privado para garantizar que los beneficios derivados de estas soluciones lleguen a toda la sociedad.

En suma, este TFG ha sido concebido con una visión integral que no sólo considera los aspectos técnicos de la captura de CO₂, sino también su contribución al desarrollo sostenible y justo, alineado con los valores éticos que deben guiar la ingeniería en el siglo XXI.