

Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Determinación de la cinética de adsorción de dióxido de carbono

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Pedro Crespo González

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro

CURSO ACADÉMICO: 2023-2024

Universidade Vigo



Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Determinación de la cinética de adsorción de dióxido de carbono

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Cuerpo General / Infantería de Marina

Universidade Vigo

RESUMEN

Dentro de las problemáticas globales que se enmarcan en la época moderna, las emisiones de CO_2 a la atmósfera se plantean como un conflicto ambiental con graves consecuencias a largo plazo. Entre las diferentes medidas que se pueden tomar con el fin de afrontarlas, la captura del dióxido de carbono permite reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, manteniendo los diferentes procesos actuales que podrían acarrear emisiones de CO_2. Dentro de estos procesos de captura, el presente TFG se centra en la adsorción. El desarrollo del este trabajo se basa en el estudio del comportamiento cinético de diferentes adsorbentes, explicándolo mediante una serie de modelos cinéticos. Se llevará a cabo el estudio de adsorbentes físicos y químicos a diferentes caudales con el fin de determinar en qué región del adsorbente se está llevando a cabo la difusión. Se partirá de una serie de datos de cantidades adsorbidas que han sido tomadas experimentalmente y se ajustarán a cada uno de los modelos. La bondad del ajuste a cada uno de los modelos cinéticos se estudiará mediante una serie de parámetros estadísticos de verificación y una serie de gráficas donde se comparará la cantidad adsorbida experimental con la que se prevé por parte de cada modelo.

PALABRAS CLAVE

Modelo cinético, difusión, adsorbente, dióxido de carbono, ajuste

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a la profesora Rocío Maceiras Castro su labor como tutora. La paciencia, dedicación e implicación durante todo el proceso de elaboración del TFG han sido claves para poder llevarlo a cabo.

Y en segundo lugar quiero agradecer mis dos pilares fundamentales, mis padres. A mi madre Laura por la paciencia, apoyo y cariño durante los 21 años que ha durado mi vida como estudiante, siendo imprescindible para que yo pueda llegar al punto en el que estoy hoy en día. Y a mi padre Francisco por haber sido la inspiración para que hace 5 años tomara la decisión de ingresar en la Armada y por ser un referente de profesional y marino.

CONTENIDO

Contenido 1
Índice de Figuras 3
Índice de Tablas 5
1 Introducción y objetivos 7
1.1 Justificación 7
1.2 Objetivos 8
1.3 Estructura del proyecto 8
2 Estado del arte 9
2.1 Situación actual del CO_2 9
2.1.1 Definición y características del CO_2 9
2.1.2 Problemática del CO_2 10
2.2 Captura del CO_2 14
2.3 Procesos de captura de CO_2 15
2.3.1 Captura precombustión 15
2.3.2 Captura de oxicombustión 18
2.3.3 Captura de postcombustión 19
2.3.4 Comparación de los procesos de captura de CO_2 20
2.4 Tecnologías de captura de CO_2 en procesos de postcombustión 21
2.4.1 Absorción química 21
2.4.2 Absorción física 23
2.4.3 Procesos basados en calcio 24
2.4.4 Membranas 24
2.4.5 Bacterias 25
2.4.6 Captura criogénica 25
2.4.7 Adsorción 26
2.5 Cinética de adsorción 26
3 Desarrollo del TFG 30
3.1 Definición del experimento 30
3.1.1 Materiales 30
3.1.2 Experimento de captura 33
3.2 Determinación de la capacidad de adsorción 35
3.3 Modelos cinéticos 36
3.3.1 Modelo de Pseudo-primer orden 36
3.3.2 Modelo de Pseudo-segundo orden 37

3.3.3 Modelo de Elovich....38
3.3.4 Modelo de Weber-Morris....38
3.3.5 Modelo de Avrami....39
3.3.6 Ecuación de Ritchie....39
3.4 Análisis de validación....40
4 Resultados y Discusión....42
4.1 Adsorbentes físicos....42
4.1.1 Arcillas....42
4.1.2 Carbón Pellets....58
4.1.3 Carbón Polvo....61
4.1.4 Carbón granular....64
4.1.5 Silica gel....67
4.2 Adsorbentes químicos....74
4.2.1 Cal calcinada....74
4.2.2 Dolomita....78
4.2.3 Piedra dolomita....80
4.2.4 Concha calcinada....84
4.2.5 Concha polvo....87
4.3 Verificación por medio de las pendientes de Weber-Morris....89
4.4 Desarrollo de una interfaz....92
5 Conclusiones y líneas futuras....94
5.1 Conclusiones....94
5.2 Líneas futuras....95
6 Bibliografía....96
Anexo I: Implicaciones Sociales y Económicas....100
A.1.1 Implicaciones económicas....100
A.1.2 Implicaciones sociales....100
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales....101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Evolución de las emisiones de CO_2 (Autoría propia basada en [8]) 10
Figura 2-2. Esquema la radiación solar sobre la Tierra (Autoría propia basada en [7]) 11
Figura 2-3. Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero (Autoría propia basada en [9]).....11
Figura 2-4. Mapa de aridez de España [11].....12
Figura 2-5. Esquema de actuación frente al cambio climático (Autoría propia basada en [12]) 13
Figura 2-6. Visión de los procesos de captura de CO_2 (Fuente IPCC [18]) 15
Figura 2-7. Proceso precombustión (Autoría propia basada en [18]) 16
Figura 2-8. Proceso de captura SMR [20].....16
Figura 2-9. Proceso oxicombustión (Autoría propia basada en [18]) 18
Figura 2-10. Proceso de postcombustión en una central térmica [20] 20
Figura 2-11. Esquema de absorción de CO_2 [25].....22
Figura 2-12. Esquema de proceso por Selexol [25] 23
Figura 2-13. Esquema del proceso de adsorción desde un punto de vista cinético (Autoría propia basada en [34]).....28
Figura 3-1. Mineral de caolín (Fuente: [39]).....30
Figura 3-2. Mineral de zeolita (Fuente: [43]).....31
Figura 3-3. Carbón activado (Fuente: [45]).....32
Figura 3-4. Silica en bolas (Fuente: [47]).....32
Figura 3-5. Dolomita en mineral (Fuente: [46]).....33
Figura 3-6. Cal viva (Fuente: [51]) 33
Figura 3-7. Esquema del montaje del proceso de adsorción 34
Figura 3-8. Esquema de preparación de tubo con el adsorbente 34
Figura 3-9. Curva de ruptura de CO_2 del caolín obtenida experimentalmente 35
Figura 3-10. Curva de ruptura con trapecios determinar la cantidad adsorbida.....36
Figura 4-1. Gráfica de modelos Caolín: a) 0,5 L/min b) 1 L/min 44
Figura 4-2. Ajuste del modelo PSO del Caolín 44
Figura 4-3. Gráfica de modelos Metacaolín: a) 0,5 L/min b) 1 L/min.....47
Figura 4-4. Ajuste del modelo PSO del Metacaolín.....47
Figura 4-5. Gráfica de modelos Zeolita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min 50
Figura 4-6. Ajuste del modelo de PPO para Zeolita.....50
Figura 4-7. Gráfica de modelos Zeolita polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min 53
Figura 4-8. Ajuste del modelo PSO para Zeolita polvo 53
Figura 4-9. Gráfica de modelos Zeolita calcinada: a) 1 L/min b) 0,5 L/min 56
Figura 4-10. Ajuste del modelo Avrami para Zeolita calcinada 56

Figura 4-11. Gráfica de modelos Carbón pellets: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....59
Figura 4-12. Ajuste del modelo PSO para Carbón Pellets 59
Figura 4-13. Ajuste del modelo Avrami para Carbón Pellets a 0,5 L/min.....59
Figura 4-14. Gráfica de modelos Carbón polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....62
Figura 4-15. Ajuste al modelo de PPO para carbón en polvo 62
Figura 4-16. Gráfica de modelos Carbón granular: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....65
Figura 4-17. Ajuste del modelo PSO para Carbón granular a 1 L/min 65
Figura 4-18. Gráfica de ecuación de Ritchie Carbón granular a 0,5 L/min 65
Figura 4-19. Gráfica de modelos Silica gel en piedras: a) 1 L/min b) 0,5 L/min 68
Figura 4-20. Ajuste del modelo de Avrami para la silica gel en piedras 68
Figura 4-21. Gráfica de modelos Silica gel en polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....71
Figura 4-22. Gráfica de ecuación de Ritchie Silica gel en polvo a 1 L/min 71
Figura 4-23. Ajuste del modelo PSO para Silica gel en polvo a 0,5 L/min 72
Figura 4-24. Gráfica de modelos para cal calcinada: a) 1 L/min b) 0,5 L/min 75
Figura 4-25. Ajuste del modelo PSO de la cal calcinada 76
Figura 4-26. Gráfica de modelos para dolomita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....79
Figura 4-27. Ajuste del modelo PSO de la dolomita.....79
Figura 4-28. Gráfica de modelos para piedra dolomita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....81
Figura 4-29. Gráfica de ecuación de Ritchie piedra dolomita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....82
Figura 4-30. Gráfica de modelos para la concha calcinada: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....85
Figura 4-31. Ajuste del modelo PSO de la concha calcinada 85
Figura 4-32. Gráfica de modelos para la concha polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min.....88
Figura 4-33. Gráfica de ecuación de Ritchie para concha polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min 88
Figura 4-34. Pendientes sobre una curva del modelo de W&M 90
Figura 4-35. Etapas del proceso de adsorción desde un punto de vista cinético (Autoría propia basada en [34]).....92
Figura 4-36. Pendientes de W&M para el Caolín a 0,5 L/min.....92
Figura 4-37. Interfaz desarrollada para determinar cantidad 93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Comparativa de técnicas de captura de CO_2 (autoría propia basada en [16])....20
Tabla 2-2. Valores significativos de los procesos de captura de CO_2 (autoría propia basada en [16])....21
Tabla 2-3 Modelos cinéticos de adsorción (Autoría propia basada en [35])....29
Tabla 4-1. Parámetros cinéticos del caolín....43
Tabla 4-2. Ecuaciones de los modelos para el Caolín....45
Tabla 4-3. Parámetros cinéticos del metacaolín....46
Tabla 4-4. Ecuaciones de los modelos para Metacaolín....48
Tabla 4-5. Parámetros cinéticos de la Zeolita....49
Tabla 4-6. Ecuaciones de los modelos para Zeolita....51
Tabla 4-7. Parámetros cinéticos para Zeolita polvo....52
Tabla 4-8. Ecuaciones de los modelos para Zeolita Polvo....54
Tabla 4-9. Parámetros cinéticos de la Zeolita calcinada....55
Tabla 4-10. Ecuaciones de los modelos para Zeolita calcinada....57
Tabla 4-11. Parámetros cinéticos del Carbón pellets....58
Tabla 4-12. Ecuaciones de los modelos para Carbón pellets....60
Tabla 4-13. Parámetros cinéticos del carbón polvo....61
Tabla 4-14. Ecuaciones de los modelos para Carbón polvo....63
Tabla 4-15. Parámetros cinéticos del Carbón granular....64
Tabla 4-16. Ecuaciones de los modelos para Carbón granular....66
Tabla 4-17. Parámetros cinéticos de la Silica gel en piedras....67
Tabla 4-18. Ecuaciones de los modelos para Silica gel en piedras....69
Tabla 4-19. Parámetros cinéticos de Silica gel en polvo....70
Tabla 4-20. Ecuaciones de los modelos para gel en Silica polvo....73
Tabla 4-21. Parámetros cinéticos de la cal calcinada....74
Tabla 4-22. Ecuaciones de los modelos para cal calcinada....77
Tabla 4-23. Parámetros cinéticos de la dolomita....78
Tabla 4-24. Ecuaciones de los modelos para la dolomita....80
Tabla 4-25. Parámetros cinéticos de la piedra dolomita....81
Tabla 4-26. Ecuaciones de los modelos para piedra dolomita....83

Tabla 4-27. Datos de la concha calcinada 84
Tabla 4-28. Ecuaciones de los modelos para la concha calcinada 86
Tabla 4-29. Datos de la concha polvo 87
Tabla 4-30. Ecuaciones de los modelos para la concha polvo 89
Tabla 4-31. Pendientes de W&M para adsorbentes físicos.....90
Tabla 4-32. Pendientes de W&M para adsorbentes químicos.....91

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

El presente trabajo se enfoca como una posible solución para hacer frente a la problemática global derivada de las emisiones de dióxido de carbono, afectando directamente a la atmósfera y siendo influyente en el cambio climático y la salud del planeta. El cambio climático, como principal problema generado por el CO_2 se debe a la acumulación de este en la atmósfera, lo cual acarrea un aumento de la temperatura global, generando eventos climáticos extremos. A este problema le acompañan muchos más, tales como:

- Calentamiento global: Provocado por una emisión de dióxido de carbono, metano y óxidos nitrosos entre otros generando un aumento considerable de la temperatura de la Tierra. Pueden llegar a darse por efectos naturales, tales como la actividad solar o la erupción de los volcanes. No obstante, desde el siglo XIX este efecto se ha visto en auge debido a las actividades humanas, principalmente aquellas centradas en la quema de combustibles fósiles como petróleo o carbón. Estas emisiones actúan como una manta, envolviendo la tierra, de esta forma el calor solar queda atrapado y eleva las temperaturas [1].
- Desertificación y efectos sobre las precipitaciones: Las frecuentes emisiones de dióxido de carbono pueden desembocar en una alteración en las precipitaciones. Esto se debe a que los gases de efecto invernadero generan calor en la atmosfera, esto lleva a una mayor evaporación de agua en diferentes regiones. Esto podría causar la desertificación con consecuencias como la perdida de vegetación y fauna [2].
- Acidificación de los océanos: Este efecto se debe a que gran parte de las emisiones de CO_2 van a parar directamente a los océanos provocando una considerable reducción en el pH de los mismos y disminuyendo la concentración de iones de carbonato, un compuesto vital para la vida de ciertos crustáceos y más miembros de la fauna marina [3].

La problemática del CO_2 no sólo afecta de manera directa al planeta, también a los seres humanos y organismos que la habitan. En el caso de los primeros, el CO_2 contamina el aire, generando efectos adversos para la salud humana generando problemas en los aparatos respiratorios y cardiovasculares, o incluso llegando a provocar el coma, o en el peor de los casos la muerte. En el caso del resto de organismos que habitan el planeta Tierra, pueden verse igualmente afectados por las emisiones de dióxido de carbono, encontrando serios problemas a la hora de adaptarse a un ecosistema o localizar uno nuevo donde migrar.

El hecho de que las emisiones de CO_2 se hayan incrementado hasta tal extremo que superan la propia capacidad de absorción de los ecosistemas, hace que esto se haya convertido en una problemática necesaria de abordar por parte de empresas y gobiernos mundiales.

El objetivo del presente proyecto es realizar un estudio del comportamiento de los diferentes materiales dedicados a la captura de dióxido de carbono por medio de uno de los tantos mecanismos existentes, la adsorción.

1.2 Objetivos

Centrando el contenido del proyecto en el mecanismo de adsorción, es importante enfocar el objetivo en el estudio del comportamiento cinético de los diferentes materiales, siendo esto clave a la hora de diseñar un determinado mecanismo de adsorción. El objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado es la exploración y análisis de los fenómenos cinéticos que acontecen a la adsorción de CO_2 examinando todos aquellos factores que influyen en la cinética de adsorción, desde aquellos presentes en la naturaleza de los adsorbentes hasta las condiciones operativas específicas. Se van a abordar conceptos como la difusión del CO_2, interacción molecular, procesos de adsorción y la aproximación del comportamiento de los diferentes materiales a los diferentes modelos ya establecidos. Se llevará a cabo un análisis de cada uno de los modelos cinéticos, y de qué manera estos definen el comportamiento de los adsorbentes. Por otro lado, se estudiará el efecto del caudal y la presión sobre una serie de datos tomados de manera experimental, las cuales juegan un papel fundamental en la cinética de adsorción.

El objetivo final del presente proyecto no es únicamente la determinación de la cinética, sino destacar la importancia de esta a la hora de seleccionar e implantar un determinado proceso de adsorción de CO_2.

1.3 Estructura del proyecto

La estructura que se ha seguido en este proyecto es la que se muestra de forma general a continuación:

- Introducción y objetivos: En este apartado se van a plantear los motivos que han desencadenado la elaboración de este trabajo y los objetivos que se han establecido.
- Estado del arte: En esta sección del proyecto se contextualiza la situación actual con el dióxido de carbono. A su vez se exponen las diferentes técnicas y procesos que existen actualmente para su captura. Por último, se centra en aquel que da el título a este trabajo, la adsorción.
- Desarrollo: En este apartado se plantearán los diferentes cálculos realizados a la hora de determinar las cantidades adsorbidas y los diferentes modelos que pueden regir el comportamiento de cada uno de los adsorbentes. Estos estudios proporcionarán diferentes cantidades de CO_2 adsorbidas a lo largo del tiempo, los cuales se podrán ajustar por medio de una hoja de cálculo.
- Resultado y discusión: Los resultados se ajustarán a una serie de modelos cinéticos ya establecidos, de esta forma se podrá comprobar cuál de ellos rige el comportamiento de cada una de las especies químicas actuando a modo de adsorbente.
- Conclusiones y líneas futuras: En este apartado se exponen las conclusiones obtenidas de la ejecución de este estudio. También se propondrán una serie de líneas futuras, con el fin de continuar con el estudio de esta materia.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Situación actual del CO_2

2.1.1 Definición y características del CO_2

El CO_2 se compone por un átomo de carbono junto con dos de oxígeno, generando un gas incoloro e inodoro. Este gas forma parte de la naturaleza y es un compuesto fundamental para la vida en la Tierra. Se trata del ingrediente vital por el cual las plantas pueden realizar la fotosíntesis, convirtiendo la energía solar y el propio dióxido de carbono en azúcar, emitiendo oxígeno. Por otro lado, este gas es un buen indicativo o "chivato" de la calidad del aire comenzando a generar problemas a partir de las 800 ppm [4]. Entre sus principales características se pueden encontrar [5]:

- A pesar de tratarse de un gas puede solidificarse en el caso de alcanzar temperaturas inferiores a los -79ºC y llegar a descomponerse frente a altas temperaturas (superiores a los 2000 ºC).
- Es muy soluble en agua, con una proporción de un 0,9 de volumen de CO_2 disuelto por un volumen de agua.
- En el caso de alcanzar su solidificación puede actuar como un buen refrigerante puesto que, al perder frío, en vez de convertirse en agua líquida se obtiene gas. De esta forma se puede lograr una reducción en las contaminaciones microbianas en los productos frescos.
- No se trata de un gas combustible y poco reactivo con otras sustancias, convirtiéndolo así en un componente ideal para utilizar en extintores y demás medidas contraincendios. En estado gaseoso es fácil comprimirlo directamente para introducirlo dentro del extintor sin necesidad de ningún mecanismo adicional de descarga. El dióxido de carbono tampoco conduce la electricidad por lo que puede ser utilizado en incendios en los que se vean implicados equipos electrónicos sin riesgo de que se produzca una descarga eléctrica.
- Si se disuelve en agua destilada tiende a elevar su pH a un valor ligeramente ácido. Esto se debe a que se produce primero la formación del ácido carbónico (H_2CO_3), y posteriormente la del ion bicarbonato (HCO_3^-).

La producción del CO_2 puede darse de forma natural por medio de procesos biológicos como:

- Respiración: Consiste en la toma de oxígeno y la consecuente liberación de dióxido de carbono. Un ejemplo de esto es la respiración celular:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6H_2O + 6CO_2 + ATP$$

- Fermentación: Se trata de la obtención de energía del azúcar por parte de bacterias y levaduras. Esto conlleva a una formación de ácidos/alcoholes y dióxido de carbono. Por ejemplo, la fermentación alcohólica:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$$

- Reacción de carbonatos con ácidos: Existen ciertas sales que pueden reaccionar con ácidos y desembocar en la formación de dióxido de carbono. Por ejemplo, se da cuando el carbonato de calcio reacciona con el ácido clorhídrico:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

- También puede producirse por la descomposición de materia orgánica y a la actividad volcánica y geológica.

A su vez la producción del dióxido de carbono también puede darse por la actividad humana, destacando la quema de combustibles fósiles, como carbón, petróleo o gas, por ejemplo, el metano:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

La primera hipótesis de la existencia de este gas data en el siglo XVI de la mano del científico belga Jean Baptiste van Helmont. Realizó un experimento que consistía en pesar las cenizas resultantes de la quema de una determinada cantidad de carbón, comprobando que el peso de las cenizas era ligeramente inferior al peso de carbón con el que se partía. Esto significaba que había una determinada cantidad de masa que se había perdido durante el proceso de combustión. De esta forma Jean Baptiste Van Helmont se convertiría en el primer científico que detallaba los diferentes gases existentes en el aire. Con el paso de los años, y sobre todo con el inicio de la era industrial en el siglo XVIII se han detectado mayores cantidades de CO_2 en la atmosfera, siendo la cantidad actual un 150% del valor que había en 1750 y habiendo aumentado en un 50% en menos de 200 años [6].

Durante los últimos años las emisiones han crecido de forma ininterrumpida, viéndose frenadas únicamente por las crisis económicas. En 2012 se aprobó el Acuerdo de París en el que todos los países firmantes se comprometían a una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, entre los que se incluye el CO_2. El problema actual reside en que el CO_2 sigue creciendo de la mano del aumento de la demografía y la mejora de las condiciones socioeconómica de los países. Desde el año 2007 China encabeza el número de emisiones de dióxido de carbono con un cuarto de las emisiones mundiales con la quema del carbón como principal causante [7].

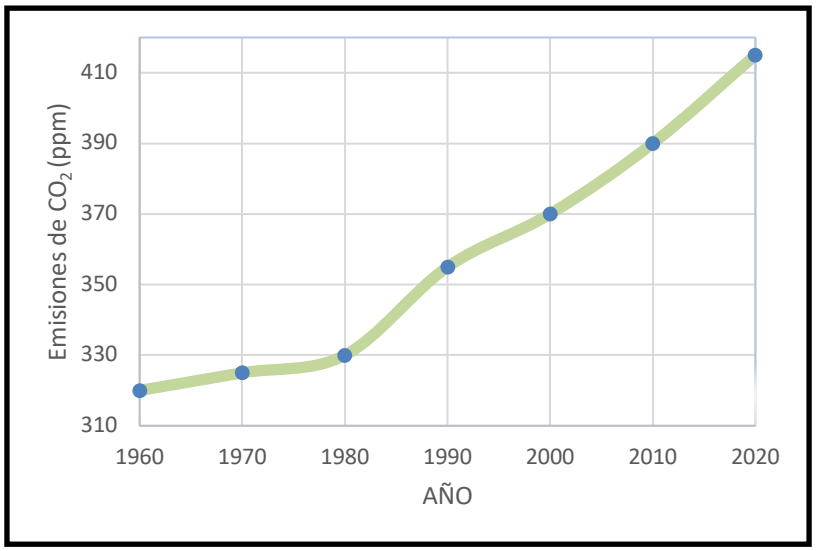


Figura 2-1. Evolución de las emisiones de CO_2 (Autoría propia basada en [8])

2.1.2 Problemática del CO_2

Pese a las aplicaciones y utilidades del CO_2, actualmente este se presenta como el principal gas de efecto invernadero y causante de la actual crisis energética. El clima de la Tierra depende de la radiación solar y su correspondiente interacción con la atmósfera, superficie terrestre y océanos. La Tierra recibe radiación solar (1) y esta desprende calor (2), pero parte de este calor queda retenido en la atmósfera por la presencia de los gases de efecto invernadero (3).

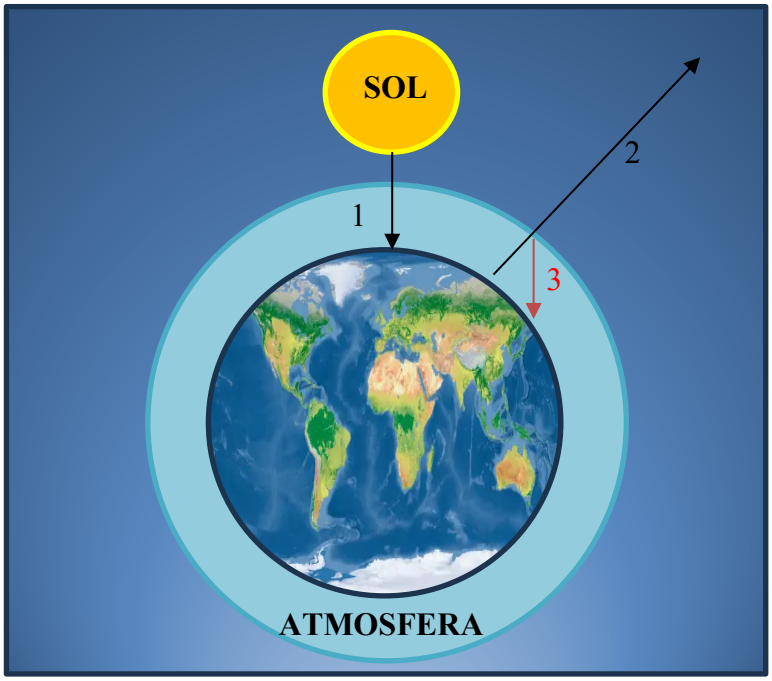


Figura 2-2. Esquema la radiación solar sobre la Tierra (Autoría propia basada en [7])

A este fenómeno se le denomina efecto invernadero y es vital para la vida en la Tierra, puesto que de no producirse el planeta sería extremadamente frío. Las principales emisiones de gases de efecto invernadero se deben al dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O) y el metano (CH_4). El principal problema reside es que tomando como punto de partida la Revolución Industrial, y con el paso de los años y la acción del hombre, este tipo de gases han ido creciendo. Por lo tanto, la concentración ha aumentado y queda mayor cantidad de calor retenida en la atmósfera. El principal causante de esto es el dióxido de carbono.

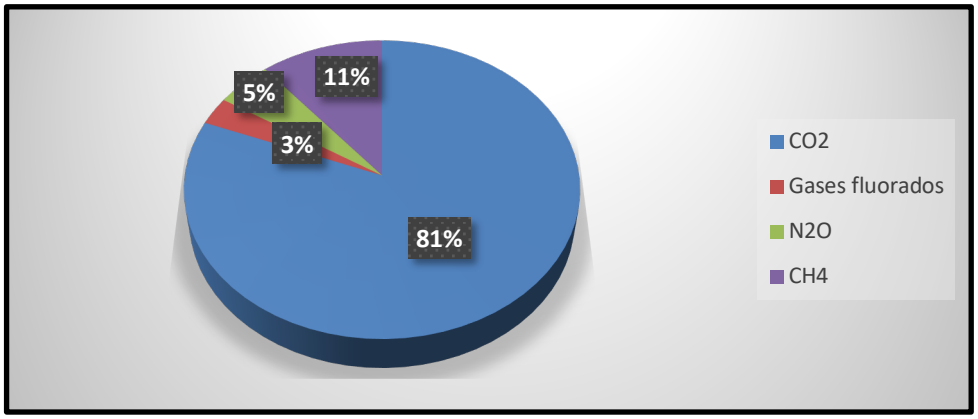


Figura 2-3. Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero (Autoría propia basada en [9])

Una consecuencia directa de este incremento de emisiones de gases de efecto invernadero es el cambio climático. Este se refiere a los cambios a largo plazo de las temperaturas y los patrones climáticos. Es un problema que puede comprobarse a nivel mundial con el incremento de las temperaturas medias, la subida del nivel del mar, el deshielo en el Ártico o el aumento de eventos extremos. Múltiples científicos coinciden señalando a los humanos como principal responsable de este tipo de fenómenos. La temperatura media de la Tierra es 1,1 ºC más elevada que en el siglo XIX, antes de producirse la Revolución Industrial (1760). Cabe destacar que la última década ha sido la más cálida que se ha registrado [7].

El cambio climático puede acarrear diferentes consecuencias dependiendo de la zona del globo. Concretamente en España se ha observado [10]:

- Según AEMET se ha producido un alargamiento de los veranos en casi 5 semanas en comparación con los años 70.
- Disminución de los caudales medios de ríos en un 20% durante las últimas décadas.
- Una expansión del clima semiárido, alcanzando más de 30.000 km^2 de nuevos territorios semiáridos.
- Un incremento de las olas de calor, siendo estas más intensas, largas y frecuentes.

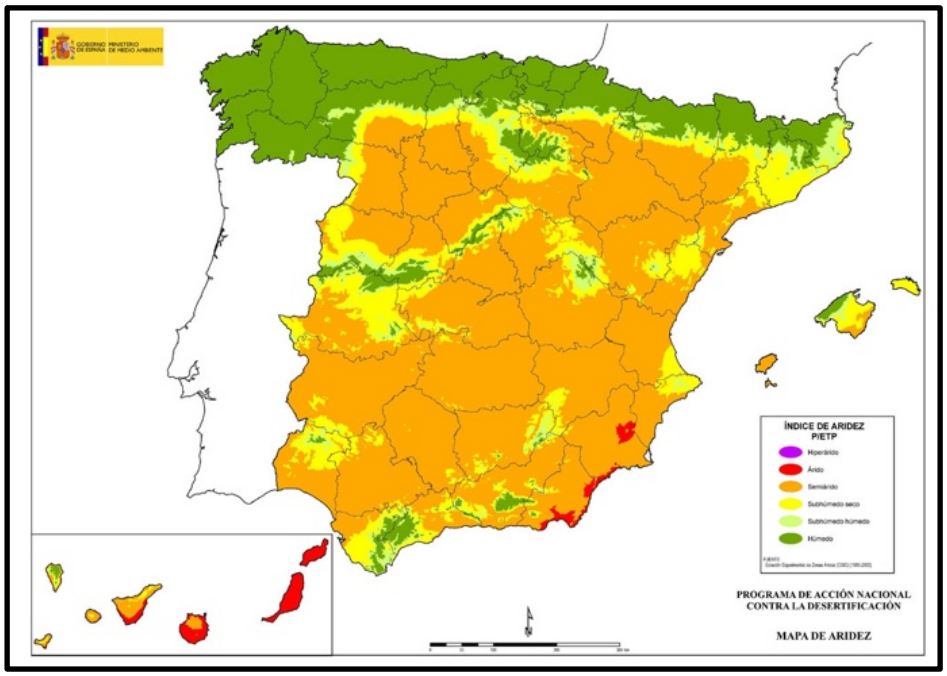


Figura 2-4. Mapa de aridez de España [11]

En vista de la situación actual de España debido a este fenómeno y por medio de los modelos que permiten realizar una simulación del clima terrestre, numerosos científicos han podido explorar las tendencias futuras. En referencia a lo expuesto por el Ministerio de Transición Ecológica y el Reto Demográfico [12], en España se espera:

- Nuevos aumentos de las temperaturas máximas y mínimas.
- Disminución moderada de las precipitaciones.
- Disminución moderada de la nubosidad.
- Períodos de sequía más prolongados y frecuentes.
- Olas de calor más frecuentes e intensas.

A nivel global, la ONU ha elaborado unos informes en los que se expone que miles de científicos y figuras gubernamentales coincidieron en limitar el aumento de la temperatura global en no más de 1,5 ºC. Todo esto con el fin de evitar peores condiciones e impactos climáticos y mantener un clima habitable. No obstante, diversos estudios muestran que las políticas actuales apuntan a que las temperaturas van a sufrir un incremento de 2,8 ºC antes de finales de este siglo [13].

Está en manos de los humanos el combatir este conflicto habiendo diversos marcos y acuerdos globales para guiar el progreso del planeta frente al cambio climático. Entre estos acuerdos se encuentran: los Objetivos de Desarrollo Sostenible, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático o el Acuerdo de París. pudiéndose agrupar en dos categorías las respuestas ante el cambio climático [14]:

- Mitigación: Son todas aquellas estrategias orientadas a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de origen humano. Se puede llevar a cabo principalmente por medio del cambio de

combustibles fósiles a energías renovables, tales como la solar o la eólica. Pese a los intentos de conseguir alcanzar las emisiones cero en 2050, se ha producido una disminución en esta estimación. Se han acordado alcanzar un calentamiento por debajo de 1, 5 ºC para 2030. Para lograr este reto es vital reducir el uso de carbón, petróleo o gas. Con el fin de evitar consecuencias catastróficas se estima que para 2050 se deben haber reducido en dos tercios las reservas actuales de combustibles fósiles.

- Adaptación: Se tratan de las estrategias que se llevan a cabo para evitar, o en su defecto limitar los riesgos derivados del cambio climático. Esto se lleva a cabo con el fin de dar protección a personas, hogares, empresas, etc. En la Figura 2-5 se esquematizan sendos tipos de respuestas frente al cambio climático.

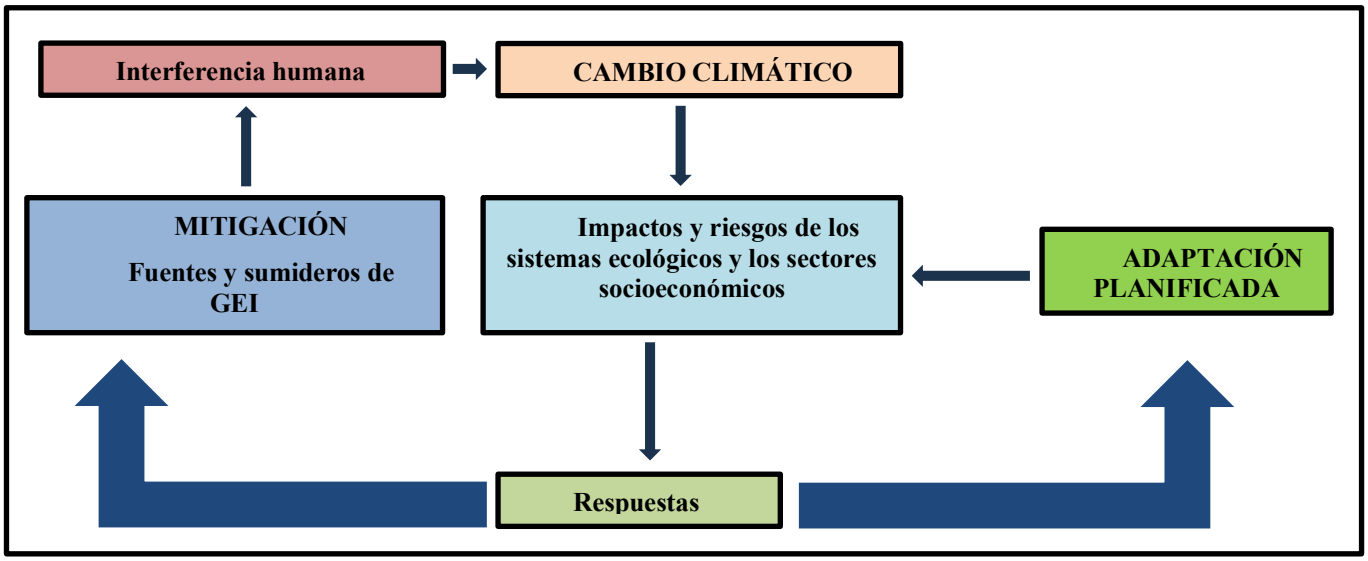


Figura 2-5. Esquema de actuación frente al cambio climático (Autoría propia basada en [12])

Dentro de las consecuencias que acarrea el cambio climático se pueden destacar todos aquellos que influyen en los sistemas naturales. Los eventos climáticos extremos tales como huracanes, sequías o inundaciones pueden provocar efectos devastadores sobre los ecosistemas, con daños sobre los hábitats naturales y perdida de la biodiversidad. Esta última también se ve afectada de manera negativa por el cambio en los patrones de precipitaciones, afectando directamente en las sequías e inundaciones. Las especies son otras grandes afectadas por el cambio climático, ya que frente a este van a desplazarse buscando unas óptimas condiciones climáticas cambiando de esta forma sus ritmos vitales. Todo esto puede desembocar en desajustes y desequilibrios ecológicos [15].

Los ecosistemas se pueden ver a su vez afectados directamente por el CO_2. Un caso de esto es la acidificación de océanos, producida por parte del CO_2 absorbido por los océanos. Esto puede afectar a las especies y organismos marinos, especialmente a aquellas con esqueletos de carbonato de calcio y con conchas (corales, moluscos, etc.). Otro caso de acción directa del CO_2 sobre los ecosistemas se ve en los cambios en la vegetación producidos por una variación de la fotosíntesis la cual afecta al crecimiento de las plantas, las cuales también se van a ver afectadas por las variaciones de temperaturas y precipitaciones.

Los seres humanos también se ven afectados por las emisiones de CO_2. El dióxido de carbono provoca un desplazamiento de oxígeno, pudiendo llegar a reducirlo por debajo de un 20% en presencia de concentraciones muy altas de CO_2. Esto puede desembocar en asfixia. No obstante, en concentraciones cercanas a la 30.000 ppm comienza a provocar dolores de cabeza, somnolencia, mareos y problemas respiratorios. Otra consecuencia negativa que afecta a los humanos, son los efectos sobre los alimentos. Unos niveles altos de CO_2 puede conducir a una disminución de ciertos nutrientes como las proteínas, minerales y las vitaminas.

2.2 Captura del CO_2

La captura del dióxido de carbono se trata de un proceso tecnológico dedicado a reducir emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Consiste en separar el compuesto nocivo de fuentes industriales y energéticas, transportarlo a una determinada localización donde se almacenará y así lograr aislarlo a largo plazo. Se presenta como una alternativa destinada a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, uniéndose así a las medidas ya expuestas en el presente trabajo.

Los orígenes de la captura del CO_2 se remonta a finales de la década de los 60 en Estados Unidos. Inicialmente se llevaba a cabo por medio de carburos metálicos, el cual capturaba el CO_2 de los gases residuales derivados de la producción eléctrica y del vapor. Paradójicamente, en sus orígenes, la captura del CO_2 no tenía un fin medioambiental, sino que se capturaba para su posterior utilización en operaciones de extracción de petróleo (EOR). Esta técnica consiste en inyectar CO_2 presurizado en yacimientos petrolíferos del subsuelo y así lograr un aumento en la cantidad del petróleo extraído [16].

La captura del CO_2 supone una serie de costes que variaran considerablemente en función de la tecnología que se ha empleado, las fuentes de emisión y el destino del CO_2 extraído. Generalmente es un proceso costoso y no se considera viable en ciertos casos. En el caso de procesos industriales, los costes pueden llegar a más de 100 dólares por tonelada. En el caso de la captura del CO_2 en el aire, los costes se disparan debido a la baja concentración de CO_2 en este, llegando a los 600 dólares por tonelada de dióxido de carbono capturado.

En la actualidad existen diversos proyectos de referencia en el área de las tecnologías de captura del CO_2 [17]. Ejemplos de estos son:

- Proyecto Carbfix (Islandia): Se centra en el uso de la tecnología de mineralización acelerada para la captura y almacenamiento de CO_2 en forma de roca a lo largo de la superficie terrestre. Este se inyecta en el suelo para su posterior reacción con el basalto, generando la formación de minerales sólidos.
- Proyecto Direct Air Capture de Carbon Engineering (Canadá): Esta empresa usa una tecnología de captura directa de dióxido de carbono del aire de ventiladores y materiales absorbentes, convirtiéndolo en combustible sintético.
- Proyecto Nothern Lights (Noruega): Se trata de una colaboración de varias empresas con el gobierno noruego, para capturar y almacenar el CO_2 de diversas fuentes como plantas eléctricas y fábricas. El CO_2 capturado se almacena en el subsuelo de formaciones geológicas.
- Proyecto NET Power (EE. UU.): Esta empresa americana se encuentra desarrollando una tecnología de combustión de ciclo cerrado para la captura de CO_2 por medio de una combustión de gas natural. El dióxido de carbono se comprime y se utiliza para generar energía.
- Proyecto Boundary Dam (Canadá): Esta planta energética captura alrededor del 90% del CO_2 producido en la generación de energía. Este se almacena en un acuífero profundo, evitando así su liberación a la atmósfera.

Los sistemas de captura de CO_2 se clasifican en función del momento del proceso en el que tiene lugar la captura del gas. Podemos diferenciar tres tipos:

- Captura Postcombustión: Después de la combustión.
- Captura Precombustión: Antes de la combustión.
- Oxicombustión.

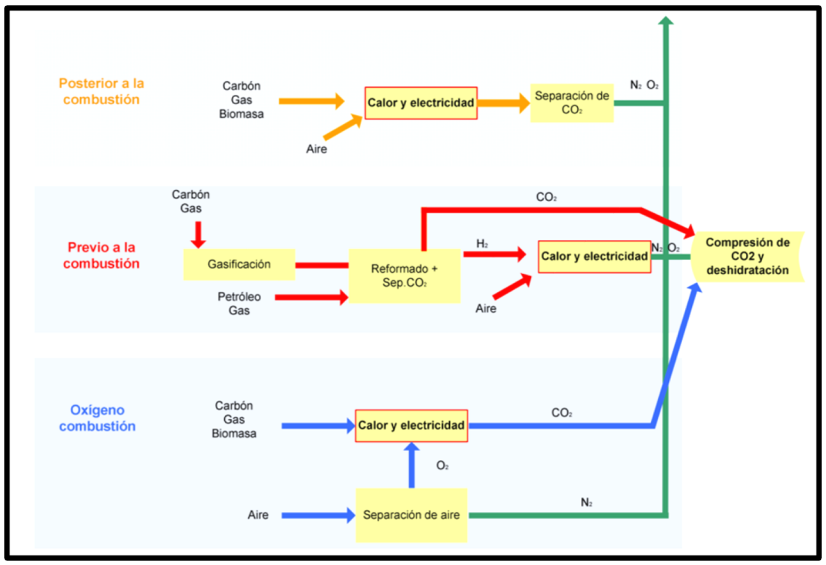


Figura 2-6. Visión de los procesos de captura de CO_2 (Fuente IPCC [18])

Una vez realizada la captura del CO_2, una parte crucial es el almacenamiento. Existen varias formas de almacenamiento como [18]:

- Almacenamiento geológico: Es la más común. Consiste en inyectar el CO_2 en formaciones geológicas subterráneas como fuentes de petróleo o de gas y en capas de rocas porosas de gran profundidad. Se inyecta a elevadas presiones a la espera de que quede atrapado durante un periodo prolongado de tiempo.
- Almacenamiento en formaciones salinas: Se tratan de rocas porosas con agua salada donde se almacena el CO_2. Una vez inyectado, reacciona con las sales disueltas y el agua, favoreciendo así la mineralización del CO_2. Esto contribuye a su almacenamiento a largo plazo.
- Almacenamiento en fondos oceánicos: Se encuentra en desarrollo e investigación. Puesto que la deposición del CO_2 en fondos marinos presenta diversas preocupaciones ambientales, tales como la acidificación del agua o el impacto sobre los ecosistemas marinos. Consiste en la inyección del CO_2 condensado a grandes profundidades para disolverlo en agua o inyección directa en forma líquida, solida o hidratada bajo el lecho marino.

2.3 Procesos de captura de CO_2

2.3.1 Captura precombustión

Este tipo de tecnologías tratan de eliminar la molécula de carbono presente en el gas de síntesis, procedente del carbón o del gas natural, antes de su combustión. Parcialmente se va a lograr la oxidación de un combustible sólido en un gasificador con atmósfera reductora y a una presión elevada, obteniendo así una corriente de gas cuyos principales componentes son CO e hidrógeno. Posteriormente se hace pasar el gas por un reactor catalítico, llamado shift-CO. En este punto el CO reaccionara con el vapor de agua, obteniendo CO_2 e hidrógeno. A esta mezcla se le denomina gas de síntesis, cuyos componentes pueden separarse de manera sencilla. El hidrógeno obtenido puede utilizarse para producir electricidad o como combustible [18].

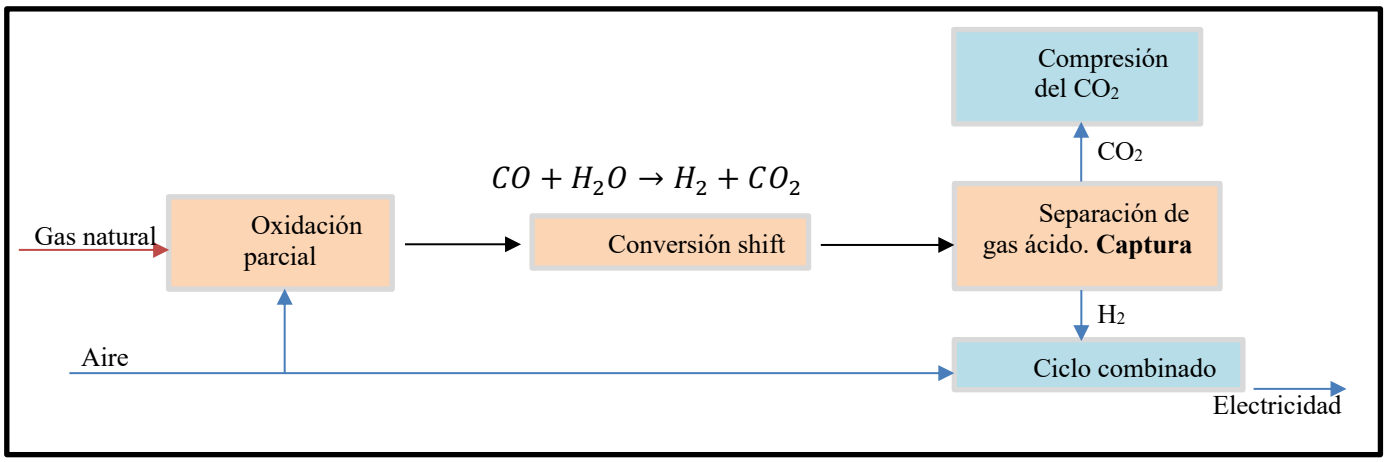


Figura 2-7. Proceso precombustión (Autoría propia basada en [18])

Existen diversas técnicas existentes para este tipo de capturas:

- Reformado de gas natural o hidrocarburos ligeros (SMR): Se trata de un proceso en el que un vapor a una elevada temperatura y presión va a reaccionar con una serie de hidrocarburos en presencia de un catalizador de base mecánica. De esta forma se produce un gas de síntesis. Este proceso requiere de un aporte de calor exterior y se realizan en reactores tubulares denominados hornos. Estos hornos son tubos rectos que se hayan colgados por su parte inferior de tal manera que se permita su dilatación y que puedan fluir de manera descendente. Suelen estar rellenos de un catalizador de níquel con forma de anillos de entre 5 y 8 pulgadas. Es importante que la alimentación del horno se encuentre correctamente sulfurada, puesto que el catalizador de níquel se envenena en presencia de ácido sulfhídrico. Por medio de unos colectores de alimentación se introduce una mezcla del gas con el vapor de agua, el cual ha sido calentado en unos tubos adyacentes a los conductos de los gases de combustión del horno. El vapor de agua se introduce en exceso para evitar posibles incrustaciones de coque en el interior de los tubos. Con el fin de asegurar las propiedades mecánicas de los tubos a largo plazo, es fundamental que la temperatura de las paredes no se exceda de los 1000ºC. El flujo de calor radiante recibido en las paredes de los tubos suele ser del orden de 215-245 MJ/h·m^2 [19].

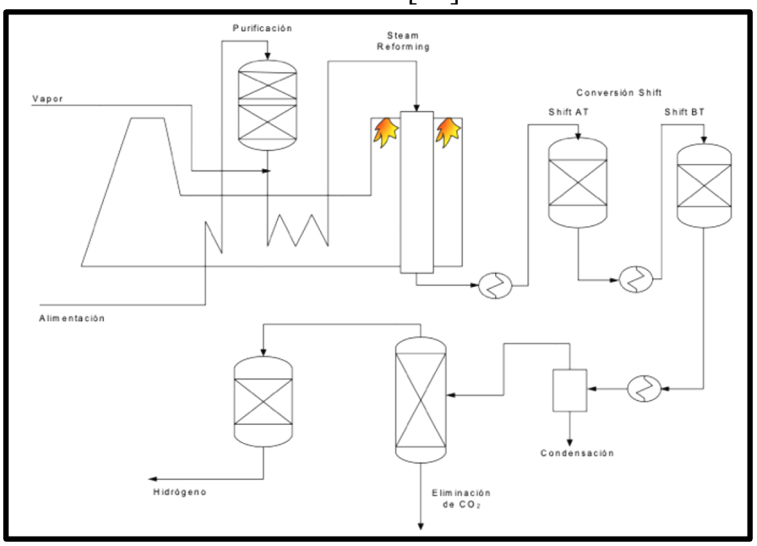


Figura 2-8. Proceso de captura SMR [20]

- Oxidación parcial de gas natural e hidrocarburos ligeros (POX): Este proceso se basa en la combustión incompleta del hidrocarburo en presencia de oxígeno. La principal ventaja frente al SMR es que emplea el aire como combustible en vez del vapor de agua. En aquellos casos en los que se requiere que el hidrógeno obtenido sea de una elevada pureza se empleará oxígeno en vez

de aire. Este proceso se da por medio de una reacción exotérmica (ahorro energético), sin requerimiento de ningún aporte energético externo, y con una temperatura de trabajo de entre 1250 y 1400 ºC. Se emplean equipos de menor tamaño, lo que reduce los costes. El principal inconveniente que presenta es que se produce menos cantidad de hidrógeno en relación con otras técnicas. A su vez, el oxígeno utilizado proviene de una unidad de separación de aire, siendo esta de elevado coste [19].

- Reformado autotérmico de gas e hidrocarburos ligeros (ATR): Se trata de una combinación de los dos casos anteriores, el reformado con vapor y la oxidación parcial. Debido al carácter endotérmico del reformado con vapor y el exotérmico de la oxidación parcial, es importante llevar un riguroso control sobre la alimentación de entrada. Debe ser suficiente con el calor de la oxidación parcial para cubrir las necesidades caloríficas del reformado con vapor. Los equipos suelen operar entre los 800 y los 1300 ºC. Trabajar a tan elevadas temperaturas favorece que los sulfuros presentes no supongan tanto veneno para el catalizador. La principal desventaja se debe a que para llevar a cabo el proceso es imprescindible un sistema de recuperación de calor, siendo este muy grande y de elevado coste. Por otro lado, es difícil vaporizar la alimentación en el caso de que se quieran procesar hidrocarburos pesados y es complicado asegurar un paso uniforme por el lecho catalítico [19].
- Gasificación del carbón, biomasa, residuos de petróleo y otros tipos de residuos: Consiste en la oxidación parcial de determinados combustibles, con la particularidad de que en muchas ocasiones se puede producir un suministro de vapor en el reactor. Se alcanzan temperaturas de operación de hasta 1350 ºC y presiones de entre 0,1 y 0,7 MPa. La tecnología de gasificación ha crecido con la producción industrial de amoníaco, mientras que la gasificación de biomasa ha tenido por el momento un menor desarrollo a escala comercial. Ejemplos de estos tipos de capturas se pueden encontrar en Sudáfrica y en Dakota del Norte [20].

Con el paso de los años, las diversas investigaciones y avances tecnológicos, se están planteando diferentes alternativas a las ya existentes:

- Reacción de adsorción mejorada (SER): Se basa en el uso de un lecho empaquetado, el cual contiene la mezcla del catalizador y el adsorbente. Este último se regenera periódicamente por un sistema de adsorción swing por presión o por temperatura por medio de vapor. Los adsorbentes tales como hidrocalcitas, alúminas, o silicatos de litio, se mezclan con catalizadores para estimular las reacciones de reformado de vapor, produciendo así hidrógeno y dióxido de carbono [19].
- Reactores de membrana para la producción de hidrógeno con captura de CO_2: Existen membranas inorgánicas que permiten combinar procesos de reacción y separación a alta presión y temperatura. Esta combinación ofrece un alto grado de conversión por el desplazamiento a la derecha en las reacciones y por la separación del hidrógeno. Con esta técnica se pueden reducir las temperaturas de reformado a 500-600 ºC. Con este tipo de procesos se puede recuperar el dióxido de carbono sin necesidad de emplear unidad adicional de separación. Existen diversos tipos de membranas selectivas de hidrógeno aptas para trabajar en las condiciones requeridas: membranas microporosas cerámicas y de carbono, zeolitas y metálicas [19].
- Reformado en microcanales: Aplicable en micro reactores para llevar a cabo SMR o POX de baja temperatura. El calor producido por la combustión catalítica de la mezcla aire-combustible se transmite por el conducto adyacente a los del reactor, alimentado por la mezcla vapor/hidrocarburo, produciendo la reacción del reformado. Actualmente se llevan a cabo a pequeña escala para producir hidrógeno para celdas de combustible [19].
- Tecnologías basadas en óxidos de calcio: Se trata de obtener óxido de calcio a partir de calcinación de la piedra caliza (carbonato cálcico). La cal producida se introduce en un reactor donde entrará en contacto con gases de combustión, y tiene lugar la reacción de carbonatación entre la cal y el dióxido de carbono. A su vez se produce nuevamente carbonato cálcico realizando de esta forma un ciclo. En este proceso se puede destacar su elevado rendimiento

(aproximadamente un 90%), menor consumo energético, bajo coste, la ausencia de toxicidad, y una gran disponibilidad de materia prima. Este proceso se encuentra aún en un proceso de desarrollo previendo su comercialización en un periodo aproximado de 5-7 años con un positivo impacto ambiental [19].

- Gasificación o reformado por "chemical looping": Se basa en el uso de un material con capacidad de transporte de oxígeno para transferirlo de una corriente de aire a una de combustible sin mezclar directamente el aire con el combustible. Permite la combustión sin llegar a formar productos de combustión de manera directa, tal y como sucede en una combustión convencional [19].
- Pilas de combustible: Se lleva a cabo por una reacción electroquímica dentro de la pila de combustible, generando electricidad permitiendo separar de manera selectiva el dióxido de carbono de gases de escape de centrales eléctricas que funcionan por medio de combustibles fósiles. Presenta la principal ventaja de que mientras otras tecnologías reducen la cantidad de electricidad generadas por una central, las pilas aumentan la producción [20].

2.3.2 Captura de oxicombustión

Es un proceso basado en la combustión directa con oxígeno y en ausencia de nitrógeno. Previamente, la mezcla deberá pasar por un sistema de separación de aire (ASU). El resultado de este proceso es dióxido de carbono y agua. Se trata de conseguir humo concentrado al 90% en CO_2. Al quemar oxígeno puro, las temperaturas de llama se van a ver incrementadas de manera exponencial. Por lo tanto, se debe realizar una recirculación de una parte del dióxido de carbono sustituyendo al nitrógeno del aire, lo cual es necesario para disminuir la temperatura de la combustión [18].

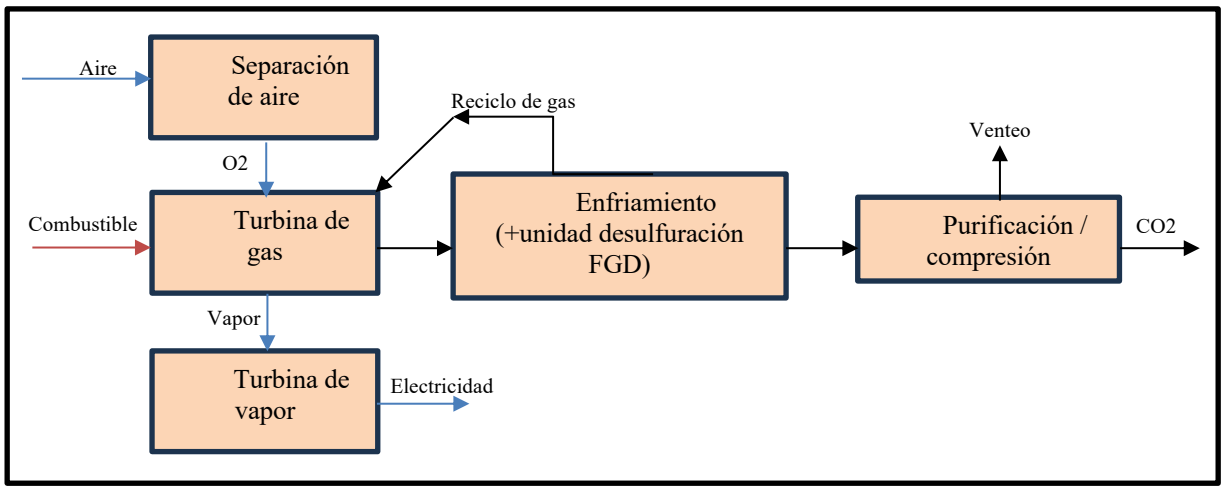


Figura 2-9. Proceso oxicombustión (Autoría propia basada en [18])

La principal ventaja de este proceso se basa en que presenta la posibilidad de obtener una corriente de gases compuestas por CO_2 (90-95%), H2O, trazas de gases nobles, SOx, NOx y cenizas. Solo será necesaria una simple condensación para disponer una corriente de dióxido de carbono al 99% de composición.

Hacer pasar la mezcla por la unidad de separación de aire tiene un elevado coste, por lo que se plantea como solución la combustión en bucle químico (*chemical looping combustion*). Esta técnica consiste en dos etapas llevadas a cabo en dos reactores separados. Se toma un portador de oxígeno, que normalmente será un metal como hierro, manganeso, cobre, cobalto o níquel, y se someterá a la oxidación con el aire. El oxígeno se combinará con el metal convirtiéndolo en el óxido correspondiente. El óxido metálico se reducirá al entrar en contacto con combustible con un segundo reactor, llevándose a cabo la combustión y obteniendo el aporte de oxígeno necesario sin necesidad de la unidad de separación de aire [18].

$$(2n+m)Me_xO_x + C_nH_{2m} \rightarrow (2n+m)Me_xO_y^{-1} + mH_2O + CO_2$$

Finalmente, el metal reducido se recircula en el reactor de oxidación, quedando de esta forma el ciclo cerrado.

$$Me_xO_y^{-1} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Me_xO_y$$

Esta técnica permite la combustión sin llamas y generación de una corriente de dióxido de carbono, con ausencia de NOx y sin demasiadas pérdidas energéticas. No obstante, existen problemas a la hora de controlar la estabilidad del portador de oxígeno debido a la lenta cinética en la oxidación del metal. Una vez llevado a cabo el proceso de producción energética, los gases de salida se enfrían y desulfuran. Una parte de estos se van a recircular a la turbina o a la caldera del ciclo térmico. Por último, una etapa de purificación y compresión permite obtener el CO_2 [18].

A mayores de las ya mencionadas, esta técnica presenta una serie de ventajas:

- Permite la utilización de combustibles convencionales utilizados en otros procesos.
- Las calderas son más compactas debido a la menor recirculación de los gases de salida.
- Permite la posibilidad de evitar la instalación de una unidad de desulfuración (FGD).
- Se reducen las emisiones de NOx con este tipo de tecnologías.

No obstante, es necesario tener en cuenta una serie de inconvenientes presentes en este tipo de tecnologías:

- Hoy en día es una tecnología en desarrollo que solamente ha sido probada a pequeña escala.
- Presenta un alto coste en la producción y la obtención del oxígeno para la combustión.
- Requieren de nuevos diseños de las turbinas de gas.
- En este proceso puede darse un aumento de inquemados y una degradación de las zonas de radiación por corrosión [18].

2.3.3 Captura de postcombustión

Este proceso trata de separar el CO_2 tal y como se encuentra en los gases de salida de los procesos de generación de energía, sin necesidad de realizar ninguna operación previa a la combustión.

Una vez realizada la combustión se utilizan una serie de sistemas habituales del filtrado de partículas y la eliminación de óxidos de azufre y nitrógeno. Por tanto, se puede requerir alguna adaptación con el fin de alcanzar los requisitos de los sistemas de separación. Los procesos de la captura del dióxido de carbono en los gases de escape se llevan a cabo por medio de unos sistemas convencionales adaptados de la separación de los gases. El dióxido de carbono se introduce en un depósito de almacenamiento y el resto de los gases de la combustión de la biomasa o combustible fósil es enviada a la atmósfera. Generalmente un producto químico absorbente se emplea para la separación del CO_2. Estos tipos se sistemas de captura están actualmente implantados en plantas de combustión natural, petróleo y carbón para producir electricidad, pero con una finalidad distinta de la captura y almacenamiento del dióxido de carbono y que implica algún beneficio económico).

La mayoría de los procesos industriales que requieren el empleo de combustión usan aire a modo de comburente sin provocar alteraciones en el propio proceso, ofreciendo una gran flexibilidad y capacidad de adaptarse a las condiciones operativas de la instalación.

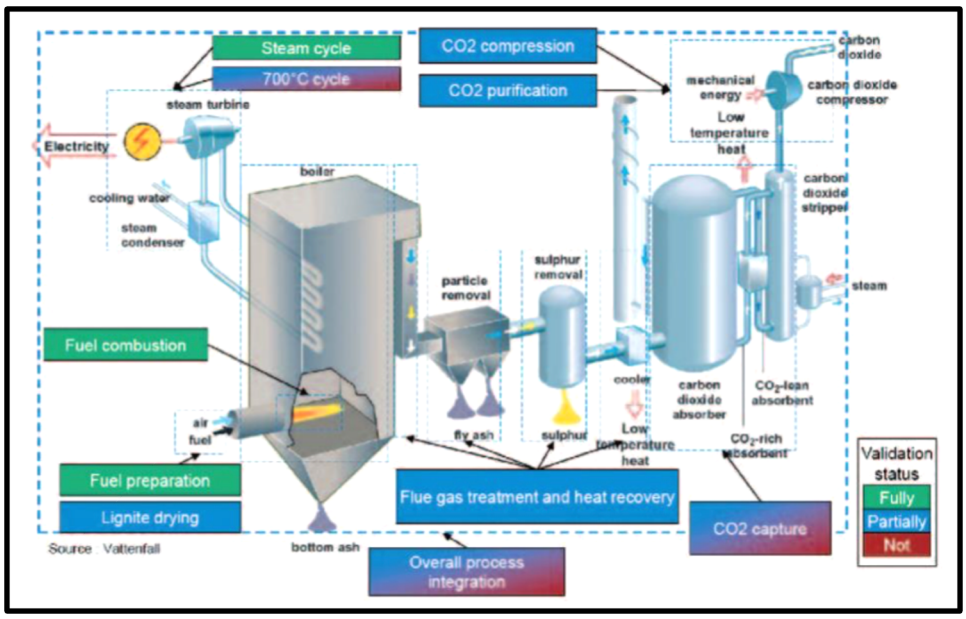


Figura 2-10. Proceso de postcombustión en una central térmica [20]

La concentración de dióxido de carbono en los gases de salida de un proceso de combustión con aire se puede encontrar en el rango del 12-14% en el carbón y la biomasa, y del 3-5% en un clico combinado (con una turbina de gas). Entre los principales inconvenientes presentes en este tipo de tecnologías radican en el gran caudal de los gases que se van a tratar y su baja concentración de dióxido de carbono de la corriente empleada, en el que la presión parcial es la fuerza impulsora para separar el dióxido de carbono. Por lo tanto, los adsorbentes empleados industrialmente para la captura del dióxido de carbono requieren una elevada cantidad de energía para la desorción y la regeneración del CO_2 capturado. Esto se traduce en unos costes de instalación y operación considerablemente elevados. Por otro lado, cabe destacar las principales ventajas de que estos procesos son aplicables a la mayoría de las plantas eléctricas de carbón, y es una opción de tecnología de reacondicionamiento [20].

2.3.4 Comparación de los procesos de captura de CO_2

Tal y como queda expuesto en los apartados precedentes, las principales diferencias entre los diferentes procesos de captura es el momento en el cual se lleva a cabo la propia captura. En las tres opciones se han de llevar a cabo, la compresión y deshidratación (secado) del dióxido de carbono, para obtener una corriente concentrada de CO_2 que sea posteriormente susceptible de ser almacenada geológicamente.

La eficiencia a la hora de llevar a cabo la captura es un factor vital a la hora de seleccionar uno de los procesos. En la siguiente tabla se muestra una comparación de esta eficiencia. La variación de esta se refiere al impacto energético sobre la planta de producción de energía a la hora de realizar la instalación de una captura de dióxido de carbono.

	Postcombustión	**Precombustión**	**Oxicombustión**
Eficiencia de captura (%)	85	90	91
Incremento del coste de la electricidad (%)	50	25	80
Decremento de la eficiencia (%)	11	7	9

Tabla 2-1. Comparativa de técnicas de captura de CO_2 (autoría propia basada en [16])

Dentro de las instalaciones, la mayor eficiencia en la producción energética se encuentra en la planta de gas natural, tanto en postcombustión como en oxicombustión, rondando el 55%. No obstante, en una central de carbón, la eficiencia se encuentra alrededor de un 43% para la captura en postcombustión, debido al elevado consumo energético del proceso de regeneración del absorbente, y en oxicombustión, debido a la energía que se requiere para el proceso de separación del aire. La eficiencia es aún menor, entre el 38-40%, para la captura en precombustión para centrales de ciclo combinado con gasificación de carbón [21].

En la siguiente tabla se muestra una comparativa de los valores de presión temperatura y concentración en función al tipo de gas producido en cada uno de los tipos de captura. Por lo que, a la hora de seleccionar un determinado proceso de captura, se ha de tener en cuenta los valores siguientes:

	Postcombustión (Gases de escape)	**Precombustión (Gas de síntesis)**	**Oxicombustión (Gases de combustión)**
Presión (atm)	1	>5	>50
Temperatura (ºC)	<100	>100	<50
Concentración de CO2 (% en vol.)	4-14	~35	>90

Tabla 2-2. Valores significativos de los procesos de captura de CO_2 (autoría propia basada en [16])

Los costes, tanto de implantación como de operación y mantenimiento, son un factor vital a la hora de decantarse por un determinado proceso de captura. El desarrollo de estas técnicas va ligadas a un apoyo institucional y a las pertinentes ayudas. Los costes de cada uno de los procesos se evalúan en base a las diferentes combinaciones de las centrales eléctricas e integrando tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2. De esta forma, se establecen los costes entre 30 y 100$ por tonelada capturada en procesos de captura postcombustión, entre 50 y 150$ en precombustión, y entre 60 y 120$ en procesos de captura oxyfuel [22]. El objetivo a largo plazo es alcanzar un coste medio de 20 €/ton. Con respecto al transporte, depende de la distancia a la que se transporta el dióxido de carbono. Es una tecnología que tiene unos costes que varían entre los 9 y 6 € por tonelada [23]. Una vez transportado, el último coste que es necesario tener en cuenta es el almacenamiento, cuyos costes se pueden enmarcar entre los 2 y 9 € por tonelada [24].

2.4 Tecnologías de captura de CO_2 en procesos de postcombustión

Dentro del campo de los sistemas de captura de postcombustión, existen diferentes tecnologías: absorción (física y química), membranas, procesos basados en calcio, adsorción, separación criogénica, microalgas o bacterias.

2.4.1 Absorción química

Se trata de un método por el cual se elimina el CO_2 de los gases de escape al entrar en contacto con una serie de disolventes químicos, los cuales entran en reacción produciendo unos productos intermedios. En estos procesos el disolvente, el cual se reutiliza, se combina con vapor de agua a baja presión, el cual le cede calor al disolvente y a los productos intermedios ya mencionados, liberando el CO_2. No obstante, las reacciones no se van a llegar a revertir completamente, a la salida de la torre de regeneración, el disolvente todavía se encuentra en presencia de pequeñas cantidades de CO_2.

La absorción química que emplea etanolamina (MEA o ETA) como disolvente es el más utilizado para la separación de dióxido de carbono de los flujos de gases. Este es el único sistema de captura en postcombustión que se encuentra actualmente comercializado.

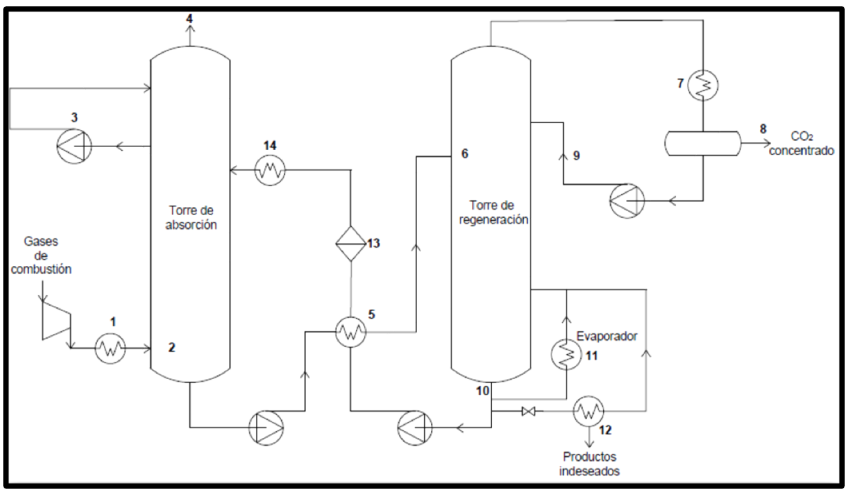


Figura 2-11. Esquema de absorción de CO_2 [25]

En la Figura 2-10 se pude observar un esquema simplificado de un sistema de absorción, empleando monoetanolamina (MEA) como disolvente. Este proceso comienza con un enfriamiento de los gases de combustión a temperatura ambiente, para su posterior introducción el a torre de adsorción, para que entren en contacto con el solvente. El CO_2 se diluye con el disolvente y los gases de escape se lavan con agua previa liberación a la atmosfera. El disolvente, ya con gran concentración de CO_2 se va a bombear hasta una torre de regeneración, donde se va a calentar para liberar el CO_2 mediante vapor de agua. El dióxido de carbono que se ha recuperado se va a comprimir y posteriormente se trasladará mientras que el vapor de agua se va a reciclar una vez condensado. Una vez se encuentra el solvente con una baja concentración de CO_2 se va a dividir en tres corrientes: Una se recicle a la torre de regeneración para calentarle, otra se purga para eliminar las impurezas para su posterior reciclaje, y la última se emplea para calentar el solvente altamente concentrado de CO_2. Una vez enfriado el solvente, se va a reintroducir en la torre para reiniciar así el ciclo.

En el caso expuesto de absorción por medio del MEA como disolvente y en disolución acuosa, el proceso se rige por la ecuación:

$$H_2O + CO_2 + MEA \rightarrow MEA * CO_2^{-1} + H_3O^+$$

Por otro lado, las reacciones que rigen la etapa de regeneración son:

$$H_2O + MEA * CO_2^- * MEA \rightarrow MEA + HCO_3^-$$

$$2H_2O + CO_2 \rightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$

Tanto el tamaño, como el coste, y la viabilidad técnica de este tipo de procesos se rigen por el caudal de gases de combustión, la concentración del CO_2, la eliminación del CO_2, el caudal del disolvente, los requerimientos de energía y los requerimientos de enfriamiento [25].

El MEA es el disolvente químico más empleado, no obstante, existen otros tipos de compuestos que se pueden utilizar, como el amoníaco y el carbonato potásico. Las propiedades requeridas para utilizar un determinado solvente químico son:

- Alta capacidad de absorción.
- Ratios de absorción elevados para el CO_2.
- Estabilidad térmica y química elevada.
- Requerimiento energético reducido para el proceso de regeneración.
- Baja presión de vapor.
- Bajo peso molecular.
- Baja viscosidad.
- Baja tasa de degradación.

2.4.2 Absorción física

Es un proceso basado en la absorción en un disolvente líquido. La solubilidad de este va a depender directamente de las presiones parciales de los gases que se desean capturar. Algunos permiten capturar de modo selectivo o simultaneo. Los principales procesos de este tipo de técnicas son: proceso Selexol, Rectisol, Purisol y captura con solventes con flúor.

El Selexol como disolvente permite la captura selectiva o simultánea del ácido sulfhídrico y del dióxido de carbono cuando se encuentran presentes con altas presiones parciales. El dióxido de carbono se descarga a presión atmosférica, lo cual aumenta el trabajo de compresión previo a su transporte.

La captura selectiva permite capturar el H_2S empleando una corriente de disolvente con alto contenido en dióxido de carbono. El gas libre de ácido sulfhídrico se introducirá en una segunda torre de absorción donde se captura el dióxido de carbono. En este tipo de procesos se utiliza un disolvente con base de DEPG, el cual no reacciona con el gas ni forma sales estables que produzcan su degradación. Para llevar a cabo la captura de los gases ácidos, el disolvente va a mantener una temperatura reducida. La presión de vapor de este es considerablemente baja, y lo necesitan equipos adicionales que permiten limitar la perdida por arrastre de los gases ya tratados. La temperatura de operación se encuentra entre los -18 y los 175 ºC, por lo cual, se trata de un solvente térmicamente estable. No se trata de un disolvente corrosivo y no forma espumas. También cabe destacar que la energía necesaria para la regeneración es menor que la requerida por las aminas [25].

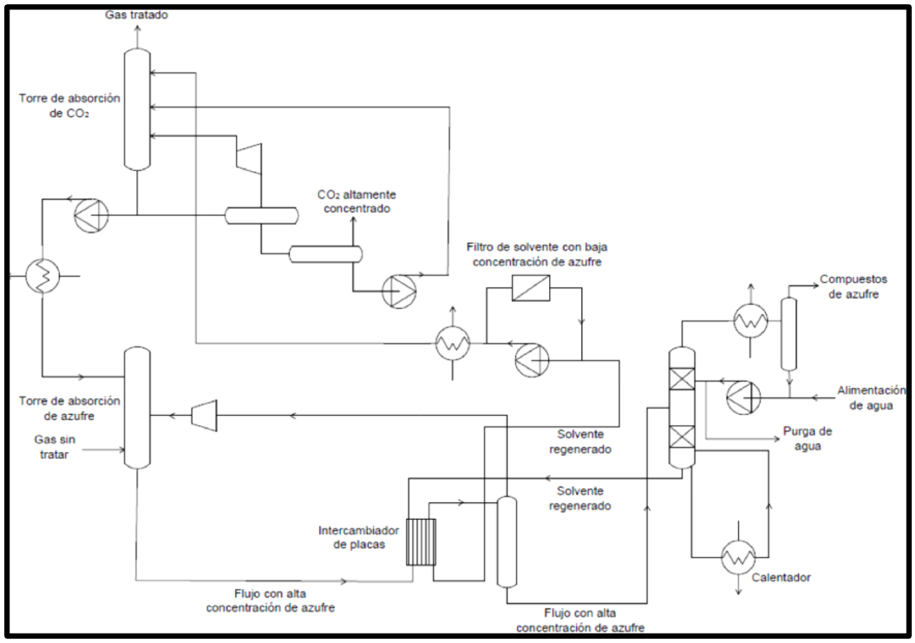


Figura 2-12. Esquema de proceso por Selexol [25]

En lo referente al Rectisol, permite la captura simultánea o selectiva del ácido sulfhídrico y del dióxido de carbono. Se trata de un proceso para gases que se encuentran en presencia reducidas de hidrocarburos y se adapta a una gran cantidad de procesos químicos de la purificación de gases. Presenta el inconveniente de que la configuración es considerablemente más compleja que el resto de los procesos de captura por absorción física. Emplea metanol a modo de disolvente, operando a temperaturas entre los -62 y los -40 ºC. Se suele requerir un sistema de lavado mediante agua para eliminar las partículas del disolvente que sean arrastradas por el flujo de los gases. La principal ventaja que ofrecen es el coste reducido y la disponibilidad a nivel mundial.

En cuanto al proceso de Purisol, es el proceso ideal para la eliminación del ácido sulfhídrico, debido a la afinidad que existe entre el disolvente y este es mucho mayor que la afinidad con el dióxido de carbono. Como disolvente se emplea NMP, pudiendo este operar a temperatura ambiente o temperaturas

por debajo de los -15 ºC. Presenta una presión de vapor superior a la del DEPG o la del disolvente que se emplea en los procesos de absorción con flúor. Por tanto, se requiere un baño de agua que permita evitar la que las corrientes de los gases arrastren partículas de solvente.

En último lugar, los procesos de absorción con flúor emplean un disolvente con base de carbonato de propileno. Es un proceso adecuado donde el contenido de ácido sulfhídrico sea considerablemente reducido. La afinidad que presenta con el dióxido de carbono es muy alta y permite regenerar el solvente. Esta presión se reduce debido a que las fuerzas de atracción entre las especies del proceso se reducen. Estos procesos son aplicables en precombustión de generación de hidrógeno, puesto que la afinidad con hidrógenos e hidrocarburos es muy reducida [25].

2.4.3 Procesos basados en calcio

Conocidos en inglés como "calcium looping cycle" o "carbonate looping cycle", emplea disolventes en estado sólido en vez de líquido. Es necesario la reducción de compuestos que posean azufre puesto que puede suponer un peligro para el proceso. La corriente del gas ya limpia de azufre, se introduce en el carbonatador para que el dióxido de carbono reaccione con el óxido de calcio, formando carbonato cálcico. Acto seguido, el carbonato cálcico se extrae del equipo y se conduce al regenerador para revertir la reacción, liberando una corriente de dióxido de carbono altamente concentrado, y el óxido cálcico se recircula al carbonatador nuevamente. El flujo de gases limpios se libera a la atmósfera [25].

2.4.4 Membranas

Este tipo de proceso se utilizan en la eliminación de CO_2 en los gases de combustión procedente de gases naturales a elevada presión y con una gran concentración de dióxido de carbono. Los sistemas se encuentran equipados con membranas de polímeros, lo cual influye en mayor consumo energético y una menor cantidad de CO_2 capturada. El funcionamiento se basa en la capacidad de una serie de membranas de permitir el paso de una o varias especies químicas. Las características principales de estas membranas son la permeabilidad y la selectividad. La permeabilidad representa la cantidad de una determinada sustancia que se puede transportar por una membrana para una presión y una superficie determinada. La selectividad es la propiedad que representa la pureza de la especie que se ha eliminado de la corriente del gas, puesto que una membrana puede permitir el paso de una sola especie, de varias, o el paso de una junto que un pequeño porcentaje de otras.

Las membranas pueden clasificarse en: poliméricas, inorgánicas y modificadas. Las poliméricas requieren de un menor consumo energético y el coste es reducido. Este consumo energético se puede reducir más reduciendo la presión en el lado permeado. Presenta la desventaja de que se pueden dañar a elevadas temperaturas, y su eficiencia se va a ver reducida en el caso de que exista agua o dióxido de azufre en la corriente de gases. Por otro lado, las inorgánicas permiten operar a mayores temperaturas que las poliméricas, pudiendo ser porosas o no porosas.

Con el fin de mejorar la selectividad de las membranas, se plantea la plantea la posibilidad de que la corriente de los gases se encuentre en contacto con un lado de la membrana, y el otro lado este en contacto con un solvente. El dióxido de carbono pasaría del lado de la corriente de gas al lado del solvente y las otras especies químicas podrían atravesar la membrana, pero al no hacerlo, representan una menor afinidad hacia el solvente [25].

Existe otra investigación acerca de la incorporación de componentes biométricos, que buscan imitar procesos que se llevan a cabo en la naturaleza. Se trata de llevar a cabo un sistema de membrana líquida catalizado por medio de una enzima anhidrasa carbónica que permite la reducción drástica del consumo energético para la captura del dióxido de carbono. Estos sistemas se presentan problemas derivados de las deposiciones de especies químicas sobre las membranas, estas reducen o anulan la permeabilidad o la selectividad.

Los sistemas con membranas no son económicamente competitivos en comparación a sistemas de captura por medio de aminas. Con el fin de alcanzar las mismas condiciones, sería necesario conseguir

una mayor selectividad, por medio de la creación de membranas de mayor superficie aplicable a procesos industriales, ampliar el rango de las temperaturas de operación y una mayor tolerancia a las impurezas contenidas en los gases a tratar [25].

2.4.5 Bacterias

El proceso se basa en la capacidad de algunas bacterias procariotas para producir productos de un elevado valor añadido, tales como etanol, acetona, metano, etc. El proceso consiste en averiguar cuáles son las células que se reproducen en condiciones de alto nivel de dióxido de carbono y cuáles son las que se encargan de desarrollar las reacciones químicas. Esto podría llevar al desarrollo de organismos, por medio de la bioingeniería, que produzcan productos con un elevado valor de mercado, reduciendo los costes globales de los procesos de captura y el almacenamiento del dióxido de carbono. Los factores que influyen en este tipo de proceso son: el pH, la temperatura, la concentración de los donantes y los receptores de electrones, tasas de concentración y la difusión de nutrientes y metabolitos [25].

2.4.6 Captura criogénica

Se basa en los puntos de rocío de cada una de las especies químicas de cada uno de los gases de escape. En los gases de escape de una combustión con aire, el compuesto principal es el nitrógeno, seguido de CO_2 y agua. En el caso de que estos fuesen los unos componentes del producto de una combustión, el agua sería la primera en condensar, seguido del CO_2. El proceso consta de tres etapas: captura, recuperación del dióxido de carbono, recuperación del agua, y por último el enfriamiento del lecho.

- Captura: El flujo de gas entra a un condensador que se encuentra a temperaturas criogénicas. El agua se enfría mientras que la superficie del condensador se calienta. Se alcanza la temperatura de rocío del agua, y esta empieza a condensar. Mientras no se consigue estabilizar la temperatura, va a existir un flujo de agua que se va a evaporar en el condensador y otro de agua condensada que se va a evaporar al entrar en contacto con el gas caliente. Acto seguido, el flujo del gas seco se va a enfriar hasta que el dióxido de carbono comience a condensar. El proceso continuará hasta que se haya condensado todo el dióxido de carbono o el flujo de gas alcanza el final del condensador.
- Recuperación de dióxido de carbono: En esta etapa el flujo de gas se va a sustituir por uno de dióxido de carbono puro. Esta corriente entra en contacto con otra más caliente y aumenta su temperatura. El CO_2 depositado sublima, absorbiendo calor de la corriente de dióxido de carbono puro. De la salida del condensador se obtiene una corriente de CO_2 pura, la cual se dirige a la etapa de compresión y transporte de dióxido de carbono. Una pequeña parte de esta se va a emplear en la recuperación del dióxido de carbono.
- Recuperación y enfriamiento del condensador: Al entrar en contacto con un flujo de gas limpio caliente, el agua se evapora y se puede emplear la corriente de nitrógeno obtenida a la salida del condensador. En el momento que se haya evaporado el agua al completo, se procede a enfriar el condensador. Para un determinado flujo de gas, manteniendo constante la temperatura de entrada y composición de este, la superficie del condensador aumentará al aumentar la cantidad de dióxido de carbono que se desea capturar.

En una central eléctrica no se puede interrumpir el flujo de los gases de escape, y se requiere la instalación de una serie de condensadores en paralelo. Mientras uno se encuentra en la etapa de captura, el segundo está en la etapa de recuperación de dióxido de carbono. El sistema consume una elevada cantidad de energía para enfriar el condensador, en este tipo de procesos se alcanzan temperaturas inferiores a los -130 ºC. No obstante, esta temperatura es mucho mayor a la alcanzada en las unidades de separación de aire, las cuales alcanzan los -180 ºC para obtener oxigeno de elevada pureza. [25]

2.4.7 Adsorción

La adsorción es un sistema que se lleva a cabo a elevada presión, por lo que es necesario que los gases de escape procedentes de las plantas donde se quiere llevar a cabo el proceso salgan a una presión cercana a la atmosférica. El coste de este tipo de procesos es considerablemente elevado, puesto que se requiere de una compresión previa que eleve la presión de los gases a 20 bar como mínimo [25]. El proceso se compone por una etapa de adsorción, y otra de regeneración, las cuales se llevan a cabo cíclicamente. La etapa de adsorción se puede diferenciar en dos tipos, en base al tipo de adsorbente:

- Adsorción física: El adsorbente es un material en estado sólido. El proceso se va a llevar a cabo hasta que se logre alcanzar el equilibrio. Una vez llegado a este punto, sería necesario regenerar el disolvente, reduciendo la presión o aumentando su temperatura. El rango de temperaturas es considerablemente alto y se requiere una baja energía de regeneración debido a que no hay perdida de líquidos. El proceso se basa meramente en la capacidad de los sólidos para atrapar los gases en sus poros gracias a las fuerzas de Van der Wals que se establecen, cuando estos gases se someten a una elevada presión [25].
- Adsorción química: En este caso, el gas capturado reaccionará con la superficie del adsorbente, con el que formará enlaces químicos que van a influir en la etapa de regeneración, la cual se lleva a cabo por el aumento de temperatura del adsorbente. Esto presenta la desventaja de que es un proceso lento. En el caso de que la diferencia de temperaturas entre las etapas de adsorción y de regeneración sea pequeña, la eficiencia de la planta será mayor. Cabe la posibilidad de impregnar superficies con una serie de especies químicas como aminas o carbonato potásico, con el fin de generar solventes sólidos. Los solventes solidos proporcionan una mayor capacidad de captura y selectividad del dióxido de carbono, ratios de adsorción/regeneración elevados, una alta estabilidad, una baja energía de regeneración y una baja tasa de corrosión [25].

Por otro lado, el solvente empleado puede clasificarse en:

- Disolventes sólidos: En este grupo podemos encontrar carbones activos, zeolitas y los MOF. Los primeros proporcionan un área superficial elevada, no se van a ver afectados por el agua, suponen un bajo coste y proporcionan una elevada tasa de captura. En el caso de las zeolitas, su estructura se puede personalizar dependiendo de la aplicación, modificando el tamaño de sus poros. Este tipo de solventes permiten la captura de dióxido de carbono de elevada pureza, lo que influye en un mayor consumo energético. Estos pueden operar a temperaturas superiores a los 500ºC. Los MOF se encuentran aún en investigación. Estos ofrecerían una capacidad de absorción considerablemente alta siempre que no operen ni a elevadas temperaturas ni a bajas presiones. La estructura podría modificarse fácilmente, pero son poco tolerantes al vapor de agua y demás impurezas [25].
- Disolventes químicos: Estos a su vez pueden ser naturales, que ofrecen altas tasas de reacción y bajo coste, y sintéticos, que son más duraderos. En esta categoría de disolventes podemos encontrar:
    - Disolventes basados en litio: Estos tipos de disolventes ofrecen una gran capacidad de captura, tasa de reacción altas, un gran rango de temperaturas de operación y concentración de dióxido de carbono. No obstante, son materiales caros y tras un determinado tiempo a elevadas temperaturas llegan a perder capacidad de adsorción.
    - Disolventes basados en sodio: Estos operan en temperaturas entre los 60 y 70 ºC en la etapa de captura, y entre 120 y 200 ºC en la de regeneración.
    - Disolventes basados en potasio: Se regeneran a temperaturas inferiores a los 140 ºC y la de captura entre los 70 y 90 ºC [25].

2.5 Cinética de adsorción

El primer paso para realizar un proceso de adsorción es seleccionar el adsorbente que se desea emplear. Para poder seleccionarlo es necesario caracterizarlo para evaluar su posterior aplicación.

- Capacidad de adsorción: Se trata de la cantidad de adsorbato que puede llegar a retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. Esta propiedad se relaciona directamente con la superficie específica del material y el volumen y tamaño de los poros. Este parámetro va a ser el que va a cuantificar el coste de un determinado proceso de adsorción, ya que determina la cantidad de adsorbente necesaria y por ende el coste, volumen del equipo o incluso el dispositivo de adsorción [26].
- Cinética: Estudia la resistencia al transporte en las zonas interparticulares. Es un factor crucial, puesto que va a permitir controlar la duración de un ciclo en los procesos de adsorción en lecho fijo. Como norma general la velocidad del proceso viene dada por la difusión interna [26].
- Selectividad: Como su propio nombre indica, se trata de la capacidad de adsorber de manera selectiva determinadas especies químicas presentes en una mezcla. Se puede expresar como la relación entre la cantidad adsorbida de un determinado compuesto y la cantidad de otro que se encuentre en la mezcla y que igualmente podría haber sido adsorbido [27].
- Regenerabilidad: Es la capacidad de mantener sus propiedades textuales y mantener su capacidad de adsorción tras un determinado número de ciclos de uso. Esta se puede lograr empleando la elución de un disolvente que sea más afín que el adsorbente peor el adsorbato, siendo este proceso la regeneración química [26].
- Propiedades mecánicas: Para actuar de manera correcta como adsorbente, un material debe tener una elevada resistencia mecánica, en el caso de ser utilizado en lechos fijos, una buena resistencia a la abrasión si se van a emplear en lechos móviles, fluidizados o tanques agitados [26].

Los adsorbentes que se pueden emplear en los diferentes procesos de adsorción se pueden clasificar en físicos y químicos. Los primeros podemos agruparlos en materiales inorgánicos, entre los que se encuentran las zeolitas, el gel de sílice o la alúmina activada, o materiales carbonosos como el carbón activado convencional y los tamices moleculares de carbono. Recientemente se ha comenzado a emplear nanotubos de carbono y demás adsorbentes de nueva generación como pueden ser los Metal Organic Frameworks, o las Periodic Mesoporous Silicas [26].

La cinética va a ser vital a la hora de diseñar y optimizar los materiales adsorbentes, permitiendo llevar cabo procesos altamente eficientes. El cálculo del tiempo de contacto y la cantidad de adsorbente necesario para la adsorción va a resultar un parámetro crucial a la hora diseñar un sistema de adsorción. Por otro lado, la rapidez con la que se va a llevar a cabo el proceso va a ser un elemento que va a permitir una evaluación de viabilidad económica [28].

En el proceso de adsorción de un gas, el soluto se desplaza del seno de un gas al centro activo en la superficie del sólido, donde se produce la adsorción. Este proceso se lleva a cabo en diferentes etapas [29]:

1) Transporte externo del soluto del seno del gas hacia la película gaseosa que rodea al adsorbente. Es un proceso que se va a ver influenciado por factores como la concentración del adsorbato en el gas, la velocidad a la que se está desplazando el flujo de gas, y la distancia que hay entre el adsorbato y la superficie del adsorbente [30].
2) Transferencia del soluto a través de la capa límite a la superficie del adsorbente. En el momento en el que el adsorbato se encuentra en la película gaseosa, tiene que atravesarla con el fin de alcanzar la superficie del adsorbente. La velocidad de transferencia a través de la capa límite se va a ver condicionada por factores como, la difusividad del adsorbato en la corriente de gas, las propiedades de esa capa límite [31].
3) Difusión inter-particular. Una vez que el adsorbato alcanza la superficie del adsorbente, este se va a mover entre las partículas del adsorbente antes de alcanzar los poros del sólido. Es una etapa que va a tener gran relevancia a la hora de utilizar adsorbentes con una superficie porosa como el carbón activado y las zeolitas [32].
4) Difusión intra-particular en el interior de los poros de los sólidos adsorbentes. Cuando el adsorbato alcanza los poros del adsorbente, se va a mover por el interior de estos. La eficiencia

de un determinado proceso de difusión va a depender de del tamaño y forma de los poros, y de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente en el interior de los poros [30].

5) Adsorción de las moléculas en la superficie de los poros internos del adsorbente (Esta es la etapa de adsorción). En esta etapa final el adsorbato se va a adsorber en los poros internos del adsorbente, generando así una capa adsorbida. En esta etapa las moléculas se adhieren a la superficie del adsorbente debido a fuerzas intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals o determinados enlaces químicos, los cuales van a depender de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente [33].

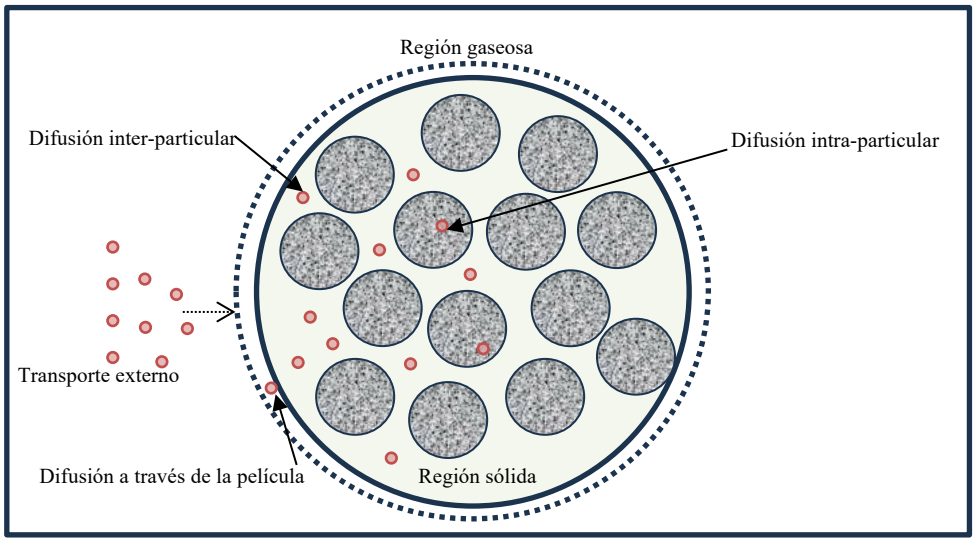


Figura 2-13. Esquema del proceso de adsorción desde un punto de vista cinético (Autoría propia basada en [34])

Por medio de una serie de modelos se va a poder comparar los parámetros de adsorción de las diferentes opciones. Estos modelos permiten optimizar los mecanismos de adsorción, determinando la dependencia de los resultados de un proceso de adsorción con las propiedades de la superficie del adsorbente. En la Tabla 2-3 se muestran las diferentes ecuaciones de los modelos cinéticos que rigen el comportamiento de los materiales adsorbentes.

Como se puede ver en la Tabla 2-3, existen numerosos modelos cinéticos según el proceso que se desee cuantificar:

- Difusión Externa: Ecuación de Fick.
- Difusión Interna: Modelo de Crank.
- Modelo difusional complejo: Modelo de Geankopolis y Leyva-Ramos.
- Adsorción: Langmuir, Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Elovich, etc.

El presente proyecto se basa en el estudio de una serie de ellos (Apartado 3.3) con el fin de determinar cuál de ellos se ajusta mejor a los diferentes materiales empleados en el proceso de purificación de gases.

Modelos	Ecuación diferencial	Ecuación Integrada
Modelo Pseudo-Primer orden	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$
Modelo Pseudo-Segundo orden	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$
Modelo MO	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_1 \cdot (q_e - q_t) + k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	-
Ecuación de Ritchie	$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \partial \cdot (1 - \theta)^n$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-\partial \cdot t})(n = 1)$ $q_t = q_e - q_e \cdot [1 + (n-1) \cdot \partial t]^{\frac{1}{1-n}}$ $(n \neq 1)$
Modelo PNO	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_n \cdot (q_e - q_t)^n$	$q_t = q_e \cdot (1 - \frac{1}{1 + (n-1) \cdot e^{n-1\frac{k}{n} \cdot \frac{t^1}{n} - 1}})$ $(n \neq 1)$
Modelo de Elovich	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t)$
Modelo de Boyd para difusión externa	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = R \cdot (q_\infty - q_t)$	$q_t = q_\infty \cdot (1 - e^{-R \cdot t})$
Modelo de Frusawa y Smith	-	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + m_s \cdot K} + \frac{m_s \cdot K}{1 + m_s \cdot K} \cdot e^{\frac{-1 - m_s \cdot K}{m_s \cdot K} \cdot k}$
Modelo de Mathew y Weber	-	$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k}$
Modelo EMT	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \frac{k_s}{\rho} \cdot (C_e - C_t) = k_e \cdot (C_t - C_e)$	-
Modelo de Boyd para difusión intraparticular	-	$B_t = 2\pi - \frac{\pi^2 \cdot F}{3} - 2\pi \cdot \left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ $(0 \leq F \leq 0{,}85)$ $B_t = -ln\frac{\pi^2 F}{6}(1 - F)$ $(0{,}86 \leq F \leq 1)$
Modelo de Weber-Morris	-	$q_t = k_{W\&M} \cdot t^{1/2}$
Modelo IMT	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_{int} \cdot (q_e - q_t)$	-
Modelo Cinético de Langmuir	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_a \cdot C_t \cdot (q_e - q_t) - k_d \cdot q_t$ $\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_a \cdot C_t \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta$	-
Modelo AAS	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_a \cdot \left(C_0 - \frac{m \cdot q_t}{V}\right) \cdot (q_{mx} - q_t) - \frac{k_a}{K_L} \cdot q_t$	-
Ecuación de Ritchie de orden n	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_n \cdot (q_e - q_t)^n$	$q_t = q_e - \left((n-1) \cdot k_n \cdot t + q_e^{1-n}\right)^{\frac{1}{1-n}}$

Tabla 2-3 Modelos cinéticos de adsorción (Autoría propia basada en [35])

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Definición del experimento

La finalidad del presente proyecto es analizar el comportamiento de diferentes materiales actuando como adsorbentes, en el proceso de adsorción del dióxido de carbono. Los datos tomados en el experimento se compararán con una serie de modelos cinéticos, con el fin de determinar cuál rige su comportamiento y lo que esto conlleva.

3.1.1 Materiales

Los materiales que se han utilizado para realizar diferentes pruebas se pueden agrupar en tres grandes bloques:

- Físicos:
  - Arcillas: Pese a ser conocidos principalmente por sus aplicaciones en la industria de las cerámicas y materiales refractarios, presentan una gran aplicación en el mundo de la descontaminación. Esto se debe a sus grandes propiedades de intercambio iónico y de adsorción [36]. Este tipo de material ofrece grandes ventajas debido a su bajo coste en relación con otra clase de adsorbentes, a su baja toxicidad y compromiso con el medio ambiente [37]. Las arcillas utilizadas han sido:
    - Caolín: También conocido como arcilla blanca, es el compuesto predominante en la Caolínita. Presenta una gran inercia ante agentes químicos, es inodoro, aislante eléctrico, presenta una gran estabilidad química, es moldeable y fácilmente extraíble. También resiste a altas temperaturas y no es ni toxico ni abrasivo [38]. Presenta una gran capacidad de adsorción en medios ácidos, permitiendo la adsorción tanto de sustancias orgánicas como de metales pesados. Se empleará con caudales de 0,5 y 1 L/min.



Figura 3-1. Mineral de caolín (Fuente: [39])

- Metacaolín: Se trata de un material derivado del caolín con grandes propiedades puzolánicas que se obtiene por la calcinación de Caolínes a una elevada temperatura en un horno rotativo, para posteriormente realizar una micronización y una molienda ultrafina. Presenta una gran superficie específica una vez realizada la calcinación, proporcionando una mayor capacidad de adsorción [40]. Posee una polaridad superficial que le permite adsorber determinados tipos de moléculas. Al igual que el caolín tiene una gran capacidad de adsorción de gases, compuestos orgánicos y metales pesados. Se empleará con caudales de 0,5 y 1 L/min.
- Zeolita: Son aluminosilicatos que presentan unas cavidades de tamaño molecular. Contienen grandes iones y moléculas de agua con libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico [41]. Su cualidad principal reside en el intercambio iónico, sin dejar de lado sus cualidades de adsorción de gases, permitiendo una adsorción selectiva. Esto hace que la zeolita tenga diversas aplicaciones en campos como la agricultura, nutrición, depuración de aguas, o el filtrado de los gases [42] .Se llevarán a cabo pruebas con la zeolita en estado natural, con un tamaño entre 1 y 3 cm a 0,5 y 1 L/min de caudal. Por otro lado se realizarán pruebas con la zeolita en polvo y calcinada con los mismos caudales.



Figura 3-2. Mineral de zeolita (Fuente: [43])

- Carbón activado: Se trata de un material poroso con muchos canales diminutos y gran superficie, lo que lo convierte en un material idóneo para la captura y adsorción del dióxido de carbono. La capacidad del carbón activado es limitada, por lo que, extrapolando la captura a grandes escalas, habría que tener en cuenta factores como la capacidad de adsorción, el consumo de la energía de regeneración y la viabilidad económica. El carbón activado presenta buenas propiedades adsorción física y químicas debido a las fuerzas de atracción intermoleculares (adsorción física) y los enlaces químicos (adsorción química). Una de las principales ventajas es la cualidad de que pueda regenerar por tratamientos térmicos y su posterior reutilización [44]. A su vez permite seleccionar el compuesto a adsorber, en función de la superficie y condiciones de operación, permitiendo esto adaptar la captura a diferentes aplicaciones. A la hora de emplearlo, es vital el conocimiento de los parámetros de caudal, presión y temperatura. En este proyecto se empleará en forma de pellets, polvo y granular, tanto a 0,5 como a 1 L/min.



Figura 3-3. Carbón activado (Fuente: [45])

- Silica gel: Es un sólido inorgánico que se puede encontrar en forma de arena generalmente. Es el principal compuesto de la corteza terrestre y es bastante estable, hablando en términos químicos y térmicos. Pese a que su principal uso sea en el ámbito de la cosmética, permite una capacidad de absorción de la humedad de un 40%. En polvo aumenta sus capacidades de adhesión y adsorción [46]. Dentro de la adsorción de gases la más utilizada es la sílice amorfa que debido a su superficie porosa y la geometría de su superficie, favorecen la capacidad de purificar y eliminar contaminantes de los gases. También permite la adsorción de compuestos orgánicos, en mayor o menor cantidad en función del tipo de sílice y de las condiciones en las que se opere. Al igual que el carbón activado, permite la selectividad a la hora de adsorber en función de las condiciones y la forma de la sílice. Los experimentos se llevarán a cabo con silica a 0,5 y 1 L/min.

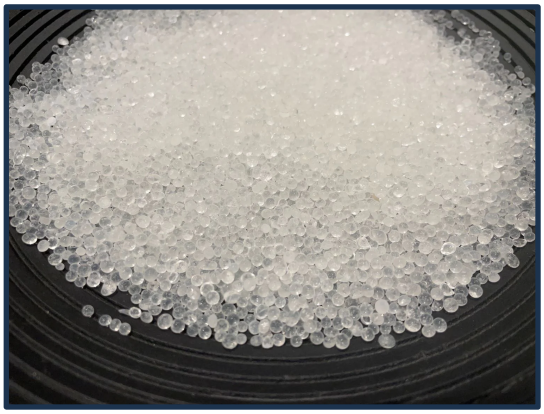


Figura 3-4. Silica en bolas (Fuente: [47])

- Químicos:
  - Dolomita: Es un mineral compuesto por calcio y magnesio. Posee un elevado grado de pureza, estabilidad química y presenta importantes aplicaciones en la metalurgia, la cerámica y la pintura. A su vez permite modificar el pH de los suelos, con el fin de regular su acidez y mejorar el rendimiento de los cultivos. También puede actuar como aislante térmico. Presenta una capacidad de adsorción menor en comparación con zeolitas o carbones activados derivado de un limitado intercambio iónico [48].Se experimentará con él a caudales de 0,5 y 1 L/min tanto en estado natural como en forma de piedras.



Figura 3-5. Dolomita en mineral (Fuente: [46])

- Cal: Se trata de un material cementante obtenido de la roca caliza. Es un carbonato de calcio que cuando se calcina a elevada temperatura pasa a ser un óxido de calcio. Presenta múltiples aplicaciones, destacando la afinidad con el agua y derivados del petróleo. Es duro, estable y presenta un elevado pH. Tiene múltiples aplicaciones en la vida cotidiana, como mampostería, repellados, pinturas, etc. [49] . Presenta una elevada velocidad de captura de contaminantes ácidos que son transportados por una corriente gaseosa, neutralizándolos y adsorbiendo iones de hidrógeno. La reacción de estos gases con la cal genera un compuesto sólido [50]. En el presente proyecto se emplearán caudales de 0,5 y 1 L/min.



Figura 3-6. Cal viva (Fuente: [51])

3.1.2 Experimento de captura

El experimento de captura que se ha llevado a cabo en el laboratorio va a proporciona la cantidad de dióxido de carbono adsorbida por los diferentes compuestos. El dispositivo experimental consiste en:

- Una botella (1) con el gas que se va a circular, la cual contiene una mezcla de gases con la siguiente composición: 50% H_2, 15% CO_2, 15% CH_4, 20% CO.
- Esta botella se conecta a una válvula (2) que abre y cierra el paso del gas al circuito.
- Un manómetro manual (3) va a permitir regular la presión a la que se va a realizar el experimento. En el caso del presente proyecto se realizará a 0,5 ,1 y 2 bar.
- Posteriormente, el gas pasará por un caudalímetro (4) para regular el flujo del aire en el proceso.
- Acto seguido el flujo de gas accede a la parte inferior del tubo (5) donde se encuentra el material adsorbente.
- El gas ascenderá hasta la parte superior del tubo (6) por donde saldrá pasando por un segundo caudalímetro, que en este caso medirá el caudal de salida.
- De aquí ira al analizador estacionario (7) para la medición de gases (modelo maMos Madur) el cual posee una pequeña bomba de succión para facilitar la entrada de los gases al medidor. Este cuenta con un sensor para cada gas, proporcionando el volumen porcentual de. H_2, CO_2, CH_4 y CO.

- Del medidor se extraen los gases por medio de un conducto al exterior (8).

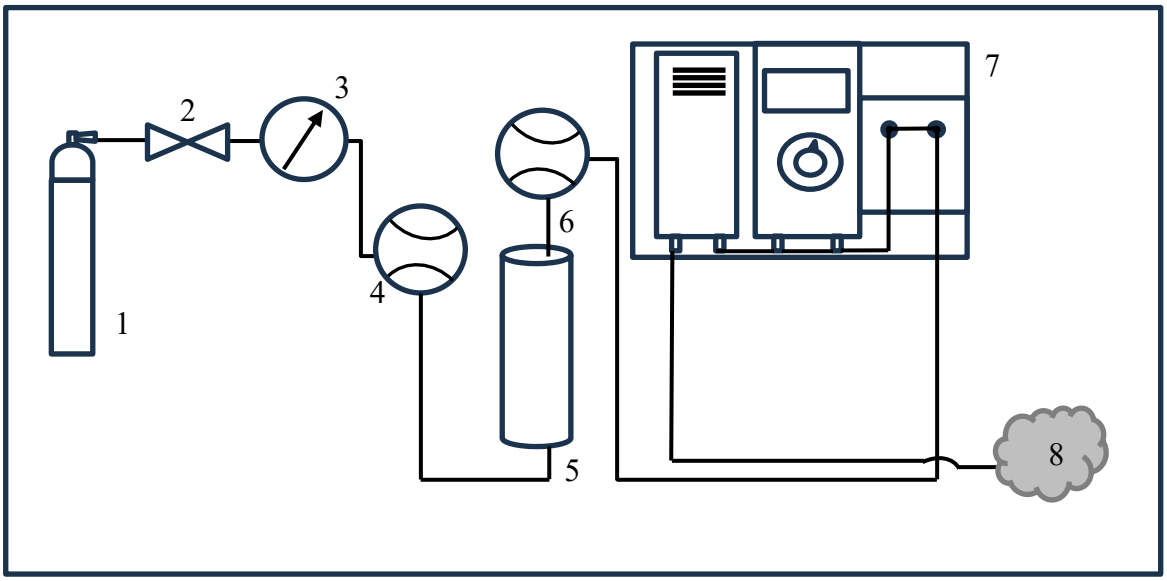


Figura 3-7. Esquema del montaje del proceso de adsorción

A la hora de preparar el tubo que posee el material adsorbente se realizará en un tubo de 16 centímetros. En el fondo del tubo se colocará una porción de algodón y dos estropajos (uno de acero inoxidable y otro de fibra abrasiva. Todo esto se colocará con el fin de que sirva de filtro frente a las impurezas que presente el gas. Una vez colocado el adsorbente se vuelven a poner las tres mismas capas con el fin de que sirva de filtro para las impurezas que puedan salir al medidor. En la Figura 3-8 se representa un esquema de la disposición del tubo.

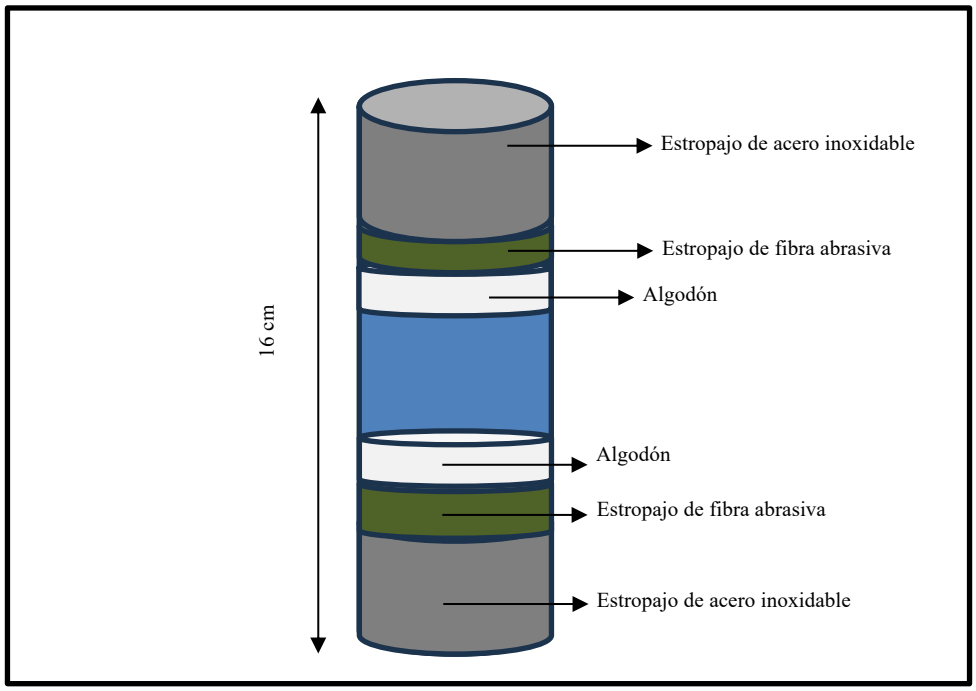


Figura 3-8. Esquema de preparación de tubo con el adsorbente

Los datos proporcionados del porcentaje de CO_2 presente en el gas que llega al medidor se tratarán en una hoja de cálculo para así determinar la cantidad adsorbida, y posteriormente hacer el estudio cinético.

3.2 Determinación de la capacidad de adsorción

Los datos proporcionados por el medidor de gases se exportan a una hoja de cálculo por medio de un software llamado Madur. En esta hoja de cálculo se facilitan datos de porcentaje volumétrico de H_2, CO_2, CH_4 y CO. Este valor representa el porcentaje de cada uno de estos compuestos presentes en la corriente del gas que sale del adsorbedor.

La capacidad de adsorción (en mg de contaminante por kg de adsorbente) de cada uno de los materiales se puede obtener por medio de la curva de ruptura obtenida a partir de una representación de la cantidad del porcentaje de compuesto que se desea adsorber en cada instante (C) con el porcentaje presente en el gas de entrada (Co). El experimento se lleva a cabo hasta que la concentración de salida del contaminante que se desea purificar equivale a la de entrada (C=Co), es decir que la curva finaliza cuando la relación representada en el eje Y de la curva de ruptura adquiere el valor 1.

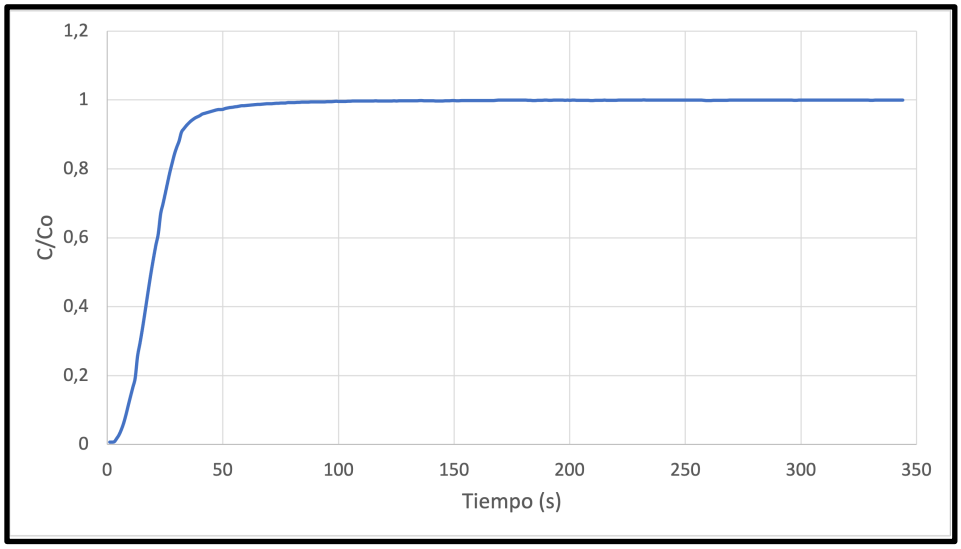


Figura 3-9. Curva de ruptura de CO_2 del caolín obtenida experimentalmente

Integrando el área que abarca la curva representa la cantidad del CO_2 que hay presente en el gas. Por tanto, a partir de la integración del área situada en la parte superior de la gráfica (por encima de la curva), se puede determinar la capacidad de eliminación en miligramos de CO_2 por gramos de adsorbente de cada uno de los materiales empleados en el experimento.

$$q_t = \frac{Q \cdot MW}{V_M \cdot w} \cdot (C_O \cdot t - \int_0^t c(t) \cdot dt) \qquad \textit{Ecuación 3-1}$$

Donde q_t representa la cantidad adsorbida en cada instante (mg/kg adsorbente), Q es el caudal de entrada (m^3/s) del gas, w representa el peso del adsorbente que se ha empleado en kilogramos, MW es el peso molecular del contaminante que se desea eliminar (en este caso el dióxido de carbono) en ($kg \cdot mol^{-1}$), V_M representa el volumen molar del gas a temperatura ambiente, el cual es 22,4 $mL/mmol^{-1}$, C_o es la concentración del contaminante a la entrada y C(t) es la concentración a la salida en cada instante [52].

Experimentalmente, el cálculo del área que queda sobre la curva se puede llevar a cabo por medio de una aproximación de trapecios en cada intervalo de tiempo. El sumatorio de estas áreas equivale al valor del área y por tanto la cantidad del contaminante adsorbida en cada instante.

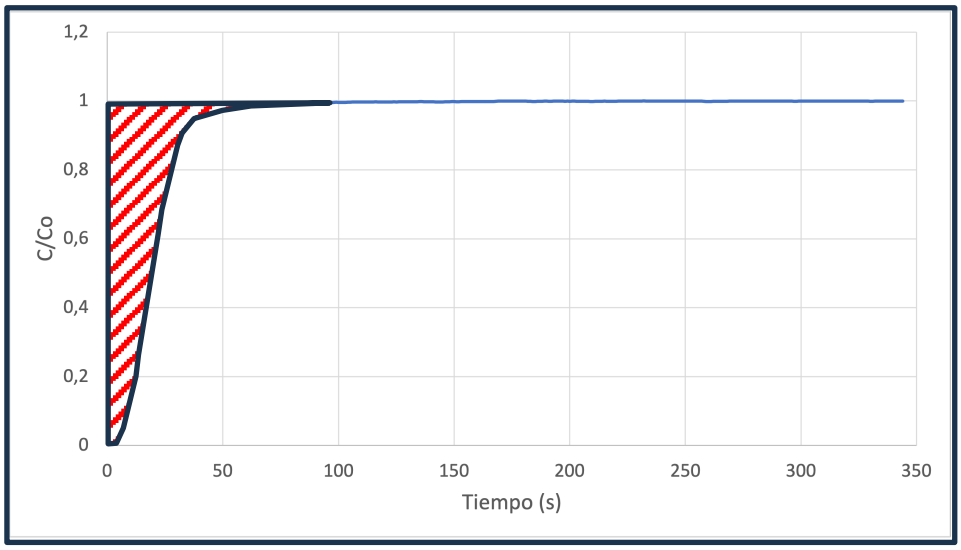


Figura 3-10. Curva de ruptura con trapecios determinar la cantidad adsorbida

El cálculo de la cantidad adsorbida para cada uno de los instantes es acumulativo, es decir, la cantidad adsorbida en un determinado momento equivale a la suma del área (cantidad adsorbida) en todos los momentos anteriores, junto con la del que se desea calcular. Como todo paralelogramo el área de cada uno de los trapecios es el producto de la base con la altura. La base va a tener el valor de la unidad ya que la cantidad adsorbida se va a calcular para cada segundo del experimento. La altura se va a aproximar por medio de:

$$h_t = \frac{C_t + C_{t-1} - C_{t=0}}{2} \qquad \textit{Ecuación 3-1}$$

Donde C_t equivale al valor de la concentración de dióxido de carbono en el instante determinado, C_{t-1} es el valor de la concentración en el instante inmediatamente anterior, y $C_{t=0}$ corresponde al valor de la concentración en el instante inicial. De esta forma se puede determinar la diferencia de altura entre dos instantes, quitándole la altura inicial pudiendo suponer esta un pequeño error.

A la hora de representar la cantidad adsorbida en función del tiempo, existe un pequeño intervalo de tiempo en el que la cantidad adsorbida es nula. Este intervalo se conoce como el tiempo de ruptura y es el tiempo precisa un determinado material para comenzar a adsorber el gas con el que se está experimentando. Para obtener este valor de los datos experimentales, se realizó la relación entre los datos de cada una de las concentraciones para cada instante y la concentración en el equilibrio. Se consideró como el tiempo de ruptura aquel en que la proporción excedía de 0,05, considerándose esta una proporción significativa como para determinar que el material ha comenzado a adsorber.

3.3 Modelos cinéticos

Una vez realizados los cálculos de las cantidades de dióxido de carbono adsorbidas a lo largo del experimento, se realizarán ajustes a diferentes modelos cinéticos con el fin de determinar a cuál se aproxima más, y por lo tanto cual rige el comportamiento de cada uno de los adsorbentes empleados.

3.3.1 Modelo de Pseudo-primer orden

Este modelo se planteó por primera vez en 1947 por Glueckau y Coates, pero fue formalizado por Lagergren en 1898 [53], basándose en la ley de Flick. Esta ley establece que las moléculas de un determinado líquido después de evaporarse se difunden por el aire, distribuyéndose en todo el espacio circundante.

$$J = -D \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \qquad \textit{Ecuación 3-3}$$

Donde D es el coeficiente de difusión (m^2/s), el cual es característico tanto del soluto como del medio en el que se va a disolver. Y J es la densidad de la corriente de las partículas ($mg/m^2 \cdot s$), el número efectivo de las partículas que van a atravesar en una unidad de tiempo un determinado área unitaria y perpendicular a la dirección de la difusión.

Esta ley afirma que la velocidad a la que se va a llevar a cabo una adsorción es directamente proporcional al número de activos libres disponibles en la superficie de un determinado adsorbente [34]. Por otro lado, se va a suponer una determinada fuerza impulsora lineal como la diferencia entre la cantidad de gas adsorbida en el equilibrio, y la adsorbida en un momento determinado. Con estas dos consideraciones se obtiene:

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot (q_e - q) \qquad \textit{Ecuación 3-4}$$

En este caso la k (s^{-1}) es la constante de velocidad de Pseudo-primer orden (PPO), la cual considera todos los posibles mecanismos de adsorción, q_e es la cantidad del soluto adsorbido en equilibrio por unidad de masa de adsorbente ($mg \cdot kg^{-1}$), Q es la cantidad adsorbida en un determinado momento. Estableciendo las condiciones límites de tiempo y cantidad adsorbida para la ecuación anterior, se puede integrar entre valores de $q_t = 0$ en el instante inicial (t = 0), y $q_t = q_e$ cuando t = ∞. De esta forma se obtiene:

$$q = q_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \qquad \textit{Ecuación 3-5}$$

De esta manera se pueden representar los diferentes valores del logaritmo neperiano de la diferencia de la cantidad adsorbida con la cantidad adsorbida en cada momento, con respecto al tiempo, y obtener así la constante de PPO y la capacidad de adsorción en el equilibrio a partir de la pendiente y la ordenada en el origen respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \qquad \textit{Ecuación 3-6}$$

El valor de esta constante puede cuantificarse en función de los valores de difusividad global (De), el tamaño de la partícula a adsorber (rp) y un factor que depende de la geometría de la partícula (Ω). En el caso de realizar un proceso de adsorción con partículas esféricas, tendrá un valor de 15, y si son cilíndricas 8 [54].

$$k = \Omega \cdot \frac{D_e}{r_p^2} \qquad \textit{Ecuación 3-7}$$

El modelo de Pseudo-primer orden representa la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, siendo el más adecuado para ajustar los procesos de adsorción de dióxido de carbono por medio de adsorbentes físicos [55].

3.3.2 Modelo de Pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado en 1984 por Olvier Blanchard [55]. El modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos de un adsorbente y que la velocidad de adsorción es controlada por las interacciones químicas que se dan entre el adsorbato y el adsorbente, siendo esto la adsorción química, o quimisorción. También se puede deber a las fuerzas de Van der Waals que se establecen entre estos, siendo esto la fisisorción [56]. De tal forma que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios de adsorción que se encuentran disponibles

en la superficie del adsorbente. La ecuación de la velocidad de adsorción se puede definir de forma diferencial como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \qquad \textit{Ecuación 3-8}$$

Donde k_2 (kg·mg^{-1} ·s^{-1}) es la constante cinética de Pseudo-segundo orden (PSO). Integrando esta ecuación entre los valores de condición límite cantidad adsorbida $q_e = 0$ en el instante inicial, y $q_t = q_e$ cuando t = ∞.

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k \cdot t} \qquad \textit{Ecuación 3-9}$$

Se puede representar el valor de $\frac{t}{q_t}$ para obtener los valores de la constante de PSO (k_2) y cantidad adsorbida en equilibrio (q_e) a partir de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \textit{Ecuación 3-10}$$

Este modelo permite representar la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbentes y adsorbato en una monocapa de la superficie del sólido [57].

3.3.3 Modelo de Elovich

El modelo de Elovich se emplea generalmente en la adsorción química. Basa su desarrollo en la suposición de que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por tanto van a exhibir la energía de activación [58]. En todas aquellas reacciones que requieran de la adsorción química de gases en una superficie sólida sin desorción de gases, la velocidad se va a ver reducida con el tiempo. Esto se debe al aumento de la cobertura de la superficie de un determinado sólido [59]. Este comportamiento se va a ver cuantificada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \qquad \textit{Ecuación 3-11}$$

Donde α representa la velocidad adsorción inicial (mg/kg s) y β (s^{-1}) relaciona la superficie cubierta con la energía de activación para la adsorción química. Esta expresión se puede simplificar asumiendo que $\alpha \cdot \beta \cdot t > 1$, y aplicando las condiciones de cantidad adsorbida $q_t = 0$ en el instante inicial, y $q_t = q_t$ para cualquier $t = t$. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \qquad \textit{Ecuación 3-12}$$

A partir de la representación de esta ecuación se pueden obtener los valores de α (mg·kg$_{ads}^{-1}$·s^{-1}) y β (s^{-1}) por medio de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente [60].

3.3.4 Modelo de Weber-Morris

Conocido como el modelo de intrapartículas, fue desarrollado en 1963 [61] y se basa en que un proceso controlado por la adsorción en los poros posee una velocidad inicial directamente proporcional a la concentración del adsorbato. La difusión en los poros del adsorbente se basa en el transporte del adsorbato por la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión en el propio sólido [62]. Este modelo establece que si la difusión intra-partícula es la etapa que controla el proceso de adsorción, la capacidad de adsorción se rige por la siguiente expresión:

$$q_t = K_{WM} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \qquad \textit{Ecuación 3-13}$$

La K_{WM} (mg·kg·s$^{-1/2}$) representa la constante de velocidad intraparticular y la C es una constante que permite conocer el espesor de la película fluida que va a rodear a la superficie del adosrbente. Esta constante también se le denomina capa límite.

En el caso de que la difusión intraparticular sea la única etapa presente en el proceso de adsorción, la representación de la cantidad adsorbida frente al tiempo es una línea recta que va a pasar por el origen. No obstante, es frecuente la presencia de multilinealidad, siendo delator de diferentes etapas en el proceso de adsorción [63]. En las gráficas que se representa la difusión intraparticular, la multinealidad ocurre en tres etapas:

1) La primera etapa indica una adsorción instantánea o una adsorción en la superficie externa, es decir, que el adsorbato se desplaza a la superficie externa del adsorbente, y está relacionada con la difusión del dióxido de carbono en la capa límite.
2) En la segunda etapa se lleva a cabo una adsorción gradual en donde la difusión intraparticular es quien limita la velocidad, ya que el adsorbato viaja en el interior de los poros del adsorbente.
3) En la tercera y última etapa se representa el equilibrio final en donde la difusión intraparticular empieza a disminuir debido a la saturación de los activos del adsorbente [64].

3.3.5 Modelo de Avrami

Originalmente este modelo fue desarrollado con el fin de describir la transición de fase y el crecimiento de los cristales de diferentes materiales [65]. El modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_A^{n_A} \cdot t_A^{n_A - 1} \cdot (q_e - q_t) \qquad \textit{Ecuación 3-14}$$

En esta ecuación se presenta la k_A (L·kg^{-1}·s^{-1}) como la constante cinética y n_A como el exponente de Avrami. Este exponente representa los cambios que se puedan llegar a producir en el proceso de adsorción. Asimismo, representa el crecimiento dimensional de los lugares donde se lleva a cabo la adsorción de la siguiente manera [66]:

- $n_A = 1 \rightarrow$ Implica una adsorción homogénea en la que se presenta la misma probabilidad de que la adsorción se lleve a cabo en cualquier región para un determinado tiempo
- $n_A = 2 \rightarrow$ Representa el crecimiento unidimensional.
- $n_A = 3 \rightarrow$ Supone el crecimiento en dos dimensiones.
- $n_A = 4 \rightarrow$ Representa el crecimiento tridimensional [67].

La forma integrada de este modelo cinético se representa por:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-\frac{(k_A \cdot t)^{n_A}}{n_A}}) \qquad \textit{Ecuación 3-15}$$

3.3.6 Ecuación de Ritchie

La ecuación de Ritchie se propuso por primera vez para modelar cinéticamente la adsorción de gases en sólidos [68]. La explicación física de la ecuación de Ritchie se basa en la adsorción del gas en las zonas activas del adsorbato, de esta forma el adsorbato puede ocupar n zonas activas. Esta ecuación no tiene en consideración el proceso de desorción. La ecuación de Ritchie se representa por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \alpha \cdot (1 - \theta)^n \qquad \textit{Ecuación 3-16}$$

Tras integrar la Ecuación 3-16 con la condición de que la cantidad adsorbida en el instante inicial (q_0) tiene valor 0, la ecuación se transforma en:

$$\theta = 1 - e^{-\alpha \cdot t} \rightarrow n = 1 \qquad \textit{Ecuación 3-17}$$

$$\theta = 1 - [1 + (n-1) \cdot \alpha \cdot t]^{\frac{1}{1-n}} \rightarrow n \neq 1 \qquad \textit{Ecuación 3-18}$$

El valor de θ se puede describir como el ratio entre q_t y q_∞. Este último se puede obtener en base a la concentración en equilibrio ($q_\infty = f(C_e)$, de tal forma que las ecuaciones se transformarían en:

$$q_t = q_\infty \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot t}) \rightarrow n = 1 \qquad \textit{Ecuación 3-19}$$

$$q_t = q_\infty - q_\infty \cdot [1 + (n-1) \cdot \alpha \cdot t]^{\frac{1}{1-n}} \rightarrow n \neq 1 \qquad \textit{Ecuación 3-20}$$

$$q_t = \frac{\alpha \cdot q_\infty \cdot t}{1 + \alpha \cdot t} \qquad \textit{Ecuación 3-21}$$

Özer desarrolló en 2007 el modelo de Pseudo-n orden (PNO) para modelar la cinética de adsorción, en un experimento con datos de Pb (II) en ácido sulfúrico tratado [69], obteniendo la siguiente expresión:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_n \cdot (q_e - q_t)^n \qquad \textit{Ecuación 3-22}$$

Para n = 1, el modelo PNO es equivalente al modelo PPO. Por tanto, integrando entre las condiciones iniciales de $q_0 = 0 \; y \; n \neq 1$, el modelo PNO se convierte en:

$$q_t = q_e \cdot \left((n-1) \cdot k_n \cdot t + q_e^{1-n}\right)^{\frac{1}{1-n}} \qquad \textit{Ecuación 3-23}$$

3.4 Análisis de validación

Los ajustes, tanto de este material como de los siguientes a los diferentes modelos, se ha estudiado en base a una serie de parámetros estadísticos de la misma índole que el coeficiente de determinación:

- Coeficiente de determinación (R^2): Este coeficiente oscila entre 0 y 1 y permite conocer de qué manera se ajusta a una regresión lineal [70].

$$R^2 = \frac{\Sigma(q_{mean} - q_{cal})^2}{\Sigma(q_{cal} - q_{mean})^2 + \Sigma(q_{cal} - q_{ex})^2} \qquad \textit{Ecuación 3-24}$$

- R-cuadrado ajustado ($AdjR^2$): Este coeficiente permite ajustar o modificar el coeficiente de determinación teniendo en cuenta el número de parámetros o de variables que influyen en la ecuación del modelo [70].

$$AdjR^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{(N_{exp} - 1)}{(N_{exp} - N_{para} - 1)} \qquad \textit{Ecuación 3-25}$$

  Donde N_{exp} representa el número de experimentos, es decir, el número de medidas de cantidad adsorbida que se han tomado, y por ende el número de cantidades adsorbidas que se han calculado según cada uno de los modelos. N_{para} representa el número de parámetros o de variables independientes de cada una de las ecuaciones de los modelos.

- Coeficiente Chi-cuadrado ($\chi 2$) : Se trata de un coeficiente que permite comprobar la certeza de una hipótesis. Cuanto mayor sea el valor del coeficiente, quiere decir que mayor discrepancia hay entre la hipótesis y el valor real. En este caso, las hipótesis se refieren a las cantidades adsorbidas siguiendo cada uno de los modelos (q_{cal}) [71].

$$\chi 2 = \sum \frac{\left(q_{exp} - q_{cal}\right)^2}{q_{cal}^2} \qquad \textit{Ecuación 3-26}$$

- Suma de errores cuadrados (SSE): La suma de los cuadrados se define como la diferencia al cuadrado de los valores observados y aquellos predichos por el modelo. El objetivo es minimizar el SSE, con el fin de ajustar un determinado modelo a los datos experimentales [72].

$$SSE = \sum \left(q_{exp} - q_{cal}\right)^2 \qquad \textit{Ecuación 3-27}$$

- Error cuadrático medio (MSE): Representa el valor promedio de los errores al cuadrado [72].

$$MSE = \frac{SSE}{Nexp} = \frac{1}{N_{exp}} \sum \left(q_{exp} - q_{cal}\right)^2 \qquad \textit{Ecuación 3-28}$$

- Coeficiente hibrido (HYBRID): El coeficiente hibrido permite ajustar un determinado modelo por diferentes ajustes [72].

$$HYBRID = \frac{100}{N_{exp} - N_{para}} \sum \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \qquad \textit{Ecuación 3-29}$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a presentar y analizar los diferentes resultados que se han obtenido en base a los diferentes modelos cinéticos expuestos en el apartado 3.3. Estos resultados se obtienen en base al comportamiento de una serie de adsorbentes, tanto físicos como químicos, que actuarán acorde a un modelo u otro en su proceso de captura de CO_2. Los resultados de los ajustes se estudiarán en función a los diferentes parámetros estadísticos expuestos en el apartado 3.4 y para cada uno de ellos se determinará la bondad de los ajustes.

4.1 Adsorbentes físicos

Dentro de este tipo de adsorbentes se estudiarán en primer lugar los resultados obtenidos en materiales arcillosos, entre los que se encuentran el caolín, metacaolín y la zeolita. Por otro lado, se estudiará el comportamiento del carbón activado y la silica gel en las formas y caudales expuestas en el apartado 3.

4.1.1 Arcillas

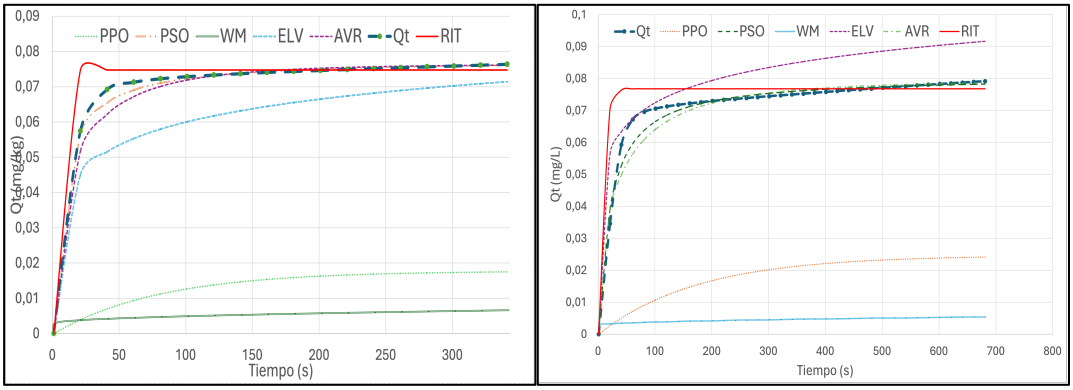
- Caolín:

  En la tabla 4-1 se representan los valores obtenidos de para cada uno de los parámetros de los diferentes modelos cinéticos, ajustados por métodos de regresión lineal y por medio de programas como MatLab para la ecuación de Ritchie.

CAOLÍN					
Q=0,5 $\frac{L}{min}$			Q= 1 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0125	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0057
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0177		$q_e\ (mg/kg)$	0,0246
	R^2	0,8663		R^2	0,8418
	$AdjR^2$	0,9820		$AdjR^2$	0,9749
	SSE	1,1603		SSE	2,0284
	MSE	0,0034		MSE	0,0030
	HYBRID	81,8555		HYBRID	75,4968
	X^2	12718,3697		X^2	14011,4803
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	1,7014	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,5817
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0777		$q_e\ (mg/kg)$	0,0807
	R^2	0,9996		R^2	0,9993
	$AdjR^2$	0,9999		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	0,0020		SSE	0,0043
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-1,7099		HYBRID	-0,5107
	X^2	1,9935		X^2	3,2229
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0002	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0001
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0029		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0028
	R^2	0,5795		R^2	0,6765
	$AdjR^2$	0,8221		$AdjR^2$	0,8950
	SSE	1,5264		SSE	3,2332
	MSE	0,0044		MSE	0,0047
	HYBRID	92,5511		HYBRID	93,3581
	X^2	54092,3630		X^2	156752,6905
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0591	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,1401
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	107,5269		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	100,0000
	R^2	0,7345		R^2	0,7872
	$AdjR^2$	0,9291		$AdjR^2$	0,9546
	SSE	0,0381		SSE	0,0772
	MSE	0,0001		MSE	0,0001
	HYBRID	9,8785		HYBRID	-20,2653
	X^2	13,2558		X^2	17,1232
AVRAMI	n	0,5703	AVRAMI	n	0,5614
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0232		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0088
	R^2	0,8839		R^2	0,8672
	$AdjR^2$	0,9864		$AdjR^2$	0,9823
	SSE	0,0035		SSE	0,0095
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-1,4080		HYBRID	-1,4696
	X^2	2,6246		X^2	6,3794
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0747	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0768
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,963		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,1118
	n	1,112		n	1,3904
	R^2	0,9865		R^2	0,9710
q_e	0,0763		q_e	0,0792	
T. Ruptura	5	s	T. Ruptura	20	s

Tabla 4-1. Parámetros cinéticos del caolín

Por otro lado, en la Figura 4-1 se puede observar la representación de la cantidad adsorbida de forma experimental con el tiempo junto con la cantidad teórica que adsorbe siguiendo cada uno de los modelos cinéticos para ambos caudales.



(a) **(b)**

Figura 4-1. Gráfica de modelos Caolín: a) 0,5 L/min b) 1 L/min

Para el caolín se comprueba que los modelos de Avrami (AVR) y Pseudo-segundo orden (PSO) son aquellos que ajustan mejor a los datos experimentales. Esto se puede observar ya que las gráficas de estos dos modelos son aquellas que más se aproximan a la que representa la cantidad de CO_2 adsorbida de manera experimental. Resultados similares fueron obtenidos Sayed A.Drweesh [73]. El valor de R^2 para el PSO es de 0,9996 y 0,9993 para ambos caudales lo que indica que estos modelos ajustan de manera casi perfecta mientras que el modelo de Ritchie, con un valor del coeficiente de determinación de 0,9865 y 0,9710 indica que no ajusta de manera tan perfecta como el modelo anterior pero también ajusta en gran medida.

En la Figura 4-2 se muestra gráficamente que el modelo PSO tiene un ajuste a la recta prácticamente perfecto, obviando el primer periodo de tiempo.

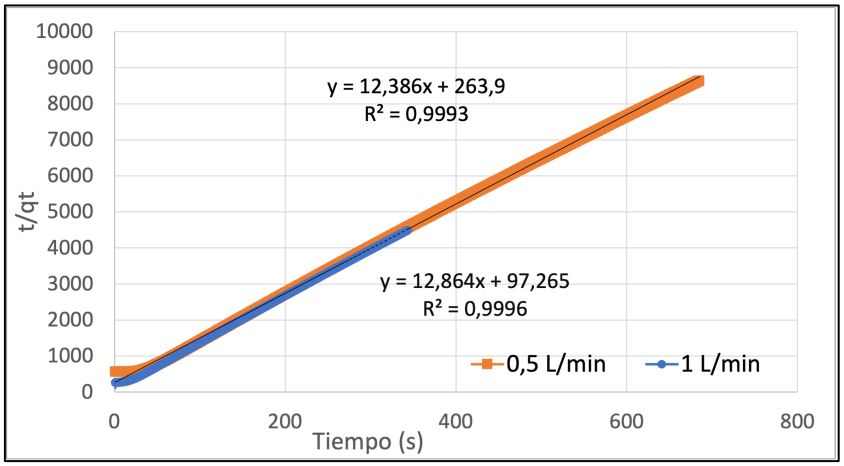


Figura 4-2. Ajuste del modelo PSO del Caolín

El ajuste al modelo de Pseudo-segundo orden implica que la concentración inicial del adsorbato es baja, en este caso se partió de una concentración de 15,32 mg/L para ambos caudales. Por otro lado, este modelo delata que la difusión se está llevando a cabo en el interior del adsorbente, donde el adsorbato ha atravesado la capa límite y este se está llevado una difusión en las zonas activas [56]. Esto lo corrobora la ecuación de Ritchie, ya que el ajuste a este modelo cinético implica que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas, siendo un ajuste característico de la adsorción de un gas sobre un adsorbente sólido o un líquido. El primer intervalo de tiempo en el que la curva producida por el modelo no ajusta a la recta puede deberse a que se está llevando a cabo la difusión externa o interna previa a la adsorción en las zonas activas característica del modelo de PSO.

Se puede concluir en que la difusión se está llevando a cabo en la zona interna o superficial. Al tratarse de un adsorbente físico, se puede suponer que se está llevando a cabo un

proceso de fisisorción, en el que la adsorción se basa en la capacidad de captura de cada uno de los poros presentes en la superficie del caolín gracias a las fuerzas que se establecen entre las superficies del adsorbato y el adsorbente [25]

El valor de su coeficiente de determinación se corrobora con los valores obtenidos para los diferentes parámetros estadísticos:

- Ajuste a R-cuadrado: Para ambos caudales, el modelo de PSO ajusta de manera perfecta considerando las variables participantes en la ecuación. 0,999 para 0,5 L/min y 1 para 1 L/min.
- Chi-cuadrado: El modelo de PSO no presenta la menor diferencia entre las hipótesis y los valores experimentales. Siendo el de Avrami el que si lo hace. Toma un valor de 1,9935 para 0,5 L/min y 3,2229 para 1 L/min.
- SSE: El modelo de PSO es el que presenta la menor diferencia de errores al cuadrado. El SSE es 0,002 para 0,5 L/min y 0,0043 para 1 L/min.
- MSE: Ya que el menor de los SSE era el de PSO y que para todos los modelos se llevaron a cabo el mismo número de pruebas, era de esperar que fuese el de PSO el que obtuviera el menor de los MSE.
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, vuelve a ser el de PSO el que presenta el mejor de los valores para ambos caudales. El valor de HYBRID es -1,7099 para 0,5 L/min y -0,5107 para 1 L/min.

En la Tabla 4-2 se muestran las diferentes expresiones para cada uno de los modelos y las cantidades máximas adsorbidas que verifican el ajuste al modelo de PSO.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0177 \cdot (1 - e^{-0{,}0125 \cdot t})$	0,0177
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0246 \cdot (1 - e^{-0{,}0057 \cdot t})$	0,0246
PSO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{1{,}7014 \cdot 0{,}0777^2} + \frac{1}{0{,}0777} \cdot t$	0,0777
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}5817 \cdot 0{,}0807^2} + \frac{1}{0{,}0807} \cdot t$	0,0807
W&M	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0002 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0029$	0,0066
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0001 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0028$	0,0054
ELOVICH	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{107{,}5269} \cdot \ln(1 + 107{,}5269 \cdot 0{,}0591 \cdot t)$	0,0714
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{107{,}5269} \cdot \ln(1 + 107{,}5269 \cdot 0{,}0591 \cdot t)$	0,0916
AVRAMI	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0232 \cdot t)^{0{,}5703}}{0{,}5703}})$	0,0761
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0088 \cdot t)^{0{,}5614}}{0{,}5614}})$	0,0786
RITCHIE	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0747 - \left((1{,}112 - 1) \cdot 0{,}963 \cdot t + 0{,}747^{1-1{,}112}\right)^{\frac{1}{1-1{,}112}}$	0,0747
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0768 - \left((1{,}3904 - 1) \cdot 0{,}1118 \cdot t + 0{,}747^{1-1{,}39}\right)^{\frac{1}{1-1{,}39}}$	0,0768
$q_e\ exp$	Q=0,5 $\frac{L}{min}$		0,0763
	Q= 1 $\frac{L}{min}$		0,0792

Tabla 4-2. Ecuaciones de los modelos para el Caolín

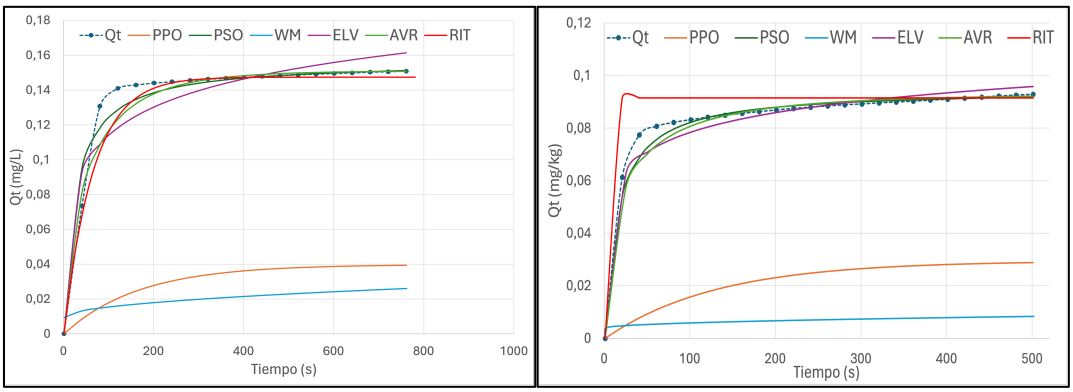
- Metacaolín:

En la Tabla 4-3 se pueden observar los datos obtenidos de cada una de las ecuaciones de las modelos planteadas en el apartado 3.

METACAOLÍN					
Q=0,5 $\frac{L}{min}$			Q= 0,1 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0077	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0060
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0295		$q_e\ (mg/kg)$	0,0398
	R^2	0,8622		R^2	0,8760
	$AdjR^2$	0,9809		$AdjR^2$	0,9846
	SSE	2,0594		SSE	9,5099
	MSE	0,0040		MSE	0,0120
	HYBRID	75,1024		HYBRID	78,1946
	X^2	11835,2223		X^2	13969,9145
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,7028	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,2480
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0945		$q_e\ (mg/kg)$	0,1564
	R^2	0,9995		R^2	0,9978
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	1,4327		SSE	0,0470
	MSE	0,0028		MSE	0,0001
	HYBRID	0,3332		HYBRID	-3,6888
	X^2	3745,5703		X^2	10,3759
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0002	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0006
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0039		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0095
	R^2	0,7173		R^2	0,5793
	$AdjR^2$	0,9198		$AdjR^2$	0,8223
	SSE	3,1937		SSE	11,6009
	MSE	0,0063		MSE	0,0146
	HYBRID	91,8230		HYBRID	83,0733
	X^2	67874,2477		X^2	27695,1416
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,1540	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0312
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	92,5926		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	42,9185
	R^2	0,8097		R^2	0,7518
	$AdjR^2$	0,9636		$AdjR^2$	0,9382
	SSE	0,0133		SSE	0,1331
	MSE	0,0000		MSE	0,0002
	HYBRID	-3,5830		HYBRID	-6,3690
	X^2	5,0401		X^2	17,6332
AVRAMI	n	0,5200	AVRAMI	n	0,7142
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0111		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0109
	R^2	0,8825		R^2	0,8885
	$AdjR^2$	0,9861		$AdjR^2$	0,9875
	SSE	0,0069		SSE	0,0484
	MSE	0,0000		MSE	0,0001
	HYBRID	-0,9923		HYBRID	-1,9606
	X^2	3,3997		X^2	9,5025
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0915	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,1474
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,45		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0149
	n	1,739		n	1,8652
	R^2	0,9981		R^2	0,9840
q_e	0,093		q_e	0,151	
T. Ruptura	6	s	T. Ruptura	54	s

Tabla 4-3. Parámetros cinéticos del metacaolín

El ajuste de cada uno de estos modelos permite representar una serie de gráficas que van a demostrar gráficamente que modelo es el que más se aproxima al comportamiento del metacaolín. Esto se representa en la Figura 4-3.



(a) **(b)**

Figura 4-3. Gráfica de modelos Metacaolín: a) 0,5 L/min b) 1 L/min

En esta gráfica se puede observar una correlación entre la proximidad de las gráficas de los modelos de PSO y Ritchie (RIT), con sus correspondientes coeficientes de determinación (R^2). Por tanto, son estos modelos los que apuntan a determinar su comportamiento.

Tal y como se expuso en el apartado 3.1, el metacaolín se obtiene por calcinación del caolín y con unas características bastante similares a este, por lo que cabría esperar que su comportamiento se rigiera por los mismos modelos que el caolín.

El modelo de PSO, con un R^2 de 0,9995 y 0,9978 para 0,5 y 1 L/min de caudal, se caracteriza por producirse una difusión en las zonas activas, siendo esto consecuente con la característica expuesta del metacaolín de su gran polaridad superficial [40], ayudando esto a obtener una mayor adsorción en la etapa final del proceso. Las fuerzas entre la superficie del metacaolín y el adsorbato favorecen a este proceso [56].Por otro lado, este modelo implica una concentración inicial de adsorbato baja, siendo en este caso de 15,26 mg/L. La aproximación del metacaolín a una línea de tendencia que determina su coeficiente de determinación, se puede observar en la Figura 4-4.

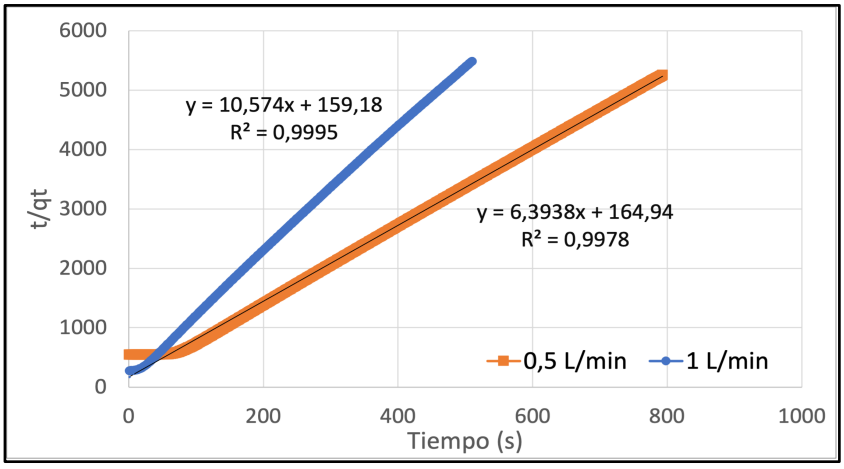


Figura 4-4. Ajuste del modelo PSO del Metacaolín

Esta hipótesis de comportamiento se complementa con su aproximación con un R^2 de 0,9981 y 0,9840 a la ecuación de Ritchie, la cual, aun careciendo de una explicación física, afirma que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas del adsorbato.

A las suposiciones anteriormente mencionadas acerca del modelo de PSO, se le añade las del modelo de Avrami que corrobora la adsorción en las zonas activas [66].

El valor de su coeficiente de determinación se corrobora con los valores obtenidos para los diferentes parámetros estadísticos:

- Ajuste a R-cuadrado: Con un valor de 1, ajustando así de manera perfecta en el caso de tener en consideración todas las variables que intervienen. Para ambos caudales, toma un valor de 1.
- Chi-cuadrado: El modelo de PSO no presenta la menor diferencia entre las hipótesis y los valores experimentales. Siendo el de Elovich el que obtiene el menor de los valores. Para Elovich los valores son de 5,0401 y de 17,6332 para 0,5 y 1 L/min.
- SSE: A la hora de determinar el cuadrado de los errores, es el modelo de Avrami el que presenta el menor de ellos. El SSE es de 0,0133 y 0,1331.
- MSE: Ya que el menor de los SSE era el de Avrami y que para todos los modelos se llevaron a cabo el mismo número de pruebas, era de esperar que fuese el de Avrami el que obtuviera el menor de los MSE. Alcanza un valor prácticamente nulo para ambos caudales
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, vuelve a ser el de PSO el que presenta el mejor de los valores. En el caso de un caudal de 0,5 es el de Avrami el que obtiene el mejor valor. El de PSO para 0,5 L/min toma un valor de 0,3332 y para 1 L/min -0,9932.

En la Tabla 4-4 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento del metacaolín en base a todos los modelos.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0295 \cdot (1 - e^{-0{,}0077 \cdot t})$	0,0295
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0398 \cdot (1 - e^{-0{,}006 \cdot t})$	0,0398
PSO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}7028 \cdot 0{,}0945^2} + \frac{1}{0{,}7028} \cdot t$	0,0945
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}2480 \cdot 0{,}1564^2} + \frac{1}{0{,}2480} \cdot t$	0,1563
W&M	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0002 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0039$	0,0084
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0006 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0095$	0,0267
ELOVICH	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{92{,}5926} \cdot \ln(1 + 92{,}5926 \cdot 0{,}1540 \cdot t)$	0,0960
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{42{,}9185} \cdot \ln(1 + 42{,}9185 \cdot 0{,}0312 \cdot t)$	0,1623
AVRAMI	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0111 \cdot t)^{0{,}52}}{0{,}52}})$	0,0922
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0109 \cdot t)^{0{,}7142}}{0{,}7142}})$	0,1508
RITCHIE	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0915 - \left((1{,}739 - 1) \cdot 0{,}45 \cdot t + 0{,}0915^{1-1{,}739}\right)^{\frac{1}{1-1{,}739}}$	0,0915
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1474 - \left((0{,}8652 - 1) \cdot 0{,}0149 \cdot t + 0{,}1474^{1-1{,}39}\right)^{\frac{1}{1-0{,}8652}}$	0,1474
$q_e\ exp$	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	0,093	
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,151	

Tabla 4-4. Ecuaciones de los modelos para Metacaolín

El modelo de Pseudo-segundo orden proporciona los valores de cantidad adsorbida en el equilibrio más aproximados a los que se obtuvieron de manera experimental, dejando patente que es el modelo que más ajusta el comportamiento cinético del metacaolín para ambos caudales.

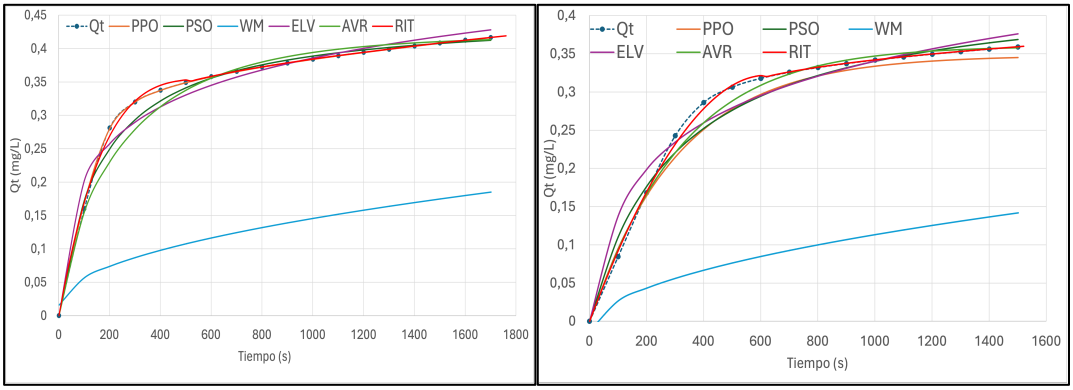
- Zeolita:

A la hora de realizar los experimentos con la zeolita, esta se empleó en su estado natural, en polvo y de manera calcinada. Los tres ensayos se llevaron a cabo con caudales de 1 y 0,5 L/min. En la Tabla 4-5 se pueden observar los diferentes datos para la zeolita en su estado natural.

ZEOLITA					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0023	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0032
	$q_e\ (mg/kg)$	0,2824		$q_e\ (mg/kg)$	0,3479
	R^2	0,9962		R^2	0,9903
	$AdjR^2$	0,9999		$AdjR^2$	0,9997
	SSE	34,7784		SSE	0,4490
	MSE	0,0197		MSE	0,0003
	HYBRID	41,2703		HYBRID	2,8197
	X^2	1.388,1483		X^2	9,8330
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0137	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0075
	$q_e\ (mg/kg)$	0,4516		$q_e\ (mg/kg)$	0,4428
	R^2	0,9976		R^2	0,9787
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	0,9995
	SSE	0,2493		SSE	0,4483
	MSE	0,0001		MSE	0,0003
	HYBRID	-0,7704		HYBRID	-1,7322
	X^2	9,7458		X^2	18,2989
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0041	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0040
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0160		$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0131
	R^2	0,9082		R^2	0,9122
	$AdjR^2$	0,9916		$AdjR^2$	0,9923
	SSE	90,4610		SSE	66,2973
	MSE	0,0512		MSE	0,0431
	HYBRID	60,1063		HYBRID	70,7675
	X^2	6.013,8775		X^2	12.526,7315
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0101	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0042
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	12,5471		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	11,3636
	R^2	0,9411		R^2	0,9266
	$AdjR^2$	0,9965		$AdjR^2$	0,9946
	SSE	0,6891		SSE	0,9165
	MSE	0,0004		MSE	0,0006
	HYBRID	6,9913		HYBRID	40,5041
	X^2	197,1643		X^2	1.834,3797
AVRAMI	n	0,7858	AVRAMI	n	1,0396
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0028		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0033
	R^2	0,9491		R^2	0,9856
	$AdjR^2$	0,9974		$AdjR^2$	0,9998
	SSE	0,5797		SSE	0,1797
	MSE	0,0003		MSE	0,0001
	HYBRID	-0,2636		HYBRID	0,1499
	X^2	16,0675		X^2	4,6726
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,3546	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,3216
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0047		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0017
	n	0,7596		n	0,4720
	R^2	0,994		R^2	0,9966
q_e	0,4191		q_e	0,3601	
T. Ruptura	114	s	T. Ruptura	217	s

Tabla 4-5. Parámetros cinéticos de la Zeolita

En la Figura 4-5 se pueden observar los datos obtenidos en base a cada uno de los modelos junto con los datos experimentales.



(a) (b)

Figura 4-5. Gráfica de modelos Zeolita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

Para ambos caudales, se muestra como el modelo de Pseudo-primer orden (PPO) es el más acorde a los datos experimentales. Esto se corrobora por medio de los valores de los coeficientes de determinación, siendo de 0,9962 para 1 L/min y de 0,9903 para 0,5 L/min.

La aproximación a este modelo es algo característico de los adsorbentes físicos, ya que este modelo que carece de significado físico implica que la difusión está siendo externa [55]. Es decir que se está produciendo en el exterior del adsorbente antes de llegar a la superficie de este implicando la menor presencia de zonas activas del adsorbente.

El ajuste del modelo de PPO para ambos caudales se pude observar en la Figura 4-6.

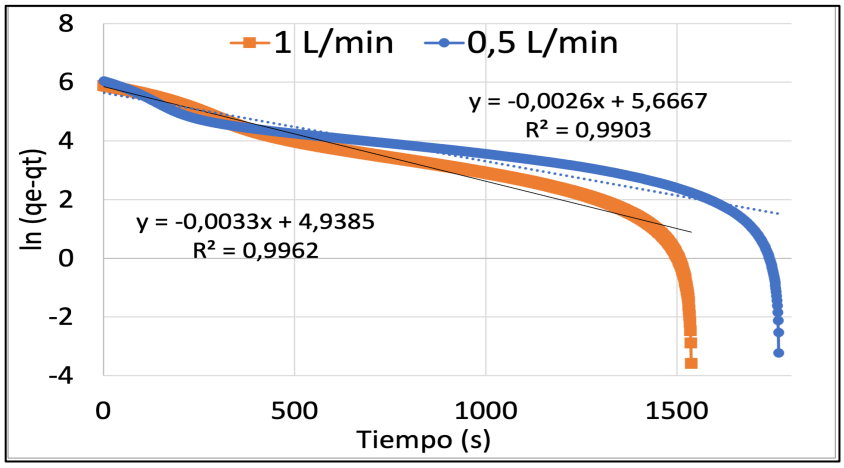


Figura 4-6. Ajuste del modelo de PPO para Zeolita

En la Tabla 4-6 se pueden observar las diferentes ecuaciones para la representación de cada modelo a ambos caudales. También se muestran la cantidad máxima adsorbida en base a cada modelo para su comprobación con los datos experimentales.

En lo referente a las cantidades adsorbidas máximas se puede decir que el modelo de PPO se verifica como un gran posible modelo para regir el comportamiento de la zeolita como adsorbente, puesto que presenta unos datos muy similares a los de las cantidades máximas adsorbidas de manera experimental.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}2824 \cdot (1 - e^{-0{,}0023 \cdot t})$	0,2823
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}3479 \cdot (1 - e^{-0{,}0032 \cdot t})$	0,3479
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0137 \cdot 0{,}4161^2} + \frac{1}{0{,}4516} \cdot t$	0,4161
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0075 \cdot 0{,}4428^2} + \frac{1}{0{,}4428} \cdot t$	0,4428
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0041 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0160$	0,1883
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0040 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0131$	0,1437
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{12{,}5471} \cdot \ln(1 + 12{,}5471 \cdot 0{,}0101 \cdot t)$	0,4311
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{11{,}3636} \cdot \ln(1 + 11{,}3636 \cdot 0{,}0042 \cdot t)$	0,3782
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0028 \cdot t)^{0{,}7858}}{0{,}7858}})$	0,4139
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0033 \cdot t)^{1{,}0396}}{1{,}0396}})$	0,3581
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}3546 - \left((0{,}7596 - 1) \cdot 0{,}0047 \cdot t + 0{,}3546^{1-0{,}7596}\right)^{\frac{1}{1-0{,}7596}}$	0,3546
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}3216 - \left((0{,}472 - 1) \cdot 0{,}0017 \cdot t + 0{,}3216^{1-0{,}472}\right)^{\frac{1}{1-0{,}472}}$	0,3216
$q_e\ exp$	Q=1 $\frac{L}{min}$	0,4191	
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,3601	

Tabla 4-6. Ecuaciones de los modelos para Zeolita

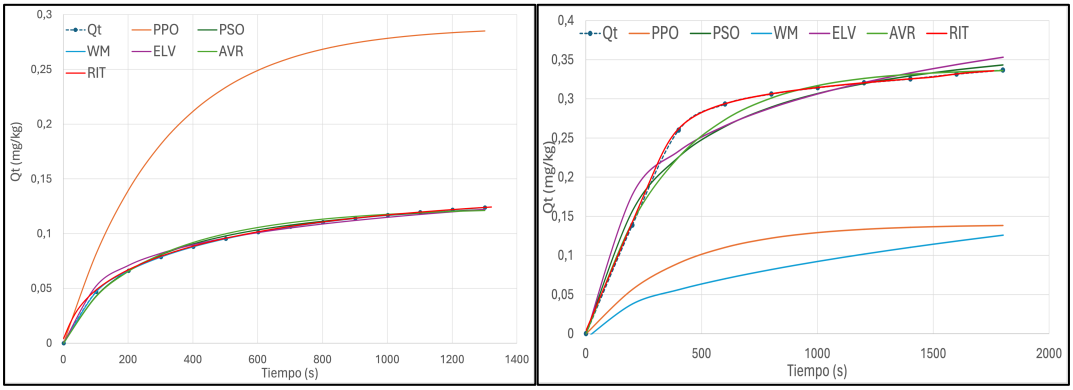
- Zeolita polvo:

Para la zeolita en polvo, se pueden observar los datos obtenidos para cada uno de los modelos en la Tabla 4-7.

ZEOLITA POLVO					
Q=0,5 $\frac{L}{min}$			Q= 1 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0033	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0026
	$q_e\ (mg/kg)$	0,2891		$q_e\ (mg/kg)$	0,1396
	R^2	0,9067		R^2	0,8911
	$AdjR^2$	0,9913		$AdjR^2$	0,9881
	SSE	24,7206		SSE	56,3422
	MSE	0,0186		MSE	0,0299
	HYBRID	-128,0822		HYBRID	59,5487
	X^2	413,3856		X^2	4201,8147
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0292	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0079
	$q_e\ (mg/kg)$	0,1444		$q_e\ (mg/kg)$	0,4032
	R^2	0,9974		R^2	0,9908
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	0,9996
	SSE	0,0054		SSE	0,5592
	MSE	0,0000		MSE	0,0003
	HYBRID	0,7208		HYBRID	-2,0266
	X^2	4,4480		X^2	25,4673
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0005	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0031
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0025		$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0056
	R^2	0,9953		R^2	0,8864
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	0,9871
	SSE	1104,5490		SSE	76,1146
	MSE	0,8305		MSE	0,0404
	HYBRID	91,3289		HYBRID	69,6232
	X^2	1322739188,0000		X^2	11670,4401
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0018	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0037
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	36,6300		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	12,5628
	R^2	0,9741		R^2	0,9159
	$AdjR^2$	0,9993		$AdjR^2$	0,9929
	SSE	0,0258		SSE	1,0751
	MSE	0,0000		MSE	0,0006
	HYBRID	15,9632		HYBRID	35,7360
	X^2	2100,3327		X^2	297,1155
AVRAMI	n	0,8445	AVRAMI	n	1,0042
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0029		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0028
	R^2	0,9729		R^2	0,9754
	$AdjR^2$	0,9993		$AdjR^2$	0,9994
	SSE	0,0116		SSE	0,3239
	MSE	0,0000		MSE	0,0002
	HYBRID	-0,4971		HYBRID	0,0793
	X^2	3,6888		X^2	9,8563
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,2987	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,1582
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0013		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,1202
	n	1,6833		n	2,7710
	R^2	0,9962		R^2	0,9981
q_e	0,1244		q_e	0,3384	
T. Ruptura	114	s	T. Ruptura	217	s

Tabla 4-7. Parámetros cinéticos para Zeolita polvo

En este caso, para un caudal de 0,5 L/min ajustan mayoritariamente los modelos de Pseudo-segundo orden (PSO) y de Ritchie (RIT) como ocurría con la zeolita en estado natural para este mismo caudal. El modelo de Ritchie deja patente la adsorción en las zonas activas por parte de este material [69]. En el caso del experimento a 1 l/min, vuelve a ser el modelo de PSO el que alcanza un valor más próximo a la unidad. La comparación de los modelos se muestra en la Figura 4-7.



(a) **(b)**

Figura 4-7. Gráfica de modelos Zeolita polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

En la Figura 4-8 se puede observar el ajuste del modelo de Pseudo-segundo orden para ambos caudales.

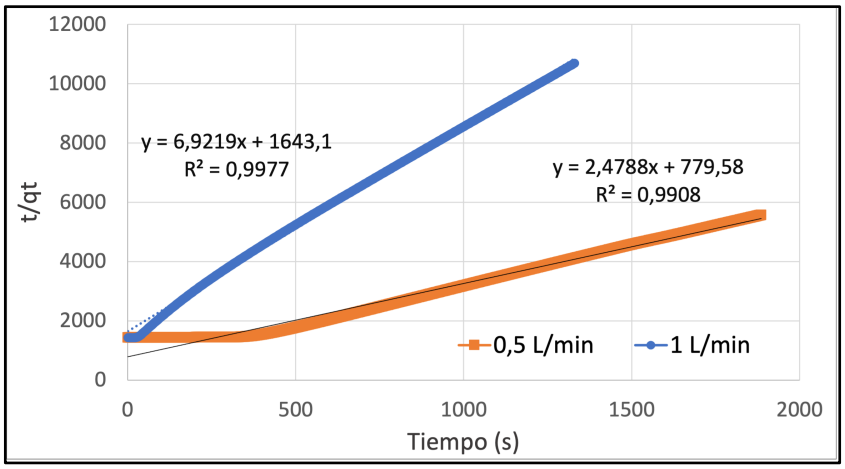


Figura 4-8. Ajuste del modelo PSO para Zeolita polvo

No obstante, en esta situación también cabe destacar el ajuste con R^2 de 0,9953 al modelo de Weber-Morris para 1 L/min, lo cual indica que en ningún momento se está llevando a cabo una difusión externa, sino que está siendo en las zonas activas, gracias a la gran superficie porosa de la zeolita [41]. Este modelo delata que está siendo una difusión intraparticular.

En la Tabla 4-8 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento de la zeolita en estado natural en base a todos los modelos.

A la hora de realizar el estudio en cuanto a las cantidades máximas adsorbidas. El modelo de Avrami es el que presenta los más parecidos a los experimentales. Esto no supondría algo demasiado irreal puesto que este modelo presentaba buenos coeficientes de determinación (0,9729 y 0,9754). Por otro lado, los valores del modelo de PPO el cual tiene los más próximos a 1 son igualmente bastante similares, corroborando así lo expuesto anteriormente.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}2891 \cdot (1 - e^{-0{,}0033 \cdot t})$	0,2891
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1396 \cdot (1 - e^{-0{,}0026 \cdot t})$	0,1396
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}3444 \cdot 0{,}1444^2} + \frac{1}{0{,}1444} \cdot t$	0,3444
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}1032 \cdot 0{,}4032^2} + \frac{1}{0{,}4032} \cdot t$	0,1032
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0005 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0025$	0,157
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0031 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0056$	0,1289
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{36{,}63} \cdot \ln(1 + 36{,}63 \cdot 0{,}0018 \cdot t)$	0,3568
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{12{,}5628} \cdot \ln(1 + 12{,}5628 \cdot 0{,}0037 \cdot t)$	0,1227
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0029 \cdot t)^{0{,}8445}}{0{,}8445}})$	0,3365
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0028 \cdot t)^{1{,}0042}}{1{,}0042}})$	0,1213
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}3397 - \left((0{,}3866 - 1) \cdot 0{,}0013 \cdot t + 0{,}3397^{1-0{,}3866}\right)^{\frac{1}{1-0{,}3866}}$	0,3397
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1582 - \left((2{,}771 - 1) \cdot 0{,}1202 \cdot t + 0{,}1582^{1-2{,}771}\right)^{\frac{1}{1-2{,}771}}$	0,1582
$q_e\ exp$	Q=1 $\frac{L}{min}$	0,3384	
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,1244	

Tabla 4-8. Ecuaciones de los modelos para Zeolita Polvo

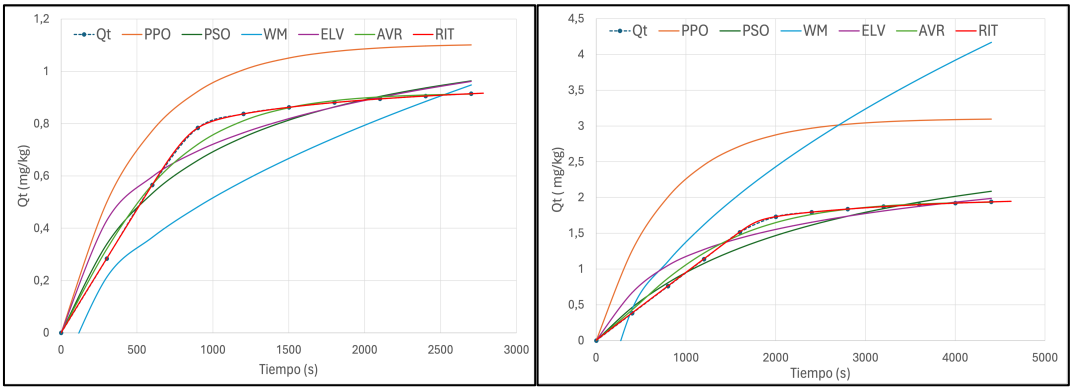
- Zeolita calcinada:

Para la zeolita calcinada, en la Tabla 4-9 se presentan los datos para cada uno de los modelos a 1 y 0,5 L/min.

ZEOLITA CALCINADA					
Q=0,5 $\frac{L}{min}$			Q= 1 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0020	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0020
	$q_e\ (mg/kg)$	0,4538		$q_e\ (mg/kg)$	1,1059
	R^2	0,9467		R^2	0,9450
	$AdjR^2$	0,9972		$AdjR^2$	0,9970
	SSE	94,6639		SSE	3722,1803
	MSE	0,0339		MSE	1,3317
	HYBRID	-33,7525		HYBRID	72,5976
	X^2	182,7698		X^2	21968,6844
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0010	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0005
	$q_e\ (mg/kg)$	1,2520		$q_e\ (mg/kg)$	2,5151
	R^2	0,9478		R^2	0,9481
	$AdjR^2$	0,9973		$AdjR^2$	0,9973
	SSE	9,8931		SSE	38,8444
	MSE	0,0035		MSE	0,0139
	HYBRID	-1,5795		HYBRID	-1,5488
	X^2	43,4203		X^2	42,7194
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0212	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0852
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,1538		$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,6289
	R^2	0,9009		R^2	0,9043
	$AdjR^2$	0,9902		$AdjR^2$	0,9908
	SSE	79,6413		SSE	3445,8695
	MSE	0,0285		MSE	1,2329
	HYBRID	38,1352		HYBRID	-22,4306
	X^2	14190,3253		X^2	3602,1948
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0048	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0095
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	4,1288		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	2,0597
	R^2	0,9039		R^2	0,9050
	$AdjR^2$	0,9908		$AdjR^2$	0,9910
	SSE	17,2001		SSE	68,2356
	MSE	0,0062		MSE	0,0244
	HYBRID	87,2088		HYBRID	87,9827
	X^2	304143,5780		X^2	1384,8065
AVRAMI	n	1,1639	AVRAMI	n	1,1598
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0018		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0018
	R^2	0,9896		R^2	0,9896
	$AdjR^2$	0,9999		$AdjR^2$	0,9999
	SSE	1,7194		SSE	6,9351
	MSE	0,0006		MSE	0,0025
	HYBRID	-0,4459		HYBRID	-0,4096
	X^2	9,6927		X^2	9,3865
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	21,7368	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	20,654
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	89,8367		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	86,783
	n	2,194		n	1,987
	R^2	1		R^2	0,872
q_e	0,9166		q_e	1,838	
T. Ruptura	637	s	T. Ruptura	637	s

Tabla 4-9. Parámetros cinéticos de la Zeolita calcinada

Para ambos caudales queda en evidencia que es el modelo de Avrami el mejor ajusta el comportamiento de la zeolita calcinada. Esto se puede observar en las gráficas de las Figuras 4-9 y 4-10.



(a) **(b)**

Figura 4-9. Gráfica de modelos Zeolita calcinada: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

El ajuste al modelo de Avrami (AVR) implica que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas. La adsorción en la región intra-particular se debe a las fuerzas que se establecen entre las superficies del adsorbato y el adsorbente. Esto sumado a la gran capacidad de intercambio iónico provocan la difusión en esta región del adsorbente [41].

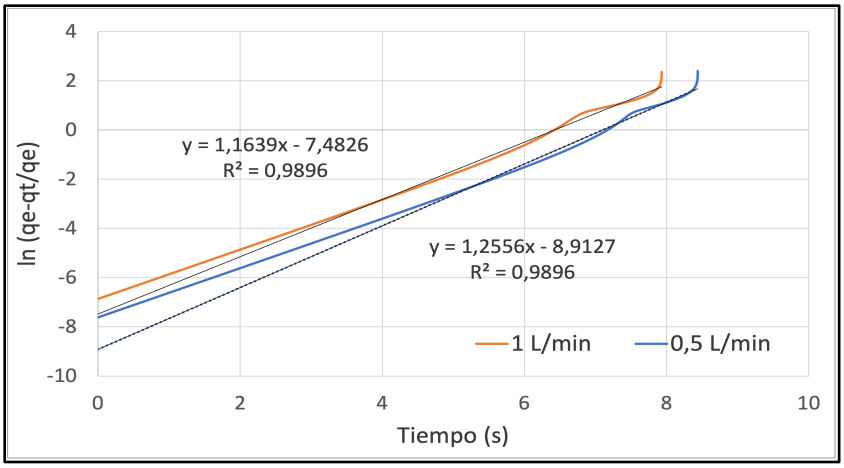


Figura 4-10. Ajuste del modelo Avrami para Zeolita calcinada

En la Tabla 4-10 se muestran las ecuaciones empleadas para representar cada una de las gráficas. Los datos de cada una de ellas se han obtenido de los ajustes de regresión lineal. También se muestran los valores de cantidad máxima adsorbida por cada uno de los modelos para su posterior comparación con los datos experimentales. El modelo de Avrami es el que permite obtener una cantidad en el equilibrio lo más ajustada posible. Esto era de esperar debido a los buenos coeficientes de determinación que presenta este modelo.

Cabe destacar que en el caso del modelo de Ritchie para ambos caudales los valores que presentan resultarían bastante anormales. A pesar del buen coeficiente de determinación que presenta, llegando a ser de 1 para 0,5 L/min, no se ha decidido optar por seleccionar este modelo por los valores poco reales que presentaría tanto en la constante y el orden (Tabla 4-9) como para las cantidades máximas de adsorción (Tabla 4-10).

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}4538 \cdot (1 - e^{-0{,}002 \cdot t})$	0,4538
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 1{,}1059 \cdot (1 - e^{-0{,}002 \cdot t})$	1,1059
PSO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}001 \cdot 1{,}252^2} + \frac{1}{1{,}252} \cdot t$	1,252
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0005 \cdot 2{,}5151^2} + \frac{1}{2{,}5151} \cdot t$	2,5151
W&M	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0212 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}1538$	0,9669
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0852 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}6289$	3,8754
ELOVICH	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{4{,}1288} \cdot \ln(1 + 0{,}0048 \cdot 4{,}1288 \cdot t)$	0,9698
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{2{,}0597} \cdot \ln(1 + 0{,}0095 \cdot 2{,}0597 \cdot t)$	1,9403
AVRAMI	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0018 \cdot t)^{1{,}1639}}{1{,}1639}})$	0,9138
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0018 \cdot t)^{1{,}1598}}{1{,}1598}})$	1,8317
RITCHIE	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 21{,}74 - \left((2{,}914 - 1) \cdot 89{,}837 \cdot t + 21{,}74^{1-2{,}914}\right)^{\frac{1}{1-2{,}914}}$	20,654
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 20{,}654 - \left((1{,}987 - 1) \cdot 86{,}783 \cdot t + 20{,}654^{1-1{,}987}\right)^{\frac{1}{1-1{,}987}}$	21,74
$q_e\ exp$		Q=0,5 $\frac{L}{min}$	0,9166
		Q= 1 $\frac{L}{min}$	1,838

Tabla 4-10. Ecuaciones de los modelos para Zeolita calcinada

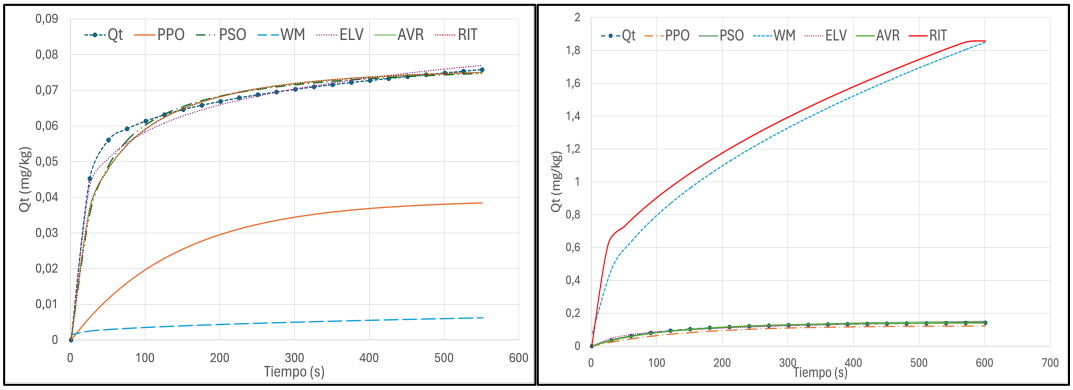
4.1.2 Carbón Pellets

En la Tabla 4-11 se recogen los datos obtenidos de los experimentos realizados a sendos caudales con el carbón activado en forma de pellets.

CARBÓN PELLETS					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0070	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0073
	$q_e\ (mg/kg)$	0,1232		$q_e\ (mg/kg)$	0,0039
	R^2	0,8823		R^2	0,9920
	$AdjR^2$	0,9861		$AdjR^2$	0,9999
	SSE	0,8032		SSE	0,2017
	MSE	0,0014		MSE	0,0003
	HYBRID	57,4180		HYBRID	17,4439
	X^2	2700,6271		X^2	33,4212
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,4120	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0482
	$q_e\ (mg/kg)$	0,1485		$q_e\ (mg/kg)$	0,0789
	R^2	0,9988		R^2	0,9938
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	0,0041		SSE	0,0109
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	1,0003		HYBRID	-2,0970
	X^2	2,4230		X^2	1,0949
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0002	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0724
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0015		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0781
	R^2	0,8956		R^2	0,7214
	$AdjR^2$	0,9891		$AdjR^2$	0,9221
	SSE	2,2696		SSE	886,6444
	MSE	0,0040		MSE	1,4728
	HYBRID	93,0529		HYBRID	-1082,1968
	X^2	108747,1202		X^2	498,2669
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0231	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0047
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	91,7431		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	30,3951
	R^2	0,9346		R^2	0,9683
	$AdjR^2$	0,9957		$AdjR^2$	0,9990
	SSE	0,0046		SSE	0,0204
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-2,2577		HYBRID	12,9647
	X^2	4,7607		X^2	168740,6254
AVRAMI	n	0,5917	AVRAMI	n	0,9401
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0081		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0080
	R^2	0,9180		R^2	0,9959
	$AdjR^2$	0,9933		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	0,0048		SSE	0,0019
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-0,6027		HYBRID	-0,0705
	X^2	4,0527		X^2	0,5465
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,1315	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0829
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	4,6660		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0045
	n	2,7711		n	0,6870
	R^2	0,9799		R^2	0,9889
q_e	0,1415		q_e	0,0762	
T. Ruptura	21	s	T. Ruptura	14	s

Tabla 4-11. Parámetros cinéticos del Carbón pellets

De las tablas se puede concluir que el modelo es el de Pseudo-segundo orden (PSO) para 1 y 0,5 L/min son los que mejor ajustan con un coeficiente de determinación de 0,9988 y 0,9938. Esto se puede visualizar por medio de las gráficas representadas en la Figura 4-11.



(a) **(b)**

Figura 4-11. Gráfica de modelos Carbón pellets: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

Que el comportamiento del adsorbente se caracterice principalmente por este modelo, significa que se está produciendo una adsorción en la superficie del adsorbente, bien inter-particular o bien intraparticular. Al tratarse de un adsorbente físico, el proceso se está llevando a cabo por las fuerzas intermoleculares que se producen entre el adsorbato y el adsorbente [25]. Por otro lado, este modelo implica una baja concentración inicial del adsorbato, cumpliéndose esto con 15,31 mg/L. El ajuste del modelo de PSO a la línea de tendencia y la obtención del correspondiente coeficiente de determinación se puede observar en la Figura 4-12.

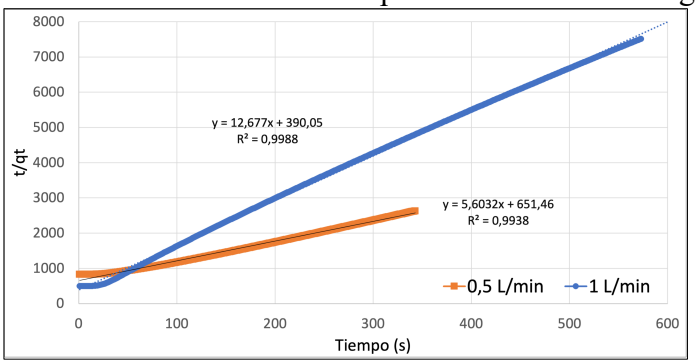


Figura 4-12. Ajuste del modelo PSO para Carbón Pellets

En el caso de 0,5 L/min de caudal, el modelo de Avrami ajusta con un coeficiente de determinación de 0,9959. Esto corrobora que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas del adsorbente [66]. El ajuste de este material al modelo de Avrami se puede observar en la Figura 4-13.

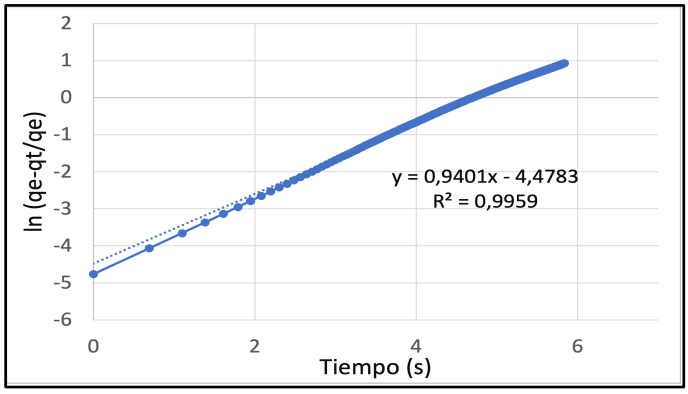


Figura 4-13. Ajuste del modelo Avrami para Carbón Pellets a 0,5 L/min

De los diferentes coeficientes estadísticos, que complementan el valor de R^2 se verifica lo siguiente:

- Ajuste a R-cuadrado: De los tres modelos seleccionados como posibles indicadores del comportamiento del carbón en forma de pellets, los tres ajustan con un valor superior al 0,98 teniendo en cuenta las variables que intervienen. No obstante, el modelo de PSO ajusta de manera perfecta (1).
- Chi-cuadrado: El modelo de PSO es aquel que ha devuelto unos valores de cantidad adsorbida (hipótesis) más similares a los valores reales o experimentales
- SSE: Los modelos de PSO y Avrami, presentan valores muy similares, indicando esto que son aquellos con menor distancia al cuadrado entre los valores experimentales y los calculados. Por ende, el MSE será el menor para estos dos modelos. Debido a la gran cantidad de experimentos y el pequeño valor del SSE, el MSE adquiere un valor prácticamente nulo.
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, vuelve a ser el de PSO el que presenta el mejor de los valores.

En la Tabla 4-12 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento del carbón en forma de pellets en base a todos los modelos. Por otro lado, también se verifica por medio de las cantidades máximas adsorbidas, que es el modelo de PSO el mejor ajuste, ya que presenta los datos más próximos a los experimentales.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1232 \cdot (1 - e^{-0{,}007 \cdot t})$	0,1232
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0039 \cdot (1 - e^{-0{,}0073 \cdot t})$	0,0039
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}412 \cdot 0{,}1485^2} + \frac{1}{0{,}0789} \cdot t$	0,1485
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0482 \cdot 0{,}1785^2} + \frac{1}{0{,}1785} \cdot t$	0,0789
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0002 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0015$	1,8544
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0724 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0781$	0,0063
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{91{,}7431} \cdot \ln(1 + 91{,}7431 \cdot 0{,}0231 \cdot t)$	0,0774
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{30{,}3951} \cdot \ln(1 + 30{,}3951 \cdot 0{,}0047 \cdot t)$	0,1465
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0081 \cdot t)^{0{,}5917}}{0{,}5917}})$	0,0751
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0081 \cdot t)^{0{,}9401}}{0{,}9401}})$	0,1402
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1315 - \left((2{,}771 - 1) \cdot 4{,}66 \cdot t + 0{,}0829^{1-2{,}771}\right)^{\frac{1}{1-2{,}771}}$	0,1315
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0829 - \left((0{,}687 - 1) \cdot 0{,}0045 \cdot t + 0{,}1315^{1-0{,}687}\right)^{\frac{1}{1-0{,}687}}$	0,0829
$q_e\ exp$	Q=1 $\frac{L}{min}$		0,1415
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		0,0762

Tabla 4-12. Ecuaciones de los modelos para Carbón pellets

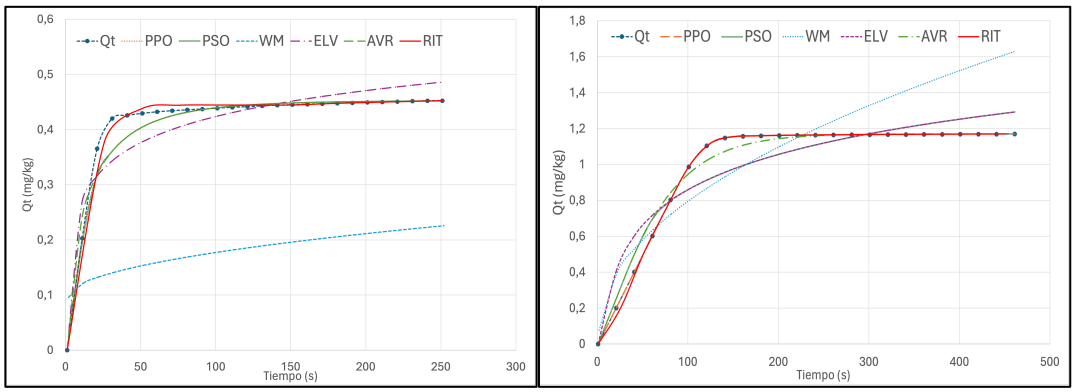
4.1.3 Carbón Polvo

En la Tabla 4-13 se pueden observar los resultados del ajuste de los datos experimentales para el carbón activado en polvo.

CARBÓN POLVO					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0203	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0018
	$q_e\ (mg/kg)$	0,7996		$q_e\ (mg/kg)$	0,1185
	R^2	0,9923		R^2	0,9966
	$AdjR^2$	0,9682		$AdjR^2$	0,9946
	SSE	27,2541		SSE	290,3573
	MSE	0,1090		MSE	0,6152
	HYBRID	78,5576		HYBRID	75,8626
	X^2	4525,2066		X^2	7990,0600
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0118	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,3243
	$q_e\ (mg/kg)$	1,3829		$q_e\ (mg/kg)$	0,0965
	R^2	0,9683		R^2	0,9987
	$AdjR^2$	0,9990		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	54,3773		SSE	191,8230
	MSE	0,2175		MSE	0,4064
	HYBRID	-93,4670		HYBRID	42,7015
	X^2	56,6997		X^2	944,1017
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0082	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0724
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0960		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0781
	R^2	0,5504		R^2	0,7214
	$AdjR^2$	0,7962		$AdjR^2$	0,9221
	SSE	15,0669		SSE	26,0710
	MSE	0,0603		MSE	0,0552
	HYBRID	53,2004		HYBRID	-24,0523
	X^2	478,1150		X^2	26,3431
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,3663	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0597
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	14,8368		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	3,5436
	R^2	0,7218		R^2	0,8481
	$AdjR^2$	0,9220		$AdjR^2$	0,9768
	SSE	0,3617		SSE	6,3863
	MSE	0,0014		MSE	0,0135
	HYBRID	-4,6589		HYBRID	5,2297
	X^2	4,8217		X^2	24,5794
AVRAMI	n	0,6683	AVRAMI	n	1,1936
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0366		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0178
	R^2	0,8768		R^2	0,9625
	$AdjR^2$	0,9847		$AdjR^2$	0,9986
	SSE	0,1201		SSE	0,8146
	MSE	0,0005		MSE	0,0017
	HYBRID	-1,8116		HYBRID	-1,9225
	X^2	2,5407		X^2	2,4695
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	1,1447	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,2050
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0652		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0544
	n	0,9080		n	0,6678
	R^2	0,9992		R^2	0,8619
q_e	1,1697		q_e	0,0930	
T. Ruptura	87	s	T. Ruptura	10	s

Tabla 4-13. Parámetros cinéticos del carbón polvo

De la Tabla 4-13 se puede concluir que para ambos caudales el modelo de PPO es el que presenta los mejores valores del coeficiente de determinación, siendo de 0,9923 y 0,9966 para 1 y 0,5 L/min. La comparación de los diferentes modelos se puede ver en la Figura 4-14.



(a) **(b)**

Figura 4-14. Gráfica de modelos Carbón polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

Del ajuste a este modelo (PPO) se puede concluir que se está produciendo una difusión externa en la que no se ha llegado a alcanzar la superficie del adsorbente, generando esto una carencia de zonas activas [55]. Esta clase de procesos es frecuente en los procesos de adsorción con adsorbentes físicos. El ajuste de este modelo para ambos caudales se puede ver en la gráfica de la Figura 4-15.

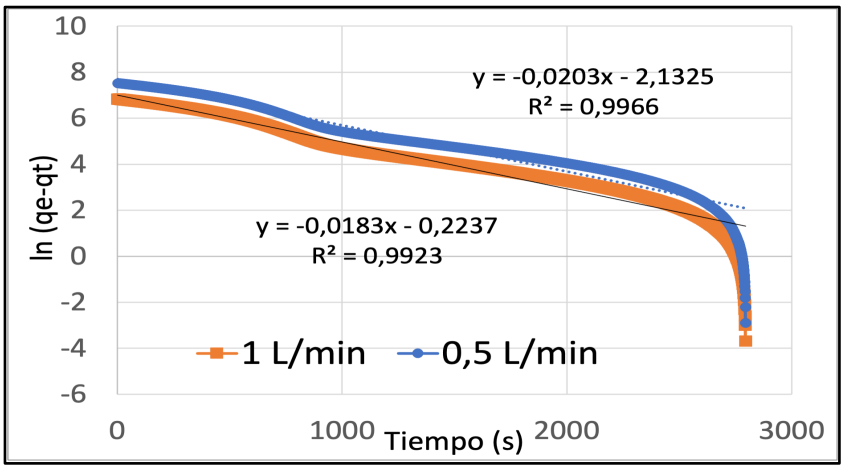


Figura 4-15. Ajuste al modelo de PPO para carbón en polvo

En relación con el coeficiente de determinación se puede deducir de los diferentes parámetros estadísticos lo siguiente:

- Ajuste a R-cuadrado: Para ambos caudales se presentan los modelos de Ritchie y PSO como aquellos que se ajustan en mayor medida teniendo en cuenta las variables que intervienen en la ecuación. El ajuste para ambos caudales adquiere un valor prácticamente de 1.
- Chi-cuadrado: A pesar de no ser el que tiene el mejor R^2, el modelo de Avrami es aquel que presenta la menor discrepancia entre los valores hipotéticos y los valores calculados. Para 1 L/min es de 2,5407 y para 0,5 L/min 2,4695.
- SSE: Para los dos caudales, el modelo de Avrami es aquel que presenta el menor cuadrado de la distancia entre los valores experimentales y los calculados. En consecuencia, también es su promedio el menor de todo. Para 1 L/min el SSE es de 0,1201 y para 0,5 L/min es de 0,8146.
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, vuelve a ser el de Avrami el que tiene el menor de todos los valores. Para 1 L/min alcanza un valor de -1,8116 y para 0,5 L/min -1,9225.

En la Tabla 4-14 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento del carbón en polvo en base a todos los modelos:

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1185 \cdot (1 - e^{-0{,}0203 \cdot t})$	0,1185
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}7996 \cdot (1 - e^{-0{,}0018 \cdot t})$	0,7996
PSO	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}3246 \cdot 0{,}0965^2} + \frac{1}{0{,}0965} \cdot t$	0,0965
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0118 \cdot 1{,}3829^2} + \frac{1}{1{,}3829} \cdot t$	1,3829
W&M	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0082 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}096$	0,2256
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0724 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0781$	1,6510
ELOVICH	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{14{,}836} \cdot \ln(1 + 14{,}836 \cdot 0{,}3663 \cdot t)$	0,4862
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{3{,}5436} \cdot \ln(1 + 0{,}0597 \cdot 3{,}5436 \cdot t)$	1,2990
AVRAMI	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0366 \cdot t)^{0{,}6683}}{0{,}6683}})$	0,4519
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0178 \cdot t)^{1{,}1936}}{1{,}1936}})$	1,6971
RITCHIE	Q=0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}2050 - \left((0{,}6678 - 1) \cdot 0{,}0544 \cdot t + 0{,}2050^{1-0{,}6678}\right)^{\frac{1}{1-0{,}6678}}$	0,2050
	Q= 1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 1{,}1447 - \left((0{,}9080 - 1) \cdot 0{,}0652 \cdot t + 1{,}1447^{1-0{,}9080}\right)^{\frac{1}{1-0{,}9080}}$	1,1447
$q_e\ exp$		Q=0,5 $\frac{L}{min}$	0,0930
		Q= 1 $\frac{L}{min}$	1,1697

Tabla 4-14. Ecuaciones de los modelos para Carbón polvo

Tal y como era de esperar por los diferentes coeficientes de determinación los modelos de Ritchie y de Pseudo-segundo orden son los que proporcionan los valores de cantidad adsorbida que más se ajustan a los valores experimentales. A conclusiones similares se llegaron en el estudio de Hammed B.H [61].

4.1.4 Carbón granular

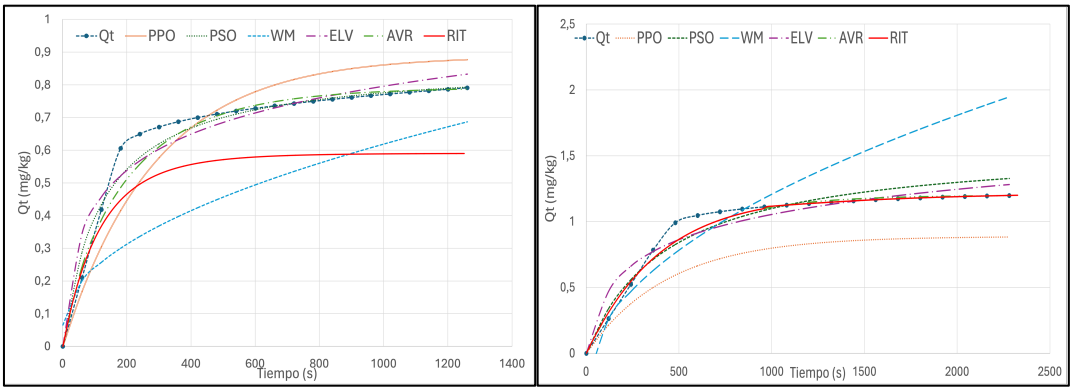
En la tabla 4-15 se muestran los diferentes datos obtenidos de las ecuaciones de los diferentes modelos cinéticos para el carbón activado en forma granular, tanto para 1 como para 0,5 L/min.

CARBÓN GRANULAR					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0035	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0023
	$q_e\ (mg/kg)$	0,8875		$q_e\ (mg/kg)$	0,8075
	R^2	0,8998		R^2	0,9423
	$AdjR^2$	0,9977		$AdjR^2$	0,9919
	SSE	321,3511		SSE	88,6183
	MSE	0,2514		MSE	0,0625
	HYBRID	93,0364		HYBRID	-656,7389
	X^2	238469,6460		X^2	1063,5408
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0095	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0014
	$q_e\ (mg/kg)$	0,7781		$q_e\ (mg/kg)$	0,0675
	R^2	0,9941		R^2	0,9473
	$AdjR^2$	0,9991		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	324,5139		SSE	360,4638
	MSE	0,2539		MSE	0,2544
	HYBRID	93,4768		HYBRID	-1543,1826
	X^2	277102,6741		X^2	1230,3922
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0175	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0458
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0654		$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,2396
	R^2	0,8458		R^2	0,8964
	$AdjR^2$	0,9851		$AdjR^2$	0,9633
	SSE	372,4982		SSE	108,1384
	MSE	0,2915		MSE	0,0763
	HYBRID	99,8960		HYBRID	-960,3390
	X^2	437472663,7000		X^2	1093,6078
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0232	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0127
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	6,2578		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	3,6298
	R^2	0,9040		R^2	0,8959
	$AdjR^2$	0,9920		$AdjR^2$	0,9893
	SSE	323,2363		SSE	371,3188
	MSE	0,2529		MSE	0,2620
	HYBRID	94,9906		HYBRID	-1445,5098
	X^2	2187348,9300		X^2	1232,4372
AVRAMI	n	0,8594	AVRAMI	n	1,0162
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0044		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0026
	R^2	0,9519		R^2	0,9754
	$AdjR^2$	0,9981		$AdjR^2$	0,9999
	SSE	0,6965		SSE	0,0018
	MSE	0,0005		MSE	0,0000
	HYBRID	-0,2781		HYBRID	-0,1488
	X^2	9,3214		X^2	2,9679
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,5903	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0653
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0093		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0013
	n	1,1339		n	0,6925
	R^2	0,9911		R^2	0,9949
q_e	0,7915		q_e	0,04432	
T. Ruptura	157	s	T. Ruptura	404	s

Tabla 4-15. Parámetros cinéticos del Carbón granular

Para un caudal de 1 L/min se comprueba por medio del coeficiente de determinación R^2 que son los modelos de PSO (0,9941) y de Ritchie (0,9911) los que mejor explican el comportamiento del carbón granular en términos cinéticos. El modelo de PSO implica nuevamente una concentración inicial del adsorbato baja, en este caso era de 15,38 mg/L. Por otro lado, el modelo de Pseudo-segundo orden implica que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas del adsorbente o en el interior de los poros, produciéndose gracias a las

fuerzas existentes entre este y el adsorbato [56]. Esto lo complementa y lo corrobora el modelo de Ritchie. En el caso del proceso llevado a cabo a 0,5 L/min, el modelo que más ajusta su comportamiento es la ecuación de Ritchie de primer orden (n=0,6925) con un R^2=0,9949. El ajuste a este modelo es coherente puesto que el adsorbente se trata de un sólido físico. Este realiza la adsorción en las zonas activas debido a las fuerzas internas entre adsorbato y adsorbente [25]. En la Figura 4-16 se presentan los diferentes modelos junto con los valores experimentales.



(a) **(b)**

Figura 4-16. Gráfica de modelos Carbón granular: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

En la Figura 4-17 se observa el ajuste de los datos en base a la ecuación del modelo cinético de Pseudo-segundo orden para 1 L/min de caudal.

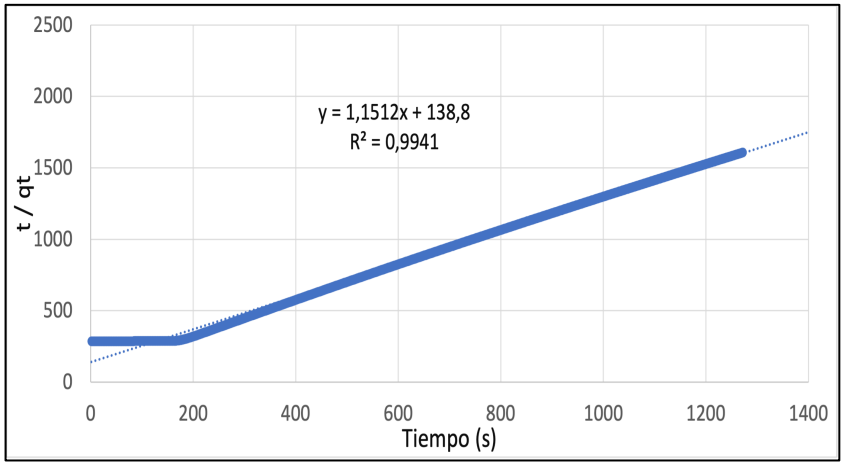


Figura 4-17. Ajuste del modelo PSO para Carbón granular a 1 L/min

En la Figura 4-18 se observa el ajuste de los datos en base a la ecuación del modelo cinético de Ritchie orden para 0,5 L/min de caudal.

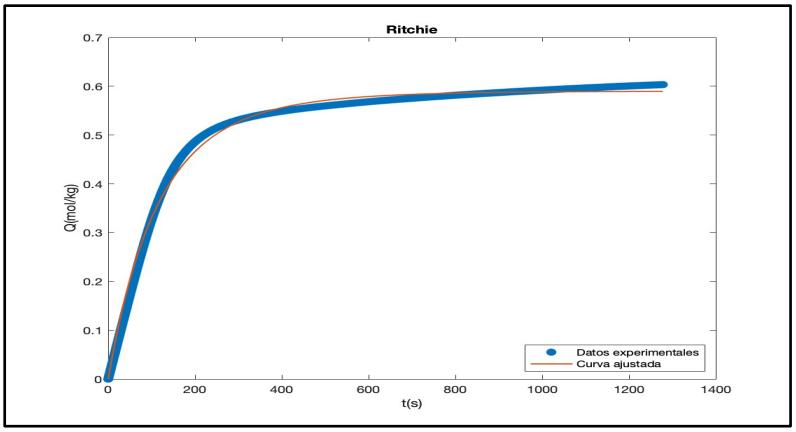


Figura 4-18. Gráfica de ecuación de Ritchie Carbón granular a 0,5 L/min

De los siguientes parámetros estadísticos se puede deducir:

- Ajuste a R-cuadrado: Los modelos de Ritchie y Pseudo-segundo orden son aquellos que más aproximan a los valores experimentales considerando las variables de las diferentes ecuaciones.
- Chi-cuadrado: A pesar de no ser el que tiene el mejor R^2, el modelo de Avrami es aquel que presenta la menor discrepancia entre los valores hipotéticos y los valores calculados.
- SSE: Nuevamente vuelve a ser el modelo de Avrami el que presenta el menor de los valores que se obtienen por el cuadrado de la diferencia entre los valores calculados y experimentales. Por lo tanto, el MSE también será el menor de todos.
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, vuelve a ser el de PSO el que tiene el menor de todos los valores.

En la Tabla 4-16 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento del carbón en polvo en base a todos los modelos:

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}8875 \cdot (1 - e^{-0{,}0035 \cdot t})$	0,8875
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}8875 \cdot (1 - e^{-0{,}0023 \cdot t})$	0,8075
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0095 \cdot 0{,}7781^2} + \frac{1}{0{,}7781} \cdot t$	0,7781
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0014 \cdot 0{,}0675^2} + \frac{1}{0{,}0675} \cdot t$	0,0675
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0458 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}2396$	1,9707
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0175 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0654$	0,6895
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{3{,}6298} \cdot \ln(1 + 0{,}0127 \cdot 3{,}6298 \cdot t)$	1,2874
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{6{,}2578} \cdot \ln(1 + 0{,}0232 \cdot 6{,}2578 \cdot t)$	0,8340
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0026 \cdot t)^{1{,}0162}}{1{,}0162}})$	1,1973
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0044 \cdot t)^{0{,}8594}}{0{,}8594}})$	0,7867
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}5903 - \left((1{,}1339 - 1) \cdot 0{,}0093 \cdot t + 0{,}5903^{1-1{,}1339}\right)^{\frac{1}{1-1{,}1339}}$	0,5903
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0453 - \left((0{,}6925 - 1) \cdot 0{,}0013 \cdot t + 0{,}0453^{1-0{,}6925}\right)^{\frac{1}{1-0{,}6925}}$	0,0653
$q_e\ exp$	Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,7915	
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,04432	

Tabla 4-16. Ecuaciones de los modelos para Carbón granular

En lo referente a las cantidades adsorbidas máximas experimentales, es el modelo de Pseudo-segundo orden el que presenta los valores más próximos. Por lo tanto, demuestra lo expuesto anteriormente de que es el que mejor explica el comportamiento del carbón granular como adsorbente. Resultados similares fueron obtenidos por Hammed, B.H [64].

4.1.5 Silica gel

- Silica gel en piedras:

En la Tabla 4-17 se muestran los diferentes datos para los experimentos realizados a 1 y 0,5 L/min. Entre estos datos se encuentran los valores que adquieren las diferentes variables de las ecuaciones de los modelos cinéticos expuestos en el apartado 3.3 y una serie de parámetros estadísticos que ayudarán a determinar el ajuste más adecuado a los datos experimentales.

SILICA GEL					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0041	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0038
	$q_e\ (mg/kg)$	0,4735		$q_e\ (mg/kg)$	0,0341
	R^2	0,9518		R^2	0,9099
	$AdjR^2$	0,9899		$AdjR^2$	0,9967
	SSE	9,7695		SSE	214,6543
	MSE	0,0077		MSE	0,0922
	HYBRID	0,0041		HYBRID	28,0899
	X^2	38,7949		X^2	398,9645
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0599	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0177
	$q_e\ (mg/kg)$	0,5803		$q_e\ (mg/kg)$	0,0647
	R^2	0,9694		R^2	0,9973
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	0,9972
	SSE	1,4214		SSE	17,7447
	MSE	0,0011		MSE	0,0076
	HYBRID	-2,0482		HYBRID	-4,0195
	X^2	14,0990		X^2	29,9648
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,00007	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0095
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0002		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0658
	R^2	0,8782		R^2	0,8085
	$AdjR^2$	0,9851		$AdjR^2$	0,9893
	SSE	372,4981		SSE	332,1739
	MSE	0,2915		MSE	0,1426
	HYBRID	99,8959		HYBRID	-6,0263
	X^2	437,4726		X^2	2365,8112
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0006	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0257
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	85,4701		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	8,8496
	R^2	0,9107		R^2	0,8965
	$AdjR^2$	0,9967		$AdjR^2$	0,9892
	SSE	3,3617		SSE	20,1200
	MSE	-31,0734		MSE	0,0086
	HYBRID	-4280,2965		HYBRID	31,5083
	X^2	100,5915		X^2	355,7693
AVRAMI	n	0,8152	AVRAMI	n	1,1094
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0050		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0040
	R^2	0,9862		R^2	0,9891
	$AdjR^2$	0,9977		$AdjR^2$	0,9994
	SSE	3,3617		SSE	5,3693
	MSE	0,0026		MSE	0,0023
	HYBRID	-0,2756		HYBRID	-0,0597
	X^2	12,6665		X^2	12,6654
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,6379	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0589
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0059		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0
	n	0,7444		n	14,1074
	R^2	0,9858		R^2	0,8595
q_e	0,6033		q_e	0,0463	
T. Ruptura	59	s	T. Ruptura	197	s

Tabla 4-17. Parámetros cinéticos de la Silica gel en piedras

Se observa como para ambos caudales es el modelo de Avrami el que más se ajusta, con un $R^2 = 0,9862$ para 1 L/min y 0,9891 para 0,5 L/min. Esto implica una vez más que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas del adsorbente, gracias a las fuerzas que se producen

entre el CO_2 y la silica [66]. Se trata de un modelo de difusión interna, por tanto, se está llevando a cabo en la zona intraparticular o inter-particular. En la Figura 4-19 se puede observar gráficamente los diferentes modelos con respecto a los datos experimentales para ambos caudales.

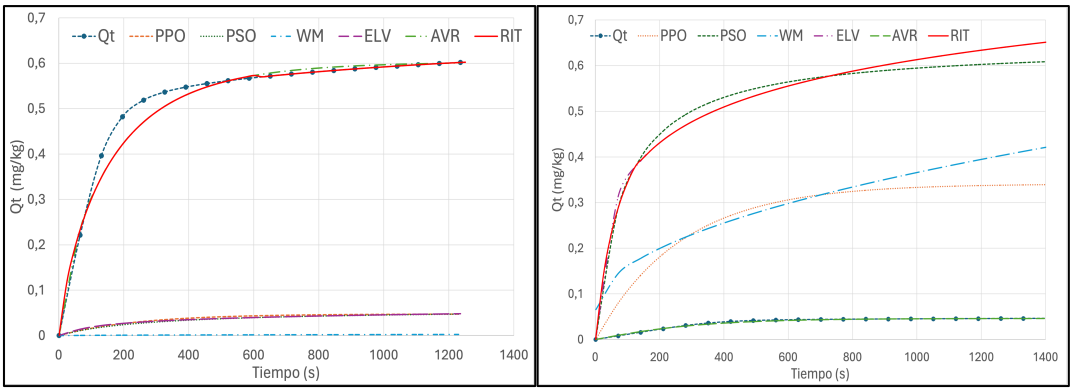


Figura 4-19. Gráfica de modelos Silica gel en piedras: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

En la Figura 4-20 se puede contemplar el ajuste de los datos al modelo de Avrami para ambos caudales.

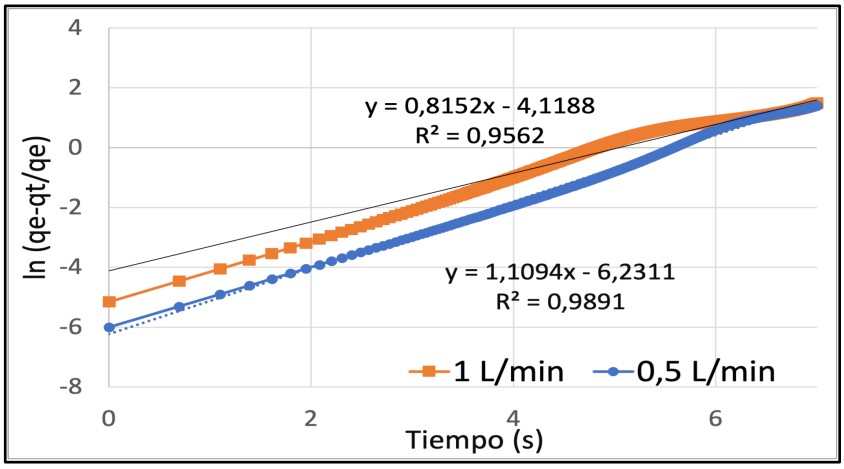


Figura 4-20. Ajuste del modelo de Avrami para la silica gel en piedras

- Ajuste a R-cuadrado: Teniendo en cuenta las variables que intervienen en la ecuación, son los modelos de PSO para 1 m^3/s de caudal y Avrami para 0,5 m^3/s de caudal los que ajustan más. Siendo el de PSO el que ajusta de manera perfecta con un valor de 1.
- Chi-cuadrado: Para este coeficiente, que supone la mayor o menor discrepancia entre la hipótesis y el valor obtenido, es el modelo de Avrami para ambos caudales, el que obtiene el valor más optimo. Siendo de 12,6665 para 1 L/min y 12,6654 para 0,5 L/min.
- SSE: En este caso vuelve a ser el modelo de Avrami el que tiene la menor diferencia al cuadrado entre valores experimentales y calculados, y por ende el menor promedio. Para 1 L/min el SSE es de 3,3617 y para 0,5 L/min es 5,3693.
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, vuelve a ser el de Avrami el que tiene el menor de todos los valores. Para 1 L/min es -0,2756 y para 0,5 L/min es -0,0597.

En la Tabla 4-18 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento del carbón en polvo en base a todos los modelos.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}4735 \cdot (1 - e^{-0{,}0041 \cdot t})$	0,4735
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0341 \cdot (1 - e^{-0{,}0038 \cdot t})$	0,0341
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}5803 \cdot 0{,}0599^2} + \frac{1}{0{,}5803} \cdot t$	0,5803
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0177 \cdot 0{,}0647^2} + \frac{1}{0{,}0647} \cdot t$	0,0647
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0095 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0658$	0,4234
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0001 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}00002$	0,0023
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{8{,}8496} \cdot \ln(1 + 8{,}8496 \cdot 0{,}0257 \cdot t)$	0,6527
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{85{,}4701} \cdot \ln(1 + 85{,}4701 \cdot 0{,}0006 \cdot t)$	0,0487
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}005 \cdot t)^{0{,}8152}}{0{,}8152}})$	0,6009
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}004 \cdot t)^{1{,}1094}}{1{,}1094}})$	0,0457
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}6379 - \left((0{,}745 - 1) \cdot 0{,}0059 \cdot t + 0{,}6379^{1-0{,}745}\right)^{\frac{1}{1-0{,}745}}$	0,6379
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0589 - \left((14{,}107 - 1) + 0{,}0589\right)^{\frac{1}{1-14{,}107}}$	0,0589
$q_e\ exp$	Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,6033	
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,0463	

Tabla 4-18. Ecuaciones de los modelos para Silica gel en piedras

Se puede observar como las cantidades adsorbidas máximas son consecuentes con el respectivo coeficiente de determinación. Siendo el mejor de los modelos el de Avrami.

- Silica gel en polvo:

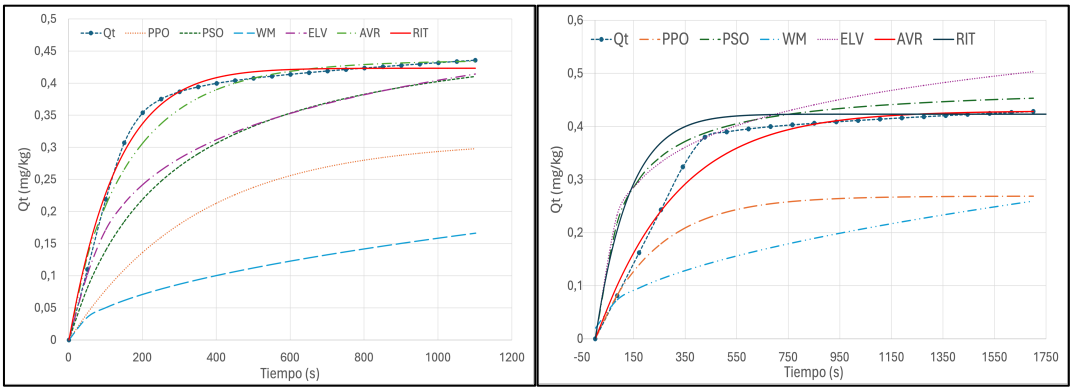
En la Tabla 4-19 se muestran los diferentes datos de cada uno de los modelos estudiados en base a un ajuste realizado de los datos experimentales a cada uno de ellos.

SILICA POLVO					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0029	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0043
	$q_e\ (mg/kg)$	0,3107		$q_e\ (mg/kg)$	0,2688
	R^2	0,9150		R^2	0,9124
	$AdjR^2$	0,9928		$AdjR^2$	0,9923
	SSE	28,8845		SSE	32,9406
	MSE	0,0263		MSE	0,0186
	HYBRID	44,1716		HYBRID	32,0145
	X^2	1096,0123		X^2	508,3720
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0075	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0204
	$q_e\ (mg/kg)$	0,5087		$q_e\ (mg/kg)$	0,4203
	R^2	0,9751		R^2	0,9930
	$AdjR^2$	0,9994		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	6,2333		SSE	5,0662
	MSE	0,0057		MSE	0,0029
	HYBRID	18,9777		HYBRID	-26,7844
	X^2	111,9298		X^2	88,4307
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0050	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0058
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0005		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0203
	R^2	0,8137		R^2	0,8230
	$AdjR^2$	0,9652		$AdjR^2$	0,9686
	SSE	80,8261		SSE	63,3350
	MSE	0,0735		MSE	0,0358
	HYBRID	69,6371		HYBRID	40,0093
	X^2	7664,2616		X^2	2018,9122
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0056	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0142
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	9,9010		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	11,1235
	R^2	0,8818		R^2	0,8989
	$AdjR^2$	0,9860		$AdjR^2$	0,9898
	SSE	5,1746		SSE	8,0838
	MSE	0,0047		MSE	0,0046
	HYBRID	42,7794		HYBRID	-16,5714
	X^2	1695,5136		X^2	109,8411
AVRAMI	n	0,8887	AVRAMI	n	1,0277
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0055		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,0033
	R^2	0,9604		R^2	0,9655
	$AdjR^2$	0,9984		$AdjR^2$	0,9988
	SSE	0,3663		SSE	0,6887
	MSE	0,0003		MSE	0,0004
	HYBRID	-0,2015		HYBRID	-0,3465
	X^2	8,5728		X^2	12,0270
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,4231	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,4159
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0072		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0026
	n	0,9376		n	0,7182
	R^2	0,9976		R^2	0,9851
q_e	0,4355		q_e	0,4295	
T. Ruptura	108	s	T. Ruptura	359	s

Tabla 4-19. Parámetros cinéticos de Silica gel en polvo

De la tabla se puede concluir que para 1 L/min de caudal, es el modelo de Ritchie el que ajusta en mayor medida al comportamiento de los datos experimentales con un coeficiente de determinación de 0,9976. La aplicación del modelo de Ritchie de primer orden (delatado por el valor de n) implica que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas, gracias a los poros del adsorbente y las interacciones físicas en forma de fuerzas que establece con el adsorbato [69].

Para un caudal de 0,5 L/min se observa que es el modelo de PSO el que más ajusta, con un R^2 de 0,9930. Esto implicaría una concentración inicial de adsorbato baja, esto se cumple ya que inicialmente se tenían 15,33 mg/L. Por otro lado, este modelo se caracteriza por la adsorción en las zonas activas, en la región inter-particular o intra-particular. En las Figura 4-21 se puede observar la comparativa de los diferentes modelos con la cantidad adsorbida de forma experimental.



(a) **(b)**

Figura 4-21. Gráfica de modelos Silica gel en polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

En la Figura 4-22 se puede contemplar el ajuste de los datos a la ecuación de Ritchie para 1 L/min.

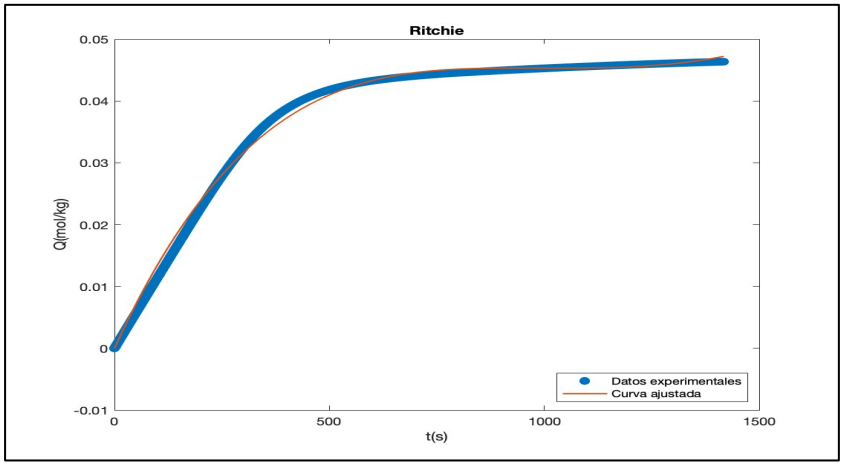


Figura 4-22. Gráfica de ecuación de Ritchie Silica gel en polvo a 1 L/min

En la Figura 4-23 se plantea la gráfica de los datos experimentales en base al modelo de PSO con su respectiva línea de tendencia, de la que se obtuvo el coeficiente de determinación. Se observa cómo hasta los primeros 120 segundos el modelo no ajusta a la línea. Esto se puede deber a que en esa primera etapa se está llevando a cabo la difusión externa, característica de un modelo de Pseudo-primer orden, como paso previo a la llegada del adsorbente a la zona interna, bien sea a regiones inter-particulares o intra-particulares, donde se llevaría a cabo la adsorción en las zonas activas característica del modelo de PSO [56]. A unos resultados similares llegó W. Bouguerra [74].

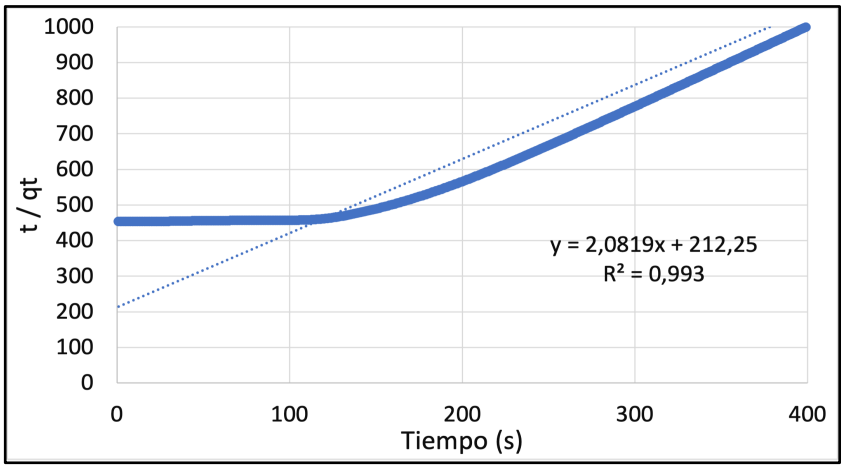


Figura 4-23. Ajuste del modelo PSO para Silica gel en polvo a 0,5 L/min

Los parámetros estadísticos calculados muestran:

- Ajuste a R-cuadrado: Teniendo en cuenta las variables que intervienen en la ecuación, son los modelos de PSO para 1 y 0,5 L/min de caudal los que ajustan más. Siendo de valor 1 para 0,5 m^3/s y prácticamente similar para 1 L/min.
- Chi-cuadrado: Para este coeficiente, que supone la mayor o menor discrepancia entre la hipótesis y el valor obtenido, es el modelo de Avrami para ambos caudales, el que obtiene el valor más optimo. Para un caudal de 1 L/min toma un valor de 8,5728 y para 0,5 L/min 12,027.
- SSE: En este caso vuelve a ser el modelo de Avrami el que tiene la menor diferencia al cuadrado entre valores experimentales y calculados, y por el menor promedio. El SSE para 1 L/min es de 0,3663 y para 0,5 L/min 0,6887.
- HYBRID: Con este coeficiente, que permite obtener el ajuste de manera combinada, es el modelo de PSO el que proporciona los mejores resultados. Para 1 L/min toma un valor de -0,2015 y para 0,5 L/min -0,3465.

En la Tabla 4-20 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento del carbón en polvo en base a todos los modelos

Los resultados obtenidos de las cantidades adsorbidas máximas son consecuentes con los coeficientes de determinación de cada uno de los modelos de los que se han obtenido. Siendo estos, el de Ritchie para 1L/min y el de PSO para 0,5 L/min.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}3107 \cdot (1 - e^{-0{,}0029 \cdot t})$	0,3107
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}2688 \cdot (1 - e^{-0{,}0043 \cdot t})$	0,2688
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0075 \cdot 0{,}5087^2} + \frac{1}{0{,}5087} \cdot t$	0,5087
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0202 \cdot 0{,}4203^2} + \frac{1}{0{,}4203} \cdot t$	0,4203
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}005 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0005$	0,2641
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0058 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0203$	0,1663
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{9{,}9010} \cdot \ln(1 + 0{,}0056 \cdot 9{,}9010 \cdot t)$	0,5066
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{11{,}123} \cdot \ln(1 + 0{,}0142 \cdot 11{,}123 \cdot t)$	0,4143
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0055 \cdot t)^{0{,}8887}}{0{,}8887}})$	0,4338
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0026 \cdot t)^{1{,}0162}}{1{,}0162}})$	0,4284
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}4231 - \left((0{,}9376 - 1) \cdot 0{,}0072 \cdot t + 0{,}4231^{1-0{,}9376}\right)^{\frac{1}{1-0{,}9376}}$	0,4231
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}4159 - \left((0{,}7182 - 1) \cdot 0{,}0026 \cdot t + 0{,}4159^{1-0{,}7182}\right)^{\frac{1}{1-0{,}7182}}$	0,4159
$q_e\ exp$		Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,4355
		Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,4295

Tabla 4-20. Ecuaciones de los modelos para gel en Silica polvo

4.2 Adsorbentes químicos

En este apartado se van a estudiar los diferentes ajustes a los modelos cinéticos por parte de los datos de cantidades adsorbida para adsorbentes como cal calcinada, dolomita, piedra dolomita, concha calcinada y concha en polvo para 1 y 0,5 l/min de caudal.

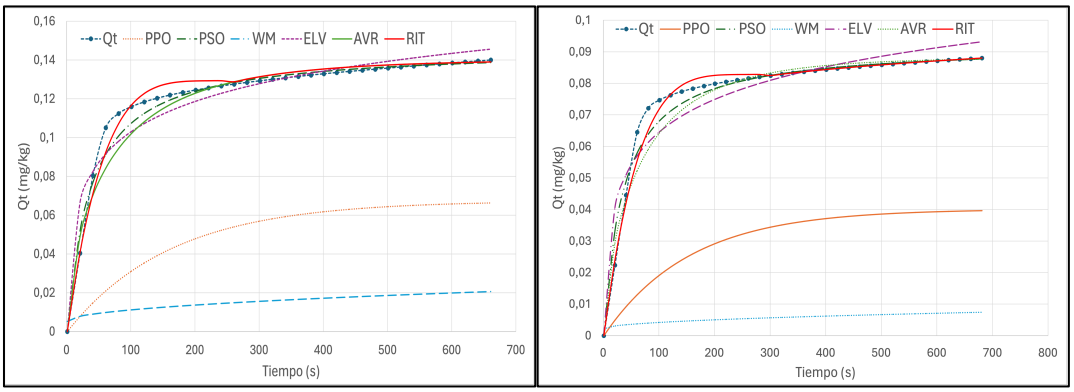
4.2.1 Cal calcinada

En la Tabla 4-21 se pueden observar los parámetros de los diferentes modelos extraídos por medio de ajustes de regresión lineal, de un experimento realizado con cal a 0,5 y 1 L/min de caudal.

CAL CALCINADA					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0062	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0065
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0674		$q_e\ (mg/kg)$	0,0401
	R^2	0,8805		R^2	0,893
	$AdjR^2$	0,9857		$AdjR^2$	0,9885
	SSE	3,5853		SSE	1,5834
	MSE	0,0054		MSE	0,0023
	HYBRID	60,0161		HYBRID	61,604
	X^2	2597,6320		X^2	2636,4133
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,1896	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,3042
	$q_e\ (mg/kg)$	0,1462		$q_e\ (mg/kg)$	0,0923
	R^2	0,9988		R^2	0,9982
	$AdjR^2$	1,0000		$AdjR^2$	0,9999
	SSE	0,0131		SSE	0,0071
	MSE	0,0000		MSE	1,034E-05
	HYBRID	-0,8770		HYBRID	-1,8534
	X^2	3,9549		X^2	5,9149
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0006	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0002
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0052		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0022
	R^2	0,8096		R^2	0,7584
	$AdjR^2$	0,9636		$AdjR^2$	0,9414
	SSE	8,1197		SSE	3,7979
	MSE	0,0121		MSE	0,0055
	HYBRID	86,5075		HYBRID	92,0501
	X^2	34930,5487		X^2	118817,4792
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0220	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0114
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	44,4444		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	67,1141
	R^2	0,8817		R^2	0,8535
	$AdjR^2$	0,9860		$AdjR^2$	0,9785
	SSE	0,0438		SSE	0,0241
	MSE	0,0001		MSE	3,502E-05
	HYBRID	-3,7894		HYBRID	-3,9009
	X^2	35,1502		X^2	13,4742
AVRAMI	n	0,0085	AVRAMI	n	0,0093
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,6846		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,7272
	R^2	0,9187		R^2	0,9225
	$AdjR^2$	0,9934		$AdjR^2$	0,9939
	SSE	0,0292		SSE	0,0128
	MSE	0,0000		MSE	1,86E-05
	HYBRID	-0,8376		HYBRID	-0,8913
	X^2	6,9453		X^2	7,4947
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,1293	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0828
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0119		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0097
	n	0,7852		n	0,7872
	R^2	0,9813		R^2	0,9859
q_e	0,1402		q_e	0,0201	
T. Ruptura	37	s	T. Ruptura	49	s

Tabla 4-21. Parámetros cinéticos de la cal calcinada

En las Figura 4-24 se puede observar una comparativa de los distintos modelos con los datos extraídos de forma experimental para 1 y 0,5 L/min de caudal.



(a) **(b)**

Figura 4-24. Gráfica de modelos para cal calcinada: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

Se puede comprobar por medio del coeficiente de determinación, que, aun variando el caudal, el comportamiento de la cal se va a regir por el modelo de Pseudo-segundo orden. Con un coeficiente de determinación de 0,9988 para 1 L/min y de 0,9982 para 0,5 m^3/s, sendos modelos rozarían el ajuste perfecto para sendos caudales. Resultados similares fueron obtenidos por Janitha A.Liyanage, concluyendo en una aproximación al modelo PSO [75].

El hecho de que su comportamiento se vea controlado por el modelo de PSO indica que las concentraciones iniciales (C_0) del adsorbato son bajas, experimentalmente se comprobó, que esta era de 15,32 mg/L para ambos caudales, ajustándose a lo que establece este modelo. Por otro lado, este modelo caracteriza que la adsorción se está llevando a cabo en las zonas activas del adsorbente, produciéndose una difusión inter-particular o intraparticular [57].

Al tratarse de un adsorbente químico, y que se está llevando a cabo en la región de las zonas activas del adsorbente, se estaría produciendo una adsorción química. En este caso, se estarían formando una serie de enlaces químicos entre las partículas del adsorbato y la superficie del adsorbente. Esta adsorción tendría un carácter menos reversible que si se tratara de una adsorción física [76].

En la Figura 4-25 se puede observar el ajuste del modelo de PSO para la cal para ambos caudales. Se puede observar que ajusta a la perfección, corroborando lo indicado por el coeficiente de determinación. No obstante, y como posible causa de que R^2 no adquiera un valor de 1, en los instantes iniciales se muestra una desviación de la recta de regresión, lo que se puede deber a que en esos instantes se está llevando a cabo la adsorción externa o en la capa limite, como paso previo a la llegada del adsorbato al interior del adsorbente y por ende a las zonas activas, donde se lleva a cabo la mayor parte del proceso de adsorción [25].

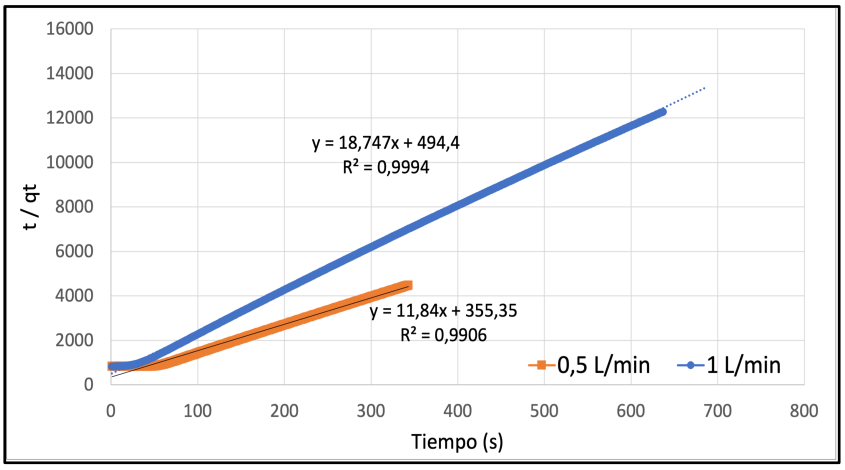


Figura 4-25. Ajuste del modelo PSO de la cal calcinada

Por otro lado, y como ya se ha mencionado, el modelo de Avrami también ajusta en gran medida a los datos experimentales, alejándose más de estos valores en el intervalo entre los 50 y los 200 segundos. Entre otras muchas cosas, este modelo considera la adsorción tanto superficial, como intraparticular, con una interacción tanto física como química entre el adsorbato y el adsorbente [66]. Esta última corroboraría lo anteriormente expuesto acerca de los fuertes enlaces establecidos entre adsorbato y adsorbentes. Observado en detalle las gráficas en las que se comparan los diferentes modelos, se puede observar cómo al inicio del proceso, el modelo de Avrami ajusta ligeramente mejor que el de PSO, siendo esto delator de lo supuesto acerca de una primera difusión externa por la superficie del adsorbato o la capa límite. Esto verificaría lo expuesto anteriormente de que Avrami explica el comportamiento de la adsorción superficial. Por otro lado, el modelo de Ritchie termina de verificar que la adsorción se está llevando a cabo en la capa límite [68].

El ajuste a los modelos ya mencionados queda patente por medio de los coeficientes de validación o evaluación:

- Ajuste a R-cuadrado: Con un valor de 1 y 0,999 para 1 y 0,5 L/min de caudal respectivamente, muestra que el modelo de PSO tendría un ajuste casi perfecto considerando las variables independientes.
- Chi-cuadrado: El modelo de PSO presenta los valores menores, 3,9549 para 1 L/min y 5,9149 para 0,5 L/min. Esto indica que los valores calculados por medio de las ecuaciones de los modelos (hipótesis) y los valores experimentales (reales) son los de mayor similitud.
- SSE: Con el cálculo de la suma de los errores al cuadrado, queda en evidencia que para el modelo de PSO también son los valores con menor distancia entre los calculados y los experimentales. Con un SSE de 0,0131 para 1 L/min y 0,0071 para 0,5 L/min.
- MSE: Puesto que los SSE eran los menores para el modelo de Pseudo-segundo orden, era de esperar que sus promedios también lo fueran. Presentan unos valores prácticamente nulos debido al pequeño valor de los SSE y la gran cantidad de muestras tomadas.
- HYBRID: A la hora de combinar los diferentes métodos de ajuste, el modelo de PSO muestra los valores mínimos, con 3,9549 para 1 L/min y 5,9149 para 0,5 L/min.

En la Tabla 4-22 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento de la cal calcinada en base a todos los modelos.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0674 \cdot (1 - e^{-0{,}0062 \cdot t})$	0,0674
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0401 \cdot (1 - e^{-0{,}0065 \cdot t})$	0,0401
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}1896 \cdot 0{,}1462^2} + \frac{1}{0{,}1462} \cdot t$	0,1462
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}3042 \cdot 0{,}0923^2} + \frac{1}{0{,}0923} \cdot t$	0,0923
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0001 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0002$	0,0052
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0095 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0658$	0,0022
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{85{,}4701} \cdot \ln(1 + 85{,}4701 \cdot 0{,}0006 \cdot t)$	0,2087
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{8{,}8496} \cdot \ln(1 + 8{,}8496 \cdot 0{,}0257 \cdot t)$	0,0113
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}6846 \cdot t)^{0{,}0085}}{0{,}8152}})$	0,7272
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}7272 \cdot t)^{0{,}0093}}{0{,}0093}})$	0,6846
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1293 - \left((0{,}7852 - 1) \cdot 0{,}0119 \cdot t + 0{,}1293^{1-0{,}7852}\right)^{\frac{1}{1-0{,}7852}}$	0,1293
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0828 - \left((0{,}7872 - 1) \cdot 0{,}0097 \cdot t + 0{,}0828^{1-0{,}7872}\right)^{\frac{1}{1-0{,}7872}}$	0,0828
$q_e\ exp$		Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,1402
		Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,0201

Tabla 4-22. Ecuaciones de los modelos para cal calcinada

Al igual que el modelo de PSO era el que mejor ajustaba para ambos caudales, proporcionan los valores de cantidad adsorbida en el equilibrio más similares a los valores experimentales.

4.2.2 Dolomita

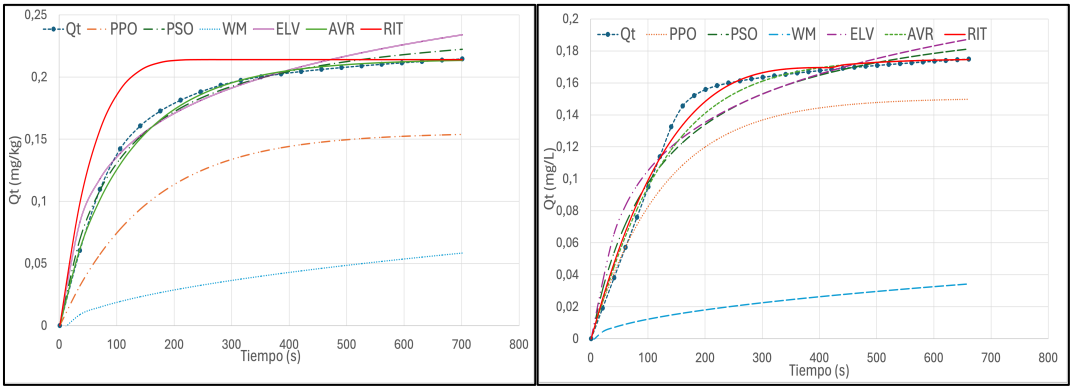
En la tabla 4-23 se muestran los diferentes datos para la dolomita en estado natural. Estos datos suponen las diferentes variables de las ecuaciones de las modelos obtenidas por medio de una serie de ajustes de estos datos a las ecuaciones de los modelos cinéticos.

DOLOMITA					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0066	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0080
	$q_e\ (mg/kg)$	0,1553		$q_e\ (mg/kg)$	0,1505
	R^2	0,9815		R^2	0,9364
	$AdjR^2$	0,9997		$AdjR^2$	0,9959
	SSE	2,4340		SSE	0,4073
	MSE	0,0035		MSE	0,0006
	HYBRID	33,7200		HYBRID	13,2762
	X^2	214,5739		X^2	25,3546
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0434	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0394
	$q_e\ (mg/kg)$	0,2514		$q_e\ (mg/kg)$	0,2138
	R^2	0,9925		R^2	0,9910
	$AdjR^2$	0,9999		$AdjR^2$	0,9992
	SSE	0,0230		SSE	0,0811
	MSE	0,0000		MSE	0,0001
	HYBRID	-1,7288		HYBRID	-2,3796
	X^2	2,9796		X^2	11,3753
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0024	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0014
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0050		$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0016
	R^2	0,9479		R^2	0,8508
	$AdjR^2$	0,9973		$AdjR^2$	0,9777
	SSE	15,0799		SSE	10,9290
	MSE	0,0215		MSE	0,0164
	HYBRID	80,6384		HYBRID	84,4471
	X^2	15.460,6520		X^2	21.966,7608
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0075	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0049
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	19,8807		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	23,0415
	R^2	0,9586		R^2	0,9011
	$AdjR^2$	0,9983		$AdjR^2$	0,9902
	SSE	0,0974		SSE	0,1306
	MSE	0,0001		MSE	0,0002
	HYBRID	9,2003		HYBRID	21,7444
	X^2	38,6373		X^2	95,9634
AVRAMI	n	0,0080	AVRAMI	n	0,0085
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,9136		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	1,0649
	R^2	0,9862		R^2	0,9771
	$AdjR^2$	0,9998		$AdjR^2$	0,9995
	SSE	0,0151		SSE	0,0306
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	0,2210		HYBRID	-0,1750
	X^2	1,9372		X^2	3,1150
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,2141	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,1696
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0119		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0046
	n	0,7852		n	0,7036
	R^2	0,9813		R^2	0,9887
q_e	0,2146		q_e	0,1751	
T. Ruptura	35	s	T. Ruptura	137	s

Tabla 4-23. Parámetros cinéticos de la dolomita

Para ambos caudales, es el modelo de PSO el que más se ajusta al comportamiento que han tenido los datos experimentales. Presentan unos coeficientes de determinación de 0,9925 para 1L/min y de 0,9910 para 0,5 L/min. Partiendo de una concentración inicial de 15,33 mg/L, se corrobora lo que expone este modelo de una concentración inicial baja. Por otro lado, este modelo caracteriza la adsorción en la superficie del adsorbente, caracterizando la difusión en las zonas activas. Al tratarse de un adsorbente químico, la adsorción se va a dar por los enlaces

químicos que se dan entre las superficies del adsorbato y el adsorbente [56]. Conclusiones similares fueron obtenidas por Stefano Stendardo [77]. Como se explicó en el apartado 3.1 la dolomita presenta menos capacidad de adsorción que otros adsorbentes ya que presenta una menor capacidad de intercambio iónico [25]. La comparación de los distintos modelos junto a los datos experimentales se puede observar en la Figura 4-26.



(a) **(b)**

Figura 4-26. Gráfica de modelos para dolomita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

El ajuste del modelo de PSO se puede observar junto a su correspondiente línea de tendencia, de la cual se ha obtenido el coeficiente de determinación en la Figura 4-28.

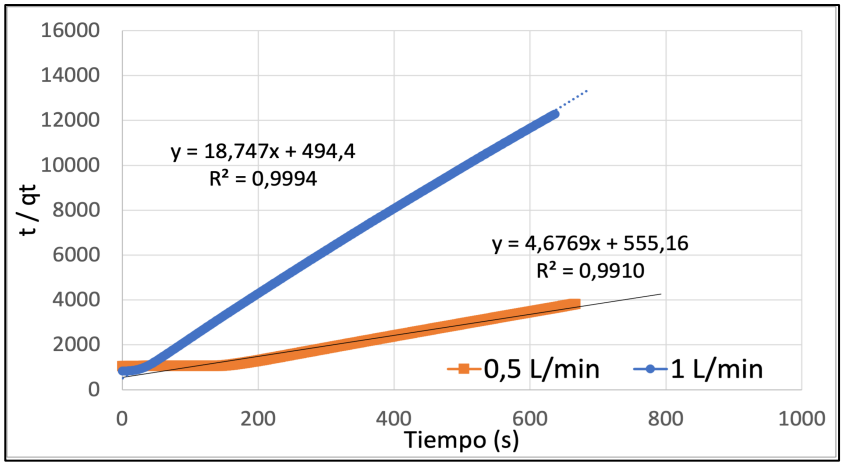


Figura 4-27. Ajuste del modelo PSO de la dolomita

En este ajuste se puede observar como en los primeros 50 segundos el ajuste se sale totalmente de la línea de tendencia. Esto se debe a que en esos primeros segundos los datos no ajustan al modelo de PSO porque se está llevando a cabo la difusión externa como paso previo a la difusión en las zonas activas que caracteriza este modelo [25].

El ajuste a los modelos ya mencionados queda patente por medio de los coeficientes de validación o evaluación:

- Ajuste a R-cuadrado: Para ambos caudales, es el modelo de PSO el que ajusta en mayor medida teniendo en cuenta las variables que intervienen en la ecuación. Para ambos caudales proporcionan un ajuste prácticamente perfecto.
- Chi-cuadrado: El modelo de Avrami presenta la menor discrepancia entre los valores establecidos a modo de hipótesis y los valores reales, obtenidos experimentalmente. Para 1 L/min toma un valor de 1,9372 y para 0,5 L/min 3,1150.
- SSE: El modelo de Avrami vuelve a ser el que presenta la menor diferencia al cuadrado de los datos experimentales y los calculados por medio de las ecuaciones de

los diferentes modelos cinéticos. Por ende, y teniendo en cuenta que todos presentan el mismo número de muestras el MSE también será el menor de todos. Para 1 L/min el SSE vale 0,0151 y para 0,5 L/min 0,0306.

- HYBRID: A la hora de combinar los diferentes métodos de ajuste, de Avrami vuelve a mostrar los mejores resultados. A 1 L/min de caudal es de 0,2210 y a 0,5 L/min es de -0,1750.

En la Tabla 4-24 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento de la dolomita en base a todos los modelos.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1553 \cdot (1 - e^{-0{,}0066 \cdot t})$	0,1553
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1505 \cdot (1 - e^{-0{,}008 \cdot t})$	0,1505
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0434 \cdot 0{,}2514^2} + \frac{1}{0{,}2514} \cdot t$	0,2514
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0394 \cdot 0{,}2138^2} + \frac{1}{0{,}2138} \cdot t$	0,2138
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0024 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}005$	0,005
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0014 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0016$	0,0016
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{14{,}836} \cdot \ln(1 + 14{,}836 \cdot 0{,}3663 \cdot t)$	0,1978
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{3{,}5436} \cdot \ln(1 + 0{,}0597 \cdot 3{,}5436 \cdot t)$	0,1467
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0366 \cdot t)^{0{,}6683}}{0{,}6683}})$	1,0649
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}0178 \cdot t)^{1{,}1936}}{1{,}1936}})$	0,9136
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}2141 - \left((0{,}7852 - 1) \cdot 0{,}0119 \cdot t + 0{,}2141^{1-0{,}7852}\right)^{\frac{1}{1-0{,}7852}}$	0,2141
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1696 - \left((0{,}7036 - 1) \cdot 0{,}0046 \cdot t + 0{,}1696^{1-0{,}7036}\right)^{\frac{1}{1-0{,}7036}}$	0,1696
q_e *exp*	Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,2146	
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,1751	

Tabla 4-24. Ecuaciones de los modelos para la dolomita

Los valores obtenidos de cantidades adsorbidas en el equilibrio de los modelos de PSO y Ritchie para 1 y 0,5 L/min son consecuentes con sus determinados coeficientes de determinación, ya que son estos los que proporcionan los mejores ajustes a sendos caudales.

4.2.3 Piedra dolomita

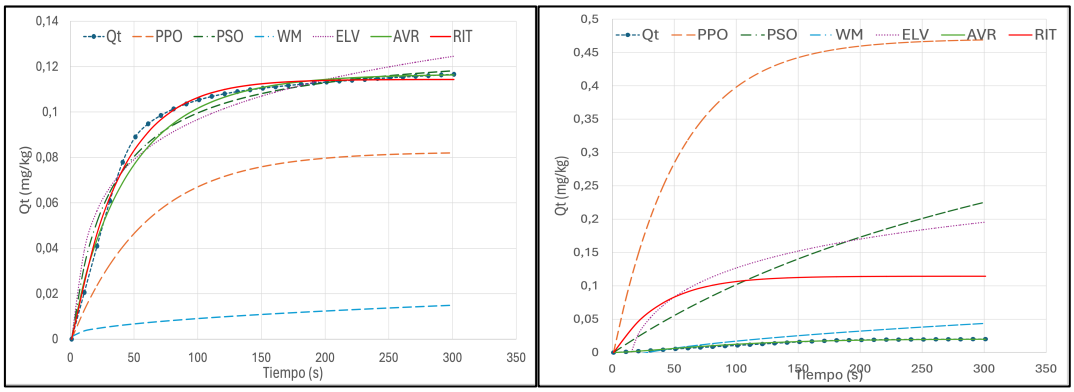
En la Tabla 4-25 se muestran las distintas variables para cada uno de los modelos cinéticos. Estos datos se obtienen en base a los ajustes de los distintos modelos por parte de los datos experimentales. En la tabla también se presentan los coeficientes de determinación que van a permitir determinar cuál es el mejor de los modelos.

PIEDRA DOLOMITA					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0189	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0169
	$q_e\ (mg/kg)$	0,4707		$q_e\ (mg/kg)$	0,0825
	R^2	0,9264		R^2	0,9381
	$AdjR^2$	0,9945		$AdjR^2$	0,9961
	SSE	46,9994		SSE	0,3620
	MSE	0,1531		MSE	0,0012
	HYBRID	-3513,4192		HYBRID	34,4817
	X^2	287,5239		X^2	95,6182
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,0039	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,2532
	$q_e\ (mg/kg)$	0,5632		$q_e\ (mg/kg)$	0,1301
	R^2	0,754		R^2	0,5678
	$AdjR^2$	0,9391		$AdjR^2$	0,9247
	SSE	5,5322		SSE	0,0068
	MSE	0,0180		MSE	0,0000
	HYBRID	-907,5433		HYBRID	-2,3980
	X^2	248,3879		X^2	-7,3137
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	3,60E-03	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0008
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	-0,0188		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0011
	R^2	0,9318		R^2	0,8404
	$AdjR^2$	0,9953		$AdjR^2$	0,9744
	SSE	0,0515		SSE	2,6351
	MSE	0,0002		MSE	0,0086
	HYBRID	73,2118		HYBRID	89,4397
	X^2	1306,6015		X^2	272,7911
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0048	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0120
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	16,1290		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	39,8406
	R^2	0,8731		R^2	0,9127
	$AdjR^2$	0,9838		$AdjR^2$	0,9923
	SSE	5,4725		SSE	0,0172
	MSE	0,0178		MSE	0,0001
	HYBRID	-45,3826		HYBRID	-0,0781
	X^2	254,3859		X^2	-0,2382
AVRAMI	n	0,0123	AVRAMI	n	0,0201
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	1,3704		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,9179
	R^2	0,9762		R^2	0,9724
	$AdjR^2$	0,9994		$AdjR^2$	0,9992
	SSE	0,0002		SSE	0,0052
	MSE	8,12E-07		MSE	0,0000
	HYBRID	-3,6861		HYBRID	-0,0633
	X^2	11,3466		X^2	-0,1931
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,203	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,1143
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0006		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0245
	n	0,3836		n	0,9733
	R^2	0,9986		R^2	0,9991
q_e	0,201		q_e	0,1168	
T. Ruptura	143	s	T. Ruptura	27	s

Tabla 4-25. Parámetros cinéticos de la piedra dolomita

De los datos obtenidos se observa que en base a los coeficientes de determinación es la ecuación de Ritchie la que rige el comportamiento de la piedra dolomita a 1 y 0,5 L/min de caudal. El orden de la ecuación sugiere que la adsorción se está llevando a cabo de manera interna, sobre la superficie del adsorbente. Esta adsorción se caracteriza por la difusión en las zonas activas gracias al débil, pero existente intercambio iónico entre adsorbato y adsorbente

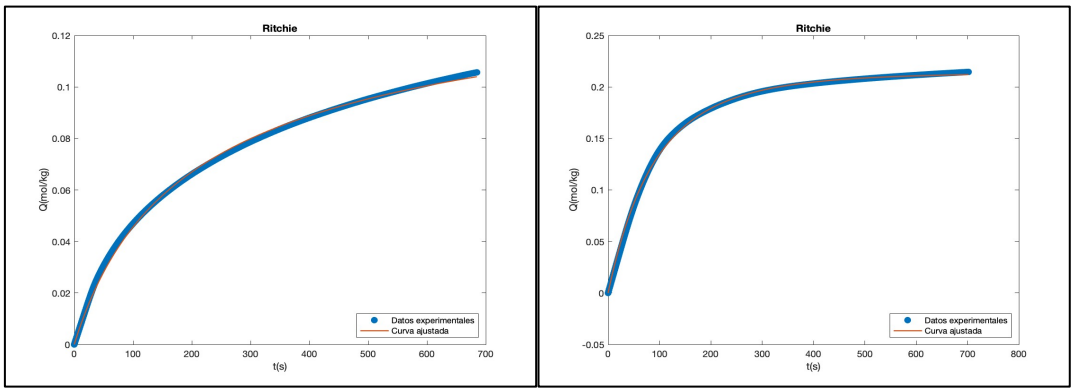
[68]. Resultados similares se obtuvieron por Stefano Stendardo y Luca Di Felice [78]. La comparativa de los distintos modelos se representa gráficamente Figura 4-28.



(a) **(b)**

Figura 4-28. Gráfica de modelos para piedra dolomita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

En la Figura 4-30 se puede observar el ajuste de los datos experimentales en base a la ecuación de Ritchie para ambos caudales.



(a) **(b)**

Figura 4-29. Gráfica de ecuación de Ritchie piedra dolomita: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

El ajuste a los modelos ya mencionados se corrobora mediante los coeficientes de validación o evaluación:

- Ajuste a R-cuadrado: Para ambos caudales, el modelo de Avrami ajusta de manera casi perfecta en el momento que se tiene en consideración las variables que intervienen en el modelo.
- Chi-cuadrado: Nuevamente, el modelo de Avrami representa la menor discrepancia entre los valores hipotéticos o calculados por medio de los modelos y los valores reales obtenidos de manera experimental. Proporciona un valor de 11,3466 para 1 L/min y -0,1931 L/min.
- SSE: El modelo de Weber-Morris es el que representa la menor diferencia al cuadrado de los valores experimentales o los calculados de las fórmulas de los modelos. Por lo tanto, su promedio también será el menor de todos. Toma valores de 0,0515 para 1 L/min y de 2,6351 L/min.
- HYBRID: A la hora de combinar los diferentes métodos de ajuste, de Avrami es el que representa el menor de los ajustes. Los valores son, -3,6861 para 1 L/min y -0,0633 para 0,5 L/min.

En la Tabla 4-26 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento de la piedra dolomita en base a todos los modelos.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}4704 \cdot (1 - e^{-0{,}0189 \cdot t})$	0,4707
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0825 \cdot (1 - e^{-0{,}0169 \cdot t})$	0,0825
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}0039 \cdot 0{,}5632^2} + \frac{1}{0{,}5632} \cdot t$	0,5632
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}2532 \cdot 0{,}1301^2} + \frac{1}{0{,}1301} \cdot t$	0,1301
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0036 \cdot t^{\frac{1}{2}} - 0{,}0188$	0,0188
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0008 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0011$	0,0011
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{16{,}129} \cdot \ln(1 + 0{,}0048 \cdot 16{,}129 \cdot t)$	0,176
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{39{,}8406} \cdot \ln(1 + 0{,}012 \cdot 39{,}8406 \cdot t)$	0,0863
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(1{,}3704 \cdot t)^{0{,}0123}}{0{,}0123}})$	1,3704
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}9179 \cdot t)^{0{,}0201}}{0{,}0201}})$	0,9179
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0203 - \left((0{,}3836 - 1) \cdot 0{,}0006 \cdot t + 0{,}0203^{1-0{,}3836}\right)^{\frac{1}{1-0{,}3836}}$	0,203
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}1143 - \left((0{,}9733 - 1) \cdot 0{,}0245 \cdot t + 0{,}1143^{1-0{,}9733}\right)^{\frac{1}{1-0{,}9733}}$	0,1143
$q_e\ exp$		Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,201
		Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,1168

Tabla 4-26. Ecuaciones de los modelos para piedra dolomita

Los valores de cantidades adsorbidas en el equilibrio para el modelo de Ritchie son las que más se aproximan a los valores experimentales, tal y como era de esperar por los coeficientes de determinación.

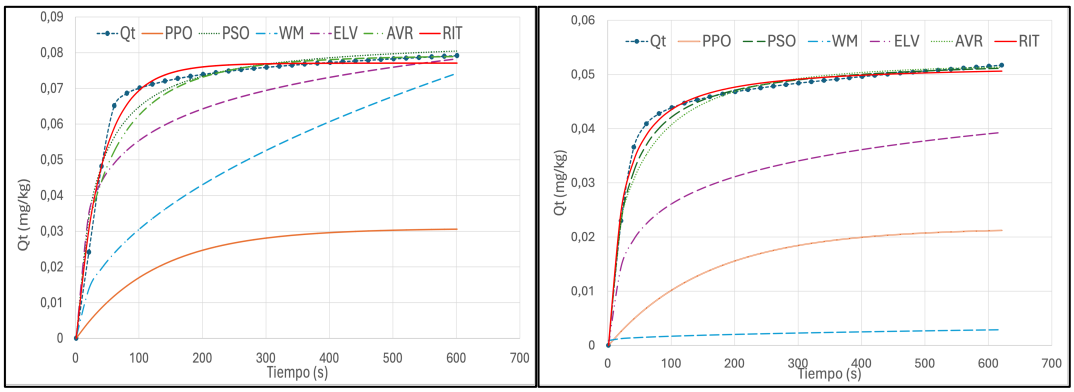
4.2.4 Concha calcinada

En la tabla 4-27 se muestran los datos obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a cada uno de los modelos cinéticos.

CONCHA CALCINADA					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0081	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0064
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0308		$q_e\ (mg/kg)$	0,0216
	R^2	0,8415		R^2	0,8770
	$AdjR^2$	0,9748		$AdjR^2$	0,9848
	SSE	1,3674		SSE	0,5865
	MSE	0,0023		MSE	0,0009
	HYBRID	66,8443		HYBRID	66,1357
	X^2	3401,3453		X^2	5253,3180
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,3945	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,7109
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0845		$q_e\ (mg/kg)$	0,0533
	R^2	0,9906		R^2	0,9994
	$AdjR^2$	0,9999		$AdjR^2$	1,0000
	SSE	0,0062		SSE	0,0011
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-2,4964		HYBRID	0,0617
	X^2	5,2779		X^2	1,7171
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0030	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0001
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0008		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0009
	R^2	0,7702		R^2	0,8014
	$AdjR^2$	0,9470		$AdjR^2$	0,9604
	SSE	0,3594		SSE	1,2805
	MSE	0,0006		MSE	0,0020
	HYBRID	30,3379		HYBRID	95,1852
	X^2	313,9543		X^2	262449,2035
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0100	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0027
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	78,7402		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	138,8889
	R^2	0,8208		R^2	0,8798
	$AdjR^2$	0,9678		$AdjR^2$	0,9855
	SSE	0,0413		SSE	0,1323
	MSE	0,0001		MSE	0,0002
	HYBRID	5,4094		HYBRID	32,2681
	X^2	18,7740		X^2	163,7123
AVRAMI	n	0,0118	AVRAMI	n	0,0087
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,7206		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	0,5979
	R^2	0,9162		R^2	0,9151
	$AdjR^2$	0,9930		$AdjR^2$	0,9928
	SSE	0,0093		SSE	0,0026
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-1,1332		HYBRID	-0,7516
	X^2	6,6503		X^2	4,5906
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0871	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0618
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0313		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,5178
	n	1,0793		n	1,8353
	R^2	0,9767		R^2	0,9827
q_e	0,0792		q_e	0,0519	
T. Ruptura	43	s	T. Ruptura	12	s

Tabla 4-27. Datos de la concha calcinada

En la Figura 4-30 se muestran los diferentes datos de cada uno de los modelos cinéticos para la concha calcinada para 1 y 0,5 L/min. En base al coeficiente de determinación se concluye que para ambos caudales es el modelo de Pseudo-segundo orden el que rige el comportamiento de este adsorbente en el proceso de adsorción de CO_2. En la Figura 4-27 se puede comprobar gráficamente el ajuste de este modelo con los datos experimentales tomados de cantidad adsorbida.



(a) **(b)**

Figura 4-30. Gráfica de modelos para la concha calcinada: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

El ajuste a este modelo implica que la adsorción se va a dar en su etapa final, debido a la gran cantidad de zonas activas presentes en la superficie del adsorbente [56]. Este modelo implica que la cantidad inicial del adsorbato es baja, siendo esta de 15,3 mg/L. Al tratarse de un adsorbente químico, el proceso se va a llevar a cabo por los fuertes enlaces que se dan entre la superficie del adsorbato y del adsorbente [25]. El ajuste de los datos experimentales en base a la ecuación de PSO a su correspondiente línea de tendencia se muestra en la Figura 4-31.

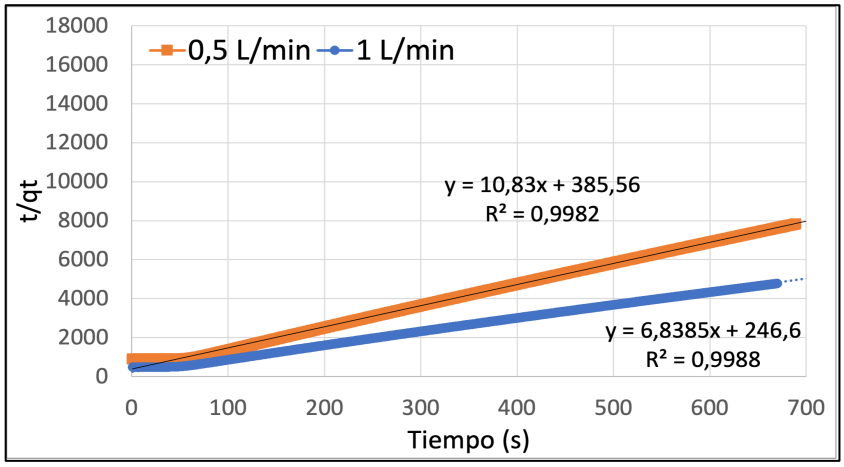


Figura 4-31. Ajuste del modelo PSO de la concha calcinada

El ajuste al modelo de Pseudo-segundo orden se puede verificar con los diferentes parámetros estadísticos de valoración, expuestos en el apartado 3.4:

- Ajuste a R-cuadrado: Para ambos caudales, el modelo de PSO ajusta de manera casi perfecta, o perfecta en el caso de 0,5 L/min de caudal. Por lo que teniendo en consideración las variables que intervienen en la ecuación este modelo rige de manera perfecta el comportamiento de la concha calcinada
- Chi-cuadrado: Nuevamente, el modelo de PSO representa la menor discrepancia entre los valores hipotéticos o calculados por medio de los modelos y los valores reales obtenidos de manera experimental. Los valores son de 5,2779 para 1 L/min y 1,7171 para 0,5 L/min.
- SSE: El modelo de PSO es el que representa la menor diferencia al cuadrado de los valores experimentales o los calculados de las fórmulas de los modelos. Por lo tanto, su promedio también será el menor de todos. Los valores son de 0,0062 para 1 L/min y 0,0011 para 0,5 L/min.
- HYBRID: A la hora de combinar los diferentes métodos de ajuste el modelo de PSO vuelve a presentar los mejores resultados. Esto deja patente que es el mejor modelo a

la hora de explicar el comportamiento de la cantidad adsorbida de CO_2. El valor de HYBRID es de -2,4964 L/min y de 0,0617 L/min.

En la Tabla 4-28 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento de la concha calcinada en base a todos los modelos.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0308 \cdot (1 - e^{-0{,}0081 \cdot t})$	0,0308
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0216 \cdot (1 - e^{-0{,}0064 \cdot t})$	0,0216
PSO	Q=1 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}3945 \cdot 0{,}0845^2} + \frac{1}{0{,}0845} \cdot t$	0,0845
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}7109 \cdot 0{,}0533^2} + \frac{1}{0{,}0533} \cdot t$	0,0533
W&M	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}003 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0008$	0,0508
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0001 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0009$	0,0324
ELOVICH	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{78{,}7402} \cdot \ln(1 + 78{,}7402 \cdot 0{,}01 \cdot t)$	0,0678
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = \frac{1}{138{,}89} \cdot \ln(1 + 138{,}89 \cdot 0{,}0027 \cdot t)$	0,0347
AVRAMI	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}7206 \cdot t)^{0{,}0118}}{0{,}0118}})$	0,7206
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(0{,}5979 \cdot t)^{0{,}0087}}{0{,}0087}})$	0,5979
RITCHIE	Q=1 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0871 - \left((1{,}0793 - 1) \cdot 0{,}0313 \cdot t + 0{,}0871^{1-1{,}0793}\right)^{\frac{1}{1-1{,}0793}}$	0,0871
	Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	$q_t = 0{,}0618 - \left((1{,}8353 - 1) \cdot 0{,}5178 \cdot t + 0{,}0618^{1-1{,}8353}\right)^{\frac{1}{1-1{,}8353}}$	0,0618
q_e *exp*		Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,0792
		Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,0519

Tabla 4-28. Ecuaciones de los modelos para la concha calcinada

Tal y como se ha expuesto anteriormente, el modelo de PSO es el que mejor ajusta los resultados. Esto lo corrobora las cantidades máximas obtenidas por este modelo para ambos caudales, siendo estos lo que más se asemejan a los valores experimentales.

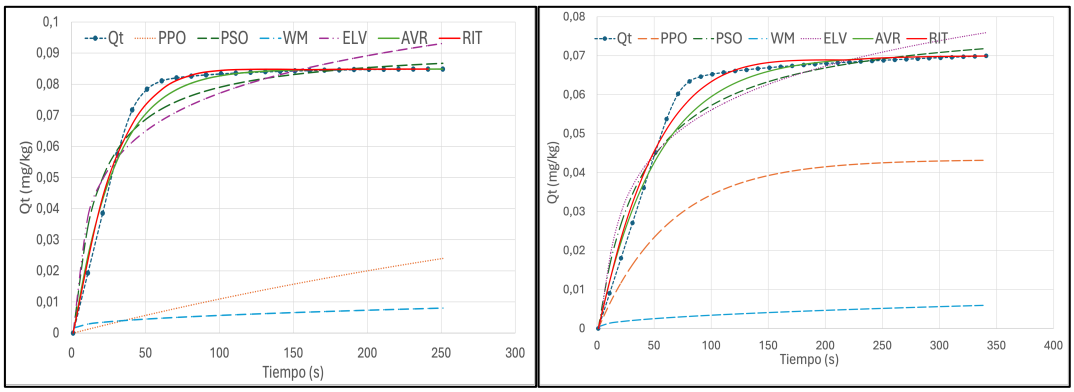
4.2.5 Concha polvo

En la Tabla 4-29 se muestran los datos para las ecuaciones de los diferentes modelos cinéticos para 1 y 0,5 L/min, empleados para representarlos en las gráficas de la Figura 4-32.

CONCHAS POLVO					
Q=1 $\frac{L}{min}$			Q= 0,5 $\frac{L}{min}$		
PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0020	PSEUDO-PRIMER ORDEN	$k_1\ (s^{-1})$	0,0158
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0610		$q_e\ (mg/kg)$	0,0433
	R^2	0,9450		R^2	0,9239
	$AdjR^2$	0,9970		$AdjR^2$	0,9942
	SSE	1,0807		SSE	0,2313
	MSE	0,0042		MSE	0,0007
	HYBRID	84,2647		HYBRID	41,0838
	X^2	17462,5952		X^2	178,9370
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,6302	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	$k_2\ (kg \cdot \frac{mg}{L})$	0,3128
	$q_e\ (mg/kg)$	0,0927		$q_e\ (mg/kg)$	0,0802
	R^2	0,9896		R^2	0,9809
	$AdjR^2$	0,9999		$AdjR^2$	0,9996
	SSE	0,0076		SSE	0,0073
	MSE	0,0000		MSE	0,0000
	HYBRID	-4,4104		HYBRID	-3,2907
	X^2	4,8184		X^2	6,5279
WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0004	WEBER MORRIS	$k_{WM}\ (mg \cdot kg \cdot s^{-\frac{1}{2}})$	0,0003
	$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0017		$C\ (\frac{mg}{kg})$	0,0004
	R^2	0,6647		R^2	0,7662
	$AdjR^2$	0,8867		$AdjR^2$	0,9450
	SSE	1,3557		SSE	1,1758
	MSE	0,0053		MSE	0,0034
	HYBRID	91,8133		HYBRID	92,9937
	X^2	38224,5158		X^2	1,1758
ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0151	ELOVICH	$\alpha\ (\frac{mg}{kg} \cdot s)$	0,0054
	$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	57,8035		$\beta\ (\frac{kg}{mg})$	62,5000
	R^2	0,8196		R^2	0,8693
	$AdjR^2$	0,9672		$AdjR^2$	0,9828
	SSE	0,0156		SSE	0,0124
	MSE	0,0001		MSE	0,0000
	HYBRID	-4,8440		HYBRID	2,1880
	X^2	9,6304		X^2	87,0423
AVRAMI	n	0,0365	AVRAMI	n	0,0191
	$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	1,0289		$k_A\ (\frac{L}{mg \cdot s})$	1,0026
	R^2	0,9672		R^2	0,9579
	$AdjR^2$	0,1173		$AdjR^2$	0,9982
	SSE	0,9672		SSE	0,0035
	MSE	0,0156		MSE	0,0000
	HYBRID	0,0001		HYBRID	-0,6191
	X^2	-4,8440		X^2	2,6071
RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0848	RITCHIE	$q_e\ (mg/kg)$	0,0689
	$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0213		$k_n\ (kg^{n-1} \cdot \frac{mg^{1-n}}{s})$	0,0111
	n	0,8110		n	0,7870
	R^2	0,9989		R^2	0,9978
q_e	0,0849		q_e	0,07	
T. Ruptura	28	s	T. Ruptura	55	s

Tabla 4-29. Datos de la concha polvo

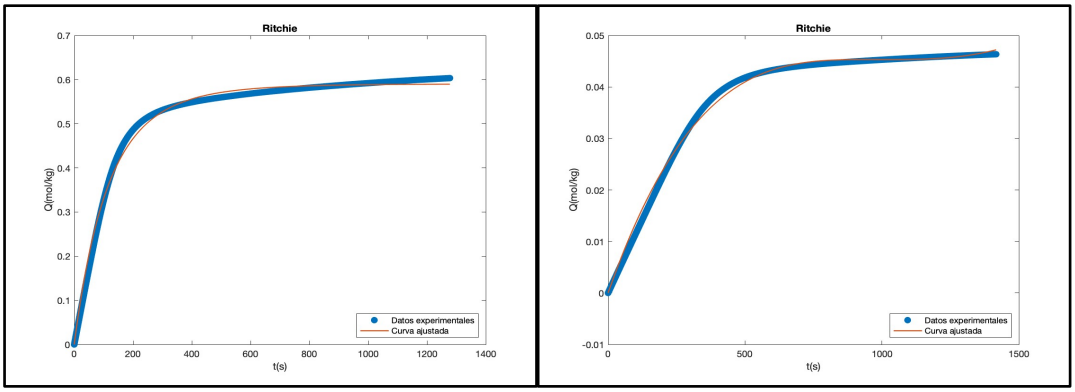
En base al coeficiente de determinación se concluye que para ambos caudales es el modelo de Ritchie el que mejor explica el comportamiento de este adsorbente. Adquiriendo este un valor de 0,9989 para 1 L/min y de 0,9978 para 0,5 L/min.



(a) **(b)**

Figura 4-32. Gráfica de modelos para la concha polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

En ambos casos el valor de la orden de la ecuación es próximo a 1 implicando que el proceso se aproxima más a uno de primer orden. Este modelo presenta una ecuación empírica, carente de una explicación física. L ecuación se esa frecuentemente en la adsorción de un gas o un líquido sobre un adsorbente sólido. Este modelo se caracteriza por explicar la adsorción en las zonas activas, dándose generalmente por los fuertes enlaces químicos que se establecen entre las superficies del adsorbato y el adsorbente [68]. En la Figura 4-33 se muestran los ajustes de los datos experimentales a la ecuación de Ritchie para 1 y 0,5 L/min.



(a) **(b)**

Figura 4-33. Gráfica de ecuación de Ritchie para concha polvo: a) 1 L/min b) 0,5 L/min

El ajuste de los datos experimentales al modelo de Ritchie se verifica por los parámetros estadísticos que permiten evaluar un determinado ajuste y que corroboran el coeficiente de determinación:

- Ajuste a R-cuadrado: Para ambos caudales, el modelo de PSO ajusta de manera casi perfecta, para ambos caudales. Por lo que teniendo en consideración las variables que intervienen en la ecuación este modelo rige de manera perfecta el comportamiento de la concha polvo. Los valores son de 0,9999 para 1 L/min y 0,9996 para 0,5 L/min.
- Chi-cuadrado: Nuevamente, el modelo de PSO representa la menor discrepancia entre los valores hipotéticos o calculados por medio de los modelos y los valores reales obtenidos de manera experimental. Los valores obtenidos son 4,8184 para 1 L/min y 6,5279 para 0,5 L/min.
- SSE: El modelo de PSO es el que representa la menor diferencia al cuadrado de los valores experimentales o los calculados de las fórmulas de los modelos. Por lo tanto, su promedio (MSE) también será el menor de todos siendo este prácticamente nulo debido al pequeño valor del SSE y la gran cantidad de experimentos. Los valores de SSE son 0,0076 para 1 L/min y 0,0073 para 0,5 L/min.

- HYBRID: A la hora de combinar los diferentes métodos de ajuste el modelo de PSO vuelve a presentar los mejores resultados. Los valores obtenidos son de -4,4104 para 1 L/min y -3,2907 para 0,5 L/min.

En la Tabla 4-30 se muestran las diferentes funciones empleadas para la representación del comportamiento de la concha en polvo.

Modelo	**Caudal**	**Ecuación**	q_e
PPO	Q=1 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = 0{,}061 \cdot (1 - e^{-0{,}002 \cdot t})$	0,061
	Q= 0,5 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = 0{,}0433 \cdot (1 - e^{-0{,}0158 \cdot t})$	0,0433
PSO	Q=1 $\frac{m^3}{s}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}6302 \cdot 0{,}0927^2} + \frac{1}{0{,}0927} \cdot t$	0,0927
	Q= 0,5 $\frac{m^3}{s}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{0{,}3128 \cdot 0{,}0802^2} + \frac{1}{0{,}0802} \cdot t$	0,0802
W&M	Q=1 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = 0{,}0004 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0017$	0,0017
	Q= 0,5 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = 0{,}0003 \cdot t^{\frac{1}{2}} + 0{,}0004$	0,0004
ELOVICH	Q=1 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = \frac{1}{57{,}8035} \cdot \ln(1 + 0{,}0151 \cdot 57{,}8035 \cdot t)$	57,8035
	Q= 0,5 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = \frac{1}{11{,}123} \cdot \ln(1 + 0{,}0054 \cdot 62{,}5 \cdot t)$	62,5
AVRAMI	Q=1 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(1{,}0289 \cdot t)^{0{,}0365}}{0{,}0365}})$	1,0289
	Q= 0,5 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{\frac{-(1{,}0026 \cdot t)^{0{,}0191}}{0{,}0191}})$	1,0026
RITCHIE	Q=1 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = 0{,}0848 - \left((0{,}811 - 1) \cdot 0{,}0213 \cdot t + 0{,}0848^{1-0{,}811}\right)^{\frac{1}{1-0{,}811}}$	0,0848
	Q= 0,5 $\frac{m^3}{s}$	$q_t = 0{,}0689 - \left((0{,}787 - 1) \cdot 0{,}0111 \cdot t + 0{,}0689^{1-0{,}787}\right)^{\frac{1}{1-0{,}787}}$	0,0689
$q_e\ exp$		Q= 1 $\frac{L}{min}$	0,0849
		Q= 0,5 $\frac{L}{min}$	0,07

Tabla 4-30. Ecuaciones de los modelos para la concha polvo

Los resultados de las cantidades adsorbidas son consecuentes con los coeficientes de determinación, siendo los del modelo de Ritchie los mejores para sendos caudales.

4.3 Verificación por medio de las pendientes de Weber-Morris

En este apartado se va a realizar una comprobación y verificación de los resultados a los que se han concluido en el apartado anterior. Esto se llevará a cabo con el fin de despejar las dudas que siembran aquellos materiales que ajustan a un determinado modelo, el cual deja una cierta incertidumbre de donde se está llevando a cabo el proceso de difusión.

El modelo cinético de Weber-Morris genera una curva que conlleva tres pendientes [62]. Cada una de estas pendientes identifica las diferentes etapas del proceso de adsorción sobre cada uno de los materiales: 1) Difusión a través de la película donde se lleva a cabo la transferencia de masa de cada una de las especies desde la fase fluida a la fase solida más externa 2) La difusión inter-particular que se da generalmente por los poros de la superficie del adsorbente.3) La difusión en la superficie, una vez alcanzado el equilibrio, producido en las zonas activas del adsorbente. En la figura 4-34 se muestran las diferentes pendientes sobre una gráfica del modelo de Weber-Morris.

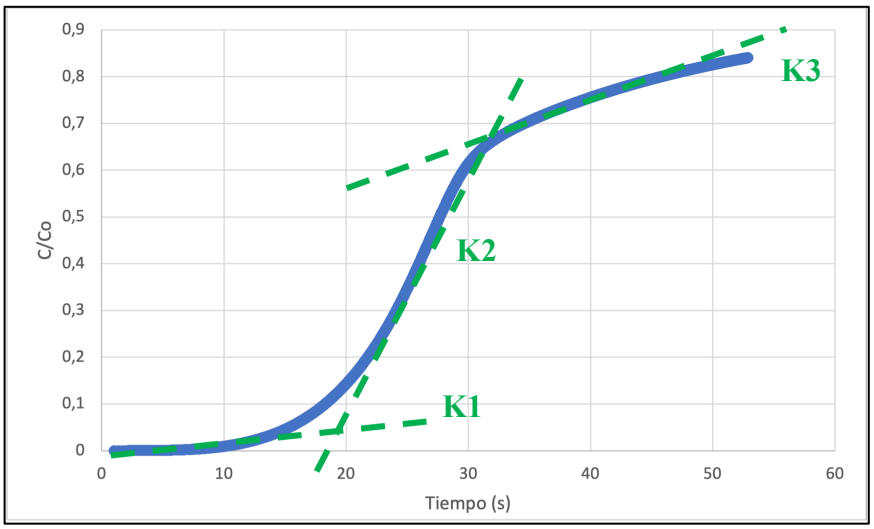


Figura 4-34. Pendientes sobre una curva del modelo de W&M

Para la realización de estas comprobaciones se han estimado las tres pendientes de la gráfica de Weber-Morris en base a las gráficas obtenidas por medio de una hoja de cálculo. En la Tabla 4-31 se muestra el valor de las pendientes para cada uno de los adsorbentes físicos.

ADSORBENTES FÍSICOS				
ADSORBENTE	**CAUDAL**	**PENDIENTE 1 (10^{-3}) mol/kg·$s^{0,5}$**	**PENDIENTE 2 (10^{-3}) mol/kg·$s^{0,5}$**	**PENDIENTE 3 (10^{-3}) mol/kg·$s^{0,5}$**
CAOLÍN	1 L/min	0,2	1,4	0,08
	0,5 L/min	0,4	1	0,08
METACAOLÍN	1 L/min	0,6	5	0,2
	0,5 L/min	0,2	3,4	0,1
ZEOLITA	1 L/min	1,2	11,6	2,9
	0,5 L/min	0,8	8,1	2,2
ZEOLITA POLVO	1 L/min	0,07	0,5	0,4
	0,5 L/min	0,2	6,1	1,5
ZEOLITA CALCINADA	1 L/min	3	39,1	8,9
	0,5 L/min	15,4	148,2	32,5
	2 L/min	10,5	66,2	72,9
CARBÓN PELLETS	1 L/min	0,2	1,4	1
	0,5 L/min	0,1	0,8	0,1
CARBÓN POLVO	1 L/min	6,1	58,8	2,5
	0,5 L/min	24,55	236,3	3,7
CARBÓN GRANULAR	1 L/min	7,7	62,7	10
	0,5 L/min	5,7	85,6	18,6
SILICA GEL	1 L/min	1,6	15,2	2,6
	0,5 L/min	3,9	30,3	4,5
SILICA POLVO	1 L/min	2,4	16,9	1,7
	0,5 L/min	3,5	10,1	2,6

Tabla 4-31. Pendientes de W&M para adsorbentes físicos

De las tres pendientes, la que posee el menor de los valores implica que tiene una menor velocidad y por ende la que etapa más duradera de todo el proceso. Esto implica, que será la etapa más característica y la que defina el comportamiento cinético de cada uno de los adsorbentes. Por lo tanto, la menor de las pendientes implica que es la etapa controlante del proceso.

- ***Caolín / Metacaolín:*** En ambos casos la pendiente de menor valor es la tercera. Esto indica que la difusión se está llevando a cabo en las zonas activas. Esto quiere decir que se está produciendo en el interior de los poros. Esto verifica lo expuesto en el apartado 4.1 acerca de que los modelos de PSO y Ritchie verificaban el comportamiento cinético de adsorción de estos materiales para ambos caudales.

- ***Zeolita / Zeolita polvo / Zeolita calcinada:*** En este caso, el menor valor es el de la pendiente del tercer tramo para la zeolita en polvo y calcinada. Esto despeja la discrepancia que deja el modelo de PSO acerca de en qué zona se está llevando a cabo en el interior de los poros en las zonas activas del adsorbente, gracias a las fuerzas físicas de Van der Waals. No obstante, para la zeolita en su forma natural, la pendiente de menor valor y por ende quien controla el proceso es la primera. Esto concuerda con su ajuste al modelo de Pseudo-primer orden, indicando ambos una difusión externa antes de llegar a la superficie del adsorbente.
- ***Carbón Pellets / Carbón granular / Carbón polvo:*** El carbón en pellets y en polvo presentan la constante de la segunda etapa como la menor de todas. Al igual que en el caso anterior, el modelo cinético que caracterizaba el comportamiento del material dejaba la incertidumbre de en qué región se llevaba a cabo la difusión. Por medio de estas pendientes queda en evidencia que se está llevando a cabo en la región inter-particular, entre los poros del adsorbente. Por otro lado, el carbón granular proporciona la primera constante como la menor de las tres, verificando esto el ajuste al modelo de Pseudo-primer orden. Esto es un comportamiento característico de los adsorbentes físicos, ya que implica que la difusión está siendo externa, sin llegar a la superficie interior del adsorbente.
- ***Silica gel / Silica polvo:*** En sendas formas y para sendos caudales, la silica presenta la tercera constante como la menor de todas. Por lo tanto, nuevamente por medio del estudio de las pendientes se resuelve que la difusión se está llevando a cabo en el interior de los poros, en las zonas activas.

En la Tabla 4-32 se muestran las diferentes pendientes de cada una de las gráficas de Weber-Morris generadas por los adsorbentes químicos.

ADSORBENTES QUÍMICOS				
ADSORBENTE	**CAUDAL**	**PENDIENTE 1** (10^{-3}) **mol/kg·s^{0,5}**	**PENDIENTE 2** (10^{-3}) **mol/kg·s^{0,5}**	**PENDIENTE 3** (10^{-3}) **mol/kg·s^{0,5}**
CONCHA CALCINADA	1 L/min	0,2	1,2	0,1
	0,5 L/min	0,07	0,4	0,05
DOLOMITA	1 L/min	5	3,5	0,12
	0,5 L/min	4	3,7	0,5
CAL CALCINADA	1 L/min	0,5	2,9	0,4
	0,5 L/min	0,1	1,2	0,1
PIEDRA DOLOMITA	1 L/min	0,5	2,2	0,4
	0,5 L/min	0,6	5,3	0,2
CONCHA POLVO	1 L/min	0,5	1,7	0,07
	0,5 L/min	0,2	1	0,07

Tabla 4-32. Pendientes de W&M para adsorbentes químicos

- ***Concha calcinada / Concha polvo:*** En este caso, el que la concha calcinada ajustase al modelo de Ritchie dejaba en evidencia que la adsorción se iba a llevar a cabo en el interior los poros gracias a los fuertes enlaces químicos que fuese capaz de establecer con el adsorbato. Esto podría ser diferente para el caso de la concha en polvo ya que al ajustarse al modelo de PSO podía darse también en la región inter-particular. No obstante, la tercera constante de Weber-Morris deja en evidencia que la difusión con la concha calcinada también se da en las zonas activas.
- ***Dolomita / Piedra dolomita:*** Al igual que en el caso anterior la piedra dolomita ajusta a la perfección al modelo de Ritchie, mientras que la dolomita generaba la duda al ajustar al de PSO para 1 L/min. Al ser la tercera constante la menor de todas, demuestra que ambos materiales llevan a cabo una difusión intra-particular, tal y como implica el modelo de Ritchie.
- ***Cal calcinada:*** Al igual que en los casos anteriores, las constantes de Weber-Morris ayudan a despejar la incertidumbre que deja el modelo de Pseudo-segundo orden. Nuevamente la difusión se produce en las zonas activas gracias a los fuertes enlaces químicos producidos

entre adsorbato y adsorbente. Esto lo demuestra la constante del tercer tramo, siendo esta la menor de todas.

Cada una de las regiones en las que se puede llevar a cabo la difusión en base a la pendiente predominante para cada uno de los materiales se representan en la Figura 4-35.

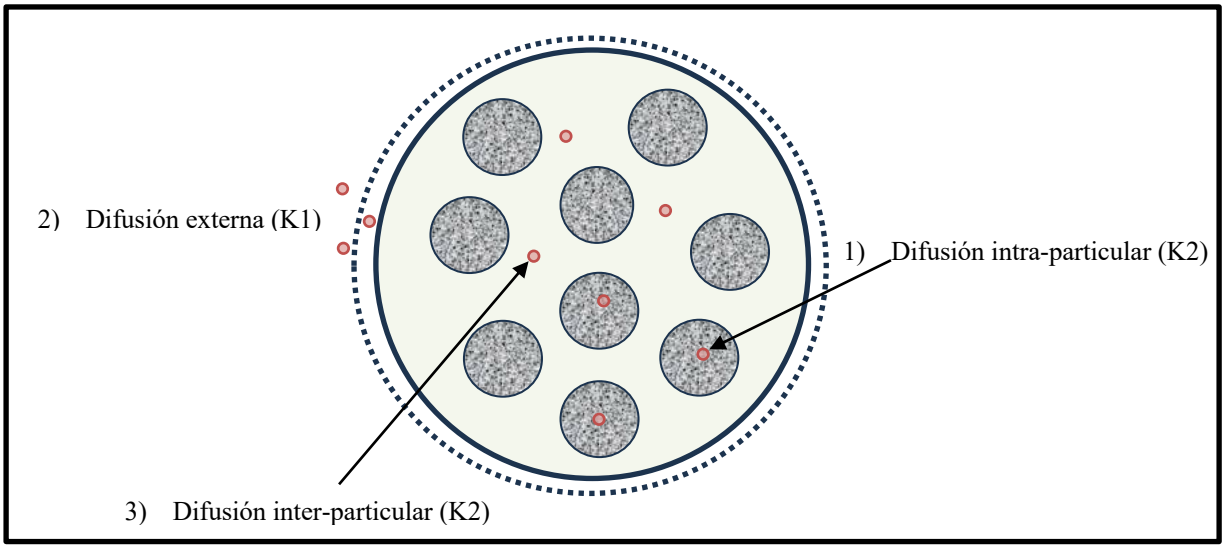


Figura 4-35. Etapas del proceso de adsorción desde un punto de vista cinético (Autoría propia basada en [34])

En la Figura 4-36 se representa un ejemplo de las tres pendientes calculadas para el Caolín a 0,5 L/min de caudal.

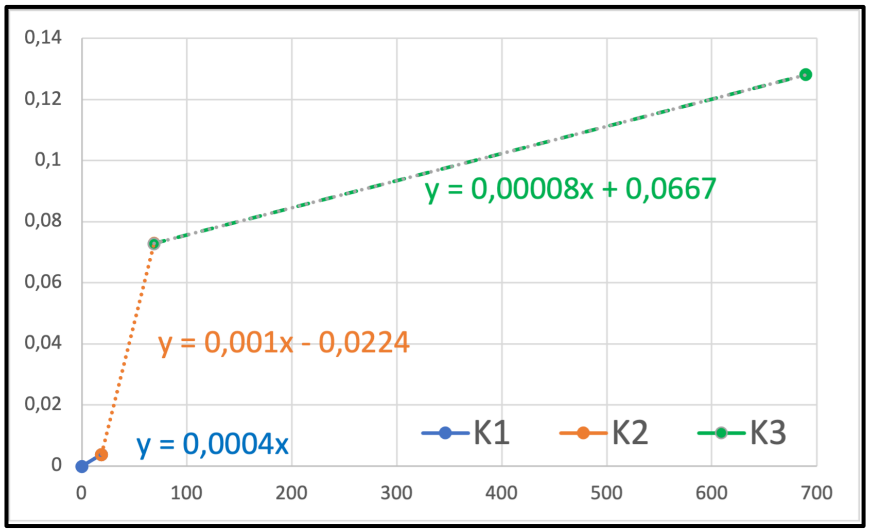


Figura 4-36. Pendientes de W&M para el Caolín a 0,5 L/min

4.4 Desarrollo de una interfaz

Los diferentes ajustes y gráficas que se han realizado para este TFG se han simplificado en una interfaz realizada con Excel. El objetivo que persigue el modelo de la interfaz actual es agilizar los cálculos de los ajustes de cada uno de los modelos a una serie de datos experimentales. Esta interfaz permite realizar de manera autónoma lo siguiente:

- Proporcionar las cantidades de CO_2 adsorbidas en el intervalo de tiempo definido por el usuario.

- Gráficar los datos expuestos anteriormente en base al modelo cinético que se desee e introduciéndole previamente los parámetros de la ecuación del modelo seleccionado.
- Comparar los datos de las cantidades adsorbidas obtenidas de manera experimental con las calculadas y
- Proporciona los valores del coeficiente de determinación y demás parámetros de verificación expuestos en el apartado 3.4.

Para operar con esta interfaz se han de seguir los siguientes pasos:

1. El usuario deberá seleccionar en el primer desplegable, el modelo con el que desee operar. Entre ellos se encuentran Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Weber-Morris, Avrami, Elovich, Ritchie.
2. En función del modelo que se haya seleccionado se habilitaran las variables iniciales correspondientes a dicho modelo. Estas las rellenará el usuario manualmente.
3. Una vez hecho esto el usuario deberá introducir el intervalo temporal que desee estudiar de cada modelo en forma de columna. Una vez se introduzca esto, se Gráficará dicho modelo.
4. En el caso de que el usuario desee comprobar la bondad de cada uno de los modelos deberá introducir en la columna que se encuentra a la derecha del tiempo los valores experimentales con los que se desee comparar. En el caso de que se introduzcan estos valores se representarán en la gráfica y se proporcionarán los valores de los parámetros de verificación expuestos en el apartado 3.4. A su vez proporcionará el valor de la cantidad adsorbida máxima de cada modelo para que el usuario pueda realizar la comparación con el valor experimental.

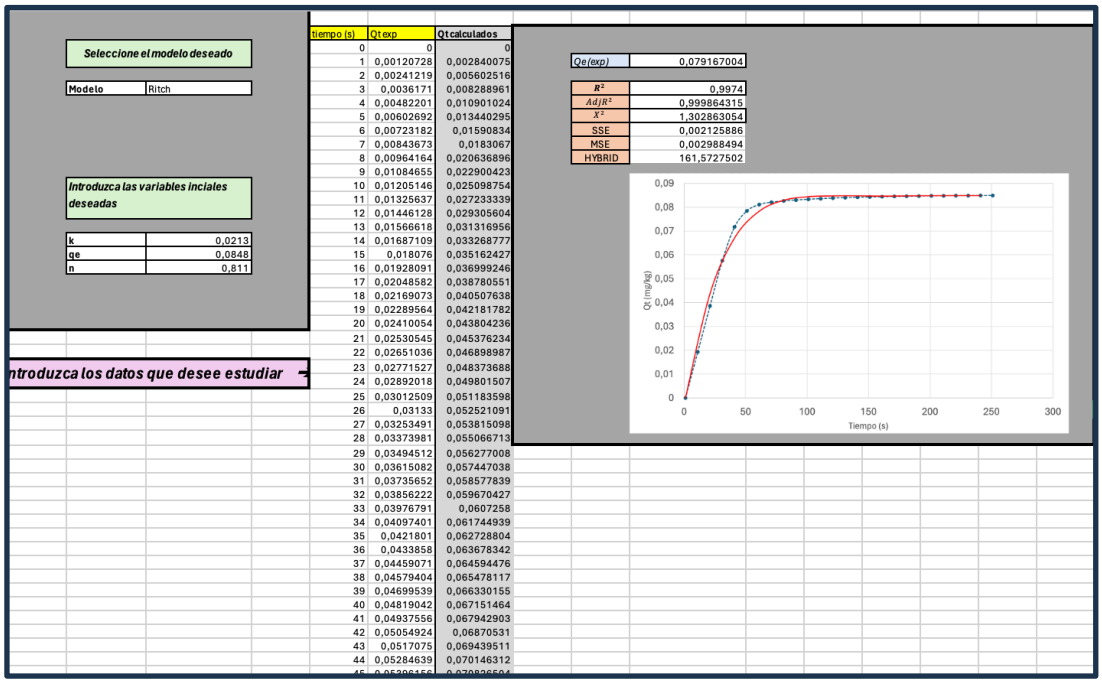


Figura 4-37. Interfaz desarrollada para determinar cantidad

Esto se ha modulado únicamente por medio de funciones lógicas, las cuales permiten ocultar los valores no deseados y presentar únicamente las variables y cantidades adsorbidas relativas al modelo cinético que se seleccione en el desplegable.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Es irrefutable que la situación global en lo referente al dióxido de carbono es una problemática que se encuentra en auge con los actuales avances tecnológicos e industriales. El presente TFG se presenta como una forma de ayudar a mejorar los procesos destinados a frenar este fenómeno y las consecuencias que podría llegar a acarrear.

La adsorción es uno de los múltiples métodos de captura de CO_2 que permiten reducir las emisiones del principal gas de efecto invernadero. El desarrollo de este tipo de técnica abarca numerosas ramas de la investigación como la térmica, cinética, química, e incluso la económica. El estudio de la cinética explica en cierto modo el comportamiento de los diferentes materiales, permitiendo así llevar a cabo un proceso de una manera eficiente y óptima desde un punto de vista industrial y económico.

En este TFG se han llevado a cabo el estudio de diferentes adsorbentes con diferentes caudales, con el fin de comprobar de qué manera este influía en la capacidad de adsorción y en el comportamiento cinético de estos materiales. Del estudio de estos materiales se ha determinado cual es el modelo cinético más afín a cada uno.

- **Caolín / Metacaolín:** Ambos materiales, ajustaban en gran parte a modelos que caracterizaban el comportamiento de la difusión en las zonas activas del adsorbente. El modelo que proporcionaba el mejor ajuste era el de Pseudo-segundo orden y por medio de las pendientes de Weber-Morris se detallaba que la adsorción se estaba dando en el interior de los poros. Esto es un comportamiento poco común pero que puede llegar a producirse en los adsorbentes físicos. Este tipo de difusión se llevaría a cabo por medio de las fuerzas de Van der Waals que se establecen entre adsorbato y adsorbente.
- **Zeolita:** En el caso de este material, es curioso que el comportamiento va a variar según la forma en la que se emplee. En el caso de la zeolita en su forma natural, se llega a un ajuste al modelo de Pseudo-primer orden siendo esto un comportamiento muy característico de adsorbentes físicos. Gracias a este modelo, se puede concluir que la difusión está siendo externa, antes de que el adsorbato alcance la superficie del adsorbente. En el caso de la zeolita en polvo, sucede los mismo que con el caolín, se asemeja el comportamiento al modelo de Pseudo-segundo orden delatando una adsorción en las zonas activas, en el interior de los poros. De las pendientes de Weber-Morris, se concluye que la zeolita calcinada también está experimentando la difusión en el interior de estos poros, pero esta vez siguiendo del modelo de Avrami.
- **Carbón activado:** En el caso de emplear este material a modo de adsorbente, sucede lo mismo que sucedió con la zeolita. Esto es que en la forma del carbón en pellets y en polvo,

van a seguir un comportamiento característico de la difusión interna, delatado por un ajuste al modelo de Pseudo-segundo orden. Por medio de las pendientes de Weber-Morris, se concluyó que la difusión se estaba produciendo en la superficie del adsorbente pero alrededor de los poros. En el caso del carbón granular, el modelo que presentaba el mejor ajuste era el de Pseudo-primer orden, indicando esto una difusión externa.

- **Sílica gel:** Tanto en forma granular como en polvo, se produce la difusión en el interior de los poros. Difieren en que, en el caso de la silica granular, se rigen por el comportamiento del modelo de Avrami, y en el caso de la silica en polvo, se caracteriza por los modelos de Pseudo-segundo orden y de Ritchie. Por medio de las pendientes de Weber-Morris se verifica que la difusión se está llevando a cabo en las zonas activas, en el interior de los poros.
- **Concha polvo / Concha calcinada:** En ambos casos, la difusión se está dando en el interior de los poros, con la diferencia de que en el caso de la concha calcinada es debido al modelo de Ritchie, y en el caso de la concha en polvo es gracias al modelo de Pseudo-segundo orden. Mediante la comprobación de las pendientes de Weber-Morris queda en evidencia que la difusión se está llevando a cabo en el interior de los poros para ambos casos.
- **Dolomita:** Con este tipo de material, sucede exactamente lo mismo que con la concha, ya que la difusión se está dando en el interior de los poros, pero con la salvedad de que la dolomita en su forma natural se ajusta al modelo de Ritchie, y que en el caso de la piedra dolomita ajusta al modelo de PSO. Ambos modelos son modelos que caracterizan la difusión en el interior del adsorbente, lo cual concuerda con lo expuesto por las pendientes de Weber-Morris.
- **Cal calcinada:** La cal calcinada, ajusta mayoritariamente al modelo de PSO, lo cual indica que la difusión se está dando nuevamente en el interior del adsorbente. Por medio de las pendientes de Weber-Morris se deduce que esta se produciendo en el interior de los poros.

Por último, y a un nivel más cívico, el objetivo de ser capaces de dar visibilizar la importancia de la adsorción del CO_2, y concretamente de la cinética habrá que esperar para ver si se llega a cumplir. Es cuestión de tiempo saber la influencia de este proyecto en el estudio y desarrollo de las técnicas de captura de dióxido de carbono con el fin de contribuir al cuidado del planeta.

5.2 Líneas futuras

Una vez alcanzado el objetivo de poder determinar el modelo cinético de cada uno de los adsorbentes planteados en el presente proyecto, es importante automatizar el proceso que se ha llevado a cabo para lograrlo.

- Empleo de la función SOLVER en Excel para que la interfaz sea capaz de proporcionar las variables de cada una de las ecuaciones de los modelos cinéticos. Partiendo de unos parámetros iniciales, el programa debería ser capaz de encontrar los valores de todas estas constantes y del coeficiente de determinación. De esta manera, el programa podría determinar de manera automática que modelo explica mejor el comportamiento de un adsorbente únicamente introduciendo los datos experimentales.
- Con el fin de agilizar el proceso de determinación del modelo cinético, se integraría el Excel de la interfaz previamente expuesta con el Excel que proporciona el software del medidor de gases.

Por otro lado, se podría llegar a expandir el estudio de la cinética de adsorción a otros compuestos nocivos. El presente proyecto se ha centrado en el estudio del dióxido de carbono como principal causante del efecto invernadero. No obstante, no hay que dejar de lado otros componentes como el metano y el óxido nitroso, que, aunque sea en menor medida también contribuyen al efecto invernadero. A su vez, se podrían realizar estudios con otros adsorbentes que se encuentran en auge en el ámbito comercial e industrial y que tienen amplias aplicaciones en los procesos de adsorción.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] Grupo de trabajo I del IPCC, «Climate Change 2021: The Physical Science Basis». Cambridge University Press, 2021.

[2] Shixiong Cao y Weixing Zhang, «Desertification and its Control in China». Springer, 2017.

[3] Jean-Pierre Gattuso y Lina Hansson, «Ocean Acidification: Challenges Facing Science and Society». Oxford University Press, 2011.

[4] «Dióxido de carbono CO2», Instituto para la Salud Geoambiental. Accedido: 30 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.saludgeoambiental.org/dioxido-carbono-co2/

[5] «Dióxido de Carbono: formación, propiedades y características». Accedido: 26 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://humanidades.com/dioxido-de-carbono/

[6] @NatGeoES, «Los mil y un usos del dióxido de carbono, un "villano" necesario de nuestro tiempo», National Geographic. Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/dioxido-de-carbono-por-que-es-malo-y-bueno

[7] E. E. PAÍS, «El CO2 en el cambio climático | La Cumbre del Clima en EL PAÍS», EL PAÍS. Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://elpais.com/especiales/2019/el-co2-en-el-cambio-climatico/

[8] «Dióxido de carbono | Signos vitales», Climate Change: Vital Signs of the Planet. Accedido: 30 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/dioxido-de-carbono

[9] «Greenhouse gas emission statistics - emission inventories». Accedido: 6 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Greenhouse_gas_emission_statistics_-_emission_inventories

[10] «Cambio climático». Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas.html

[11] «La desertificación en España». Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/temas/desertificacion-restauracion/lucha-contra-la-desertificacion/lch_espana.html

[12] «Qué es el cambio climático». Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/que-es-el-cambio-climatico.html

[13] «¿Qué es el cambio climático? | Naciones Unidas». Accedido: 30 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.un.org/es/climatechange/what-is-climate-change

[14] «¿Qué es la adaptación al cambio climático?» Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/impactos-vulnerabilidad-y-adaptacion/plan-nacional-adaptacion-cambio-climatico/que_es_la_adaptacion.html

[15] U. Nations, «¿Qué es el cambio climático? | Naciones Unidas», United Nations. Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.un.org/es/climatechange/what-is-climate-change

[16] «Captura_CO2.pdf». Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: http://www.lifeco2intbio.eu/images/docs/Captura_CO2.pdf

[17] «Captura de carbono: ¿qué es y cómo funciona?» Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://climate.selectra.com/es/huella-carbono/captura

[18] «3-Capítulo+2%2FCapítulo+2.pdf». Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/20214/fichero/3-Cap%C3%ADtulo+2%252FCap%C3%ADtulo+2.pdf

[19] D. Nuevo, «El reformado con vapor», eshidrogeno. Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://eshidrogeno.com/reformado/

[20] «Capítulo 6.1.pdf». Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: http://www.fundacionenergia.es/pdfs/Carb%C3%B3n%20Futuro/Cap%C3%ADtulo%206.1.pdf

[21] Smith.A, «Efficiency of CO2 Capture Processes: A Review». Enviromental Science Journal, 2021.

[22] International Energy Agency (IEA), «Technology Roadmap: Carbon capture and storage», 2013.

[23] «INVE_MEM_2009_65690.pdf». Accedido: 22 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://oa.upm.es/5097/2/INVE_MEM_2009_65690.pdf

[24] «INVE_MEM_2009_65690.pdf». Accedido: 30 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://oa.upm.es/5097/2/INVE_MEM_2009_65690.pdf

[25] M. R. Gómez, «TR», 2017.

[26] «Capitulo2.pdf». Accedido: 23 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf

[27] Smith. J, «Selectividad de adsorbentes para la captura de CO2: un analisis comparativo». Revista de Ingeniería química, 2020.

[28] L.Largitte, R.Pasquier, «A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activted carbon». ElSevier.

[29] S.Loganathan, M.Tikmani, S.Edubilli, A.Mishra, y A.K.Ghoshal, «CO2 adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature.» Chemical Engineering Journal, 2014.

[30] Ruthven, D.M, «Principles of Adsorption and Adsorption Process». John Wiley & Sons.

[31] Gregg, S.J y Sing, K.S, «Adsorption, Surface Area and Porosity». Academic Press, 1982.

[32] Polanyi, M, «Über die Adsorption von Gasen durch feste Körper». Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1921.

[33] Sing, K.S.W y Williams, R.T, «Physisorption Kinetics». In Fundamentals of Adsorption, 2004.

[34] G.Song, X.Zhu, R.Chen, Q.Liao, Y-D.Ding, y L.Chen, «An investigation of CO2 adsorption kinetics on porous magnesium oxide». Chemical Engineering Journal, 2016.

[35] Wang. J y Xuan. G, «Adsorption kinetics models: Physical meanings, applications, and solving methods». ELSEVIER, 2020.

[36] M. S. L. García, «Estudio de adsorbentes arcillosos para una aplicación sostenible tesis doctoral».

[37] L. Michels *et al.*, «Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations», *Sci. Rep.*, vol. 5, n.º 1, p. 8775, mar. 2015, doi: 10.1038/srep08775.

[38] «El Caolín y sus aplicaciones industriales». Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/icbi/n2/e1.html

[39] «⊳ Caolín: TODO sobre esta beneficiosa arcilla blanca.» Accedido: 9 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://arteologic.com/ceramica/materiales-ceramica/Caolín/

[40] «Metacaolín super». ARCIRESA, 2023.

[41] «Zeolita». Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.quimica.es/enciclopedia/Zeolita.html

[42] «Zeolita Natural | Desecante. Captador de contaminantes - Sercalia», sercalia.com.

Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.sercalia.com/zeolita-natural/

[43] «Medio de filtración para agua - Zeolita Natural - 1kg - EOZ». Accedido: 9 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.agualimpia.mx/products/medio-filtracion-agua-zeolita-natural

[44] «Carbón activado para la captura de CO_2». Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.huameicarbon.com/es/activated-carbon-for-co%E2%82%82-capture/

[45] «Carbón activado o el mito de salud más grande del momento | GQ». Accedido: 9 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.gq.com.mx/cuidados/articulos/carbon-activado-peor-mito-de-salud/12241

[46] «Dolomita · Visitmuseum · Catalonia museums». Accedido: 9 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://visitmuseum.gencat.cat/es/museu-mollfulleda-de-mineralogia/objeto/dolomita

[47] «White Silica Gel Beads | Non-Toxic Desiccant Bags – Sandbaggy». Accedido: 9 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://sandbaggy.com/products/white-silica-gel-beads

[48] «Perfil_Dolomita_2017.pdf». Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/287798/Perfil_Dolomita_2017.pdf

[49] «Foccal | Que es la cal». Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.foccal.org/quees.php

[50] D. Morao, «La cal en el tratamiento de gases», Calcinor. Minerales industriales. Accedido: 31 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.calcinor.com/es/actualidad/reviews-producto/cal-tratamiento-gases

[51] M. Brummer, «Pequeña guía de la cal en la construcción y su aplicación», EcoHabitar. Accedido: 9 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://ecohabitar.org/guia-de-la-cal-en-la-construccion/

[52] C. Canals Batlle, «Adsorbentes preparados a partir de residuos y su aplicación en la eliminación de compuestos causantes de olores (NH3 y H2S)». Universitat de Girona.

[53] Legergren,S, «Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe». Kungliga Svenska Vetenskap-Akademiens Handlingar, 1898.

[54] A.M. Ribeiro, T.P. Sauer, C.A. Grande, R.F.P.M Moreira, J.M. Loureiro, y A.E. Rodrigues, «Adsorption Equilibrium and Kinetics of Water Vapor on Different Adsorbents.» Ind. Eng. Chem. Res. 47, 2008.

[55] Blanchard, G, Maunaye, M, y Martin,G, «Removal of heavy metals from water by means of natural zeolites». Water Research, 1984.

[56] Y.S Ho y G.McKay, «Kinetics models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.» Process Safety and Enviromental Protection, 1998.

[57] «Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon.» Chemical Engineering Journal, 2008.

[58] Riahi, K., Chaabane, S., Thayer, y B.B, «A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoneix dactylifera L. date palm fibers in batch mode.» Journal of Saudi Chemical Society, 2017.

[59] Wu, F.-C, Tseng, R.-L, Juang, y R.-S, «Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems». Chemical Engineering Journal, 2009.

[60] Juang, R.-S, Chen, y M.L, «Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins.» Industrial Engineering Chemistry, 1997.

[61] Weber, W.J y Morris, J.C, «Kinetics of adsorption on carbon from solution». Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers, 1963.

[62] Sinan y M., «Adsorption of 4-chlorophenol from aqueus solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis». Hazardous Materials, 2006.

[63] Drweesh *et al.*, «Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous on HCl-treated Egyptiam kaolin». 2016.

[64] Hammed, B.H, Tan, I.A.W, Ahmad, y A.L, «Adsorption isotherm, kinetic modeling and

mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon». Chemical Engineering Journal, 2008.

[65] E.C.N Lopes, F.S.C Dos Anjos, E.F.S Vieira, y A.R Cestari, «An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes.» Journal of Colloid and Interface Science, 2003.

[66] A.R Cestari, E.F.S Vieira, J.D.S Matos, y D.S.C Dos Anjos, «Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes». Journal of Colloid and Interface Science, 2005.

[67] J.B Benedict y P.Coppens, «Kinetics of the single-crystal to single-crystal two-photon photodimerization of alpha-trans-cinnamic acid to alpha-truxillic acid». The Journal of Physical Chemistry.

[68] Ritchie, A.G, «Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids.» J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1977.

[69] Özer, A, «Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-trated wheat bran.» J.Hazar. Mater.

[70] «Coeficiente de determinación (R cuadrado) - MatLab & Simulink». Accedido: 25 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.mathworks.com/help/stats/coefficient-of-determination-r-squared_es.html

[71] «La prueba de ji cuadrado». Accedido: 25 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.jmp.com/es_es/statistics-knowledge-portal/chi-square-test.html

[72] Gareth James, Daniela Witten, Trevor Hastie y Robert Tibshirani, *Introduction to Statistical Learning*.

[73] Sayed A.Drweesh, «Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin». ElSevier, 2016.

[74] W.Bouguerra, M.Ben Sik Ali, B.Hamrouni, y M.Dhahbi, «Equilibirum and kinetic stuides of adsorption of silica onto activated alumina». Desalination, 2006.

[75] «Graphite oxide coated sand composites for efficient removal of calcium ions from hard water: isotherm, kinetics, and asdsorptium mechanism.»

[76] Gabor A. Somorjai y Yimin Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*.

[77] Stefano Stendardo y Pier Ugo Foscolo, «Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid within the grains of a particulate sorbent». ElSevier, 2009.

[78] Stefano Stendardo, Luca Di Felice, y Katia Gallucci, «CO2 capture with calcined dolomite: the effect of sorbent particle size». Biomass Conv. Bioref, 2011.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES Y ECONÓMICAS

A.1.1 Implicaciones económicas

El presente proyecto aborda una problemática que concierne a toda la sociedad y que seguirá concerniendo mientras no se lleven a cabo una serie de medidas. Una de las medidas para afrontar la situación global sería la reducción de emisiones de CO_2, priorizando el uso de combustibles que minimicen las emisiones de gases de efecto invernadero.

Mientras que como sociedad no se sea capaz de hacer esto, la única opción que se plantea para frenar una posible destrucción de la capa de ozono y sus consecuencias, son los procesos de captura del CO_2. Estos procesos implican diferentes procesos industriales, ya expuestos en el apartado 2. El llevar a cabo esta serie de procesos implica derivar una determinada parte del presupuesto de cada uno de los proyectos o procesos industriales a la captura de estos gases con el fin de cumplir las diferentes capturas de emisiones.

El estudio de la cinética del proceso de adsorción del dióxido de carbono se plantea como una medida de optimización. Por medio de esta serie de estudios es posible determinar el comportamiento de cada uno de los materiales empleados a modo de adsorbente, esto permitiría optimizar los procesos de captura de tal manera que podrían enfocarse en aquellas situaciones en las que cada uno de los materiales realizaría la adsorción de manera óptima.

Por otro lado, la cinética permite desarrollar tecnologías más eficientes y que permitan enfocarse únicamente en la captura y el almacenamiento del dióxido de carbono. Esto supondría una reducción de costes puesto que el proceso se enfocaría únicamente en el CO_2.

Por medio del estudio de la cinética se podrían reducir los costes del proceso de adsorción. En este caso, mediante los procesos de adsorción, permitiría continuar con los avances tecnológicos e industriales propios de nuestros tiempos con un menor desembolso económico en la reducción de emisiones de CO_2.

A.1.2 Implicaciones sociales

A mayores de las tecnologías dedicadas a la captura de CO_2, este tipo de estudios también permite el desarrollo de procesos industriales más eficientes y respetuosos con el medio ambiente, mejorando así la sostenibilidad de diferentes industrias por medio de la reducción de su huella de carbono.

Todas las investigaciones que se llevan a cabo acerca del tema que concierne a este TFG pueden influir en el desarrollo de nuevas políticas y normativas de cara a mejorar la mitigación del cambio climático. Esto podría ayudar a diferentes estrategias de reducciones de emisiones tanto en un ámbito nacional como internacional.

Por último, el desarrollo de este TFG puede contribuir a la visualización, educación y sensibilización publica acerca de la importancia de la captura y el almacenamiento del dióxido de carbono con el fin de abordar y combatir el cambio climático y demás consecuencias de las emisiones de CO_2. A nivel más individual, estos estudios pueden llegar a servir para concienciar a cada persona a reducir la huella de carbono propia.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El objetivo final del presente TFG era aportar en cierto modo a todas las personas y procesos involucrados en la defensa del planeta frente a todas las consecuencias derivadas de las emisiones de dióxido de carbono.

Es bastante común leer artículos y noticias acerca del cambio climático, dejando entender que es el único efecto derivado de las emisiones del CO_2. No obstante, existen otras, que aun en menor medida influyen también en la destrucción de la capa de ozono y la destrucción del planeta, tales como la acidificación de océanos y la desertificación, derivada de las variaciones en las precipitaciones. Son una serie de fenómenos que afectan directamente a los seres humanos y demás organismos pudiendo acarrear diferentes problemas a la salud y supervivencia de estos.

El cambio climático es una problemática global, pero esto no implica que afecte de la misma manera en todas las regiones del mundo. Por este motivo, es vital el conocimiento de la cinética, para poder considerar si las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 que se están llevando a cabo, están siendo desarrolladas de una manera equitativa con el fin de abordar esta disparidad.

Este proyecto se presentaba como una manera de caracterizar numéricamente la optimización de todos los procesos que tratan de minimizar los efectos de todos estos fenómenos. Es una pequeña contribución para una serie de medidas que a largo plazo han de tomarse de manera colectiva por parte de la sociedad civil y sobre todo de las comunidades que han sido afectadas.

Por tanto, la cinética es un aspecto tan importante como otros que se ha de tener en cuenta en los procesos de captura con el fin de que los resultados, que favorecen al bien común, sean los mejores.