



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Análisis de ciclos de carga y descarga en sistemas PSA:
evaluación de adsorbentes para la captura de CO₂*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Andrea Lanzat Albaladejo

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Víctor Alfonsín Pérez

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Análisis de ciclos de carga y descarga en sistemas PSA:
evaluación de adsorbentes para la captura de CO₂*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

Este trabajo evalúa el comportamiento de cinco adsorbentes (zeolita 13X, carbón activo, sílica gel, zeolita natural y zeolita natural calcinada) en un sistema PSA (*Pressure Swing Adsorption*), orientado a la purificación de hidrógeno. Se realizaron ensayos de adsorción-desorción con mezclas gaseosas a presión de adsorción constante (3 bar) y dos niveles de presión de desorción (3 y 0,5 bar), empleando 11 ciclos por material. Se determinaron la capacidad de adsorción de CO₂, los tiempos de ruptura y la eficiencia de purificación de H₂. La zeolita calcinada alcanzó la mayor capacidad de adsorción, mientras que el carbón activo mostró un mejor equilibrio entre retención y estabilidad cíclica. La influencia del cociente P_a/P_d en la regeneración se analizó comparando los resultados a ambas presiones de desorción. Se ajustaron tres modelos cinéticos al primer ciclo de cada material; el modelo de Avrami presentó el mejor ajuste y se aplicó al resto de los ciclos. Los resultados permiten establecer comparaciones entre materiales y condiciones operativas, y ofrecen una base para la selección de adsorbentes en sistemas PSA para separación de gases.

PALABRAS CLAVE

PSA (Pressure Swing Adsorption), Adsorbentes, Captura de CO₂, Purificación de H₂, Modelo cinético de Avrami

AGRADECIMIENTOS

A Dña. Rocío Maceiras y D. Víctor Alfonsín, gracias por su tiempo, dedicación y por haber confiado en mí desde el primer momento. Su guía ha sido fundamental para dar forma a este Trabajo de Fin de Grado.

A mis padres, por ser mi refugio y mi impulso. Por estar siempre presentes, apoyarme en todo momento y enseñarme con su ejemplo la importancia del esfuerzo y la constancia. A mis hermanos, que sin proponérselo han sido una fuente constante de alegría y motivación.

A mis compañeros y mis amigos, por estar siempre pendientes, por su apoyo constante y por animarme en los momentos más exigentes del camino.

Y, por último, a mi pareja. Gracias por la paciencia infinita, por acompañarme en cada paso, por saber cuándo empujar y cuándo esperar. Por estar, por sumar, por motivarme.

CONTENIDO

Contenido	3
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas.....	8
1 Introducción y objetivos	9
1.1 Necesidad y motivación	9
1.2 Objetivos	10
1.3 Estructura del Trabajo	10
2 Estado del arte	12
2.1 Introducción general a la captura de CO ₂	12
2.1.1 Cambio climático y el impacto del CO ₂	12
2.1.2 Fuentes principales de emisión de CO ₂	13
2.1.3 Estrategias globales para la reducción de emisiones	14
2.1.4 Importancia de la captura y almacenamiento de CO ₂ en la transición energética	15
2.2 Fundamentos de la adsorción	15
2.2.1 Principios básicos de la adsorción	15
2.2.2 Diferencias entre adsorción y absorción y tipos de adsorción.....	16
2.2.3 Factores que afectan a la adsorción de gases	16
2.3 Materiales adsorbentes para la captura de CO ₂	19
2.3.1 Clasificación de los adsorbentes	19
2.4 Técnicas de captura de CO ₂	23
2.4.1 Absorción química.....	24
2.4.2 Membranas	24
2.4.3 Captura criogénica	24
2.4.4 Procesos de adsorción con variación de presión.....	24
2.5 Tecnología PSA para la captura de CO ₂	24
3 Desarrollo del TFG.....	27
3.1 Adsorbentes ensayados	27
3.1.1 Condiciones empleadas y pretratamiento	27
3.1.2 Zeolita natural y calcinada.....	28
3.1.3 Zeolita 13X	29
3.1.4 Carbón activo	30
3.1.5 Sílica gel	30
3.2 Metodología de los ensayos	30
3.3 Cálculo de la cantidad adsorbida	33

3.3.1 Cálculo del área bajo la curva.....	34
3.3.2 Cálculo de la Eficiencia de Adsorción.....	35
4 Resultados y Discusión	36
4.1 Curvas de ruptura de los adsorbentes.....	36
4.1.1 Carbón activo	36
4.1.2 Sílica gel	37
4.1.3 Zeolita 13X	38
4.1.4 Zeolita natural	39
4.1.5 Zeolita natural calcinada a 350 °C	39
4.1.6 Zeolita natural calcinada a 650 °C	40
4.1.7 Comparativa adsorbentes.....	41
4.2 Ciclos de adsorción – desorción.....	42
4.2.1 Descripción de los ciclos de adsorción y desorción	43
4.2.2 Tiempos de ruptura	44
4.2.3 Capacidad máxima de adsorción y desorción.....	45
4.3 Histéresis.....	46
4.3.1 Zeolita 13X.....	46
4.3.2 Carbón activo.....	49
4.3.3 Sílica gel	52
4.3.4 Zeolita natural.....	56
4.3.5 Zeolita natural calcinada a 350 °C	60
4.4 Estudio de la cinética	65
5 Conclusiones y líneas futuras	84
5.1 Conclusiones	84
5.2 Líneas futuras	85
6 Bibliografía.....	86
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	91
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	92
Anexo III: Tratamiento de datos.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Evolución del CO ₂ atmosférico medido en el Mauna Loa Observatory desde 1958. [13]	13
Figura 2-2 Emisiones anuales [15]	14
Figura 2-3 Esquema ilustrativo del adsorbente, del adsorbato y el adsortivo	15
Figura 2-4 Microporos, Mesoporos, Macroporos [24]	17
Figura 2-5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del carbón activado (a) antes y (b) después del proceso de absorción [36]	19
Figura 2-6 Gel de sílice obtenido a diferentes aumentos [40]	21
Figura 2-7 SEM de las zeolitas NaP obtenidas a partir de las diatomitas de Quiquel (a, b y c) y Terao (d, e y f) [43]	22
Figura 2-8 SEM de MOF y cuatro materiales compuestos: a) Cu-MOF, b) Mn-MOF, c) GR, d) GO, e) Cu-MOF/GR, f) Cu-MOF/GO, g) Mn-MOF/GR, h) Mn-MOF/GO [46]	23
Figura 3-1 (a) Zeolita natural, (b) Zeolita natural calcinada 350 °C, (c) Zeolita natural calcinada 650 °C	29
Figura 3-2 Zeolita 13X	30
Figura 3-3. Carbón activado.	30
Figura 3-4 Sílica gel	30
Figura 3-5. Material empleado en el laboratorio	31
Figura 3-6 Distribución del dispositivo y medidas	31
Figura 3-7 Esquema del dispositivo experimental	32
Figura 3-8. Conexiones del circuito (a) Conductos y válvulas de los gases, (b) Manómetro 1, Manómetro 2, Caudalímetro 1, Caudalímetro 2, (c) Conexiones laterales, (d) Conexiones inferiores y superiores	33
Figura 3-9 Ejemplo gráfica adsorción de CO ₂ con carbón activo	34
Figura 3-10. Representación área bajo la curva	35
Figura 4-1 Curva de ruptura para el carbón activo	37
Figura 4-2 Curva de ruptura para la sílica gel	37
Figura 4-3 Curva de ruptura para la Zeolita 13X	38
Figura 4-4 Curva de ruptura para la zeolita natural	39
Figura 4-5 Curva de ruptura para la zeolita natural calcinada a 350 °C	40
Figura 4-6 Curva de ruptura para la zeolita natural calcinada a 650 °C	40
Figura 4-7 11 ciclos de adsorción-desorción con zeolita 13X (Pd 3 bar)	42
Figura 4-8 11 ciclos de adsorción-desorción con zeolita 13X (Pd 0,5 bar)	43
Figura 4-9 Leyenda ciclos de histéresis	47
Figura 4-10 Ciclo de histéresis zeolita 13X presión desorción a 3 bar	47
Figura 4-11 Pendientes de los ciclos de adsorción de la zeolita 13X	48

Figura 4-12 Ciclo de histéresis zeolita 13X presión desorción a 0,5 bar	48
Figura 4-13 Ciclo de histéresis carbón activo presión desorción a 3 bar	51
Figura 4-14 Ciclo de histéresis carbón activo presión desorción a 0,5 bar	52
Figura 4-15 Ciclo de histéresis sílica gel presión desorción a 3 bar	55
Figura 4-16 Ciclo de histéresis sílica gel presión desorción a 0,5 bar	56
Figura 4-17 Ciclo de histéresis zeolita natural presión desorción a 3 bar	59
Figura 4-18 Ciclo de histéresis zeolita natural presión desorción a 0,5 bar	60
Figura 4-19 Ciclo de histéresis zeolita natural calcinada 350 °C presión desorción a 3 bar	62
Figura 4-20 Ciclo de histéresis zeolita natural calcinada 350 °C presión desorción a 0,5 bar	63
Figura 4-21 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita 13X P_a/P_d 1 bar.....	67
Figura 4-22 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita 13X P_a/P_d 6 bar.....	68
Figura 4-23 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar zeolita 13X.....	69
Figura 4-24 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar zeolita 13X.....	70
Figura 4-25 Modelos cinéticos del ciclo 1 del carbón activo P_a/P_d 1 bar	71
Figura 4-26 Modelos cinéticos del ciclo 1 del carbón activo P_a/P_d 6 bar	72
Figura 4-27 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar carbón activo.....	73
Figura 4-28 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar carbón activo.....	74
Figura 4-29 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la sílica gel P_a/P_d 1 bar.....	75
Figura 4-30 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la sílica gel P_a/P_d 6 bar.....	75
Figura 4-31 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar sílica gel.....	76
Figura 4-32 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar sílica gel.....	77
Figura 4-33 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural P_a/P_d 1 bar	78
Figura 4-34 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural P_a/P_d 6 bar	78
Figura 4-35 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar zeolita natural	79
Figura 4-36 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar zeolita natural	80
Figura 4-37 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural calcinada 350 °C P_a/P_d 1 bar	81
Figura 4-38 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural calcinada 350 °C P_a/P_d 6 bar	81
Figura 4-39 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar zeolita natural calcinada 350 °C	82
Figura 4-40 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar zeolita natural calcinada 350 °C	83
Figura 0-1 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar	93
Figura 0-2 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 – 0,5 bar	94
Figura 0-3 11 Ciclos de adsorción – desorción con carbono activo (P_d 3 bar).....	95
Figura 0-4 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar	96
Figura 0-5 11 Ciclos de adsorción – desorción con carbón activo (P_d 0,5 bar).....	96
Figura 0-6 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar	97
Figura 0-7 11 Ciclos de adsorción – desorción con sílica gel (P_d 3 bar)	97

Figura 0-8 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar	98
Figura 0-9 11 Ciclos de adsorción – desorción con sílica gel (P _d 0,5 bar)	99
Figura 0-10 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar	100
Figura 0-11 11 Ciclos de adsorción – desorción con zeolita natural (P _d 3 bar).....	100
Figura 0-12 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar	101
Figura 0-13 11 Ciclos de adsorción-desorción con la zeolita natural (P _d 0,5 bar)	101
Figura 0-14 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar	102
Figura 0-15 11 Ciclos de adsorción – desorción con zeolita natural calcinada 350 °C (P _d 3 bar)..	102
Figura 0-16 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar	102
Figura 0-17 11 Ciclos de adsorción – desorción con zeolita natural calcinada 350 °C (P _d 0,5 bar)	102
Figura 0-18 (a) CO, (b) CO ₂ , (c) CH ₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar	102
Figura 0-19 Leyenda gráfica histéresis.....	102
Figura 0-20 Pendientes de los ciclos de histéresis del carbón activo. CO ₂ (%) frente a t (s).....	103
Figura 0-21 Pendientes de los ciclos de histéresis de la sílica gel CO ₂ (%) frente a t (s)	103
Figura 0-22 Pendientes de los ciclos de histéresis de la zeolita natural. CO ₂ (%) frente a t (s).....	103
Figura 0-23 Pendientes de los ciclos de histéresis de la zeolita natural calcinada 350 °C. CO ₂ (%) frente a t (s)	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Gases empleados durante el estudio con sus respectivas masas moleculares, diámetro cinético y temperatura crítica.....	18
Tabla 2-2 Resumen detallado sobre el efecto de los parámetros del proceso en el rendimiento del PSA	25
Tabla 3-1 Ensayos y adsorbentes empleados.	28
Tabla 3-2 Composición química zeolita natural.....	28
Tabla 4-1 Resultados de los ensayos de adsorción.....	41
Tabla 4-2 Comparativa tiempos de ruptura y Q adsorbida de cada ciclo con zeolita 13X	44
Tabla 4-3 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de zeolita 13X	45
Tabla 4-4 Comparativa tiempos de ruptura y Q adsorbida de cada ciclo con carbón activo	49
Tabla 4-5 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de carbón activo	50
Tabla 4-6 Comparativa tiempos de ruptura y Q adsorbida de cada ciclo con sílica gel.....	53
Tabla 4-7 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de sílica gel	54
Tabla 4-8 Comparativa tiempos de ruptura de cada ciclo con zeolita natural.....	57
Tabla 4-9 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de zeolita natural	58
Tabla 4-10 Comparativa tiempos de ruptura de cada ciclo con zeolita natural calcinada 350 °C....	61
Tabla 4-11 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de zeolita natural calcinada 350 °C.....	62
Tabla 4-12 Resumen cantidad total adsorbida de cada adsorbente durante los ciclos de ensayo	64
Tabla 4-13 Ecuaciones de los modelos cinéticos	66
Tabla 4-14 Definiciones ecuaciones modelos cinéticos [74]	66
Tabla 4-15 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 zeolita 13X	68
Tabla 4-16 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 carbón activo	73
Tabla 4-17 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 sílica gel.....	76
Tabla 4-18 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 zeolita natural	79
Tabla 4-19 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 zeolita natural calcinada a 350 °C	82

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Necesidad y motivación

En las últimas décadas, se ha observado un aumento de más del 10 % en la concentración de gases de efecto invernadero [1]. Las consecuencias de este incremento en la atmósfera incluyen un aumento constante de la temperatura media del planeta y una mayor intensidad de la radiación solar, lo que contribuye al deshielo en los polos, generando así un aumento del nivel del mar. También influye en la degradación de los suelos en diversas zonas y, en consecuencia, provoca migraciones forzadas, la extinción de especies y un aumento de enfermedades respiratorias [1, 2].

Las emisiones provienen en gran medida del sector industrial, destacando la generación de energía, el transporte, la agricultura, los edificios y la gestión de residuos [3]. El crecimiento demográfico y el aumento de la demanda energética conlleva un uso intensivo de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. A pesar de haber logrado avances en energías renovables, la necesidad de combustibles fósiles continúa siendo elevada, no solo debido a la escasez de éstos y la destrucción de los ecosistemas para obtenerlos, sino también debido a la relación lineal que muestra con la generación de gran cantidad de emisiones durante el proceso de transformación [4-6]. Por ello, existe un gran interés mundial en poner en marcha estrategias para la captura y reutilización de CO₂ que satisfaga la demanda industrial, además de mitigar el impacto ambiental.

Las energías renovables como la eólica, la solar o la mareomotriz han cobrado un gran protagonismo como respuesta a estos inconvenientes. Sin embargo, presentan restricciones de disponibilidad intermitente y condiciones particulares como la variabilidad de la radiación solar [5]. En este impulso de exploración surge la necesidad de la transición hacia una economía más sostenible, donde la captura de CO₂ se presenta como una estrategia efectiva para reducir emisiones sin comprometer la capacidad productiva ni la estabilidad del suministro industrial.

Asimismo, tras muchos estudios surge el hidrógeno como vector energético puro y adaptable a los procesos de generación de energía [6]. Además de su elevado poder calorífico, su capacidad de almacenamiento es una alternativa atractiva para potenciar la transición hacia una matriz energética más sostenible debido a la posibilidad de integración con energías renovables, su versatilidad de uso y adaptación en función de la condición expuesta, debido a la alianza estratégica con la economía circular y su potencial para descarbonizar la industria pesada [7].

La combinación de este enfoque se extrapola al sistema PSA cuyo proceso se basa en la capacidad de ciertos materiales adsorbentes para retener de manera selectiva el CO₂ cuando se ejerce una presión alta y liberarlo al disminuir dicha presión, comprendiendo así tres pasos claves: Adsorción, Desorción y Regeneración. Este procedimiento es altamente cíclico y puede funcionar en diversas configuraciones de lechos para mejorar la captura y el desempeño del sistema [8].

Actualmente existen diferentes avances en tecnologías de captura de CO₂ que pueden clasificarse en tres enfoques principales: Captura post-combustión, captura pre-combustión y captura por oxidación [9]. No obstante, la adsorción en sólidos es una alternativa optimista dentro de la captura de post-combustión, debido a que es un método que presenta compatibilidad con adsorbentes avanzados, puede ser optimizado para diversas condiciones operativas y es aplicable a gran escala en procesos industriales [10].

A modo personal y como motivación profesional, el creciente interés por tecnologías de captura de CO₂ no se restringe únicamente al sector civil o industrial, sino que también tiene aplicaciones de gran importancia en campos militares de las Fuerzas Armadas Españolas. En el ámbito de ingeniería naval, por ejemplo, los submarinos son ambientes confinados donde la regulación de la atmósfera interna es vital para la protección y el confort de la dotación. La necesidad de aportar a la modernización de las Fuerzas Armadas a través de tecnología líder en la captura de dióxido de carbono como con sistemas PSA y el conocimiento sobre adsorbentes más eficaces en comparación a los métodos convencionales como el uso de reactivos químicos de uso único, podría aumentar la autonomía y la optimización de recursos a largo plazo en la ingeniería naval.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es analizar los procesos de carga y descarga en sistemas PSA y evaluar distintos adsorbentes para la captura de CO₂. Para obtener este objetivo, se han fijado los siguientes objetivos secundarios.

- Comparar la capacidad de adsorción para la captura de CO₂ de diferentes adsorbentes en base a los resultados obtenidos del Trabajo Fin de Grado del AF Luis Azofra Delgado.
- Evaluar el impacto de la presión en la efectividad de la adsorción/desorción y en el desempeño global del procedimiento.
- Analizar la eficacia de los distintos adsorbentes en 11 ciclos de carga y descarga para eliminar dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano en el proceso de purificación de hidrógeno.
- Comparar y predecir a través de modelos matemáticos la cinética del rendimiento cíclico de los distintos adsorbentes.
- Analizar el tiempo mínimo de los procesos de carga y descarga del sistema PSA.

1.3 Estructura del Trabajo

Esta sección presenta la estructura del documento, con el fin de responder a los objetivos planteados y exponer de forma ordenada el desarrollo del trabajo.

1. Introducción y objetivos. Se contextualiza el estudio, se justifica su realización y se definen los objetivos generales y específicos. Se describe brevemente la organización de los distintos apartados.
2. Estado del arte. Se revisan las principales técnicas de captura de CO₂, con énfasis en el proceso PSA y su aplicación en la separación de gases. Se describen los adsorbentes utilizados y los factores que afectan a su rendimiento.
3. Desarrollo. Se detallan los materiales, equipos y condiciones experimentales. Se explica la metodología aplicada en la caracterización y ensayo de los adsorbentes.
4. Resultados y discusión. Se expone y se interpretan los resultados obtenidos de los diferentes ensayos de adsorción y desorción para cada uno de los materiales. Asimismo, se compara la eficiencia para la purificación de hidrógeno, la capacidad de adsorción de CO₂ de cada uno de los adsorbentes. Además, se contrasta cómo influye el cociente P_a/P_d en los ciclos de descarga y se ajustan los ciclos a un modelo cinético.
5. Conclusiones y líneas futuras. Se resumen los resultados más relevantes y se evalúa el rendimiento de los adsorbentes en cuanto a la eficiencia de purificación, la capacidad de

adsorción, su estabilidad cíclica y la cinética. Se proponen líneas de investigación orientadas a mejorar el proceso PSA y optimizar las condiciones de los adsorbentes.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Introducción general a la captura de CO₂

En este apartado se aborda el impacto del cambio climático asociado a las emisiones de CO₂, se identifican las principales fuentes emisoras de este gas de efecto invernadero y se analizan las estrategias propuestas para su reducción a nivel global. Finalmente, se destaca la relevancia de la captura y almacenamiento de CO₂ como una posible medida de mitigación.

2.1.1 Cambio climático y el impacto del CO₂

A lo largo del siglo XIX, distintos autores han propuesto el inicio del Antropoceno como una nueva etapa geológica caracterizada por el impacto significativo de la actividad humana sobre los sistemas naturales. Este cambio se relaciona especialmente con el desarrollo de la Revolución Industrial, momento a partir del cual se intensificó la alteración de los ciclos biogeoquímicos del planeta. Entre las consecuencias más notables se encuentra el cambio climático, impulsado por el aumento sostenido de gases de efecto invernadero en la atmósfera, cuya manifestación global comenzó a ser evidente en las últimas décadas [9].

Esta alteración sistemática de los sistemas naturales ha sido estudiada por organismos internacionales, que han recopilado y modelizado datos climáticos con el fin de entender la magnitud y origen del cambio observado.

Según el cuarto informe del IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) [11], el calentamiento global no puede explicarse sin la contribución de las emisiones de CO₂ producidas por el ser humano. Diversos modelos climáticos han confirmado la relación directa entre el aumento de la temperatura media global y la combustión intensiva de combustibles fósiles, principalmente carbón y petróleo, empleados en la generación de energía. Este sector concentra aproximadamente el 65 % de las emisiones globales de CO₂, constituyéndose como la principal fuente de este gas de efecto invernadero [9].

A diferencia de épocas pasadas, en la actualidad se dispone de mediciones extremadamente precisas sobre la concentración de CO₂ en la atmósfera y su evolución a lo largo del tiempo. Una de las referencias icónicas en este ámbito es la conocida curva de Keeling, obtenida a partir de las mediciones sistemáticas realizadas desde 1958 por el climatólogo Charles Keeling en la estación de observación situada en la cima del Mauna Loa, en Hawai. Este registro, que se ha convertido en una evidencia irrefutable del impacto humano en la atmósfera, muestra el aumento sostenido de la concentración de CO₂ año tras año, reflejando de manera clara y alarmante la alteración del equilibrio climático global (Figura 2-1) [9].

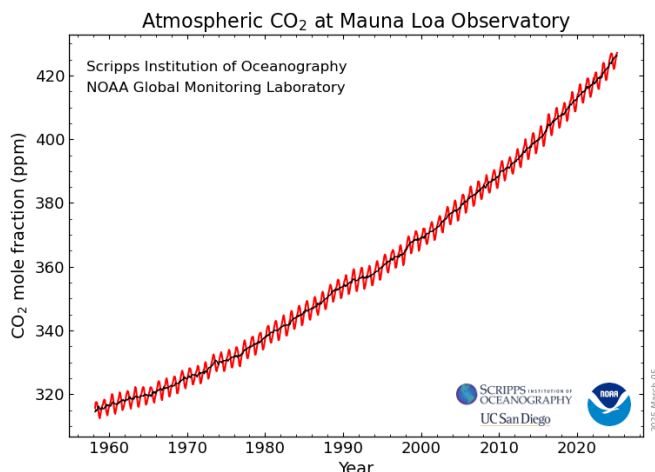


Figura 2-1 Evolución del CO₂ atmosférico medido en el Mauna Loa Observatory desde 1958 [12]

2.1.2 Fuentes principales de emisión de CO₂

Comprender el origen de las emisiones de dióxido de carbono es relevante para contextualizar su papel en el cambio climático y establecer medidas eficaces de mitigación. En esta sección se analizan las principales fuentes antrópicas de CO₂, la evolución de sus emisiones a lo largo del tiempo y la necesidad de aplicar soluciones tecnológicas orientadas a su control.

Tras identificar el cambio climático como una de las principales consecuencias del Antropoceno, resulta necesario analizar las fuentes responsables del aumento sostenido de gases de efecto invernadero (GEI), en particular el dióxido de carbono (CO₂). Este proviene principalmente de la quema de combustibles fósiles, procesos industriales y la deforestación, actividades que han incrementado su concentración atmosférica desde el inicio de los registros [13].

El modelo CarbonTracker, desarrollado por la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), permite cuantificar a escala global tanto las emisiones (fuentes) como la absorción (sumideros) de CO₂. Según este modelo, las emisiones derivadas del uso de carbón, petróleo y gas natural han aumentado progresivamente, pasando de 6,8 petagramos de carbono por año (Pg C/año) en el año 2000 a un máximo de 10,1 Pg C/año en 2019 [14]. Las únicas reducciones temporales en esta tendencia se han asociado a crisis económicas globales, que disminuyeron la actividad industrial y el consumo energético. En particular, entre 2019 y 2020, la pandemia de COVID-19 provocó una caída estimada de 0,6 Pg C/año [14]. De acuerdo con el IPCC limitar el aumento de la temperatura media global a 1,5 °C respecto a los niveles preindustriales requiere no sólo una reducción sustancial de las emisiones, sino también el desarrollo y despliegue de tecnologías eficaces para la captura y almacenamiento de CO₂ [13].

La NOAA establece las emisiones globales de CO₂ por año, expresadas en petagramos de carbono por año (Pg C/año) (Figura 2-2). CarbonTracker analiza cuatro tipos de intercambio de CO₂ entre la superficie y la atmósfera, cada uno representado con un color diferente [14]. Las emisiones negativas indican que el flujo actúa como un sumidero, es decir, que retira CO₂ de la atmósfera. La línea negra gruesa representa el intercambio neto en la superficie, calculado como la suma de estos cuatro componentes.

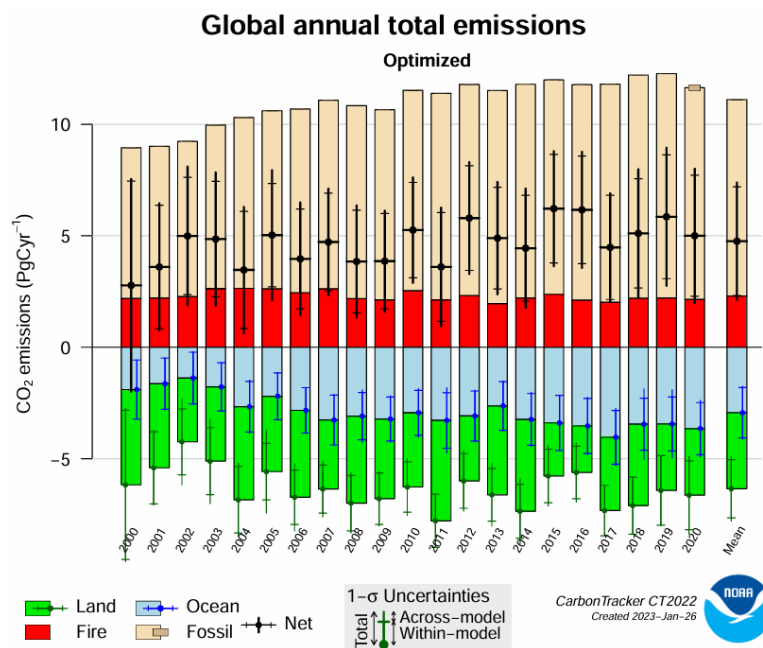


Figura 2-2 Emisiones anuales [14]

Las fuentes de emisión de CO₂ están directamente relacionadas con la actividad industrial y la densidad de población. Según la información del inventario de emisiones utilizado en CT2022, aproximadamente el 82% del CO₂ procedente de combustibles fósiles proviene de las latitudes extratropicales del hemisferio norte, donde se encuentran las principales economías industrializadas. Regiones como Norteamérica, Europa y Asia oriental concentran los mayores niveles de emisiones debido a la alta demanda de energía y el uso intensivo de recursos fósiles en el sector industrial y el transporte [14].

Además de la quema de combustibles, otro contribuyente importante a la emisión de CO₂ es la quema de biomasa y los incendios forestales, tal y como se visualiza en la Figura 2-2, que liberan entre 2,0 y 2,6 Pg C/año. A diferencia de las emisiones fósiles, las emisiones derivadas de los incendios se producen principalmente en las regiones tropicales y del hemisferio sur, donde el 87% de estas emisiones están concentradas [14].

2.1.3 Estrategias globales para la reducción de emisiones

El análisis de las fuentes emisoras y de la evolución histórica del CO₂ atmosférico permite establecer el marco necesario para abordar las estrategias de mitigación. Ante la persistencia del aumento en las emisiones, distintos enfoques, tanto naturales como tecnológicos, se han propuesto para reducir la acumulación de CO₂ en la atmósfera.

Según estimaciones de CT2022 (CarbonTracker2022), para estabilizar la concentración atmosférica de CO₂ sería necesario reducir las emisiones procedentes de combustibles fósiles en aproximadamente un 80% [14]. Aunque las emisiones continúan en ascenso, existen mecanismos naturales que contribuyen a atenuar su impacto. Actualmente, cerca de la mitad del CO₂ antropogénico es absorbido por sumideros naturales, tanto terrestres como oceánicos. Entre 2001 y 2020, estos flujos naturales representaron en torno al 46% del total emitido por combustibles fósiles, evitando un incremento aún mayor de su concentración atmosférica [14].

Los océanos desempeñan un papel relevante en la absorción de carbono, capturando entre 1,4 y 4,0 Pg C/año mediante procesos fisicoquímicos de disolución. Este intercambio se debe al aumento del CO₂ atmosférico, que incrementa la concentración de carbono disuelto en el agua con el fin de equilibrar ambas fases [14].

En el medio terrestre, la biosfera también actúa como sumidero neto de CO₂, impulsada principalmente por dos mecanismos: el efecto de fertilización por CO₂, que incrementa la productividad vegetal al facilitar la fotosíntesis, y la intervención humana en el uso del suelo, como la reforestación, la recuperación de ecosistemas y la prevención de incendios forestales [14]. De acuerdo con CT2022, los principales sumideros terrestres se localizan en regiones templadas y boreales del hemisferio norte, con una absorción estimada entre 1,3 y 2,5 Pg C/año, lo que representa aproximadamente el 55 % del total capturado por la biosfera terrestre.

2.1.4 Importancia de la captura y almacenamiento de CO₂ en la transición energética

Además de contribuir a la reducción del impacto ambiental, la captura de CO₂ permite su valorización en aplicaciones industriales, como la producción de combustibles sintéticos, materiales de construcción o compuestos químicos. Adicionalmente, en áreas donde la total eliminación de emisiones es tecnológicamente complicada, como el cemento o el acero, estas tecnologías resultan fundamentales para lograr los objetivos de neutralidad de carbono. Por este motivo, la creación de sistemas eficaces y sostenibles para la captura de CO₂, como la absorción química, las membranas, la captura criogénica y procesos de adsorción con variación de presión, PSA (*Adsorption de Swing de Presión*), con variación de temperatura, TSA (*Temperatura Swing Adsorption*) y variación de temperatura por corriente eléctrica, ESA (*Electric Swing Adsorption*), se ha vuelto una prioridad mundial en el marco de la transición energética [9].

Dentro de estas tecnologías, el sistema PSA cobra especial relevancia debido a su bajo consumo energético, su capacidad de operación a temperatura ambiente y su versatilidad para integrar distintos tipos de adsorbentes. Estas características lo convierten en una alternativa prometedora para la captura postcombustión de CO₂, especialmente en instalaciones industriales que requieren procesos cíclicos eficientes, como centrales térmicas o refinerías [15].

2.2 Fundamentos de la adsorción

2.2.1 Principios básicos de la adsorción

Las fuerzas desequilibradas intermoleculares presentes en la superficie de un sólido causan la atracción o repulsión de las moléculas situadas en la interfase entre una disolución líquida y la superficie de un sólido. Así, las moléculas con cierta afinidad hacia el sólido se acumulan en la superficie del sólido, y este fenómeno se denomina adsorción [16]. Por ello, a causa de la presencia de fuerzas intermoleculares que interactúan entre moléculas del líquido y los sitios activos del sólido, el fenómeno de adsorción involucra la acumulación de sustancias en una superficie o interfase [8, 16].

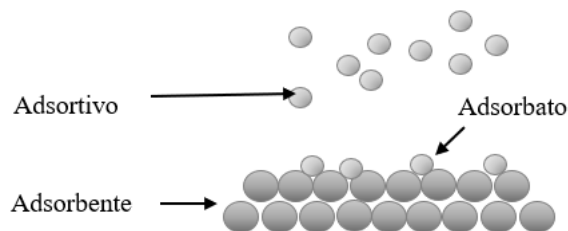


Figura 2-3 Esquema ilustrativo del adsorbente, del adsorbato y el adsortivo

El compuesto que adsorbe se denomina adsorbato y la etapa en la que se produce dicha adsorción se denomina adsorbente (Figura 2-3). Este fenómeno ocurre en una serie de etapas sucesivas [8]. En primer lugar, las moléculas del adsorbato se encuentran en la superficie externa del sólido. Deben aproximarse y vencer la resistencia impuesta por la capa límite de la interfase del adsorbente sólido-fluido. Posteriormente, la fase denominada como difusión interna, las moléculas deben difundir a través

de la estructura porosa interna del adsorbente. Finalmente, se produce la adsorción del adsorbato y el adsorbente cuando se adhiere a la superficie de este último [8].

2.2.2 Diferencias entre adsorción y absorción y tipos de adsorción

Es importante distinguir la adsorción de la absorción, pues a pesar de que ambos procedimientos están vinculados con la absorción de sustancias muestran diferencias claras. Aunque en la adsorción las moléculas se mantienen en la superficie del sólido, en la absorción el compuesto se infiltra y se propaga por toda la fase interna de otro material [8].

La adsorción puede clasificarse en dos categorías principales según el tipo de interacciones que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente:

- **Fisiorción:** Procedimiento donde las moléculas del adsorbente se mantienen en la superficie de este a través de fuerzas de Van der Waals o dipolo-dipolo. Se distingue como un fenómeno reversible, con energías de adsorción reducidas (Entalpía de adsorción similar a la del calor de licuefacción: 10-20 kJ/mol), y es altamente dependiente de la temperatura y la presión. Este tipo de adsorción es común en sistemas donde se busca la separación física de elementos, como en los procedimientos de captura de CO₂ con materiales porosos. Además tiene lugar en cualquier sistema sólido-gas [8].
- **Quimiosorción:** En este caso, la interacción entre el adsorbato y el adsorbente implica la formación de enlaces químicos y modificación de su estructura, lo que resulta en una adsorción más fuerte y generalmente irreversible. La entalpía de adsorción característica de una reacción química está comprendida entre 40-400 kJ/mol [8]. La quimiosorción es empleada en aplicaciones donde se busca una reacción específica en la superficie del adsorbente, como en la captura de gases reactivos o en las tecnologías de captura y almacenamiento de carbón (*Carbon capture and storage technologies, CCS*) que trabajan con la combinación de reacciones químicas y en la adsorción de CO₂ a alta temperatura (*HTSA – High-Temperature Swing Adsorption*) [17].

La diferencia principal radica en que, durante la fisiorción, la especie adsorbida mantiene su esencia química, mientras que durante la quimiosorción la especie adsorbida experimenta una transformación más o menos profunda a nivel estructural [8]. Esto sirve para entender las bases mecánicas y químicas de la tecnología PSA, ya que esta tecnología se basa en la adsorción física, lo que permite regenerar el adsorbente mediante cambios de presión sin alterar su estructura [9].

2.2.3 Factores que afectan a la adsorción de gases

Los procesos de adsorción se ven afectados por múltiples factores que establecen la eficacia en la captura y la eficiencia de regeneración del adsorbente. Es necesario optimizar estos elementos para incrementar la eficiencia a la hora de trabajar con tecnología de captura de CO₂ [8, 16].

Propiedades del adsorbente

Con respecto a las propiedades del adsorbente, características como el área superficial, el volumen, el tamaño de los poros, así como la naturaleza química de la superficie influyen directamente en el proceso de adsorción. Adsorbentes con alta porosidad y gran superficie específica, como las zeolitas y los carbones activados, tienen una mayor capacidad de retención de gases [9, 20].

Superficie específica y porosidad

La superficie específica, la cantidad de área disponible para la adsorción, es importante porque involucra el espacio disponible para que las moléculas de gas o líquido se adhieran. Esto se traduce en una mayor capacidad de adsorción, ya que más moléculas pueden ser capturadas en la superficie del material. La superficie específica viene determinada esencialmente por su porosidad, que incluye el término de distribución de tamaños de poros [19], representa el área disponible para la adsorción de moléculas de gas. La estructura óptima incluye una combinación adecuada de tamaños de poro, que permite maximizar la captura de gases y facilita su posterior desorción [20]. La clasificación de poros

actualmente admitida, es la sugerida por la I.U.P.A.C (*International union of pure and applied chemistry*) [21], que señala tres grupos según el tamaño de los poros (Figura 2-4) [9, 18].

- **Microporos** (< 2 nm): La energía de interacción entre moléculas es considerablemente superior a la que corresponde a una superficie no porosa. Naturalmente, la envergadura de la energía de la adsorción se caracteriza por la forma y el tamaño del poro, sin embargo, aunque la adsorción esté determinada por la forma del tamaño del poro, lo determinante es la relación entre su tamaño y el de la molécula del adsorbato [19].
- **Mesoporos** (entre 2 y 50 nm). Se consideran con una buena extensibilidad y adecuados para la adsorción de moléculas de un tamaño más grande [22].
- **Macroporos** (> 50 nm). Estos poros se emplean para el transporte de sustancias y no es común su participación directa en la adsorción [22].

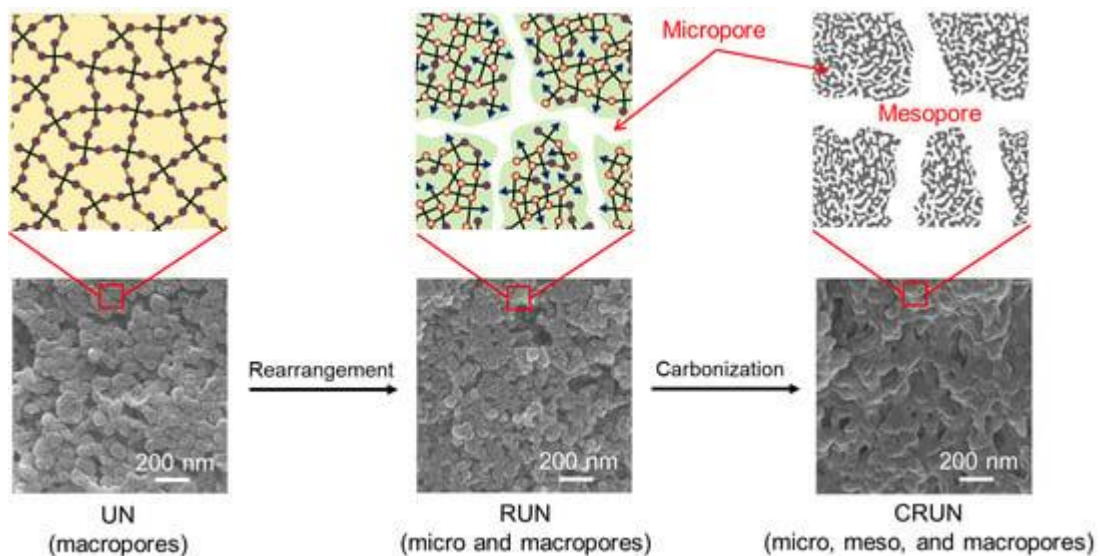


Figura 2-4 Microporos, Mesoporos, Macroporos [23]

Selectividad del adsorbente

La selectividad de adsorción se refiere a la habilidad de un material adsorbente para atrapar de manera preferente un gas en una mezcla, permitiendo su paso o reteniendo en menor medida a otros gases. Esta selectividad se ve afectada por diversos elementos, entre los más relevantes se encuentra la correlación entre el tamaño de los microporos del adsorbente y el diámetro cinético de algunos gases comunes [24].

El diámetro cinético es una medida aplicada a átomos y moléculas que expresa la probabilidad de que una molécula de gas colisione con otra molécula [25]. A pesar de que el diámetro cinético no represente el tamaño real del gas, sino una medida que describe su movilidad y capacidad de difusión en medios porosos, se puede considerar una aproximación útil para predecir la selectividad en materiales porosos. Este valor tiene en cuenta interacciones entre la molécula de gas y su entorno, como colisiones con las paredes del poro o la difusión a través de los canales del adsorbente. Esto explica como ciertos adsorbentes son altamente selectivos para ciertos gases, cómo es el caso de las zeolitas 13X con el CO₂ [26]. En la Tabla 2-1 se presentan diámetros cinéticos de los gases con los que se trabajará en el dispositivo experimental que servirá para entender la selectividad de los gases en los procesos de adsorción y desorción [27].

Molécula		Masa mol. (g/mol)	σ cinético (nm)	T ^a crítica (°C)
Nombre	Fórmula			
Hidrógeno	H ₂	2	0,289	-239,9
Metano	CH ₄	16	0,380	-82,6
Monóxido de carbono	CO	28	0,376	-140,2
Dióxido de carbono	CO ₂	44	0,330	31,1

Tabla 2-1 Propiedades de los gases empleados durante el estudio

Condiciones de operación

Además de las características estructurales de los adsorbentes que influyen en la capacidad de adsorción, las condiciones de operación juegan un papel decisivo en la eficiencia de los procesos de adsorción, particularmente en tecnologías como PSA.

- **Presión:** La presión del sistema es un elemento decisivo, dado que un incremento en la presión eleva la densidad del gas, lo cual incrementa la posibilidad de interacción entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, promoviendo así la adsorción. Por lo tanto, durante la etapa de adsorción, los procesos PSA operan con ciclos de alta presión, garantizando una mayor captura del gas [8]. En nuestro caso se trabaja a una presión de adsorción de 3 bar.
- **Temperatura:** Otro aspecto determinante es la temperatura, dado que la adsorción de gases es un proceso exotérmico, lo que implica la liberación de calor. Por ello, las bajas temperaturas favorecen la adsorción, ya que el equilibrio del proceso se desplaza hacia la retención del gas en la superficie del adsorbente. Sin embargo, a temperaturas más elevadas, la desorción se vuelve más eficiente, permitiendo la regeneración del adsorbente, aunque en procesos cíclicos esto puede reducir la capacidad de captura en etapas posteriores [8, 16]. En este estudio al trabajar con tecnologías de cambios de presión basada en la adsorción física, la temperatura es una temperatura ambiente que durante el ensayo permanece estable.
- **Temperatura crítica del gas:** Las temperaturas críticas de diferentes gases son valores que determinan el punto a partir del cual un gas no puede licuarse solo por compresión. En términos de procesos de adsorción, con una temperatura crítica muy baja como la del hidrógeno o la del metano, se requiere operar a temperaturas muy bajas o con adsorbentes de alta selectividad para su captura. El hidrógeno se comporta como un gas ideal en casi todas las condiciones ambientales. Las diferencias en la temperatura crítica de estos gases determinan sus propiedades de licuación, almacenamiento y separación en procesos de adsorción [28]. Mientras que el CO₂ tiene una temperatura crítica relativamente alta, facilitando su adsorción a temperatura ambiente, gases como CO, CH₄, H₂ requieren condiciones más extremas para su captura y almacenamiento debido a su comportamiento más cercano al de un gas ideal en condiciones normales [29].
- **El tiempo de contacto y el flujo de gas:** Son determinantes para la eficiencia del proceso. Si la velocidad de flujo es demasiado alta, el tiempo de residencia del gas en el adsorbente disminuye, lo que reduce la probabilidad de adsorción efectiva. En contraste, caudales más bajos permiten un contacto más prolongado entre el gas y la superficie del adsorbente, maximizando la eficiencia de captura y asegurando un mayor rendimiento del sistema [8].
- **Cinética de adsorción rápida:** La rapidez con la que el CO₂ se adsorbe afecta directamente a la capacidad efectiva del sistema en operación continua. Adsorbentes con cinética rápida permiten una mayor eficiencia en ciclos cortos [20].

- **Punto de ruptura:** Se refiere al momento en el que el adsorbente deja de capturar CO₂ de manera eficiente y comienza a permitir su paso a través del sistema. A nivel industrial, se considera comúnmente que el tiempo de ruptura ocurre cuando la concentración del gas en la salida alcanza el 5% de la concentración de entrada [30]. Esta referencia práctica permite estandarizar la comparación entre adsorbentes.

2.3 Materiales adsorbentes para la captura de CO₂

Dependiendo del tratamiento que se quiere llevar a cabo se usan diversos adsorbentes. Está demostrado que para sistemas PSA, sólidos microporosos que tienen superficies externas pequeñas pero gran superficies específicas como por ejemplo carbones activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos, cuya adsorción límite se rige por el volumen de microporos accesible, maximizan la captura de gases en cada ciclo de adsorción-desorción [31]. La adsorción estará influenciada por diversos factores, entre ellos el pretratamiento del adsorbente, la presión, la temperatura y la composición interna del compuesto.

2.3.1 Clasificación de los adsorbentes

En los ensayos experimentales se trabaja con cinco materiales adsorbentes: carbón activo, sílica gel, zeolita 13X, zeolita natural y zeolita natural calcinada a 350 °C. A continuación, se presenta una revisión técnica de sus características principales, así como algunas investigaciones previas relevantes que han evaluado su comportamiento en procesos de adsorción.

2.3.1.1 Carbón activo

El carbón activo es un material adsorbente ampliamente utilizado debido a su elevada porosidad, estabilidad térmica y bajo coste de producción. Su síntesis puede realizarse mediante activación física, química o combinada, en función del precursor empleado y del rendimiento deseado. En la activación física, el precursor carbonáceo se somete en primer lugar a un proceso de carbonización en atmósfera inerte, seguido de una etapa de activación a temperaturas comprendidas entre 800 y 1000 °C, utilizando agentes como vapor de agua, dióxido de carbono o aire. En cambio, la activación química combina la carbonización y la activación en una única etapa. En este procedimiento, el precursor se impregna con un agente químico (por ejemplo, KOH o H₃PO₄) y se somete a temperaturas entre 400 y 600 °C en un entorno inerte [29, 32].

El carbón activo presenta una red porosa jerárquica (Figura 2-5) compuesta por microporos (0,8–10 nm), mesoporos (10–50 nm) y macroporos (50–2000 nm), siendo los microporos los responsables de la mayor parte de la superficie específica del material. Esta estructura favorece tanto la capacidad de adsorción como el transporte de moléculas en el interior del sólido. El área superficial específica puede alcanzar valores comprendidos entre 700 y 1800 m²/g, dependiendo del tipo de precursor y de las condiciones de activación [29].

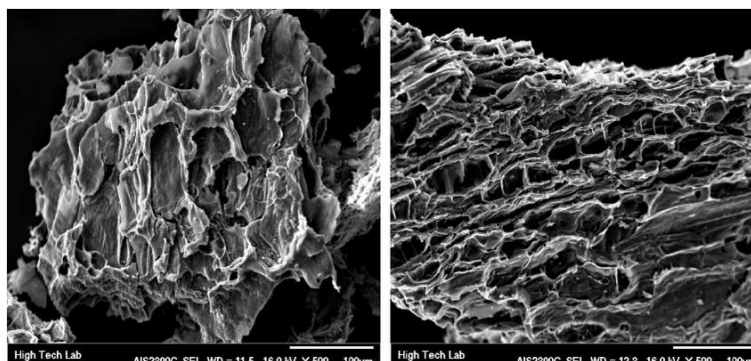


Figura 2-5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del carbón activo (a) antes y (b) después del proceso de absorción [33]

Una de sus principales ventajas es la flexibilidad en la elección de materias primas, ya que puede obtenerse a partir de prácticamente cualquier material con alto contenido en carbono (biomasa, residuos agrícolas, etc.). Esta característica, junto con su bajo coste y facilidad de regeneración, lo posiciona como una alternativa viable para aplicaciones industriales de separación de gases. Además, el carbón activado presenta buena estabilidad térmica en atmósferas inertes y baja reactividad ácido-base, lo que permite su uso en condiciones operativas amplias [20, 29, 34].

En relación con su capacidad de captura de CO₂, el carbón activado presenta una buena afinidad por este gas debido a su elevada superficie específica y a la energía de interacción entre las moléculas de CO₂ y la superficie porosa. A temperatura ambiente (25 °C) y presiones inferiores a 1 bar, se reportan capacidades de adsorción comprendidas entre 1,32 y 2,43 mmol/g. A temperaturas más elevadas (100 °C), la capacidad se reduce a un intervalo de 0,34–0,73 mmol/g, lo que confirma el carácter exotérmico del proceso de adsorción [29, 32].

Asimismo, la funcionalización del carbón activado con grupos nitrogenados (N-doping) puede mejorar la interacción con el CO₂, incrementando ligeramente su capacidad de adsorción. En estos casos, se han reportado valores entre 1,55 y 1,95 mmol/g a 25 °C, y entre 0,43 y 0,59 mmol/g a 100 °C. Esta mejora se atribuye a la presencia de sitios básicos que favorecen la interacción electrostática con las moléculas de CO₂ [29, 32].

2.3.1.2 Sílica gel

Los materiales adsorbentes basados en sílice se han consolidado como una alternativa viable en procesos de captura de CO₂ [35], debido a su elevada porosidad, buena estabilidad térmica y química, y la posibilidad de funcionalización superficial para mejorar su rendimiento [36].

La sílice mesoporosa presenta una morfología ordenada, con canales cilíndricos de diámetros comprendidos entre 2 y 30 nm [29], lo que permite alcanzar superficies específicas en el rango de 300 a 800 m²/g. En materiales modificados, como las estructuras MCM-41 o SBA-15, se han registrado áreas superiores a 1500 m²/g [29], gracias a un mayor control sobre la organización y tamaño de los poros.

Uno de los materiales más estudiados es el SBA-15, sintetizado bajo condiciones ácidas, con una estructura mesoporosa bien definida y alta accesibilidad para moléculas de CO₂. En ensayos realizados a presiones de hasta 30 bar, su capacidad de adsorción osciló entre 5,5 y 23,5 mmol/g en un rango de temperaturas de 50 a 25 °C [29], evidenciando un comportamiento fuertemente dependiente de la temperatura. Este comportamiento se atribuye a la reducción de la energía cinética de las moléculas de gas a bajas temperaturas, lo que favorece la interacción con la superficie del adsorbente.

En un estudio comparativo, se analizó una variante del SBA-15 con mayor proporción de microporos. En este caso, la capacidad de adsorción se redujo a valores entre 1,05 y 1,39 mmol/g (0–10 °C), lo que confirma que el volumen y la accesibilidad de los poros mesoporosos son determinantes en el rendimiento de estos materiales.

Además de su comportamiento base, los materiales de sílice mesoporosa pueden ser modificados químicamente mediante la incorporación de grupos funcionales, principalmente aminas, que mejoran tanto la selectividad como la capacidad de captura de CO₂. Esta funcionalización permite establecer interacciones químicas con el gas, formando compuestos intermedios estables (carbamatos), lo que resulta particularmente útil en condiciones de operación a temperaturas elevadas.

Por su versatilidad estructural y su buen comportamiento fisicoquímico, los materiales de sílice mesoporosa representan una opción prometedora en aplicaciones de separación de gases, especialmente en procesos de reducción de emisiones industriales y purificación de corrientes ricas en CO₂, como las derivadas de la generación eléctrica o la producción de hidrógeno [20].

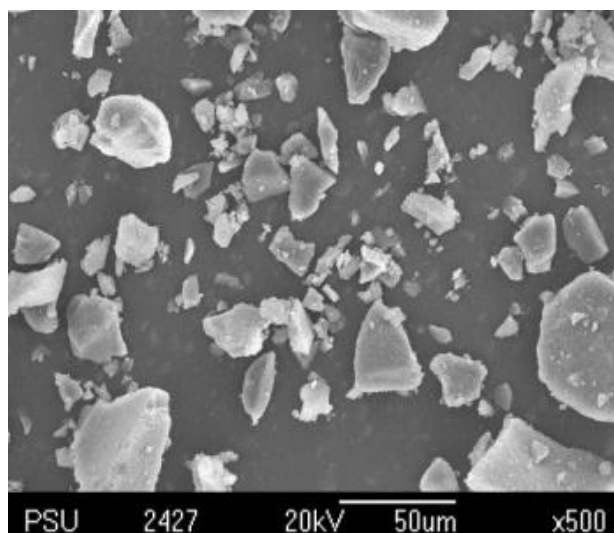


Figura 2-6 Gel de sílice obtenido a diferentes aumentos [37]

En el ensayo experimental considerado en este trabajo, se ha utilizado una sílica gel granular convencional (2,5–6 mm) con indicador de humedad [38]. Este tipo de material presenta una estructura amorfa, con una distribución aleatoria de microporos y sin orden meso estructural. Su capacidad de adsorción se centra en la retención de vapor de agua, siendo su aplicación más habitual la desecación [39]. A diferencia de los materiales estructurados como SBA-15 o MCM-41, la sílica gel convencional no incorpora grupos funcionales que mejoren su selectividad frente al CO₂ ni posee una organización porosa optimizada. Por tanto, aunque puede retener CO₂ en determinadas condiciones, su rendimiento es limitado en comparación con adsorbentes específicamente diseñados para ese fin.

2.3.1.3 Zeolitas

Las zeolitas son adsorbentes microporosos, tanto de origen natural como sintético, ampliamente utilizadas en procesos de separación de gases. Su estructura rígida y ordenada, junto con una elevada superficie interna, permite retener selectivamente moléculas como el CO₂. En sistemas PSA, destacan por su comportamiento estable en ciclos repetitivos y buena capacidad de retención [26].

Las zeolitas son adsorbentes microporosos, tanto de origen natural como sintético, ampliamente utilizadas en procesos de separación de gases. Su estructura rígida y ordenada, junto con una elevada superficie interna (Figura 2-7), permite retener selectivamente moléculas como el CO₂. En sistemas PSA, destacan por su comportamiento estable en ciclos repetitivos y buena capacidad de retención.

La zeolita 13X, de origen sintético, presenta poros pequeños y uniformes de tamaño uniforme entre 0,5 y 1,2 nm que favorecen la interacción con moléculas de CO₂, superficies específicas de entre 400 y 925 m²/g (menor que la del carbón activo). Su estructura es más regular y eficiente que la de las zeolitas naturales, aunque estas últimas, pese a su menor orden estructural, ofrecen ventajas en términos de disponibilidad y coste. La modificación térmica de la zeolita natural (como la calcinación) puede mejorar su comportamiento adsorbente, aumentando su área accesible y alterando su estructura interna [29].

Las zeolitas tienen alta afinidad por el CO₂ debido a la interacción electrostática con los cationes del material. En cambio, gases menos polares como el CH₄ son adsorbidos en menor medida, ya que su interacción se limita a fuerzas de Van der Waals, más débiles y menos selectivas [29, 32].

Desde el punto de vista cinético, no todas las zeolitas responden igual. Algunas presentan alta capacidad de adsorción pero cinética lenta, lo que puede ser desfavorable en ciclos cortos típicos de PSA. Otras, con menor capacidad, muestran adsorción más rápida, lo cual puede resultar más eficiente en condiciones dinámicas.

Por ejemplo, zeolitas como NaX o LiX alcanzan capacidades de adsorción entre 4 y 7 mmol/g a temperaturas entre 20–50 °C y presiones de hasta 10 bar, mientras que zeolitas más avanzadas como ZSM-5 o zeolita han mostrado adsorciones superiores a 70 mmol/g bajo condiciones extremas [32].

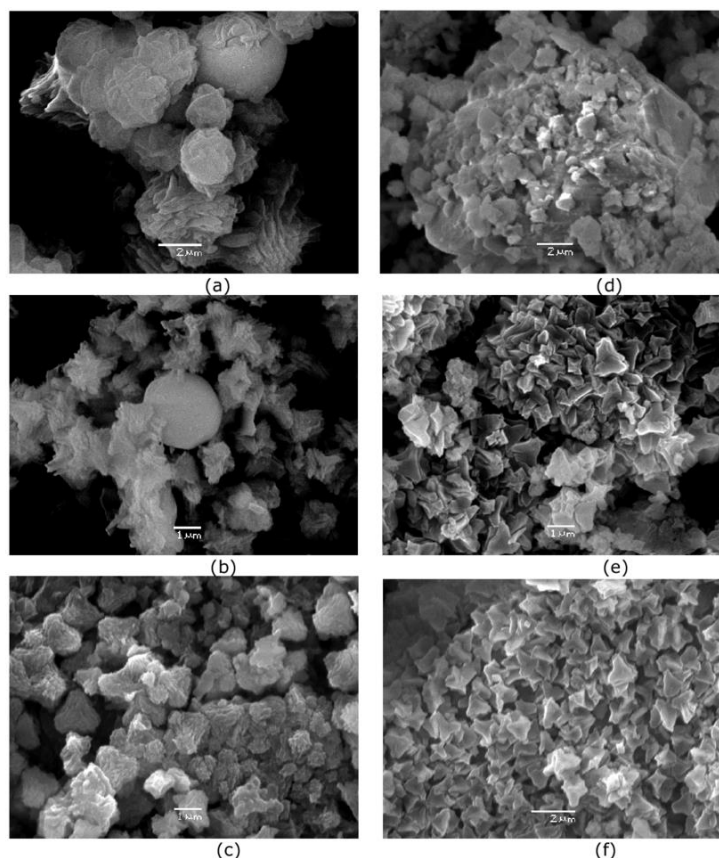


Figura 2-7 SEM de las zeolitas NaP obtenidas a partir de las diatomitas de Quiquel (a, b y c) y Terao (d, e y f) [40]

A pesar de sus ventajas, las zeolitas presentan ciertas limitaciones [29]:

- Son sensibles a la humedad, que compite con el CO₂ por los sitios activos.
- La regeneración puede requerir altas temperaturas en procesos como TSA.
- Son susceptibles a contaminantes como NO_x o SO₂, que pueden bloquear los poros si no se realiza un pretratamiento del gas.

2.3.1.4 MOFs como adsorbentes avanzados para la captura de CO₂

En los últimos años, los MOFs (Metal-Organic Frameworks) se han consolidado como una de las clases de adsorbentes más prometedoras para la captura de gases, especialmente CO₂, debido a su estructura altamente porosa, gran superficie específica (frecuentemente superior a 1000 m²/g) y la posibilidad de funcionalización química [41-42].

Estas estructuras híbridas están formadas por nodos metálicos (como Zn, Cu, Fe, etc.) unidos por ligandos orgánicos, lo que les permite formar redes tridimensionales con una porosidad extremadamente alta y una gran variedad de geometrías. A diferencia de materiales más tradicionales como las zeolitas o los carbones activados, los MOFs pueden diseñarse de forma casi a medida, ajustando el tamaño de poro, la polaridad o la funcionalidad de los sitios activos [41].

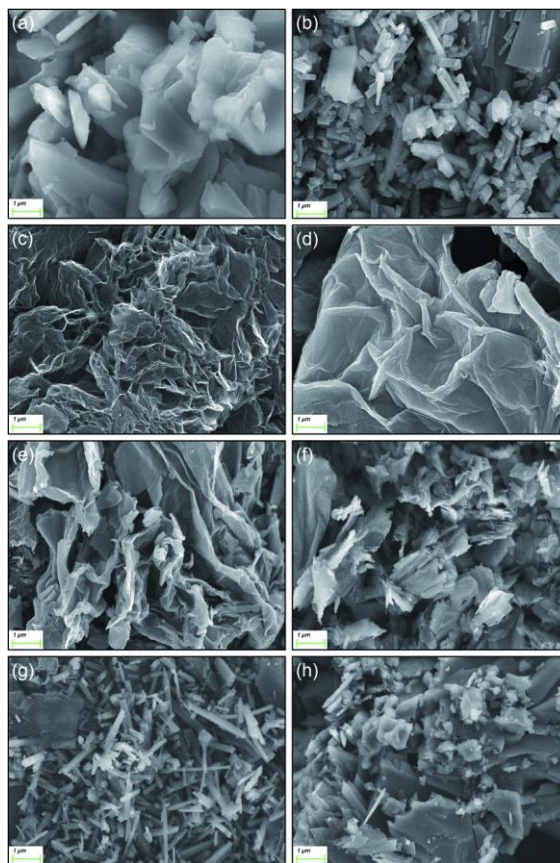


Figura 2-8 SEM de MOF y cuatro materiales compuestos: a) Cu-MOF, b) Mn-MOF, c) GR, d) GO, e) Cu-MOF/GR, f) Cu-MOF/GO, g) Mn-MOF/GR, h) Mn-MOF/GO [43]

Entre sus ventajas destacan:

- Altísima selectividad hacia CO₂, especialmente cuando se funcionalizan con grupos amina.
- Estabilidad estructural bajo ciertas condiciones de presión y temperatura.
- Potencial para trabajar a bajas presiones y en condiciones cercanas a las de postcombustión.

No obstante, aún presentan desafíos que limitan su aplicación directa en procesos industriales tipo PSA, como:

- Sensibilidad a la humedad en muchos compuestos.
- Costes de síntesis elevados y falta de disponibilidad a gran escala.
- Estabilidad mecánica limitada en algunos casos, especialmente bajo ciclos repetitivos de carga y descarga.

Por estas razones, aunque no se han utilizado en el presente trabajo, los MOFs representan una línea de investigación futura de alto interés, especialmente si se buscan nuevos materiales con mayor rendimiento o menor consumo energético en sistemas de captura de CO₂ [44].

2.4 Técnicas de captura de CO₂

Tras el análisis de los adsorbentes utilizados en este estudio, y considerando su comportamiento en la captura de CO₂, se contextualiza su aplicación dentro de las distintas tecnologías desarrolladas para este fin. La elección del material adsorbente condiciona el rendimiento del proceso, pero este depende también del tipo de técnica empleada. A continuación, se describen las principales metodologías de captura de CO₂ aplicadas a nivel industrial.

2.4.1 Absorción química

El proceso de absorción química consiste en la disolución y reacción del CO₂ en un disolvente líquido, usualmente en soluciones acuosas de aminas como la monoetanolamina (MEA). Estas aminas interactúan químicamente con el CO₂ generando sustancias solubles que pueden ser reconstituidas a través del calentamiento, liberando el CO₂ retenido [45].

2.4.2 Membranas

El principio de funcionamiento de esta tecnología consiste en que las membranas destinadas a la captura de CO₂ funcionan como barreras selectivas que facilitan la separación del CO₂ de los demás gases en una mezcla, empleando un gradiente de presión o concentración como elemento impulsor. Estos tejidos pueden ser poliméricos, inorgánicos o combinados (híbridos) [46].

2.4.3 Captura criogénica

La captura criogénica consiste en refrigerar la corriente de gas con el fin de licuar el CO₂, el cual puede ser separado con facilidad del resto de los gases. Este procedimiento se beneficia de las variaciones en los puntos de congelación y ebullición de los gases en la combinación [47].

2.4.4 Procesos de adsorción con variación de presión

Es posible diferenciar entre diferentes sistemas de adsorción de gases [8]:

- Procesos de adsorción con variación de presión: el adsorbente se regenera cuando la presión disminuye. Una opción de los procedimientos PSA son los VSA, en los que la fase de regeneración se lleva a cabo con un ligero vacío.
- Procesos de adsorción con variación de temperatura: La regeneración del adsorbente es a través del aumento de temperatura.
- Procesos de adsorción con variación de temperatura por corriente eléctrica: El adsorbente se regenera mediante la transmisión de una corriente de bajo voltaje por él.

2.5 Tecnología PSA para la captura de CO₂

Actualmente existen diferentes avances en tecnologías de captura de CO₂ que pueden clasificarse en tres enfoques principales: Captura post-combustión, captura pre-combustión y captura por oxidación [9].

No obstante, la adsorción por cambio de presión (PSA) se posiciona como una de las tecnologías más utilizadas para la separación de gases, especialmente en la captura de CO₂ en corrientes industriales. El núcleo del sistema PSA depende directamente del adsorbente empleado, ya que propiedades como la capacidad de adsorción y la selectividad condicionan la eficiencia del proceso. Además, los sistemas PSA pueden configurarse con distintos esquemas y número de etapas, lo que requiere un ajuste adecuado de sus condiciones de operación para obtener buenos resultados [15].

Para mejorar su funcionamiento, es necesario identificar y ajustar los parámetros que afectan al sistema, como las presiones de operación, los tiempos de ciclo o la proporción de purga. En este contexto, las técnicas de diseño de experimentos (DOE) permiten analizar la influencia de las variables de forma sistemática, y son útiles para optimizar el rendimiento del proceso mediante métodos estadísticos. Gracias a su versatilidad y buenos resultados en aplicaciones reales, el PSA se mantiene como una opción fiable y con amplio uso en la captura selectiva de CO₂ [8].

Controlar los factores que influyen en las etapas de adsorción y desorción es importante para mejorar el consumo energético del proceso y aumentar la recuperación del gas capturado. La reducción de presión durante la desorción favorece la liberación del CO₂ y reduce el desgaste del material, lo que contribuye a mantener ciclos más estables y eficientes [16].

Uno de los parámetros más relevantes en la optimización de sistemas PSA es el tiempo de adsorción, el cual debe mantenerse por debajo del tiempo de ruptura (breakthrough) para evitar que la zona de transferencia de masa del CO₂ alcance el extremo del lecho adsorbente. Si esto ocurre, se pierde pureza en el gas tratado, lo que reduce la efectividad del proceso. El tiempo de adsorción óptimo depende de la longitud del lecho y de las condiciones de operación del sistema [15].

Aunque un tiempo de adsorción más largo puede aumentar la cantidad de gas capturado, también favorece el avance del CO₂ dentro de la columna, lo que disminuye la capacidad de separación. Cuando se supera el punto de ruptura, el CO₂ llega a la salida del lecho, lo que compromete la calidad del gas obtenido. Por tanto, ajustar este parámetro permite encontrar un equilibrio entre pureza y recuperación en los ciclos de PSA [15].

El tiempo de despresurización constituye una de las etapas más significativas en los ciclos PSA, ya que determina el periodo inicial de regeneración del lecho adsorbente mediante la reducción de presión. Esta fase, que suele llevarse a cabo en sentido contrario y, en algunos casos, con el uso de un gas inerte, tiene como objetivo liberar las moléculas de CO₂ retenido durante la fase de adsorción [15].

Un mayor tiempo de despresurización mejora la eficiencia del proceso regenerativo, ya que permite que el CO₂, al ser un componente fuertemente adsorbido, se desprenda con mayor facilidad de la superficie del adsorbente gracias al mantenimiento prolongado de una presión reducida. Este efecto contribuye directamente a una regeneración más completa del lecho, lo que condiciona la cantidad de CO₂ residual que permanece en el sistema al inicio del siguiente ciclo y, por tanto, impacta en la capacidad de captura global del sistema PSA [15].

Además, varios autores [15] afirman que una relación P_a/P_d baja se asocia con una menor capacidad de trabajo de adsorción, lo que puede limitar el rendimiento del sistema.

En este trabajo, donde se evalúa el comportamiento de diferentes adsorbentes en ciclos repetidos, el coeficiente P_a/P_d se analiza como un parámetro relevante para valorar la regeneración y estabilidad de cada material bajo condiciones diferentes de operación.

Con el objetivo de entender cómo influyen los distintos parámetros operativos en el rendimiento de los sistemas PSA, se ha recopilado información de estudios previos en los que se analizaron variables como la presión de adsorción, la presión de desorción, el tiempo de adsorción y la relación.

Parámetros del proceso	Adsorbente	Condiciones de operación			Rendimiento
		T ^a (° C)	P_a/P_d (bar/bar)	N ciclos (s)	Regeneración de CO ₂
Presión de adsorción, X ₁	CMS-FB	25	$X_1/0,213 \text{ bar}$	1200	N.A.
	Zeolita 13X	50	$X_1/0,3 \text{ bar}$	N.A.	N.A.
	CMS-3 K	35	$X_1/0,5 \text{ bar}$	560	N.A.
	Pine sawdust AC	30	$X_1/1 \text{ bar}$	1680	$83.6 \leq Y \leq 97,5$
Presión de desorción, X ₂	CMS – FB	25	$4,052 \text{ bar} / X_2$	1200	N.A.
	Zeolita 13X	50	$8 \text{ bar} / X_2$	N.A.	N.A.
	Sílica gel	N.A.	$4 \text{ bar} / X_2$	N.A.	$73.4 \leq Y \leq 76,1$
	Pine sawdust AC	30	$3 \text{ bar} / X_2$	1680	$61.3 \leq Y \leq 63,1$
Tiempo de adsorción, X ₄	Sílica gel	N.A.	13,3	$310 + X_4$	$65.6 \leq Y \leq 80,9$
	CMS -3K	35	13,0	$118 + X_4$	N.A.

Tabla 2-2 Resumen detallado sobre el efecto de los parámetros del proceso en el rendimiento del PSA [15]

La Tabla 2-2 resume los resultados obtenidos en diversos estudios para diferentes adsorbentes, incluyendo zeolita 13X, carbón activado, sílica gel y tamices moleculares carbonosos (CMS), en condiciones experimentales controladas. Se incluyen datos representativos de temperatura de operación, número de ciclos realizados, y rangos de recuperación de CO₂ reportados en cada caso. Esta información permite establecer tendencias generales y valorar la influencia de cada parámetro en la recuperación del gas. Entre los materiales analizados, el carbón activo es el adsorbente sobre el que se han realizado más estudios, siendo el que muestra más datos disponibles en cuanto a regeneración.

3 DESARROLLO DEL TFG

En esta sección se describe el proceso llevado a cabo para analizar la capacidad de adsorción de CO₂ de distintos materiales. Para ello, se ha desarrollado un procedimiento experimental detallado que abarca desde la caracterización de los adsorbentes hasta la obtención de los datos cuantificables a partir de ecuaciones matemáticas. Se describe el dispositivo experimental, se especifican las dimensiones y características de los materiales utilizados y se definen las fórmulas que permitirán interpretar los resultados obtenidos. Los ensayos se han realizado manteniendo la temperatura constante, mientras que la presión de desorción ha sido ajustada de manera controlada entre 3 y 0,5 bar. Finalmente se han determinado dos parámetros tales como, el tiempo de ruptura en cada ciclo, así como la capacidad máxima de adsorción de CO₂ de cada adsorbente.

3.1 Adsorbentes ensayados

En esta sección, el objetivo es presentar paso por paso la metodología llevada a cabo junto con las condiciones en las que se ha trabajado. Además, se especifica una descripción de cada adsorbente, detallando sus características, su composición, así como el pretratamiento efectuado previo a su uso en el ensayo.

3.1.1 Condiciones empleadas y pretratamiento

El estudio ha incluido seis tipos de adsorbentes diferentes; carbón activo, zeolita 13X, sílica gel, zeolita natural, zeolita natural calcinada a 350 °C y zeolita natural calcinada a 650 °C. Cada uno de estos materiales ha sido sometido a un total de tres ensayos distintos. En la primera fase, se llevó a cabo un ensayo único de adsorción para determinar el tiempo de ruptura de cada material a presión 3 bar y un caudal de 0,5 l/min. Posteriormente, se realizaron dos ensayos adicionales con aproximadamente la misma masa de adsorbente, en los que se aplicaron once ciclos de adsorción – desorción, modificando únicamente la presión de desorción (3 bar y 0,5 bar). Cabe destacar que se ha realizado para todos los materiales excepto para la zeolita natural calcinada 650 °C que tras el ensayo completo fue descartada, ya que los resultados obtenidos con la zeolita calcinada a 350 °C mostraban un mejor rendimiento.

Previo a cada experimento es importante llevar a cabo un pretratamiento del adsorbente con el fin de eliminar cualquier humedad residual presente en los materiales y maximizar su capacidad de adsorción, puesto que quedan más poros disponibles para la interacción con el gas. Este procedimiento consiste en el secado en una estufa a 105 °C durante de 24 horas, asegurando la eliminación de la humedad superficial. Una vez transcurridas las 24 horas se almacena el material en un desecador a temperatura ambiente para evitar la reabsorción de humedad. Asimismo, es importante destacar la repetición del proceso si el material permanecía en el desecador más de una semana sin ser utilizado, con el objetivo de mantener sus propiedades intactas. De esta manera, se evita que la humedad adquirida influenciara en los resultados.

La Tabla 3-1 muestra la totalidad de ensayos efectuados con cada adsorbente y en qué condiciones. Se refleja tanto la presión de adsorción como la presión de desorción, el caudal y las masas respectivamente, todos en un rango de temperaturas de entre 20-22 °C.

En el caso de la zeolita natural calcinada, se lleva a cabo un proceso adicional de calcinación en mufla tanto a una temperatura de 350 °C como a 650 °C con el objetivo de analizar cómo esta variación térmica afecta en su capacidad de adsorción.

Número de ensayo	Adsorbente	P adsorción (bar)	P desorción (bar)	Caudal (l/min)	Masa (g)
1.	Carbón activo	3	Sin regenerar	0,5	101,61
2.	Carbón activo	3	3	0,5	101,61
3.	Carbón activo	3	0,5	0,5	101,61
4.	Zeolita 13X	3	Sin regenerar	0,5	228,87
5.	Zeolita 13X	3	3	0,5	228,87
6.	Zeolita 13X	3	0,5	0,5	228,87
7.	Sílica gel	3	Sin regenerar	0,5	214,58
8.	Sílica gel	3	3	0,5	215,50
9.	Sílica gel	3	0,5	0,5	214,70
10.	Zeolita natural	3	Sin regenerar	0,5	233,24
11.	Zeolita natural	3	3	0,5	233,93
12.	Zeolita natural	3	0,5	0,5	233,69
13.	Zeolita natural calcinada 350 °C	3	Sin regenerar	0,5	232,03
14.	Zeolita natural calcinada 350 °C	3	3	0,5	232,45
15.	Zeolita natural calcinada 350 °C	3	0,5	0,5	232,47
16.	Zeolita natural calcinada 650 °C	3	Sin regenerar	0,5	247,63

Tabla 3-1 Ensayos y adsorbentes empleados.

3.1.2 Zeolita natural y calcinada

La zeolita natural empleada en este proyecto ha sido adquirida de la marca Alquera Ciencia SL [48]. Ésta ha secado el producto al horno a altas temperaturas para garantizar una densidad y humedad relativa entre 0 a 1% [49]. El sustrato tiene un 98% de granulometría comprendida entre 0,7 y 1,7 mm de diámetro. La Tabla 3-2 refleja la composición química de la zeolita.

Compuesto	Cabasita y fillipsita	Sanidina	Roca volcánica	Augita	Biotita	Albita
Composición (%)	68	12	10	8	1	1

Tabla 3-2 Composición química zeolita natural.

Los tratamientos de precalcinación se han empleado para mejorar las propiedades de las zeolitas. Algunos estudios [27, 50], indican que estos tratamientos pueden inducir a cambios en las estructuras de estos sustratos como una reducción en la cristalinidad y un mayor contenido amorfo. En la capacidad de adsorción de CO₂ en las zeolitas influyen varios factores como el área de superficie específica, pues una mayor área superficial tiende a tener más sitios de adsorción para CO₂, una relación Si/Al adecuada

ya que favorece la reactividad y un tamaño de la partícula adecuado, tanto microporos como mesoporos [51].

Un contenido amorfo junto con una fase cristalina obtenido a través de un proceso térmico entre 300 °C y 800 °C, además de deshidratar el sustrato, puede provocar anomalías estructurales que optimizan la capacidad así como la accesibilidad para adsorber el CO₂ [52]. A temperaturas menores entre 100 – 300° C, la humedad de la partícula y parte del agua estructural pueden evaporarse sin afectar a la estructura cristalina, de manera que la capacidad de adsorción asciende temporalmente ya que crean más huecos disponibles. Por el contrario, a temperaturas superiores a 800 °C se produciría un colapso estructural induciendo a la pérdida completa de la estructura cristalina y consecuentemente reduciendo la capacidad de adsorción de CO₂ [9].

La zeolita calcinada se ha conseguido mediante un procedimiento de calcinación de la zeolita original en una mufla de la marca Nabertherm [53]. El procedimiento de calcinación, de una duración total de tres horas, consta de tres fases detalladas a continuación:

1. **Calentamiento:** etapa en la que se aumenta progresivamente la temperatura en la mufla durante los primeros 30 minutos desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, 350 °C y 650 °C.
2. **Calcinación:** esta etapa consiste en mantener el material durante 1,5 horas a la temperatura requerida.
3. **Enfriamiento:** fase final del proceso donde se produce una disminución de la temperatura en la mufla desde la temperatura deseada hasta la temperatura ambiente.

En la Figura 3-1 se aprecia que la zeolita natural y la zeolita natural calcinada a 350 °C son muy similares tanto en estructura como en color, sin embargo, la zeolita natural calcinada a 650 °C destaca por un color más rojizo.

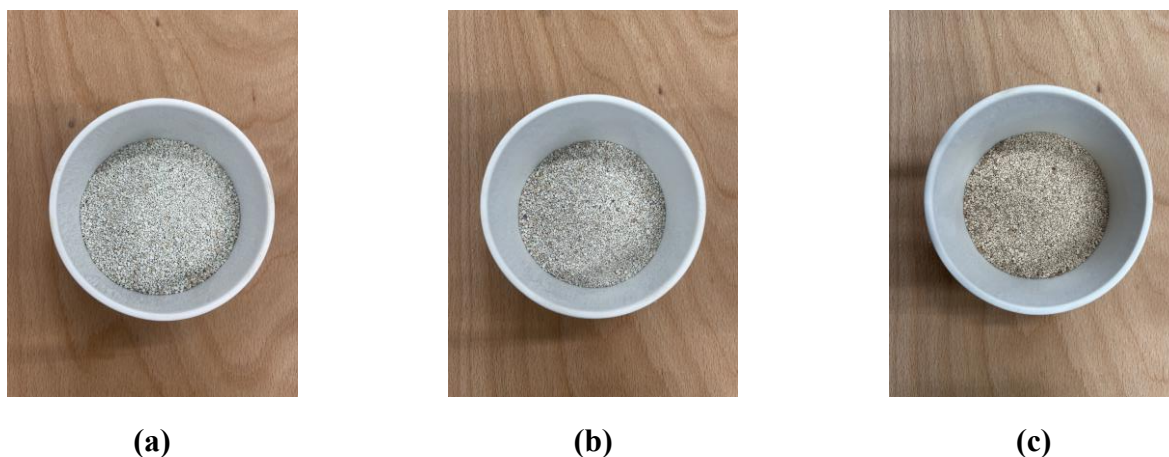


Figura 3-1 (a) Zeolita natural, (b) Zeolita natural calcinada 350 °C, (c) Zeolita natural calcinada 650 °C

3.1.3 Zeolita 13X

La Zeolita 13X es un material sintético ampliamente utilizado en los sistemas PSA debido a su alta capacidad de adsorción de gases, especialmente CO₂, H₂O, N₂. Las zeolitas más finas y con mayor superficie específica tienden a reaccionar mejor, teniendo ésta una morfología esférica de un diámetro de grano que varía entre 0,4-0,8 mm (Figura 3-2). En este estudio, se emplea una zeolita fabricada por YAMPTOP, con una pureza de 93% ± 3%. Según las especificaciones técnicas, para garantizar la máxima eficiencia del material en los experimentos, se debe manejar y almacenar el material en condiciones de baja humedad, evitando la adsorción prematura del agua, dado que la zeolita 13X tiene una alta afinidad por la humedad y podría afectar a su capacidad de adsorción en los ensayos [54]. Por ello, se lleva a cabo el procedimiento de secado en la estufa a 105 °C durante 24 horas.



Figura 3-2 Zeolita 13X

3.1.4 Carbón activo

El carbón activo es un material con alta área superficial y una estructura microporosa por lo que se emplea industrialmente para muchos procesos de adsorción. El sustrato utilizado es un carbón activado granular suministrado por el laboratorio Labkem [55], con una granulometría comprendida entre 1- 4 mm (Figura 3-3). A pesar de que el carbón activado posee una superficie hidrofóbica, lo que significa que tiene menor afinidad por las moléculas de agua en comparación a otros compuestos, se garantiza garantizar el óptimo rendimiento del material en los experimentos con el secado en el horno para eliminar la humedad residual.



Figura 3-3. Carbón activado.

3.1.5 Sílica gel

El gel de sílice de color ámbar es de la compañía PanRec AppliChem [56]. El grano es de un tamaño medio de diámetro comprendido entre 2,5 – 6 mm (Figura 3-4).

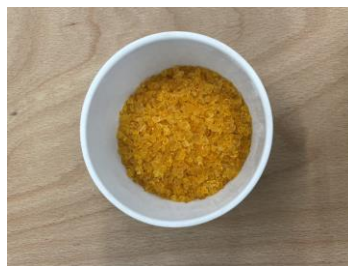


Figura 3-4 Sílica gel

3.2 Metodología de los ensayos

El dispositivo experimental consta de dos secciones principales (Figura 3-5): la cámara de adsorción, donde se coloca el material adsorbente y el circuito de flujo de gases, por el cual se regulan las condiciones del ensayo. El sistema de adsorción está compuesto por un tubo de PVC con una altura total de 28 centímetros, dividido en cuerpo y tapa con tres aberturas: dos inferiores (una sellada y otra conectada al caudal de entrada) y una superior (salida del gas). En su interior, el tubo contiene en total tres estropajos de acero inoxidable con forma esférica, dos fragmentos de algodón, cada uno adherido a

un estropajo de fibra abrasiva de color verde oscuro, dispuestos de manera estratégica para facilitar la distribución homogénea del gas a lo largo del material adsorbente. En partículas, los estropajos de acero inoxidable actúan como filtros para retener partículas sólidas y evitar que lleguen al sensor de gases. Además, optimizan la distribución del gas dentro del adsorbente, mientras que el algodón sirve como separador y, en menor medida, como filtro adicional.



Figura 3-5. Material empleado en el laboratorio

La disposición interna de los materiales sigue un orden específico (Figura 3-6). Primero, se sitúa un estropajo de acero inoxidable, luego uno de fibra abrasiva y un algodón, garantizando que exista una separación de 8 centímetros entre la base del lecho y el algodón. Después, se pone una altura de 16 cm de adsorbente. La misma secuencia de filtros a la inversa se colocaría una vez insertado el material adsorbente, es decir, al adsorbente le seguiría un algodón, una tira de estropajo abrasivo y los dos estropajos de acero inoxidable restantes. Una vez se deposita el material dentro y se colocan el resto de los filtros quedando el último estropajo de acero inoxidable en la tapa, se garantiza su hermeticidad empleando una rosca y la goma negra en la espiral del tubo que facilita su sellado seguro. La hermeticidad del sistema es un aspecto importante dado que se evita la fuga de gases o bien la entrada de humedad.

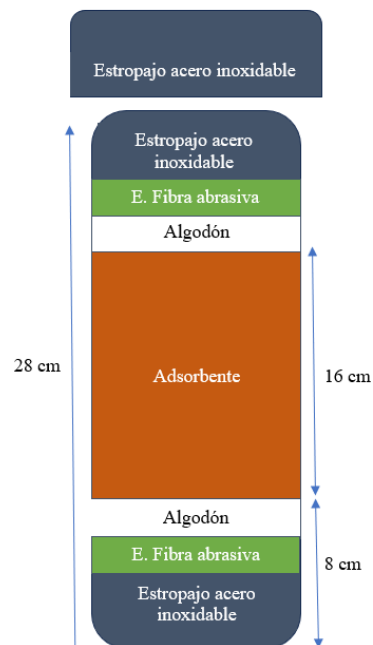


Figura 3-6 Distribución del dispositivo y medidas

Una vez preparado el dispositivo, se determina la masa del adsorbente mediante una báscula analítica de precisión 0,01 g y se registra en una tabla de datos para los cálculos posteriores.

Colocada la masa del material en la cámara de adsorción, esta se coloca en posición vertical dentro del circuito de ensayo (Figura 3-7). Para cada ensayo, se han definido dos fases principales. A continuación, se describen los compuestos necesarios para realizar cada una de estas fases.

1. FASE DE ADSORCIÓN

- Botella de CO₂: Con una composición del 70,1 % de H₂, 14,91% de CO₂, 7,5% de CO y 7,49% CH₄, adquirida del productor AL AIR LIQUIDE ESPAÑA [57].
- Una válvula de control 1: Para regular la entrada de gas.
- Un manómetro 1: Encargado de monitorear la presión del sistema.
- Un caudalímetro 1 ubicado en la entrada: Para ajustar el caudal. Éste va conectado mediante un conducto al tubo de PVC donde se encuentra el adsorbente.

2. FASE DE DESORCIÓN

- Botella de H₂ comprimido: Con una composición de H₂O ≤ 2 ppm, O₂ ≤ 2 ppm, CnHm ≤ 0,5 ppm, CO ≤ 0,5 ppm, CO₂ ≤ 0,5 ppm, adquirida del productor ALPHAGAZ - AL AIR LIQUIDE ESPAÑA con una pureza ≥ 99,999%.
- Una válvula de control 2: Para regular la entrada de gas.
- Un manómetro 2: Encargado de monitorear la presión del sistema.
- Un caudalímetro 2 ubicado en la entrada: Para ajustar el caudal.

Se introduce CO₂ en el sistema, proveniente de la botella. La presión de 3 bar y el caudal de 0,5 l/min se regulan mediante el manómetro 1 y el caudalímetro 1 conectados a la entrada del sistema. Para la fase de desorción se emplea hidrógeno comprimido como gas de purga para regenerar el adsorbente y la presión de desorción se varía entre 3 bar y 0,5 bar mediante el manómetro 2, dependiendo del ensayo.

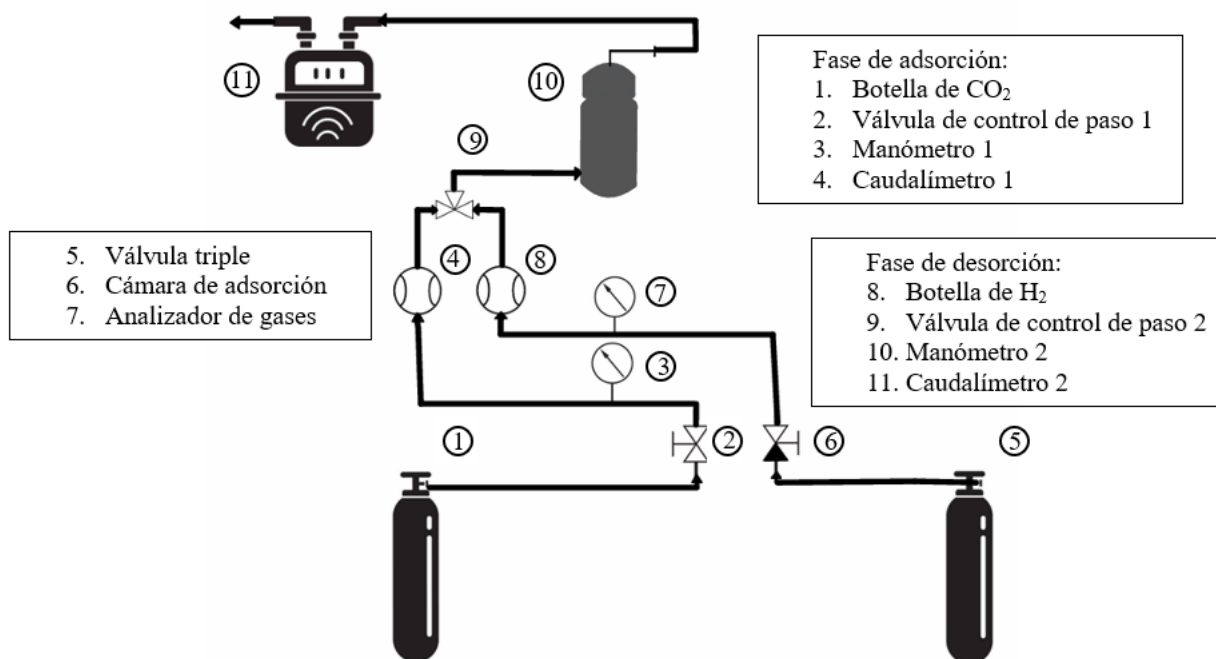


Figura 3-7 Esquema del dispositivo experimental

Se mide en tiempo real la concentración de los gases a la salida mediante un analizador de gases modelo MD3D de la empresa MADUR [58]. Este equipo mide el porcentaje volumétrico de los gases a través del conducto que se encuentra conectado a la parte superior del tubo PVC y que fluyen por el analizador de gas. Los datos quedan anotados en el Excel de un programa asociado al analizador de gas.

Las conexiones del sistema se realizan de manera que el gas de síntesis fluya por un conducto hasta la válvula que permite regular el paso, hacia el manómetro 1 (CO₂) o 2 (H₂) y a continuación hacia el

caudalímetro 1 (CO₂) o 2 (H₂). Una vez se abre y se regula éste, el gas de síntesis fluye a través de la entrada situada en la parte inferior del tubo en el que se encuentra el adsorbente, mientras que en la salida se ubica en la parte superior. Cada una de las válvulas permite el paso o bien de CO₂ o bien de H₂ (válvula marcada con una etiqueta verde). La disposición detallada de los componentes del circuito se puede observar en la Figura 3-7 y Figura 3-8.

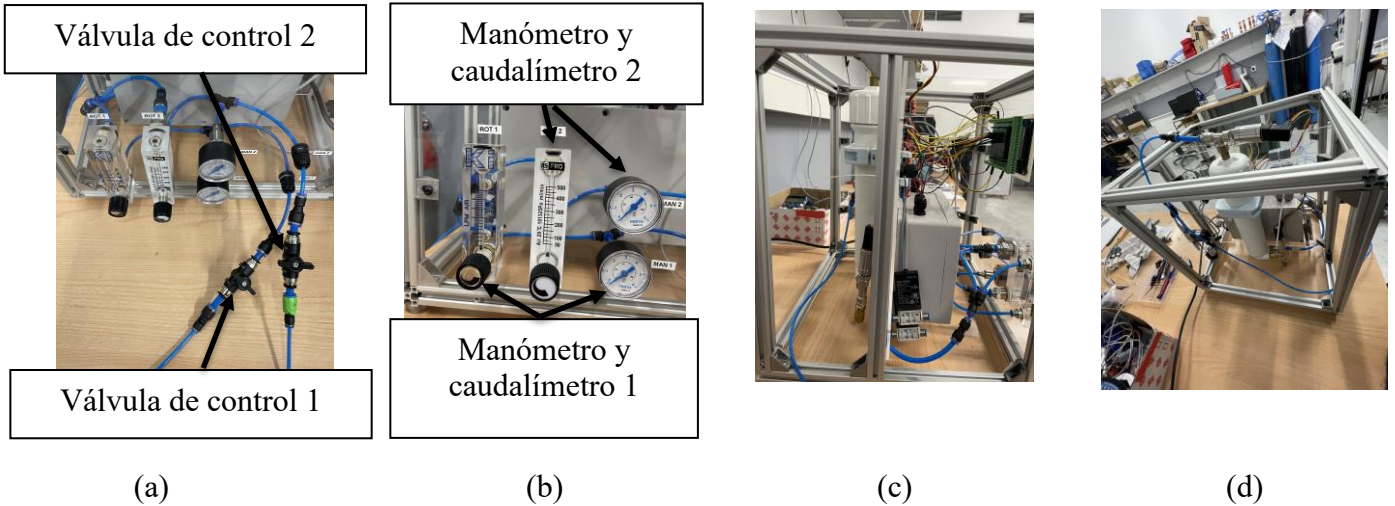


Figura 3-8. Conexiones del circuito (a) Conductos y válvulas de los gases, (b) Manómetro 1, Manómetro 2, Caudalímetro 1, Caudalímetro 2, (c) Conexiones laterales, (d) Conexiones inferiores y superiores

Para determinar el punto de ruptura se considera el momento en que la concentración de CO₂ en la salida alcanza el 0,75 %, calculado a partir de la concentración inicial en la botella de gas medida con el analizador de gas (Ec.3-1). Como se ha comentado anteriormente se realizan tres tipos de ensayos para cada material. Este criterio se ha utilizado para definir la duración de cada ciclo de adsorción y desorción en los ensayos con múltiples ciclos. En el ensayo uno, únicamente se hace un ciclo de adsorción hasta que el sustrato alcance el porcentaje calculado, mientras que en los ensayos tipo dos y tres se realizan 11 ciclos completos de adsorción y desorción, exceptuando la zeolita calcinada 350 °C que por la larga duración del ensayo se realizan 10 ciclos completos. Con el fin de analizar la influencia de la presión durante la desorción, en el ensayo tipo 3 se realizan los 11 ciclos de adsorción y desorción, pero con una presión de desorción de 0,5 bar en vez de como en el ensayo tipo 2 con una presión de 3 bar.

$$\frac{x}{15,01\%} = 5\% \quad (\text{Ec.3-1})$$

$$x = 15,01\% \cdot 5\% = 0,75\%$$

3.3 Cálculo de la cantidad adsorbida

Una vez concluidos los ensayos, los datos recopilados se registrarán en una tabla que permite visualizar la variación porcentual tanto del CO₂, H₂, CO como del CH₄ en segundos a lo largo del tiempo. A partir de esta información, se construye una gráfica en la que el eje de ordenadas representa el porcentaje de CO₂ adsorbido, mientras que el eje de abscisas refleja la duración total del ensayo Figura 3-9.

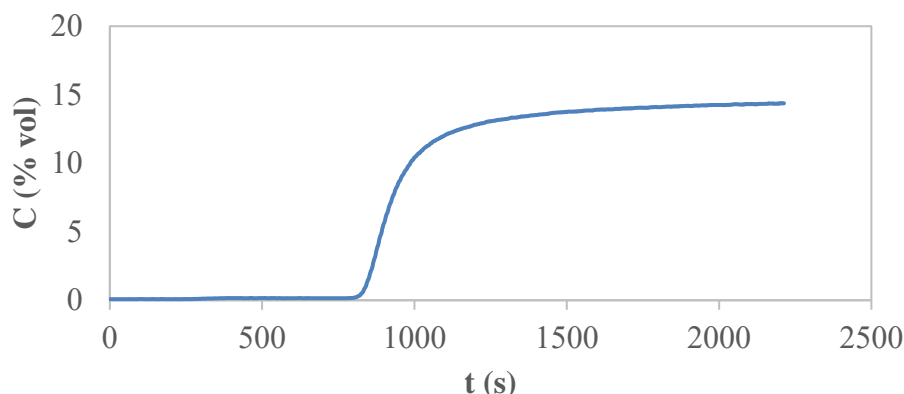


Figura 3-9 Ejemplo gráfica adsorción de CO₂ con carbón activo

Para calcular la capacidad de eliminación de los gases presentes en la botella por cada adsorbente, se ha calculado el caudal adsorbido en cada instante y se le ha restado el área bajo la curva de adsorción, expresando el resultado en mg de gas adsorbido por kg de adsorbente. El cálculo de esta capacidad se ha realizado mediante la siguiente ecuación.

$$\left(\frac{x}{M}\right) t_{exh} = \frac{Q \cdot M \cdot P}{w \cdot R \cdot T} \cdot (C_0 \cdot t_{exh} - \int_0^{t_{exh}} C(t) dt) \quad (\text{Ec.3-2})$$

Donde:

- Q representa el caudal de entrada en litros por segundo
- M es la masa molecular del CO₂, que en este caso es 44g/mol dado que el estudio se centra únicamente en la adsorción de este gas
- w corresponde a la masa del adsorbente en empleada en el ensayo en kg
- C_0 es la concentración inicial del gas de síntesis en la entrada del sistema, equivalente al porcentaje obtenido de la botella mediante el analizador de gas
- P indica la presión del sistema en atmósferas
- R es la constante de los gases ideales
- T es la temperatura en Kelvin, en valores en el rango de 289-291 K
- t_{exh} es el tiempo de saturación del adsorbente en segundos

3.3.1 Cálculo del área bajo la curva

Para obtener la cantidad de gas adsorbido, primero se calcula el área bajo la curva de la gráfica obtenida en los ensayos, la cual se representa mediante la integral en la ecuación (Ec.3-2). Se ha aplicado el método del trapecio, donde cada base tiene el valor del tiempo en segundos en la que el analizador de tiempo registra los datos durante el ensayo. La altura de cada trapecio se determina mediante la siguiente expresión. Se le resta la cantidad inicial de concentración de CO₂ dado que respecto a este gas el analizador no parte desde 0.

$$h_t = \frac{C_{t-1} + C_t - C_0}{2} \quad (\text{Ec.3-3})$$

El cálculo del área se obtiene sumando los valores de todos los trapecios, representado en color azul debajo de la curva. Posteriormente, esta suma se resta a la ecuación (Ec.3-2), lo que permite determinar el área superior de la curva, limitado entre la línea negra y la curva de adsorción. Finalmente, el área obtenida equivale a la cantidad de CO₂ adsorbida.

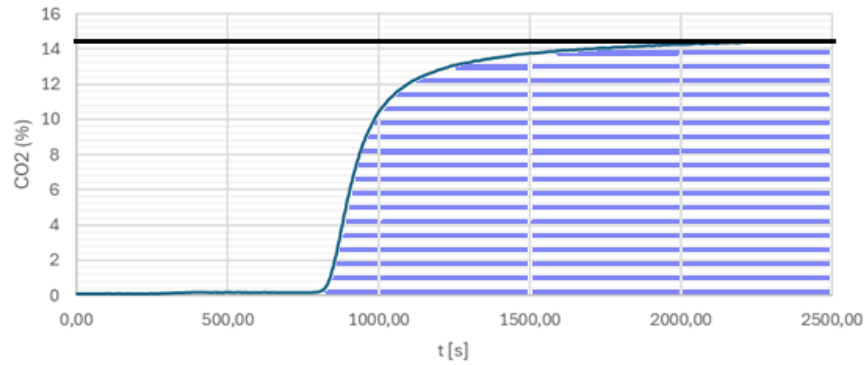


Figura 3-10. Representación área bajo la curva

3.3.2 Cálculo de la Eficiencia de Adsorción

La eficiencia de adsorción se ha evaluado en todos los adsorbentes durante el ensayo tipo 1, considerando el valor máximo de purificación alcanzado durante el ensayo de hidrógeno. Como referencia, se ha tomado en cuenta el porcentaje volumétrico presente dentro de la botella, el cual se ha calculado mediante la siguiente expresión (Ec.3-4)

$$Eficiencia [\%] = \frac{Max \% de H_2 - \% de H_2 en botella}{\% de H_2 en botella} \cdot 100 \quad (Ec.3-4)$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a lo largo de los ensayos de adsorción realizados con distintos adsorbentes. Se analizan tanto los ensayos completos de adsorción como los ciclos de adsorción-desorción, con especial atención al comportamiento del CO₂ frente a otros gases como CH₄, CO y H₂.

Se incluyen:

- Los puntos de ruptura y eficiencias de adsorción para cada gas.
- El cálculo de la capacidad de adsorción al 95% de saturación.
- El análisis detallado de los 11 ciclos de adsorción-desorción realizados con zeolita 13X (el resto de los materiales se encuentra en el Anexo III).
- El estudio de las curvas de histéresis, que permiten comparar la capacidad de regeneración de cada adsorbente y la estabilidad cíclica.

Finalmente, los resultados obtenidos se ajustan a un modelo cinético, con el fin de describir y predecir el rendimiento del sistema PSA en condiciones cíclicas.

4.1 Curvas de ruptura de los adsorbentes

En el ámbito industrial, la eficacia de un adsorbente se evalúa mediante la curva de ruptura, que relaciona la concentración del adsorbato en la salida con el tiempo. El punto de ruptura se define cuando dicha concentración alcanza un porcentaje específico de la concentración inicial, indicando el inicio de la saturación del material. En la adsorción de CO₂, se considera alcanzado este punto cuando su concentración en la salida supera el 5% de la inicial, criterio que determina el momento óptimo para finalizar el ciclo de adsorción e iniciar la regeneración del adsorbente [59-60].

Se han realizado las curvas de ruptura para cada uno de los adsorbentes estudiados (zeolita 13X, carbón activo, sílica gel, zeolita natural y zeolita natural calcinada a (350 °C y 650 °C), puesto que permite determinar el tiempo de ruptura (5%), el tiempo de saturación (95%), la cantidad de CO₂ adsorbida y las eficiencias del proceso en términos de captura de CO₂.

4.1.1 Carbón activo

En la Figura 4-1 se muestra la curva de ruptura de cada gas para el carbón activo. El carbón activo alcanza el porcentaje más alto entre todos los materiales analizados (25,11%) en cuanto a la eficiencia de purificación de hidrógeno, debido a su capacidad de retener el resto de los gases. En cuanto a la cantidad de CO₂ adsorbido alcanza un valor de 13,504 mg/kg. El tiempo de ruptura para el CO₂ fue de 833 segundos, considerablemente superior al de los otros gases. Para el CO, el tiempo de ruptura fue de 229 segundos; para el CH₄, 338 segundos; y para el H₂, 103 segundos.

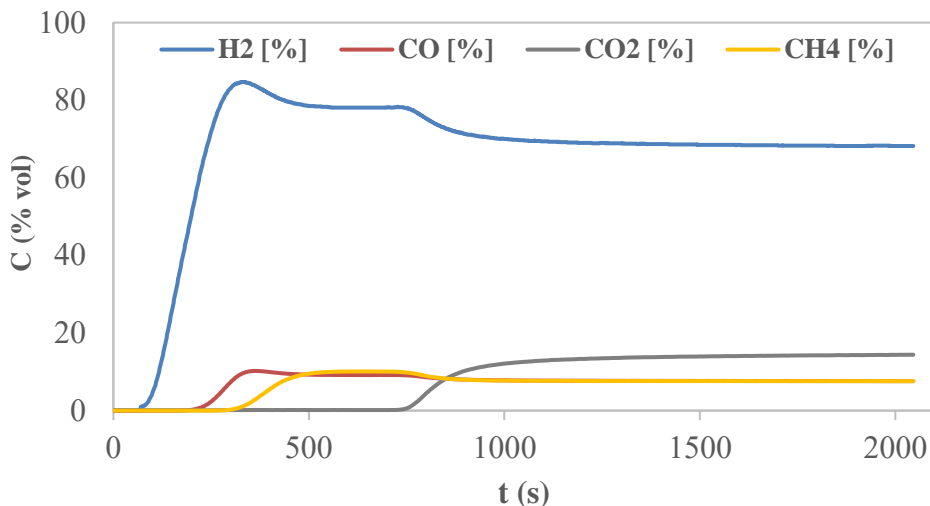


Figura 4-1 Curva de ruptura para el carbón activo

La selectividad observada podría explicarse por la fuerte interacción entre el CO₂ y la estructura microporosa del carbón activado, que favorece su retención frente a otros gases. En contraste, compuestos más ligeros como el H₂ y el CO presentan tiempos de adsorción notablemente menores, lo que indica una afinidad reducida con la superficie del material [33].

Por otro lado, el CH₄ exhibe un comportamiento intermedio, reteniéndose por más tiempo que los gases de menor tamaño, aunque sin alcanzar la adsorción sostenida del CO₂. Este patrón sugiere que el carbón activado podría desempeñar un papel importante en procesos de captura selectiva de CO₂ y CH₄, donde su estructura porosa y su capacidad de adsorción brindan un equilibrio adecuado.

Además, en procesos de purificación de H₂, es importante contar con adsorbentes capaces de eliminar eficientemente no solo CO₂, sino también otros gases como CH₄ o CO. En este sentido, el carbón activado presenta una ventaja frente a otros materiales más específicos, al mostrar una mayor capacidad de adsorción para el metano y el monóxido de carbono.

4.1.2 Sílica gel

La Figura 4-2 muestra la curva de ruptura de cada gas empleando la sílica gel como adsorbente.

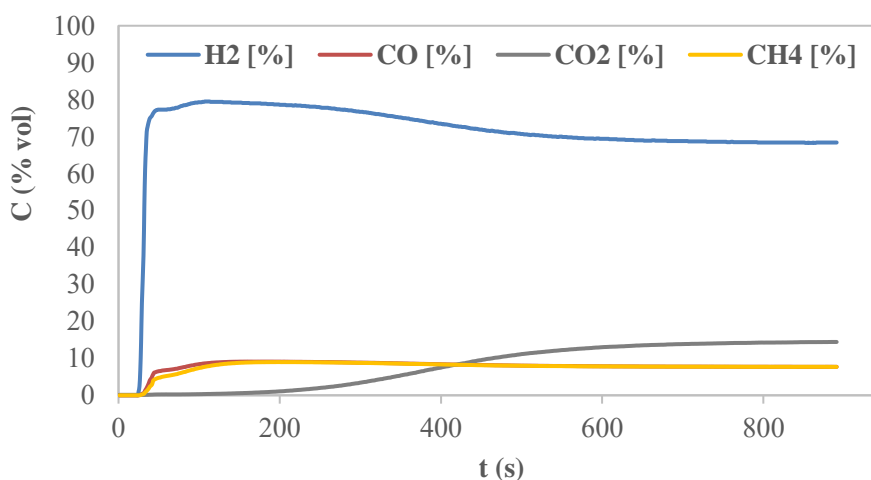


Figura 4-2 Curva de ruptura para la sílica gel

La sílica gel alcanza una eficiencia del 17,43% en la purificación de hidrógeno. La cantidad adsorbida al 95% fue de 2,501 mg/kg. El tiempo de ruptura para el CO₂ fue de 170 segundos, tras el cual el material continúa saturándose de forma progresiva. Para los otros gases, los tiempos de ruptura fueron notablemente más cortos: 26 segundos para el H₂, 31 segundos para el CH₄ y 28 segundos para el CO, lo que indica una retención muy limitada de estos componentes.

En la Figura 4-2 se aprecia que la sílica gel mantiene el CO₂ adsorbido por un tiempo relativamente prolongado en comparación con los otros gases, lo que sugiere cierta preferencia por este compuesto. Sin embargo, su desempeño general sigue estando por debajo del de adsorbentes más eficientes, como las zeolitas o el carbón activado, tal como se detalla en el apartado de comparativa entre adsorbentes.

Por otro lado, la rápida ruptura de gases como H₂, CO y CH₄ confirma que la sílica gel no establece interacciones significativas con ellos. Esto puede atribuirse a su estructura amorfa, diseñada principalmente para la captación de humedad más que para la retención de gases específicos [39]. A diferencia de la zeolita 13X o el carbón activado, que tienen interacciones más fuertes con el CO₂, la sílica gel se basa en adsorción física sin una gran selectividad química.

En consecuencia, aunque su retención de CO₂ es ligeramente superior a la de otros gases, su capacidad de adsorción sigue siendo limitada. Esto la hace menos adecuada para aplicaciones donde se busca una captura eficiente y sostenida de CO₂, especialmente en comparación con materiales más especializados y diseñados para maximizar esta función.

4.1.3 Zeolita 13X

La Figura 4-3 representan las curvas de ruptura del proceso de adsorción de la zeolita 13X.

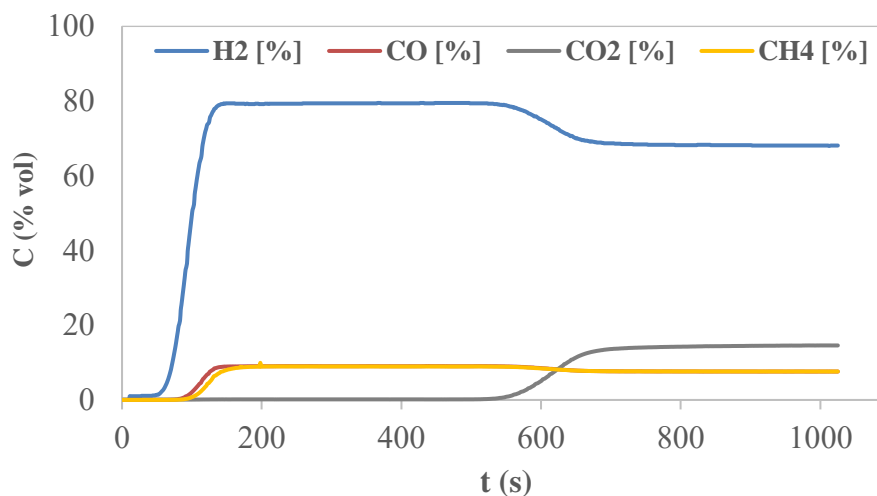


Figura 4-3 Curva de ruptura para la Zeolita 13X

La zeolita 13X presenta una eficiencia del 17,43% en la purificación de hidrógeno, con una capacidad de adsorción de CO₂ al 95% de 2,365 mg/kg. El tiempo de ruptura para el CO₂ fue de 547 segundos. Para el resto de los gases, los tiempos de ruptura fueron considerablemente más bajos: 94 segundos para el CH₄, 83 segundos para el CO y 60 segundos para el H₂.

A diferencia de la sílica gel, la pendiente de la curva (Figura 4-3) de adsorción de CO₂ es más pronunciada, lo que sugiere una saturación más rápida tras alcanzar el punto de ruptura.

La zeolita 13X demuestra una notable afinidad por el dióxido de carbono, como queda reflejado en su tiempo de ruptura, significativamente más prolongado en comparación con otros gases. Este comportamiento sugiere que su estructura microporosa, sumada a la intensa interacción electrostática con las moléculas de CO₂, facilita una adsorción más eficiente y sostenida [61].

No obstante, al analizar el comportamiento del resto de los gases, se observa que sus tiempos de ruptura son relativamente cortos, especialmente en comparación con el carbón activo. Este detalle apunta a que, si bien la zeolita 13X supera a la sílica gel en términos de selectividad, aún no alcanza el nivel de adsorbentes más especializados.

4.1.4 Zeolita natural

La zeolita natural alcanza una eficiencia del 13,88% en la purificación de hidrógeno, y una capacidad de adsorción de CO₂ de 3,880 mg/kg. El tiempo de ruptura para el CO₂ fue de 131 segundos (Figura 4-4), ligeramente superior al de los otros gases, lo que implica una saturación rápida del adsorbente. Para el CH₄ fue de 80 segundos, para el CO de 79 segundos, y para el H₂ de 67 segundos. Estos resultados reflejan una mayor afinidad de la zeolita natural por el CO₂, aunque con una saturación más rápida en comparación con materiales como la zeolita 13X o el carbón activo.

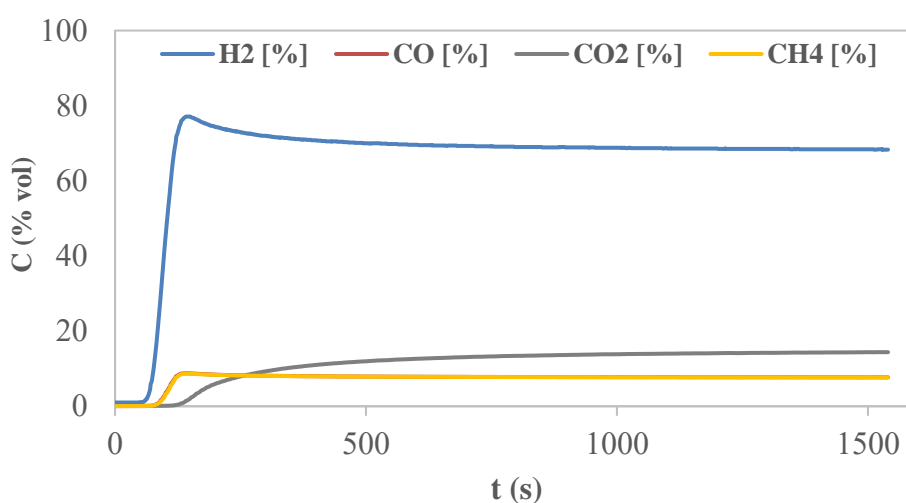


Figura 4-4 Curva de ruptura para la zeolita natural

A pesar de mostrar tiempos de ruptura notablemente más bajos que el resto de adsorbentes, la cantidad adsorbida de CO₂ al 95% es mayor que la de la zeolita 13X. Otros autores [62] afirman que las zeolitas naturales son adsorbentes adecuados para su aplicación en el proceso PSA. En dicho estudio llevaron a cabo la adsorción volumétrica de CO₂, N₂ y O₂ en tres zeolitas naturales, cada una con distintos cationes predominantes, a una temperatura de 25 °C y bajo una presión máxima de 300 psi (2×10^6 Pa). En todos los casos, se observó una adsorción preferencial de CO₂. La zeolita natural con el mayor contenido de sodio y la mayor área superficial mostró la mayor capacidad de adsorción de CO₂.

4.1.5 Zeolita natural calcinada a 350 °C

La zeolita natural calcinada a 350 °C presenta una eficiencia de purificación del 20,68%. Destaca como el segundo material con mayor capacidad de adsorción de CO₂ al 95%, alcanzando un valor de 11,30 mg/kg. El tiempo de ruptura del CO₂ fue de 1277 segundos (Figura 4-5), muy superior al de los otros gases. Para el CH₄ fue de 87 segundos, para el CO de 129 segundos y para el H₂ de 60 segundos.

Este comportamiento indica una alta afinidad por el CO₂ y una saturación progresiva, ya que el adsorbente no alcanza el 95% de la concentración de CO₂ de la botella hasta pasados 3864 segundos.

Los resultados muestran que la calcinación no solo incrementó la capacidad de adsorción de CO₂, sino que también se amplió la diferencia en los tiempos de ruptura entre los distintos gases, lo que sugiere una selectividad más marcada hacia el CO₂. Este efecto podría deberse a una optimización de la estructura microporosa, eliminando impurezas que antes bloqueaban los sitios activos y permitiendo una mayor accesibilidad a las moléculas de CO₂ [62].

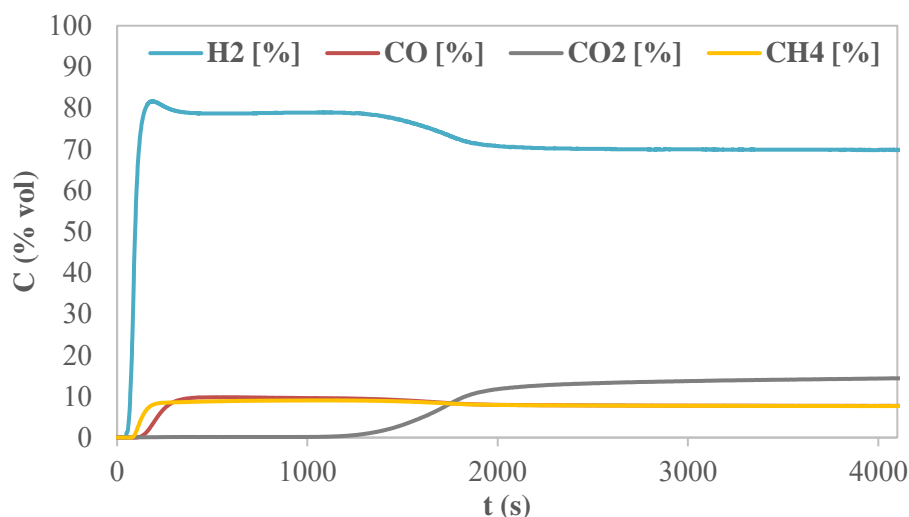


Figura 4-5 Curva de ruptura para la zeolita natural calcinada a 350 °C

Por otro lado, diversos estudios [34] han demostrado que las zeolitas muestran una mayor capacidad de adsorción hacia el CO_2 y el CH_4 , aunque la retención de CH_4 es significativamente inferior en comparación con la de CO_2 en diversos tipos de zeolitas.

Además, la comparación con la zeolita sin calcinar refuerza esta hipótesis: la mayor diferencia en los tiempos de ruptura indica que la activación térmica mejora la adsorción selectiva, afinando las propiedades del material para captar CO_2 de manera más eficiente [63].

4.1.6 Zeolita natural calcinada a 650 °C

En el caso de la zeolita calcinada a 650 °C, la eficiencia de purificación de hidrógeno disminuyó a 18,02%. Adsorbe un caudal máximo de CO_2 de 6,952 mg/kg. El tiempo de ruptura del CO_2 fue de 1252 segundos, mientras que para CH_4 (51 s), CO (222 s) y H_2 (44 s) (Figura 4-6).

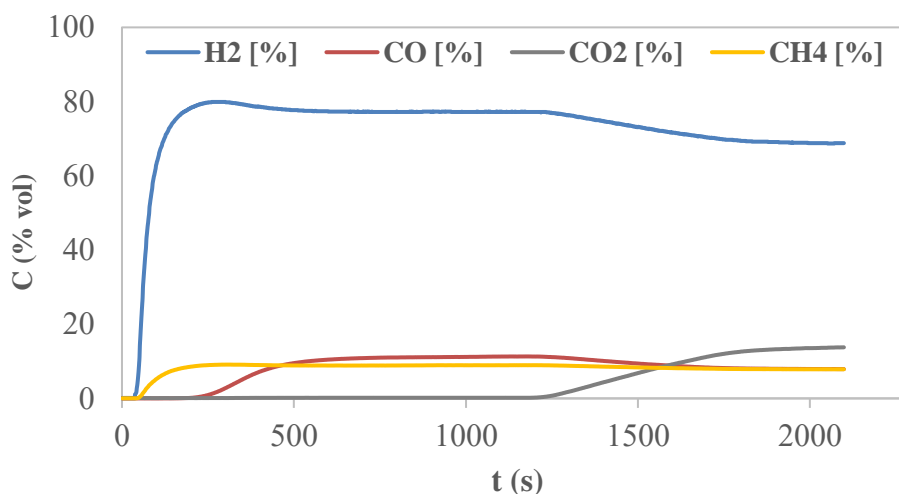


Figura 4-6 Curva de ruptura para la zeolita natural calcinada a 650 °C

Al analizar los efectos de la calcinación sobre la adsorción de CO_2 , se evidencia que temperaturas más elevadas pueden comprometer la selectividad del material. En particular, la reducción en el tiempo de ruptura del CO_2 sugiere que el material ha perdido parte de su capacidad de retención en comparación con la calcinación a 350 °C. No obstante, el comportamiento frente al CO muestra una diferencia notable: el tiempo de ruptura se amplía en 222 segundos, lo que indica que, si bien la eficiencia general del material ha disminuido, su afinidad por el CO ha aumentado. Este resultado refuerza la idea de que

una calcinación excesiva puede alterar la estructura porosa, reduciendo la capacidad de adsorción y afectando la selectividad global del adsorbente [63].

Diversos estudios [63] han demostrado que la calcinación dentro de un rango de 350-500 °C puede potenciar significativamente la capacidad de adsorción de la clinoptilolita, optimizando su rendimiento sin comprometer su integridad estructural. Sin embargo, cuando la temperatura se eleva entre 400 y 1000 °C, se producen modificaciones en la estructura de las zeolitas que impactan negativamente en su área superficial específica [63]. A medida que la calcinación avanza desde los 150 hasta los 650 °C, se observa una tendencia progresiva: el área superficial de la zeolita se reduce gradualmente, mientras que el tamaño promedio de los poros aumenta [64].

4.1.7 Comparativa adsorbentes

La siguiente tabla (Tabla 4-1) resume los datos obtenidos para cada uno de los adsorbentes utilizados. Se muestra también la eficiencia de purificación de hidrógeno, la adsorción de CO₂ al 95% del ensayo, los tiempos de ruptura de cada uno de los gases (CO₂, CH₄, CO y H₂), así como el tiempo de saturación al 95%.

Adsorbente	Eficiencia (%)	Q 95% (mg/kg)		t 5% (s)	t 95% (s)
Carbón activo	25,11	13,504	H ₂	103	252
			CH ₄	338	471
			CO	229	329
			CO ₂	833	2026
Sílica gel	17,43	2,501	H ₂	26	33
			CH ₄	31	96
			CO	28	71
			CO ₂	170	793
Zeolita 13X	17,43	2,365	H ₂	60	110
			CH ₄	94	139
			CO	83	122
			CO ₂	547	800
Zeolita natural	13,88	3,880	H ₂	67	114
			CH ₄	80	119
			CO	79	117
			CO ₂	131	1336
Zeolita natural calcinada 350 °C	20,68	11,300	H ₂	60	107
			CH ₄	87	163
			CO	129	251
			CO ₂	1277	3864
Zeolita natural calcinada 650 °C	18,02	6,916	H ₂	44	103
			CH ₄	51	137
			CO	222	399
			CO ₂	1252	2527

Tabla 4-1 Resultados de los ensayos de adsorción

En base a los resultados obtenidos, se podría decir que el carbón activo destaca por su rapidez y capacidad de adsorción de CO₂. Este adsorbente captura una gran cantidad de gas en un periodo corto de tiempo. Su tiempo de ruptura es más corto (833 segundos) en comparación con la zeolita calcinada. Sin embargo, una vez se satura la capacidad de retención se mantiene estable. Además, la eficiencia a la hora de purificar hidrógeno es superior a la de otros materiales.

Por otro lado, las zeolitas naturales calcinadas muestran un comportamiento distinto, con una adsorción más pausada y sostenida en el tiempo. La zeolita calcinada a 350 °C evidencia una saturación progresiva, con un tiempo de ruptura considerablemente mayor, de 1277 segundos, y una cantidad total de CO₂ adsorbida de 11,3 mg/kg. En contraste, la zeolita calcinada a 650 °C parece haber sufrido modificaciones estructurales que han afectado a su selectividad, favoreciendo la adsorción de CO en detrimento del CO₂ y reduciendo su retención general. Este resultado sugiere que, si bien la calcinación optimiza la capacidad adsorbente dentro de ciertos rangos de temperatura, un tratamiento térmico excesivo puede alterar las propiedades del material y disminuir su eficiencia en la captura de CO₂ [63]. La zeolita natural sin calcinación muestra una adsorción más limitada, no presentando una capacidad de adsorción destacada ni una preferencia clara por el CO₂, con tiempos de ruptura similares para los distintos gases evaluados.

Al igual que la zeolita natural sin calcinar, la sílica gel exhibe un comportamiento más generalizado, sin una marcada selectividad hacia un gas en específico, lo que la hace menos eficiente en procesos de purificación de hidrógeno.

4.2 Ciclos de adsorción – desorción

Se han realizado 11 ciclos de adsorción-desorción para todos los adsorbentes estudiados, excepto para la zeolita 650 °C por presentar una menor capacidad de adsorción en comparación con la zeolita a 350 °C. Además, se evaluó el efecto de la presión durante la etapa de desorción, utilizando dos condiciones: 3 bar y 0,5 bar. Para garantizar un control preciso sobre la variable del tiempo, la duración de cada ciclo se estableció en función del primer ciclo, tomando como referencia el tiempo necesario para alcanzar el punto de ruptura. Éste se redondea y se mantiene constante en todos los ciclos, con el fin de facilitar el control del tiempo en cada ciclo.

En este apartado, se muestra a modo de ejemplo la zeolita 13X, sus ciclos completos de adsorción-desorción, tanto con la etapa de desorción a 3 como a 0,5 bar y los tiempos de ruptura de cada ciclo. El resto de los ciclos completos de adsorción-desorción se encuentran en el Anexo III. La Figura 4-7 presenta los 11 ciclos de adsorción-desorción para la zeolita 13X. En cada uno de los ciclos se estableció un tiempo definido en función del primer ciclo (06:05 min a 3 bar y 09:05 min a 0,5 bar).

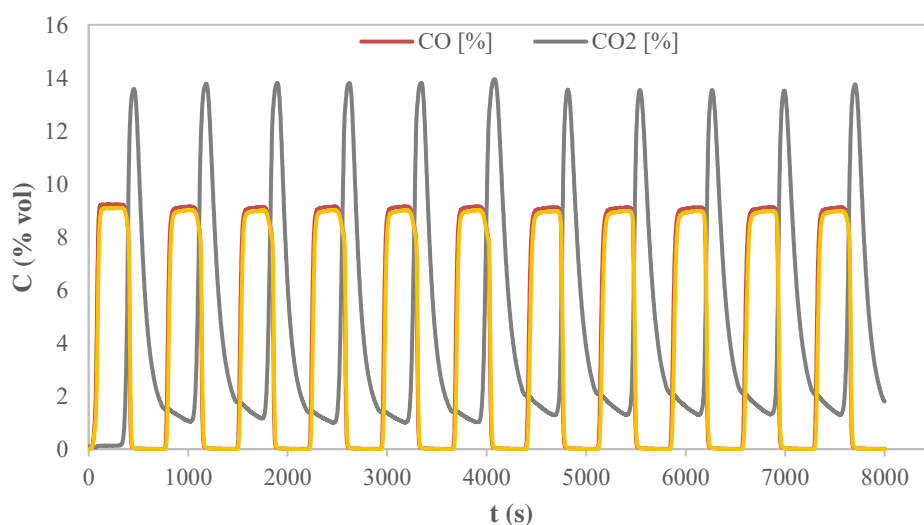


Figura 4-7 11 ciclos de adsorción-desorción con zeolita 13X (Pd 3 bar)

4.2.1 Descripción de los ciclos de adsorción y desorción

En la Figura 4-7 se observa un comportamiento estable tanto en la adsorción como en la desorción. La fase de adsorción se desarrolla de manera gradual, mientras que la desorción es más brusca y rápida, sin que se aprecien irregularidades ni desviaciones significativas entre ciclos. En cuanto a la velocidad de cada proceso, se podría decir que la etapa de desorción es más lenta ya que requiere más tiempo para eliminar el gas, pues no se llega a la desorción total. Esto sugiere que el CO₂ se difunde progresivamente en los poros de la zeolita antes de que se sature.

En todos los ciclos, CO y CH₄, alcanzan rápidamente los niveles máximos de concentración equivalentes a los de la botella, lo que indica que la zeolita 13X presenta baja afinidad por estos gases. Por el contrario, el CO₂ tarda más en llegar al punto de ruptura, reflejando una mayor interacción con el adsorbente. Además, se observa que CO y CH₄ alcanzan su concentración máxima mucho antes que el CO₂, lo que refuerza la escasa retención del monóxido y el metano.

Durante la desorción, la concentración de CO₂ aumenta progresivamente hasta un valor máximo, en torno al 14 %, antes de descender de forma abrupta. Sin embargo, en ningún ciclo se produce una desorción completa, ya que siempre queda una fracción del gas retenida en los poros del material. Aun así, los perfiles de los ciclos se repiten de forma casi idéntica, lo que podría confirmar la capacidad regenerativa de la zeolita sin pérdidas de rendimiento relevantes.

Este comportamiento se mantiene tanto en los ensayos realizados con desorción a 3 bar como en los realizados a 0,5 bar (Figura 4-8), aunque en este último caso se detectan diferencias sutiles. Por ejemplo, en los ciclos posteriores al primero, las gráficas de CO y CH₄ presentan una breve inflexión antes de descender a 0 %, lo que podría estar relacionado con una liberación transitoria y progresiva del gas atrapado en poros menos accesibles. Esta dinámica sugiere una desorción en dos fases: una liberación inicial lenta y una expulsión posterior más rápida, posiblemente controlada por la interacción entre el adsorbato y los sitios activos de la superficie [65]. Esta observación podría estar asociada a la relación de presiones P_a/P_d utilizada en los ensayos. En el caso de la desorción a 0,5 bar, la relación P_a/P_d es de 6, mientras que en el ensayo a 3 bar esta relación se reduce a 1. Una menor relación P_a/P_d implica una menor capacidad de trabajo de adsorción [15]. Una mayor relación P_a/P_d se asocia con una mayor capacidad de regeneración del adsorbente, ya que promueve una desorción más eficiente.

En conjunto, los resultados indican que la zeolita 13X mantiene un rendimiento estable en términos de adsorción y regeneración durante los 11 ciclos evaluados, lo que podría posicionarla como un material estable para aplicaciones cíclicas de captura de CO₂.

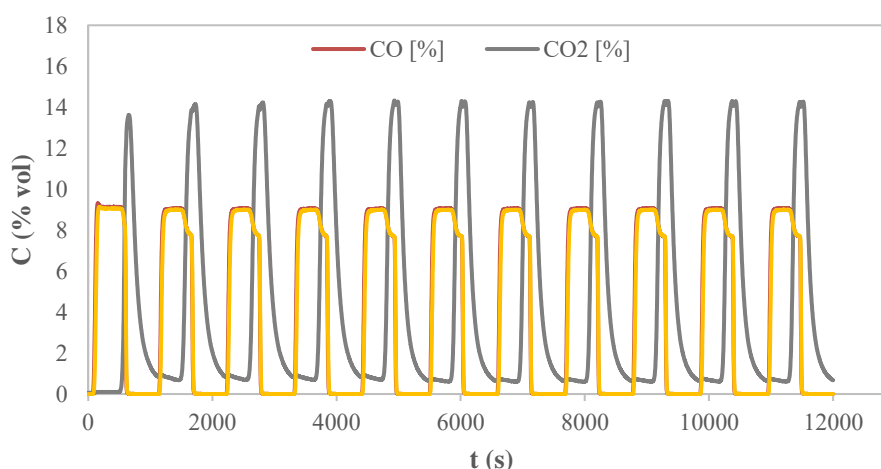


Figura 4-8 11 ciclos de adsorción-desorción con zeolita 13X (Pd 0,5 bar)

4.2.2 Tiempos de ruptura

El tiempo de ruptura para cada uno de los ensayos se determina cuando el cociente de la concentración final y la concentración inicial de la botella es igual a 0,05. Se ha calculado el tiempo de ruptura en cada ciclo, lo cual permite analizar el rendimiento y la evolución de cada adsorbente tras varios ciclos de carga y descarga. Para controlar el tiempo de cada ciclo se toma como referencia el tiempo que tarda el adsorbente en llegar al tiempo de ruptura en el primer ciclo y se redondea hacia arriba. A pesar de conocer el tiempo de ruptura de cada ciclo lo interesante es analizar la capacidad adsorbida en ese momento, lo cual queda reflejado en la misma Tabla 4-2.

CICLO ADSORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	t 5% (min)	Q (mg/kg)	t 5% (min)	Q (mg/kg)
Tiempo total del ensayo	06:05		09:05	
1	05:57	1,055	09:05	1,618
2	05:50	1,039	07:14	1,288
3	05:41	1,006	07:10	1,278
4	05:36	0,998	07:07	1,268
5	05:34	0,992	07:00	1,247
6	05:31	0,982	06:57	1,238
7	06:04	1,081	06:58	1,241
8	06:03	1,077	07:01	1,250
9	06:03	1,077	06:57	1,238
10	06:03	1,078	06:53	1,226
11	05:52	1,044	06:50	1,217

Tabla 4-2 Comparativa tiempos de ruptura y Q adsorbida de cada ciclo con zeolita 13X

Las diferencias principales entre ambos tipos de ensayo se perciben en los tiempos de ruptura (Tabla 4-2). En el primer ciclo, el tiempo de ruptura a 0,5 bar es notablemente mayor en comparación a 3 bar. Esto podría sugerir que la zeolita 13X retiene el CO₂ durante más tiempo antes de saturarse. La diferencia de tiempo observada entre ambos casos se podría justificar con que, en el ensayo con desorción a 3 bar, el material no se encontraba completamente seco al inicio, lo que puede haber favorecido una saturación más temprana del adsorbente.

A medida que avanza el número de ciclos, se observa una reducción progresiva en los tiempos de ruptura en ambos ensayos, aunque el efecto es más pronunciado a 0,5 bar. En el ensayo a 3 bar, el tiempo de ruptura también disminuye, pero de manera más moderada, desde 05:57 en el primer ciclo hasta 05:52 minutos en el ciclo 11. En ambos ensayos, la reducción en los tiempos de ruptura no es abrupta, lo que indica que la zeolita 13X mantiene una estabilidad en su capacidad adsorbente a lo largo de los ciclos. A partir del ciclo 7, los valores en ambos ensayos tienden a estabilizarse, con tiempos de ruptura cercanos a los 6 minutos en 3 bar y alrededor de 7 minutos en 0,5 bar. Podría implicar que el material alcanza un estado de equilibrio en su rendimiento tras varios ciclos de adsorción-desorción [66].

4.2.3 Cantidad adsorbida en el punto de ruptura

La cantidad de CO₂ adsorbida en el punto de ruptura por la zeolita 13X presenta diferencias claras en función de la presión de desorción aplicada en el sistema:

- Con $P_a/P_d=1$ (desorción a 3 bar), la cantidad adsorbida es inferior desde el inicio, partiendo de 1,055 mg/kg y disminuyendo hasta 1,044 mg/kg en el último ciclo.

- A una relación $P_a/P_d = 6$ (desorción a 0,5 bar), los valores de Q descienden progresivamente de 1,618 mg/kg en el ciclo 1 a 1,217 mg/kg en el ciclo 11.

Estos datos reflejan que una menor presión de desorción permite una mayor retención de CO₂ [15]. Sin embargo, se observa una pérdida más marcada en la cantidad adsorbida con el avance de los ciclos. Esto podría deberse a que el tiempo fijado para cada ciclo es más alto que su punto de ruptura lo que puede influir negativamente en la capacidad de adsorción en los siguientes ciclos dado que el material se va saturando más en cada ciclo [15].

Por el contrario, el ensayo a 3 bar, pese a partir con valores de Q menores, muestra una mayor estabilidad cíclica. Si se optimizaran correctamente los tiempos de adsorción-desorción la zeolita 13X podría ser un adsorbente con buen equilibrio entre capacidad inicial y estabilidad operativa.

4.2.4 Capacidad máxima de adsorción y desorción

Los resultados obtenidos (Tabla 4-2) muestran que, en el ensayo con desorción a 0,5 bar, los tiempos de ruptura tienden a reducirse notablemente en relación con la duración total establecida para cada ciclo (la referencia es el redondeo del tiempo de ruptura del primer ciclo). Esto implica que, una vez alcanzado el punto de ruptura, el adsorbente continúa captando CO₂ durante el tiempo restante del ciclo. Esta fase adicional de adsorción, posterior a la ruptura, puede implicar una mayor cantidad adsorbida de gas, por lo que resulta necesario analizar en detalle la capacidad máxima de adsorción y desorción por ciclo.

La Q máx de adsorción se calcula utilizando un tiempo de ciclo fijo, establecido a partir del tiempo de ruptura observado en el primer ciclo. Ese valor se redondeó y se aplicó de forma uniforme en los ciclos restantes para mantener la coherencia en el análisis. De esta manera se permite evaluar con mayor precisión el rendimiento operativo del material a lo largo del proceso (Tabla 4-3).

CICLO ADSORCIÓN – DESORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Adsorción Q máx	Desorción Q máx	Adsorción Q máx	Desorción Q máx
1	1,803	0,444	1,618	0,534
2	1,080	0,498	1,611	0,603
3	1,078	0,464	1,611	0,596
4	1,082	0,463	1,608	0,600
5	1,082	0,463	1,610	0,536
6	1,081	0,535	1,613	0,524
7	1,096	0,463	1,613	0,517
8	1,087	0,470	1,613	0,519
9	1,084	0,471	1,613	0,520
10	1,084	0,471	1,616	0,522
11	1,083	0,478	1,610	0,514

Tabla 4-3 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de zeolita 13X

Al comparar la cantidad de CO₂ adsorbido en el momento en que se alcanza el tiempo de ruptura (Tabla 4-2), con la cantidad máxima de CO₂ adsorbido en cada ciclo (Tabla 4-3), se observa que la zeolita 13X sigue adsorbiendo CO₂ incluso después del tiempo de ruptura.

La capacidad máxima de adsorción muestra un comportamiento diferenciado según la relación de presiones P_a/P_d .

- $P_a/P_d=1$ (3 bar). La Q máx de adsorción en el primer ciclo alcanza su valor más alto (1,803 mg/kg), pero experimenta una caída abrupta en el segundo ciclo (1,080 mg/kg), estabilizándose posteriormente con pequeñas variaciones entre 1,078 y 1,096 mg/kg.
- Esta tendencia sugiere que, aunque la adsorción inicial es más eficiente, el material pierde capacidad rápidamente, posiblemente por agotamiento de sitios activos o una regeneración incompleta [15, 65].
- $P_a/P_d=6$ (0,5 bar). Los valores iniciales de Q máx adsorción (1,618 mg/kg) son inferiores al ensayo a 3 bar, pero se mantienen más estables a lo largo de los ciclos, oscilando entre 1,608 y 1,616 mg/kg.
- Esta estabilidad indica que la zeolita 13X conserva mejor su capacidad de adsorción bajo esta condición de desorción.

En cuanto a la capacidad máxima de desorción, también se observa una clara diferencia entre ambos ensayos:

- $P_a/P_d=1$ (3 bar). Los valores de Q máx desorción oscilan entre 0,444 y 0,535 mg/kg. Aunque hay un leve incremento a partir del segundo ciclo, la regeneración es más limitada y con menor eficiencia.
- $P_a/P_d=6$ (0,5 bar). La desorción presenta una mayor eficiencia, con valores entre 0,514 y 0,603 mg/kg. Esta tendencia más elevada y constante a lo largo de los ciclos refleja una regeneración más efectiva del adsorbente a menor presión.

En conjunto, los datos confirman que, aunque la zeolita 13X muestra una mayor capacidad inicial a 3 bar, su comportamiento es más estable y su regeneración más eficiente a 0,5 bar, lo que convierte una relación P_a/P_d mayor en una opción más adecuada para procesos cíclicos sostenidos.

4.3 Histéresis

El análisis de los ciclos de histéresis sirve para evaluar la eficiencia, estabilidad y capacidad regenerativa de los adsorbentes a lo largo de múltiples ciclos de adsorción-desorción [67]. Este tipo de representación permite comparar de forma visual y cuantitativa la capacidad de retención de CO₂ entre distintos materiales, así como identificar si la desorción es completa o si persiste una cantidad residual tras cada ciclo. El fenómeno de histéresis en materiales porosos se asocia comúnmente a transiciones entre estados de equilibrio metaestables, inducidas por procesos como la condensación capilar en estructuras mesoporosas [42]. Su análisis cobra relevancia en sistemas cíclicos, ya que refleja cómo el comportamiento del adsorbente se ve condicionado por su estado anterior tras someterse repetidamente a procesos de carga y descarga [67].

Los ciclos de histéresis son necesarios para evaluar la eficiencia y estabilidad de los adsorbentes a lo largo de los ciclos de uso, ya que permiten determinar la capacidad regenerativa del material tras varios ciclos y comparar la eficiencia de los diferentes adsorbentes, analizando si algunos retienen más CO₂ que otros después de la desorción.

En base a los datos experimentales obtenidos para cada uno de los adsorbentes, se han realizado gráficas de histéresis adsorción-desorción. Éstas, permiten observar cómo cambia la adsorción en función de la presión de desorción, comparando los dos tipos de ensayo (desorción a 3 bar y desorción a 0,5 bar). Se adjuntan las tablas comparativas de los tiempos de ruptura, y la cantidad de CO₂ adsorbida en cada ciclo, así como los valores de Q máximas. Todos los ensayos se realizan a un caudal de 0,5 l/min.

4.3.1 Zeolita 13X

4.3.1.1 Ciclo de histéresis

Las figuras presentan el comportamiento cíclico de adsorción y desorción a lo largo de 11 ciclos. Para poder analizar la variación de los tiempos de ruptura a lo largo de los ciclos, todos los ciclos de

adsorción han sido alineados en el origen de coordenadas. La leyenda empleada para todos los ensayos es la siguiente.



Figura 4-9 Leyenda ciclos de histéresis

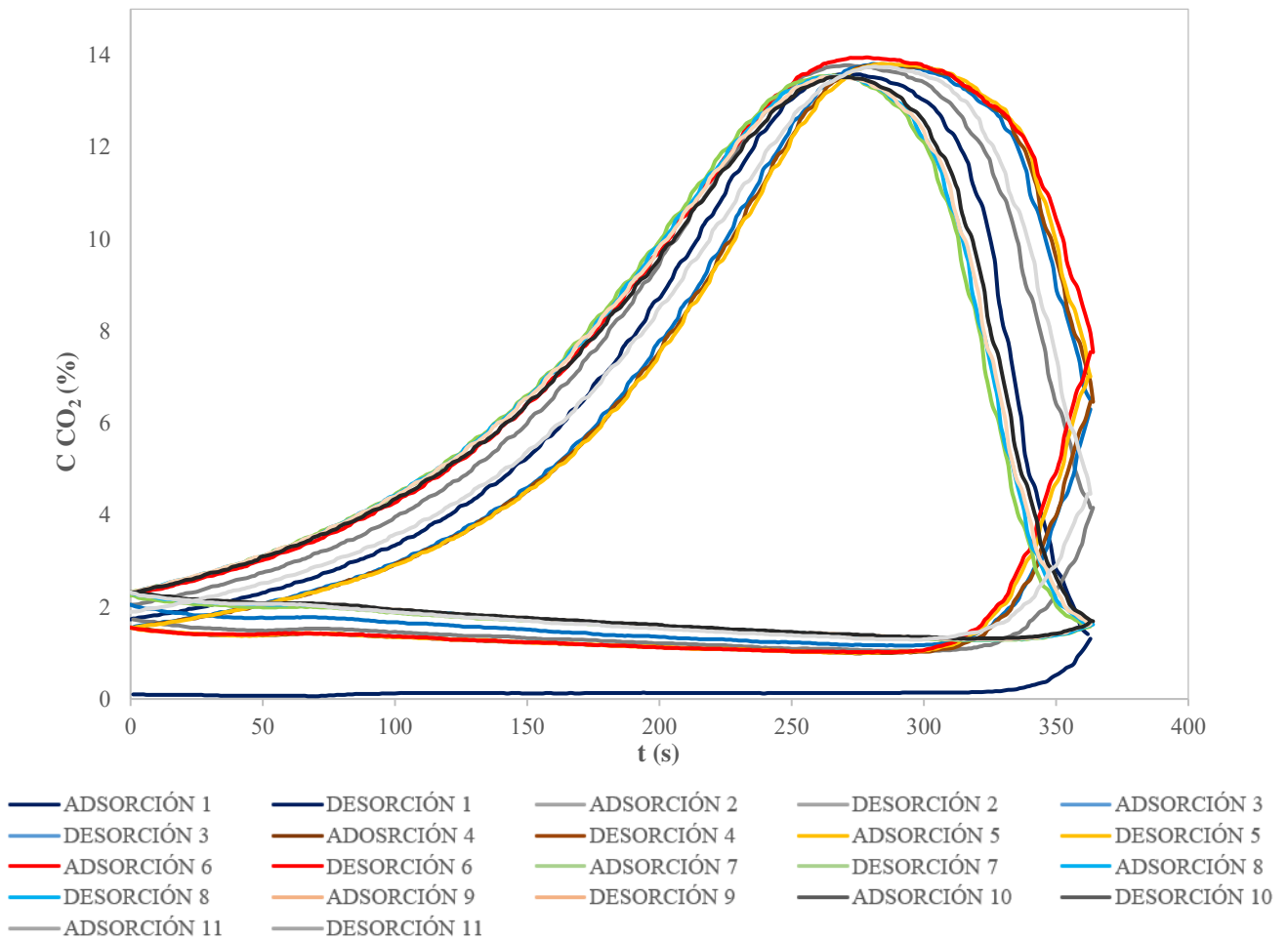


Figura 4-10 Ciclo de histéresis zeolita 13X presión desorción a 3 bar

En el ciclo de histéresis de la zeolita 13X (Figura 4-10), se observa que los ciclos de adsorción y desorción presenta un cierre progresivo de la histéresis, sin una variabilidad cíclica muy brusca. Esto sugiere que el adsorbente posee una buena regenerabilidad a lo largo de los ciclos. A medida que avanzan los ciclos, la anchura de la curva de histéresis permanece prácticamente constante, reforzando la idea que el adsorbente conserva su capacidad de adsorción y desorción. El rango en el que oscila el comienzo de fase de adsorción es entre 1,53 y 2,3. Esto podría reflejar que a medida que pasan los ciclos quedan moléculas de gas retenidas en el adsorbente.

En el caso de la zeolita 13 X a presión de desorción 0,5 bar (Figura 4-11), la histéresis se mantiene estable con ciclos muy similares lo que significa que el adsorbente conserva su capacidad de adsorción y desorción sin alteraciones significativas. En este caso la anchura de las curvas va disminuyendo gradualmente. Los máximos de adsorción y los mínimos de desorción, excepto en el primer ciclo no varían mucho a lo largo de los ciclos alcanzando valores de 14,09 % hasta 0,7%, valor mucho más cercano al valor inicial de dióxido de carbono. Además, se observa que la desorción desciende hasta

0,69% y la adsorción oscila entre ese valor y 0,9%, lo que da a entender que la desorción a 0,5 bar llega a estructuras más profundas en las que se ha había retenido el CO₂. Por ello, el estudio concuerda con otros autores donde una mayor P_a/P_d se asocia con una mayor capacidad de regeneración del adsorbente, ya que promueve una desorción más eficiente [15].

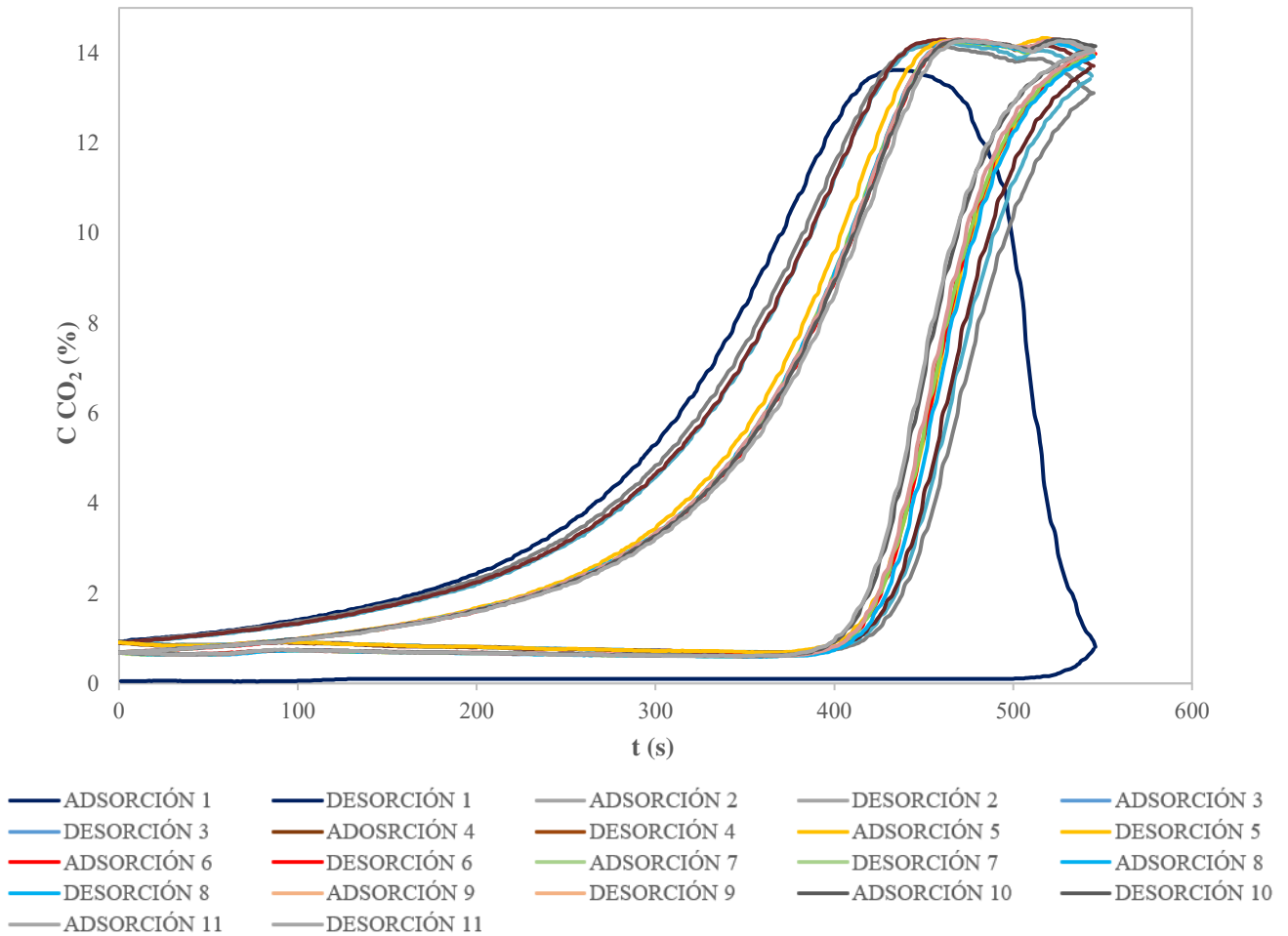


Figura 4-11 Ciclo de histéresis zeolita 13X presión desorción a 0,5 bar

4.3.1.2 Análisis de las pendientes

Se ha estudiado la variación de la pendiente de las curvas de adsorción y desorción, ya que cambios bruscos pueden reflejar modificaciones en la dinámica de interacción entre el gas y el adsorbente.

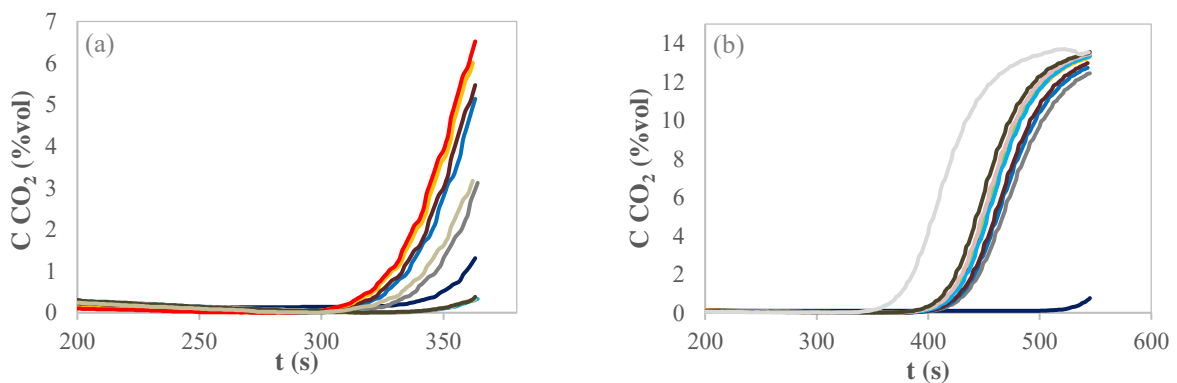


Figura 4-12 Pendientes de los ciclos de adsorción de la zeolita 13X: a) $P_a/P_d=1$; b) $P_a/P_d=6$

La Figura 4-12 refleja los datos analizados con anterioridad sobre los tiempos de ruptura y las capacidades de adsorción y desorción. En particular, las fases de adsorción del ensayo a 3 bar muestran unas pendientes más pronunciadas, mientras que en los ensayos a 0,5 bar la adsorción se caracteriza por un ascenso más suave, lo que implica una saturación más rápida una vez alcanzado el punto de ruptura.

4.3.2 Carbón activo

A continuación, se relacionan las tablas comparativas de los tiempos de ruptura y la Q adsorbida durante ese tiempo en cada ciclo. Estas tablas permiten completar el análisis de las histéresis que se muestran posteriormente.

4.3.2.1 Tiempos de ruptura

En la Tabla 4-4, se observa que los tiempos de ruptura en el primer ciclo son elevados en ambos ensayos: 10:01 minutos $P_a/P_d=1$ (3 bar) y 09:05 minutos a $P_a/P_d=6$ (0,5 bar). Por un fallo en la configuración del equipo durante el ensayo con una desorción a 0,5 bar, el ciclo 6 dura 09:45 y a partir de ahí, el tiempo fijo de cada ciclo es de 09:15.

CICLO ADSORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Tiempo total del ensayo	10:10	09:05	
	t 5% (min)	Q (mg/kg)	t 5% (min)	Q (mg/kg)
1	10:01	3,860	09:01	3,643
2	08:35	3,301	08:11	3,276
3	08:52	3,416	08:47	3,525
4	08:29	3,262	08:49	3,529
5	08:28	3,256	09:05	3,637
6	08:43	3,353	08:59	3,603
7	08:28	3,258	09:10	3,670
8	08:05	3,109	09:09	3,648
9	08:09	3,134	09:15	3,650
10	08:30	3,270	09:14	3,698
11	08:34	3,295	08:33	3,424

Tabla 4-4 Comparativa tiempos de ruptura y Q adsorbida de cada ciclo con carbón activo

Con el avance de los ciclos, se produce una disminución moderada de los tiempos de ruptura en ambos casos, especialmente en los primeros ciclos. No obstante, esta disminución se estabiliza rápidamente, manteniéndose los valores entre 08:05 y 08:43 minutos a 3 bar, y entre 08:33 y 09:15 minutos a 0,5 bar, evidenciando un buen comportamiento cíclico y estabilidad.

En general, se observa una buena estabilidad a lo largo de los ciclos, lo que sugiere una regeneración eficaz y un comportamiento cíclico favorable del carbón activo. Incluso, a pesar de que fuese un fallo de configuración y lo esperable es que a medida de cada ciclo el tiempo de ruptura sea igual o menor que en el primer ciclo, se observa que los ciclos 7,8,9 y 10 tienen mayor tiempo de ruptura. Esto podría indicarnos que la regeneración es más eficaz a baja presión, liberando los poros del gas y permitiendo adsorber más CO₂ [15].

4.3.2.2 Cantidad adsorbida en el punto de ruptura

- $P_a/P_d=1$ (3 bar), los valores de CO₂ adsorbido al 5 % oscilan entre 3,109 y 3,860 mg/kg.

- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), los valores se sitúan entre 3,276 y 3,698 mg/kg, ligeramente superiores en los ciclos finales.

Aunque se aprecia una ligera disminución del valor de Q en los ciclos posteriores, los valores se mantienen por encima de 3,1 mg/kg durante todos los ciclos, lo que evidencia una capacidad de adsorción muy estable y eficiente [66]. Esta estabilidad se conserva a 0,5 bar, donde los valores son ligeramente superiores a los de 3 bar en los ciclos finales.

4.3.2.3 Cantidad máxima de adsorción y desorción

En la Tabla 4-5 se muestra que los valores de Q máx de adsorción son considerablemente estables en ambos ensayos.

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), se mantiene de forma constante en torno a 3,90–3,91 mg/kg, mientras
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), los valores oscilan ligeramente, pero con una media igualmente elevada de alrededor de 3,68 mg/kg.

Al comparar la capacidad máxima de adsorción alcanzada durante el tiempo fijo de cada ciclo en el ensayo a 3 bar con la cantidad adsorbida en el momento del tiempo de ruptura, se observa una diferencia considerable. En concreto, mientras que en el ciclo 8 se registra un valor mínimo de 3,109 mg/kg en el punto de ruptura, la Q máx alcanzada en ese mismo ciclo asciende a 3,899 mg/kg, lo que evidencia una adsorción continua más allá del punto de ruptura.

Además, se detecta un comportamiento inusual en el ensayo con una presión de desorción de 0,5 bar: el tiempo de ruptura aumenta respecto al primer ciclo, cuando lo habitual es que este tiempo disminuya con el uso del adsorbente. Este fenómeno podría deberse a dos posibles factores:

- Es posible que, al alargar involuntariamente la duración del ciclo debido a un fallo en la configuración, el material haya contado con más tiempo para regenerarse, liberando poros adicionales y permitiendo así una mayor capacidad de adsorción en los ciclos siguientes [15].
- Una capacidad de adsorción progresiva tras el punto de ruptura. A pesar de alcanzar el tiempo de ruptura, el adsorbente sigue captando gas, lo que indica que no ha alcanzado su saturación completa en ese punto, y que aún dispone de capacidad de adsorción progresiva tras el punto de ruptura.

CICLO ADSORCIÓN – DESORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Adsorción	Desorción	Adsorción	Desorción
	Q máx	Q máx	Q máx	Q máx
1	3,912	1,545	3,650	1,306
2	3,900	1,729	3,640	1,699
3	3,901	1,634	3,643	1,652
4	3,899	1,676	3,631	1,799
5	3,905	1,637	3,637	1,592
6	3,900	1,450	3,696	2,029
7	3,906	1,520	3,698	1,904
8	3,899	1,741	3,697	1,976
9	3,898	1,759	3,703	1,964
10	3,906	1,765	3,706	1,708
11	3,899	1,770	3,702	1,969

Tabla 4-5 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de carbón activo

En cuanto a los ciclos de desorción, se observan diferencias más marcadas. A 0,5 bar, los valores de Q máx para la desorción son más altos y progresivamente crecientes, alcanzando hasta 2,029 mg/kg en el ciclo 6 y manteniéndose por encima de 1,9 mg/kg en varios ciclos posteriores.

Por el contrario, a 3 bar, la desorción es menos eficiente, con valores que rondan entre 1,450 y 1,770 mg/kg, sin una tendencia clara al alza. Esto sugiere que una menor presión de desorción mejora significativamente la regeneración del carbón activo, permitiendo liberar mayor cantidad de CO₂ [15].

Para complementar los resultados obtenidos y visualizar de forma más clara el comportamiento del material a lo largo de los ciclos, se presentan a continuación las gráficas de histéresis correspondientes. Estas permiten observar las diferencias entre los procesos de adsorción y desorción, así como la evolución del sistema ciclo a ciclo.

4.3.2.4 Ciclo de histéresis

En la Figura 4-13 se observa que los ciclos de adsorción y desorción para el carbón activo muestran un comportamiento estable y similar. En el caso del ensayo a 3 bar, las curvas presentan un cierre progresivo sin oscilaciones abruptas. La anchura de la histéresis se mantiene relativamente constante.

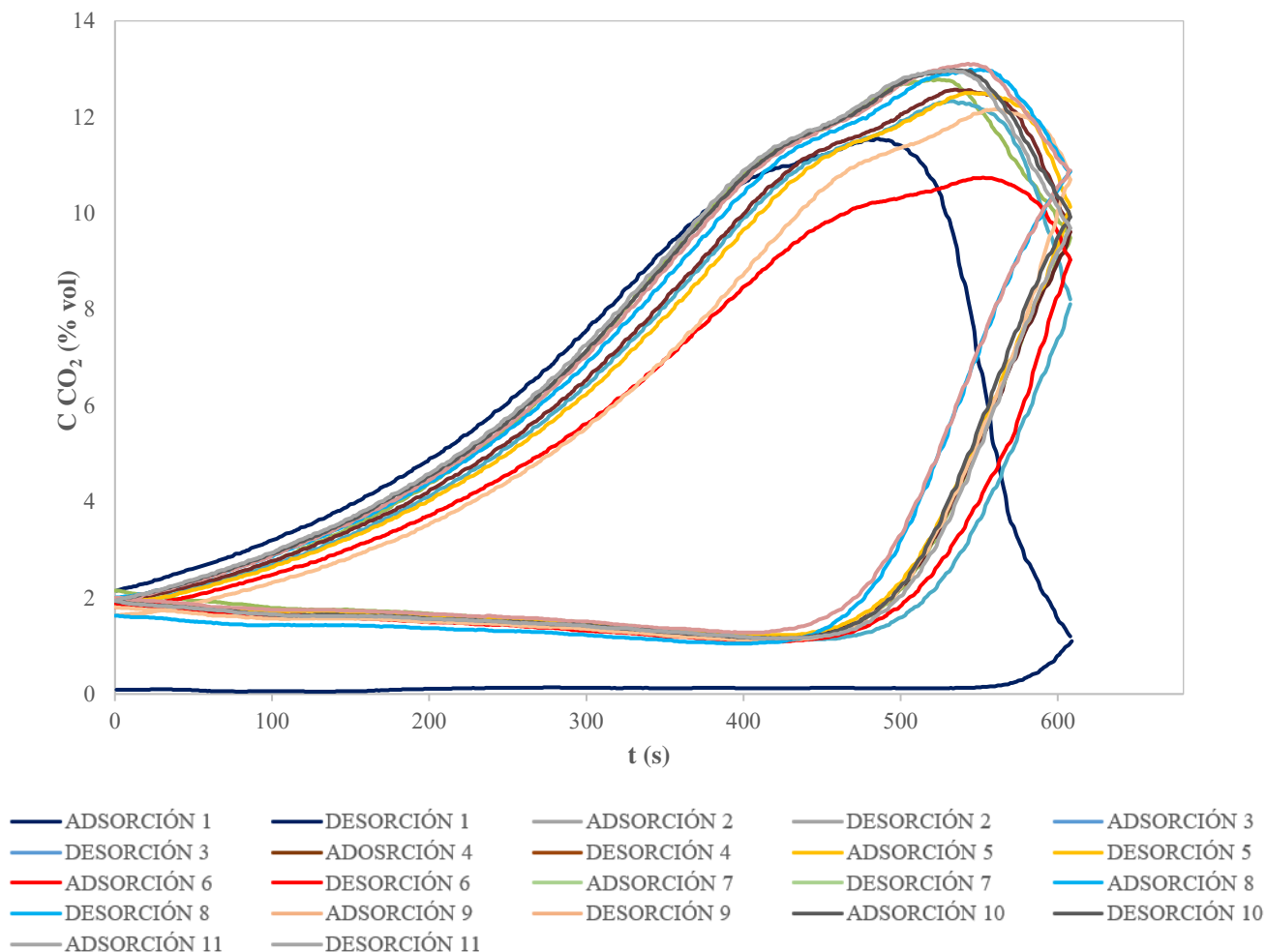


Figura 4-13 Ciclo de histéresis carbón activo presión desorción a 3 bar

Por otro lado, en la histéresis del ensayo a 0,5 bar (Figura 4-14) se observa una ligera ampliación del área de histéresis y unas pendientes de desorción más progresivas, y un descenso menos vertical, esto implica que tarda más tiempo en desorber la cantidad de CO₂. La curva de adsorción parte de concentraciones ligeramente diferentes en cada ciclo, lo cual puede indicar la presencia de moléculas de gas no completamente desorbidos, o una regeneración incompleta, aunque sin afectar significativamente al rendimiento general.

El ciclo 6 (representado en color rojo) no se cierra porque es un ciclo más largo debido al fallo en el sistema. Las irregularidades presentes en los ciclos de desorción podría representar la existencia de algunos sitios activos en el adsorbente que interactúan con el adsorbato [65].

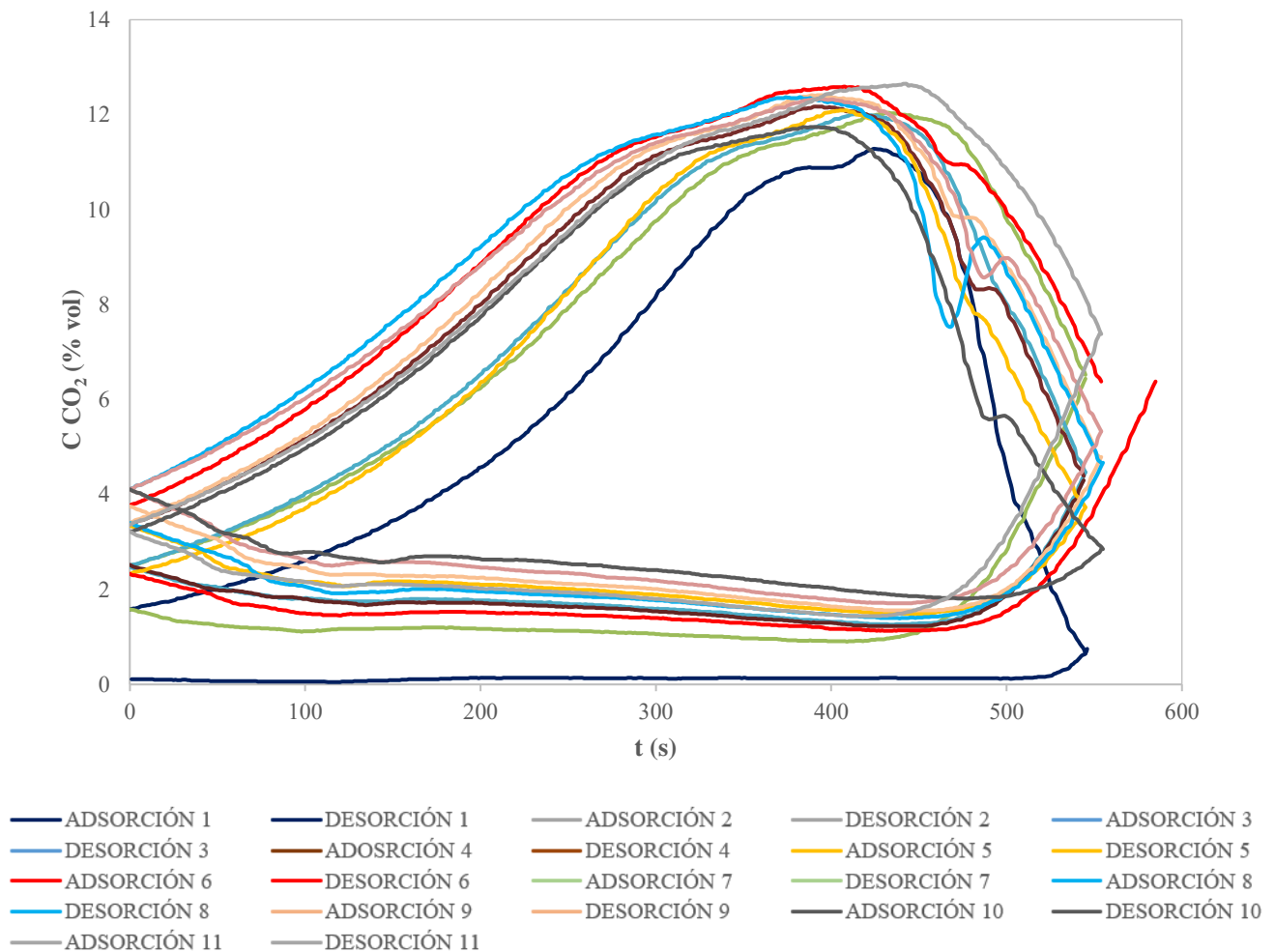


Figura 4-14 Ciclo de histéresis carbón activo presión desorción a 0,5 bar

A nivel gráfico, en la Figura 4-13 y en la Figura 4-14, se observa que los valores máximos de adsorción y los mínimos de desorción se mantienen estables en ambos ensayos a lo largo de los 11 ciclos. Esta estabilidad en los extremos de las curvas de histéresis indica que el carbón activo conserva una capacidad funcional constante, sin pérdida significativa de rendimiento entre ciclos.

En conjunto, la forma y estabilidad de las curvas de histéresis refuerzan los resultados cuantitativos obtenidos previamente, confirmando que el carbón activo es altamente reutilizable y eficiente en procesos cíclicos de adsorción-desorción de CO₂.

4.3.3 Sílica gel

A continuación, se relacionan las tablas comparativas de los tiempos de ruptura y la Q adsorbida durante ese tiempo en cada ciclo.

4.3.3.1 Tiempos de ruptura

En la Tabla 4-6 se observa que los tiempos de ruptura son similares a lo largo de los 11 ciclos, especialmente en el ensayo a 3 bar, donde se sitúan entre 5:02 y 5:03 minutos en casi todos los ciclos, salvo el primero, que es ligeramente más corto (4:41 min). Esta regularidad sugiere que la sílica gel alcanza un equilibrio temprano en su rendimiento, manteniendo una eficiencia constante con el uso. Se observa que todos los ciclos tienen su punto de ruptura por encima del primer ciclo y son muy similares al tiempo total del ensayo. A 0,5 bar, los tiempos de ruptura también se mantienen prácticamente constantes en torno a 4:35 minutos, lo que refuerza la idea de que el material presenta una respuesta cíclica muy estable.

4.3.3.2 Cantidad adsorbida en el punto de ruptura

En ambos ensayos, la cantidad de CO₂ adsorbida en el punto de ruptura (Q) es moderada y constante.

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), los valores oscilan entre 0,884 y 0,955 mg/kg, alcanzando su punto más alto en los ciclos intermedios.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), las cantidades son ligeramente inferiores, manteniéndose en torno a 0,865–0,870 mg/kg durante la mayoría de los ciclos.

CICLO ADSORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Tiempo total del ensayo	5:05	04:40	
	t 5% (min)	Q (mg/kg)	t 5% (min)	Q (mg/kg)
1	04:41	0,884	04:35	0,805
2	05:02	0,951	04:35	0,865
3	05:03	0,954	04:35	0,866
4	05:03	0,954	04:36	0,869
5	05:02	0,951	04:37	0,870
6	05:03	0,951	04:35	0,866
7	05:03	0,954	04:36	0,870
8	05:03	0,955	04:35	0,865
9	05:02	0,954	04:34	0,863
10	05:02	0,951	04:36	0,869
11	05:03	0,953	04:35	0,866

Tabla 4-6 Comparativa tiempos de ruptura y Q adsorbida de cada ciclo con sílica gel

4.3.3.3 Cantidad máxima de adsorción y desorción

La capacidad máxima de adsorción se mantiene extremadamente estable en ambos ensayos (Tabla 4-7).

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), los valores de Q máx adsorción se sitúan entre 0,954 y 0,970 mg/kg, con una tendencia casi plana desde el segundo ciclo en adelante.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), los valores también son constantes, en torno a 0,872–0,883 mg/kg. Esta estabilidad refleja un comportamiento cíclico muy predecible. No hay gran diferencia con respecto a la cantidad adsorbida entre el tiempo de ruptura y el tiempo fijo de cada ciclo, prácticamente coinciden.

Sin embargo, la capacidad de retención de dióxido de carbono es inferior a la observada en la zeolita 13X o el carbón activo. Estudios demuestran que la sílica gel convencional tienen más capacidad de adsorber humedad antes que de gases [39].

La capacidad de desorción es limitada, con cantidades máximas desorbidas significativamente menores:

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), los valores de desorción varían entre 0,316 y 0,393 mg/kg.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), la desorción es aún menor, oscilando entre 0,270 y 0,296 mg/kg.

Esta diferencia constante entre la cantidad adsorbida y desorbida refuerza la idea de que la sílica gel retiene parte del CO₂ en sus poros tras cada ciclo. Teniendo en cuenta los tiempos totales de ambos ensayos, no hay una gran diferencia en la cantidad adsorbida, indicando así que en este adsorbente no influye significativamente la relación P_a/P_d .

CICLO ADSORCIÓN – DESORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Adsorción Q máx	Desorción Q máx	Adsorción Q máx	Desorción Q máx
1	0,956	0,316	0,865	0,270
2	0,954	0,393	0,873	0,296
3	0,957	0,381	0,873	0,291
4	0,964	0,358	0,872	0,288
5	0,970	0,391	0,872	0,291
6	0,957	0,383	0,883	0,290
7	0,964	0,377	0,883	0,292
8	0,958	0,384	0,873	0,286
9	0,958	0,354	0,873	0,294
10	0,955	0,368	0,872	0,289
11	0,960	0,376	0,872	0,284

Tabla 4-7 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de sílica gel

4.3.3.4 Ciclo de histéresis

El ciclo de histéresis de la sílica gel a 3 bar (Figura 4-15) muestra un comportamiento altamente estable y reproducible. La forma de los ciclos evidencia un cierre progresivo, con una mínima variabilidad entre iteraciones.

En el primer ciclo del proceso, se aprecia una captura rápida del gas, con una pendiente de adsorción suave, lo cual indica que el adsorbente presenta sitios activos disponibles al inicio. Esta accesibilidad favorece la retención eficiente del CO₂. Sin embargo, conforme se repiten los ciclos, los valores de concentración al comienzo del ciclo de adsorción tienden a incrementarse y oscilar entre 4,2% hasta un máximo de 5,29 % al comienzo del ciclo 6. Esto podría sugerir una pérdida gradual de eficiencia debido a una saturación parcial de los sitios activos o a cambios estructurales menores derivados del uso continuo [68].

En cuanto a la fase de desorción, el primer ciclo presenta una liberación del gas ligeramente más lenta, lo que puede asociarse con una mayor resistencia inicial, podría ser provocada por moléculas de CO₂ atrapadas en microporos poco accesibles [68].

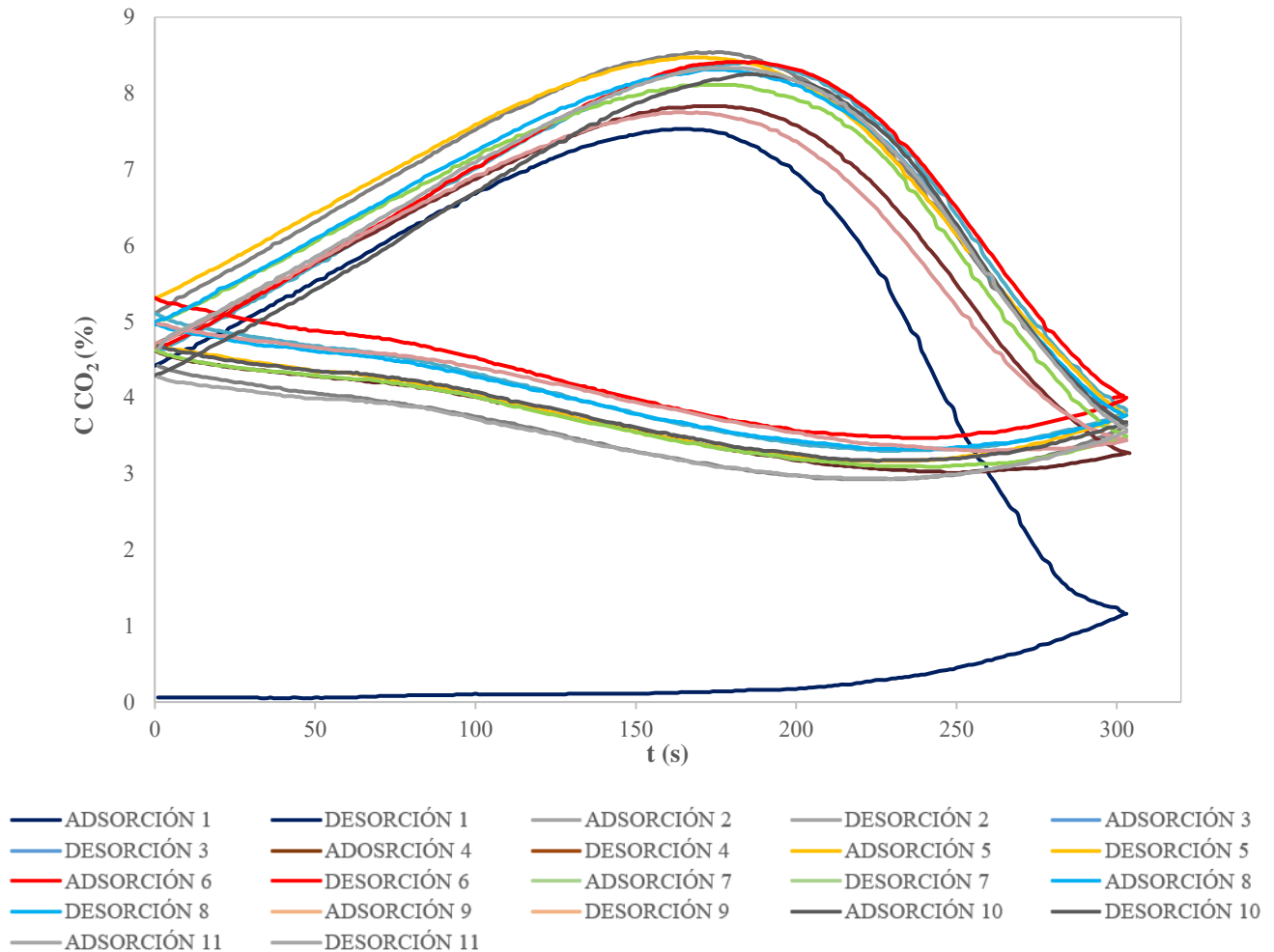


Figura 4-15 Ciclo de histéresis sílica gel presión desorción a 3 bar

Las curvas de histéresis (Figura 4-16) obtenidas a una presión de desorción de 0,5 bar presentan una forma ligeramente más comprimida en comparación con las de 3 bar. Las curvas de los diferentes ciclos se mantienen prácticamente superpuestas, tanto en la fase de adsorción como en la de desorción, lo que indica una alta estabilidad cíclica del material.

En la etapa de desorción, se observan pendientes suaves, pero notablemente gradual, lo que refleja una liberación parcial y lenta del CO₂. Esta pendiente horizontal sugiere que el gas permanece más tiempo en el interior del adsorbente, dificultando su evacuación completa. Como consecuencia, la regeneración del material es más prolongada y las concentraciones iniciales de CO₂ en los ciclos siguientes permanecen elevadas, lo que evidencia que parte del gas no se libera completamente entre ciclos.

Ambos ensayos indican que la sílica gel convencional presenta un comportamiento de adsorción progresivo, en el que el CO₂ es captado de forma continua hasta la saturación gradual de los poros disponibles. A diferencia de lo observado en otros materiales como la zeolita 13X, donde se detecta una pendiente abrupta tras alcanzar el punto de ruptura, indicando una retención inicial eficiente seguida de un aumento de concentración repentina del gas cuando el material se satura, en la sílica gel no se aprecia este cambio brusco en la pendiente.

En lugar de ello, las curvas de adsorción y los datos cuantitativos muestran una correspondencia cercana entre la cantidad máxima adsorbida y la cantidad adsorbida en el punto de ruptura, lo que sugiere que el material se va saturando de manera lineal. Esta tendencia refuerza la idea de que la sílica gel, si bien es estable, no actúa como un adsorbente altamente eficaz para CO₂, al carecer de una capacidad significativa de retención o de mecanismos de captura más selectivos [69].

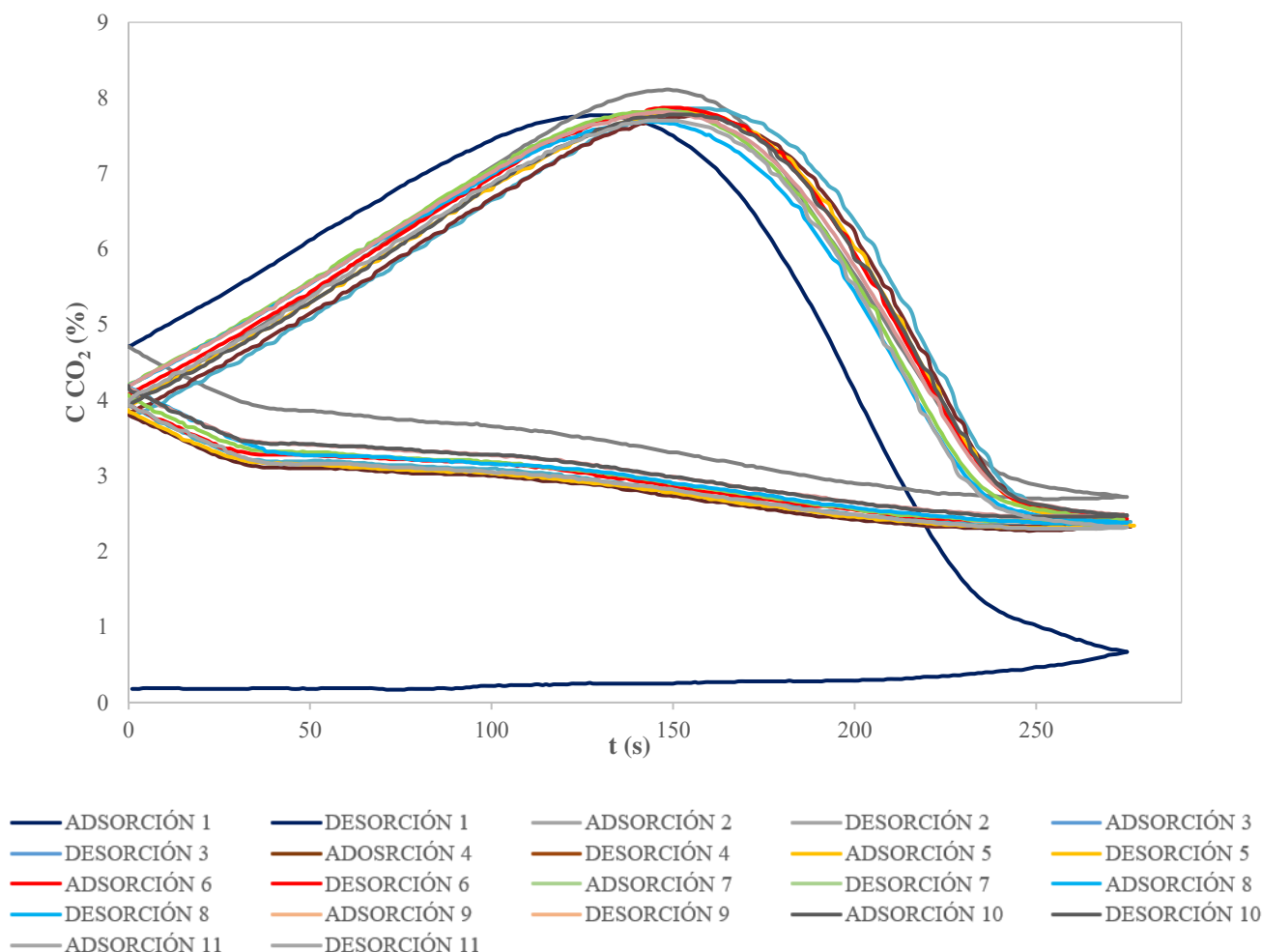


Figura 4-16 Ciclo de histéresis sílica gel presión desorción a 0,5 bar

4.3.4 Zeolita natural

4.3.4.1 Tiempos de ruptura

En el caso de la zeolita natural con desorción a 3 bar, se puede observar (Figura 4-8) que los tiempos de ruptura son muy cortos, con valores entre 00:54 y 01:15 minutos, lo que indica que la zeolita natural se satura rápidamente y posee una baja capacidad de retención en estas condiciones.

A 0,5 bar, los tiempos de ruptura son considerablemente más largos, oscilando entre 2:44 y 3:40 minutos, lo cual conlleva una mayor duración del proceso de adsorción. Esto podría estar relacionado, una vez más, con el efecto del tratamiento previo aplicado al adsorbente, cuyo objetivo es eliminar la humedad residual presente en los poros del material, favoreciendo así un mejor rendimiento en la adsorción.

4.3.4.2 Cantidad adsorbida en el punto de ruptura

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), la cantidad de CO_2 adsorbida en el punto de ruptura es muy baja, con valores entre 0,156 y 0,217 mg/kg, lo que refuerza la idea de una adsorción limitada y rápida saturación.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), los valores son mucho más altos, entre 0,475 y 0,638 mg/kg. A pesar de ello, en ambos ensayos la capacidad de adsorción se mantiene bastante similar en todos los ciclos.

En el ciclo 6, tanto el tiempo de ruptura como la cantidad adsorbida son considerablemente menores al resto de ciclos. En la Figura 4-18 se observa este comportamiento (ciclo rojo) con un pico hacia abajo.

Dado que el resto de los ciclos se mantienen estables, este comportamiento puntual podría atribuirse a un posible cierre incorrecto de la válvula de control de paso o a alguna anomalía en el sistema, especialmente considerando que los ensayos con zeolita natural son muy breves y se realizan de forma manual, lo que aumenta la sensibilidad a errores operativos.

CICLO ADSORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Tiempo total del ensayo	01:15	03:40	
	t 5% (min)	Q (mg/kg)	t 5% (min)	Q (mg/kg)
1	01:02	0,179	03:40	0,638
2	01:15	0,217	03:12	0,551
3	00:57	0,164	02:46	0,482
4	00:54	0,156	02:44	0,475
5	00:56	0,162	03:01	0,525
6	01:00	0,173	00:57	0,165
7	00:57	0,167	03:01	0,525
8	01:00	0,173	02:58	0,517
9	00:56	0,162	03:24	0,593
10	00:56	0,164	02:58	0,475
11	00:54	0,159	03:01	0,525

Tabla 4-8 Comparativa tiempos de ruptura de cada ciclo con zeolita natural

4.3.4.3 Cantidad máxima en adsorción y desorción

La Q máx de adsorción se mantiene muy estable a lo largo de todos los ciclos en ambos ensayos:

- $P_a/P_d=1$ (3 bar), los valores oscilan entre 0,214 y 0,219 mg/kg.
- $P_a/P_d=6$ (0,5 bar), se sitúan entre 0,633 y 0,642 mg/kg, mostrando mayor capacidad de adsorción bajo estas condiciones.

En cuanto a la Q máx de desorción, los valores también se mantienen estables, aunque siempre por debajo de la cantidad adsorbida:

- $P_a/P_d=1$ (3 bar), los valores están entre 0,089 y 0,107 mg/kg, indicando una regeneración incompleta.
- $P_a/P_d=6$ (0,5 bar), se observa una mejora progresiva, alcanzando hasta 0,325 mg/kg, lo que podría indicar una eficiencia de regeneración mayor a baja presión.

La diferencia persistente entre lo adsorbido y lo desorbido en ambos casos sugiere que la zeolita natural no se regenera completamente, aunque su comportamiento general es repetible.

Cabe destacar que el ensayo a 0,5 bar es más largo que a 3 bar, por ello también la capacidad tanto de adsorción como desorción tienden a ser mayor.

Para analizar el comportamiento del adsorbente entre ciclos, se comparan los datos del ciclo 2 en los ensayos a 3 bar y 0,5 bar, tanto en términos de tiempo de ruptura como de cantidad adsorbida al 5 % de concentración de CO₂.

Primero, se calcula la diferencia en los tiempos de ruptura entre ambos ensayos:

- Tiempo de ruptura a 0,5 bar: 3 min 12 s = 192 s
- Tiempo de ruptura a 3 bar: 1 min 15 s = 75 s
- Diferencia de tiempos: 117 s

A continuación, las diferencias de cantidades adsorbidas (t 5%):

- Q a 0,5 bar: 0,551 mg/kg
- Q a 3 bar: 0,217 mg/kg
- Diferencia de Q: 0,334 mg/kg

Para estimar cuánto habría adsorbido el material en esa diferencia de tiempos (117 s), se hace una proporción lineal tomando como referencia la cantidad adsorbida en el ciclo:

$$\begin{array}{l} P_a/P_d = 1 \text{ (3 bar)} \\ \frac{117 \text{ s} \cdot 0,217 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}}{75 \text{ s}} = 0,338 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \end{array} \qquad \begin{array}{l} P_a/P_d = 6 \text{ (0,5 bar)} \\ \frac{117 \text{ s} \cdot 0,551 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}}{192 \text{ s}} = 0,335 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \end{array}$$

Estos valores estimados muestran que, independientemente de la presión, el material adsorbe aproximadamente la misma cantidad adicional de CO₂ en el tiempo extra, lo que sugiere un comportamiento lineal de adsorción en ese intervalo de tiempo. El comportamiento se mantiene a lo largo del resto de ciclos.

Sin embargo, está demostrado [15] que un mayor tiempo de despresurización favorece la liberación del componente más fuertemente adsorbido, como el CO₂, ya que la presión reducida mantenida por más tiempo facilita su desorción desde la superficie del adsorbente, lo que resulta en una regeneración más eficiente del lecho. En consecuencia, la eficiencia del proceso de regeneración influye directamente en la cantidad de adsorbato residual que permanece en el sistema al inicio del ciclo siguiente [15]. Podría ser que esto fuese visible en este adsorbente a lo largo de un mayor número de ciclos.

CICLO ADSORCIÓN – DESORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Adsorción Q máx	Desorción Q máx	Adsorción Q máx	Desorción Q máx
1	0,219	0,098	0,638	0,094
2	0,217	0,089	0,638	0,182
3	0,217	0,094	0,641	0,237
4	0,215	0,103	0,633	0,262
5	0,216	0,096	0,637	0,273
6	0,219	0,095	0,634	0,286
7	0,214	0,100	0,638	0,266
8	0,216	0,097	0,641	0,325
9	0,215	0,103	0,642	0,315
10	0,215	0,105	0,638	0,309
11	0,215	0,107	0,638	0,294

Tabla 4-9 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de zeolita natural

4.3.4.4 Ciclo de histéresis

En general las curvas de histéresis de la zeolita natural muestran una forma inestable, oscilante en comparación al resto de histéresis.

La histéresis a 3 bar (Figura 4-17) muestra una adsorción muy rápida y breve, seguida de una desorción igualmente corta, lo que se traduce en una baja retención. No se aprecia una variación marcada

en la velocidad de desorción entre un ciclo y otro. En el primer ciclo de desorción (representado en azul) se observa una oscilación marcada en la curva. Este comportamiento se debe a un cierre prematuro de la válvula, producto de un error humano. Dado que los ciclos en este ensayo son muy breves, cualquier alteración en el tiempo de apertura o cierre del sistema impacta de forma notable en las curvas.

Desde el punto de vista técnico, este cierre anticipado limita el tiempo disponible para que el CO₂ se libere del lecho adsorbente, lo que puede resultar en una regeneración incompleta del material. Como consecuencia, es probable que una parte del gas permanezca retenida en los poros al inicio del siguiente ciclo (representado en gris), afectando negativamente a la capacidad de adsorción.

También se aprecian pequeñas oscilaciones a lo largo de las curvas de desorción, que podrían reflejar una cierta inestabilidad en el proceso de regeneración. Estas fluctuaciones pueden estar asociadas a interacciones intermoleculares entre el CO₂ y la superficie del adsorbente, como fuerzas de Van der Waals o enlaces por dipolos inducidos, que dificultan una desorción completamente uniforme y continua [65].

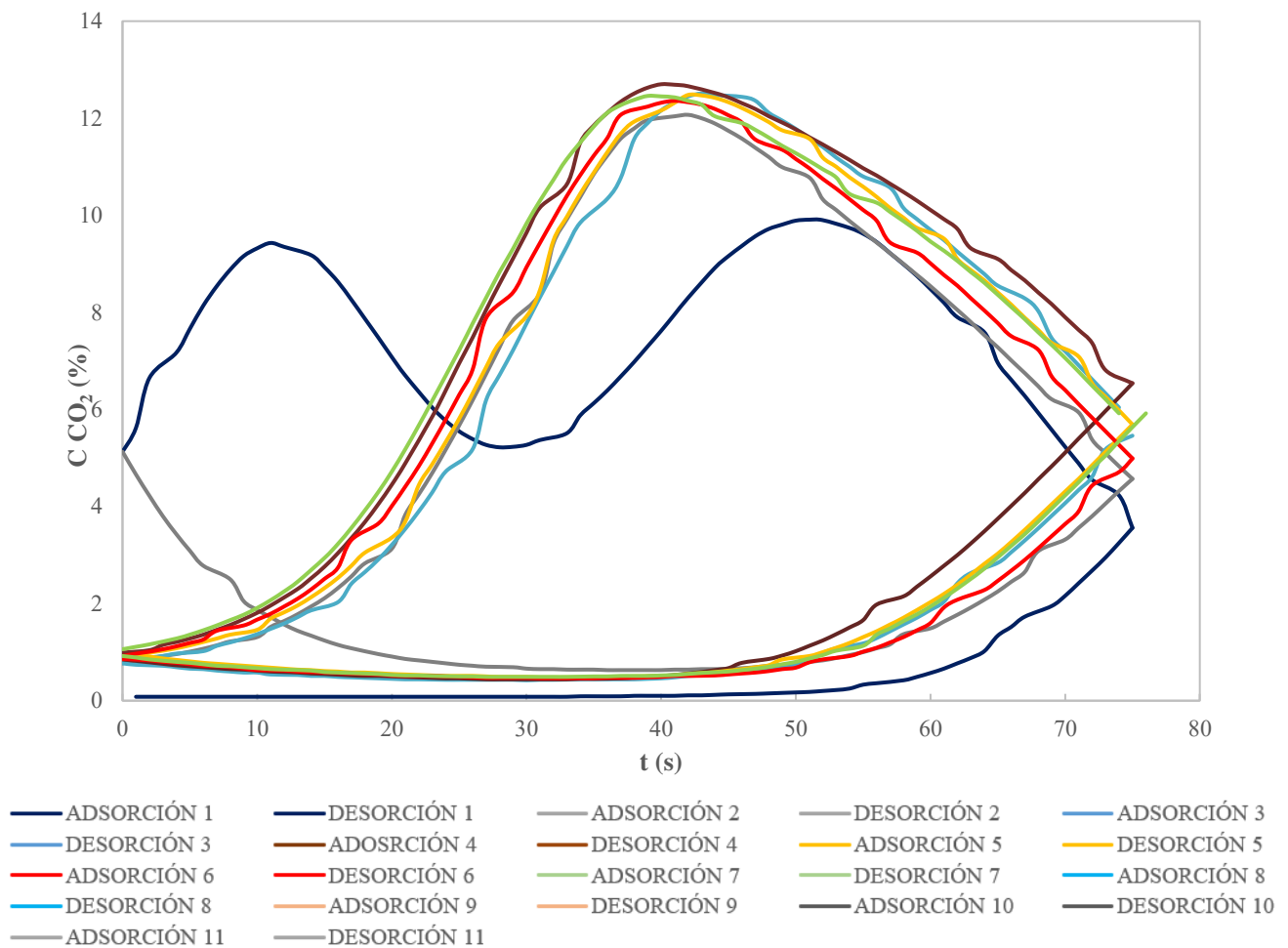


Figura 4-17 Ciclo de histéresis zeolita natural presión desorción a 3 bar

En la Figura 4-18, a 0,5 bar, se observa que las curvas de adsorción son más amplias y prolongadas, lo que puede sugerir una adsorción progresiva, similar a lo que ocurría con la sílica gel.

Las curvas tanto de adsorción como de desorción no se superponen completamente; por el contrario, cada ciclo tiende a situarse por encima del siguiente, lo que sugiere que la regeneración del material es incompleta y que los ciclos comienzan con una fracción creciente de poros aún ocupados. Un ejemplo claro es el ciclo 8 (representado en rosa claro), que inicia con una concentración residual de CO₂ del 7,9 %, significativamente superior a la de los ciclos siguientes, que arrancan entre 4,93 % y 5,39 %. Esto indica una mejora relativa en la eficiencia de desorción en los ciclos posteriores.

Además, en la fase de desorción se observa que las curvas inician con valores similares a los registrados al final de la adsorción, formando una pendiente curvada que alcanza un pico inicial, seguido de un descenso lento y casi horizontal. Este patrón refuerza la idea de que el material no libera completamente el gas, lo que implica una regeneración parcial del adsorbente antes del siguiente ciclo.

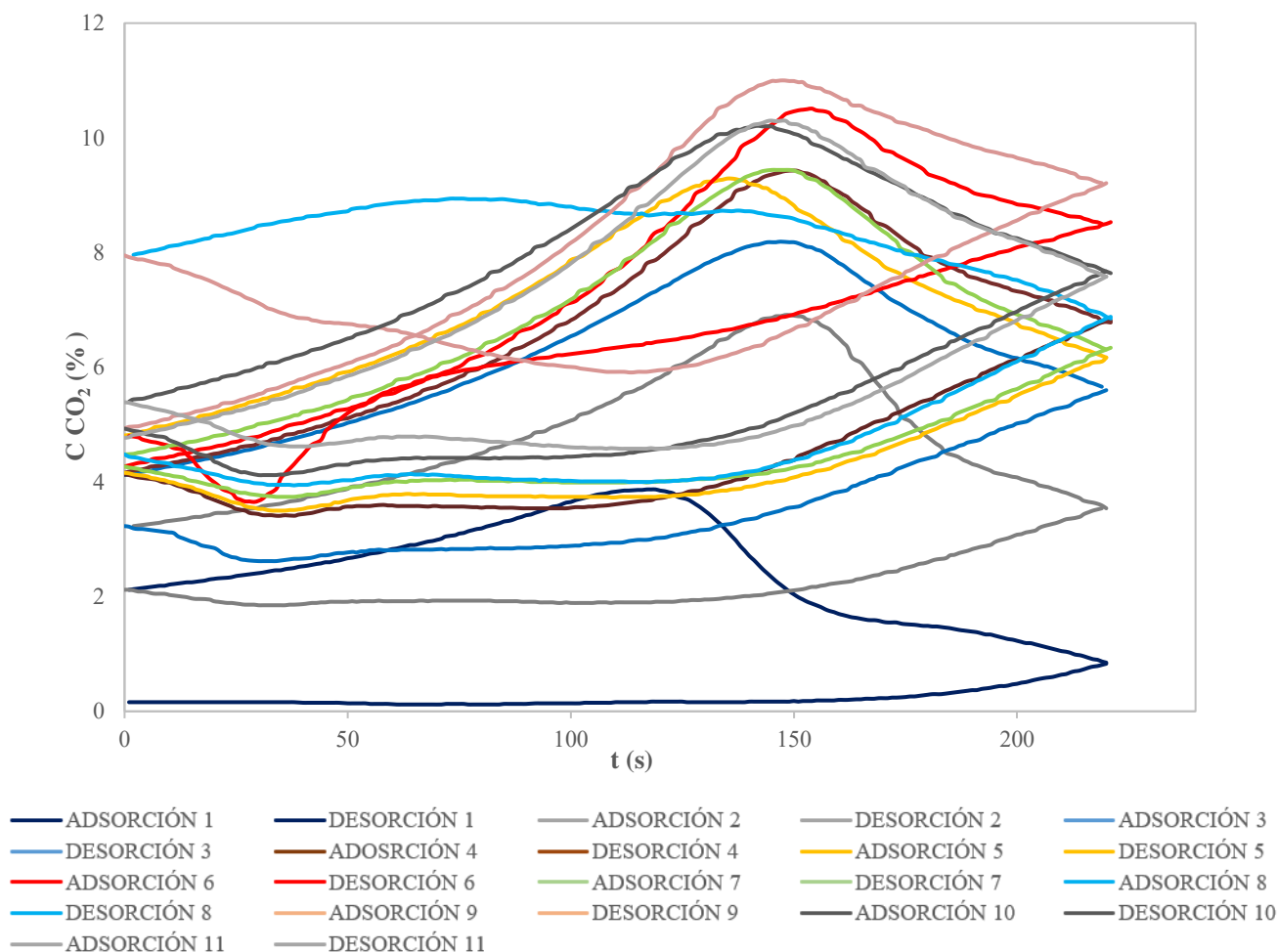


Figura 4-18 Ciclo de histéresis zeolita natural presión desorción a 0,5 bar

4.3.5 Zeolita natural calcinada a 350 °C

El total de ciclos analizados en el caso de la zeolita natural calcinada a 350 °C se limita a 10 por la duración de cada ensayo.

4.3.5.1 Tiempo de ruptura

En cuanto al ensayo a una presión de desorción de 3 bar, los tiempos de ruptura muestran una caída pronunciada desde el primer ciclo (33:09 min) hasta el segundo (20:51 min), estabilizándose en torno a los 19 minutos a partir del ciclo 3. Esta diferencia sugiere que el material estaba inicialmente más activado, posiblemente por el tratamiento térmico, pero que tras el primer ciclo varios poros retienen el gas [68]. Cabe destacar que el ciclo 9 no se realizó por una sobrecarga del programa que conecta con el analizador de gases. A 0,5 bar, el comportamiento es similar: el primer ciclo es el más largo (26:19 min) y los tiempos se estabilizan entre 13 y 15 minutos a partir del ciclo 3, con pequeñas variaciones. En ambos casos, la tendencia apunta a una adsorción eficiente en los primeros ciclos, seguida de una estabilización, lo que podría reflejar una redistribución o saturación parcial de los poros [65]. La diferencia significativa en los tiempos de ruptura de los primeros ciclos puede atribuirse nuevamente al efecto del pretratamiento térmico, ya que la zeolita natural presenta una alta afinidad por la humedad, lo que implica que, en ausencia de secado adecuado, el agua residual ocupa los poros, dificultando la adsorción eficiente de gases como el CO₂ [70].

Cabe destacar que, en el ensayo completo de referencia, el tiempo de ruptura se situaba en torno a los 22 minutos, por lo que resulta llamativo que el primer ciclo del ensayo cíclico alcance los 33 minutos. Podría explicarse por el hecho de que el material fue usado directamente tras el pretratamiento sin mantenerlo varios días en el deshumificador, lo que podría haber dejado los poros completamente libres de humedad y, por tanto, disponibles para una adsorción inicial más prolongada. Esta prolongación inusual en el ensayo a 3 bar podría estar indicando una saturación progresiva del adsorbente, lo cual explicaría la disminución posterior tanto en los tiempos de ruptura como en la capacidad de adsorción de CO₂ en los ciclos siguientes.

4.3.5.2 Cantidad adsorbida en el punto de ruptura

De acuerdo con los datos obtenidos que se reflejan en la Tabla 4-10, se podría decir:

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), se observa una fuerte caída en la cantidad adsorbida tras el primer ciclo, pasando de 5,803 mg/kg a 3,650 mg/kg en el segundo, estabilizándose luego en valores cercanos a 3,3–3,4 mg/kg.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), ocurre algo similar: del máximo inicial de 4,609 mg/kg, se pasa a valores entre 2,2 y 2,6 mg/kg, también relativamente estables después del segundo ciclo.

CICLO ADSORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	t 5% (min)	Q (mg/kg)	t 5% (min)	Q (mg/kg)
Tiempo total del ensayo	33:15		26:20	
1	33:09	5,803	26:19	4,609
2	20:51	3,650	15:41	4,510
3	19:50	3,47	15:11	2,650
4	19:29	3,409	14:35	2,552
5	19:17	3,377	14:24	2,523
6	19:48	3,464	14:40	2,572
7	19:18	3,364	13:00	2,267
8	19:10	3,349	14:11	2,486
9	-	-	15:09	2,655
10	19:02	3,335	13:38	2,392

Tabla 4-10 Comparativa tiempos de ruptura de cada ciclo con zeolita natural calcinada 350 °C

4.3.5.3 Capacidad máxima de adsorción y desorción

La capacidad máxima de adsorción es muy alta y constante en ambos ensayos:

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), los valores se mantienen entre 5,799 y 5,809 mg/kg.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), oscilan entre 4,602 y 4,619 mg/kg.

Por otro lado, la Q máx desorción también muestra una tendencia estable, aunque con valores claramente inferiores a los de adsorción:

- $P_a/P_d = 1$ (3 bar), varía entre 1,066 y 1,508 mg/kg.
- $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar), se sitúa entre 0,915 y 1,273 mg/kg.

De nuevo, se hace evidente que, a pesar de que se alcanza el punto de ruptura, el adsorbente continúa adsorbiendo durante el tiempo restante del ciclo, aumentando desde aproximadamente 3,3 mg/kg hasta 5,8 mg/kg en el último ciclo del ensayo a 3 bar y de 2,3 mg/kg a 4,6 mg/kg en el ensayo a 0,5 bar. Esto demuestra que el material conserva capacidad de adsorción activa incluso después del punto de ruptura.

CICLO ADSORCIÓN – DESORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Adsorción	Desorción	Adsorción	Desorción
	Q máx	Q máx	Q máx	Q máx
1	5,809	1,066	4,609	0,915
2	5,799	1,488	4,605	1,210
3	5,799	1,492	4,603	1,251
4	5,799	1,497	4,603	1,264
5	5,802	1,452	4,603	1,171
6	5,802	1,508	4,619	1,256
7	5,799	1,499	4,602	1,273
8	5,802	1,483	4,605	1,159
9		1,464	4,603	1,284
10	5,799	1,459	4,608	1,202

Tabla 4-11 Resultados Q máx. en cada ciclo en ambos tipos de ensayo de zeolita natural calcinada 350 °C

4.3.5.4 Ciclo de histéresis

La Figura 4-19 presenta el ciclo de histéresis de la zeolita calcinada en el ensayo a 3 bar.

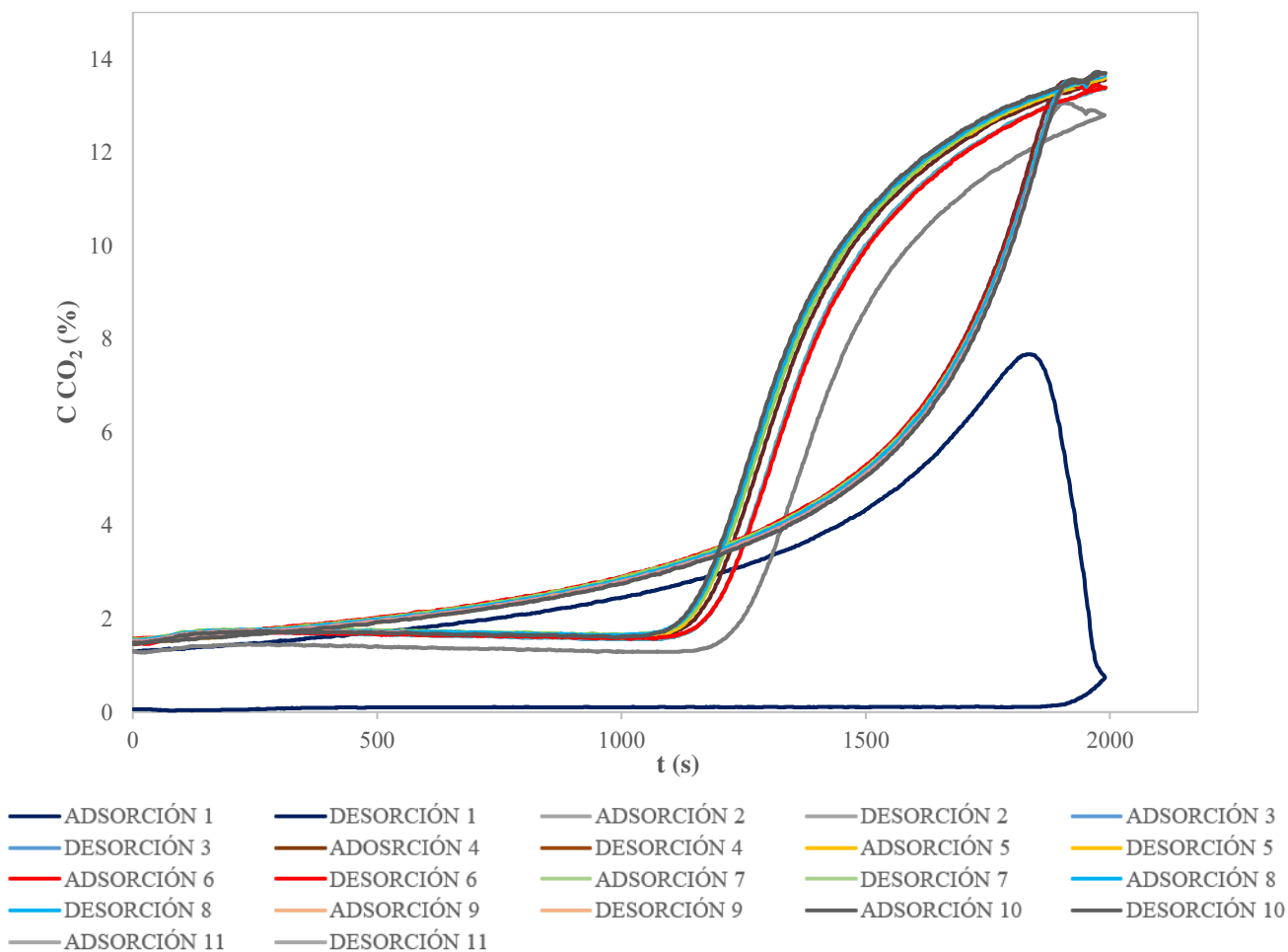


Figura 4-19 Ciclo de histéresis zeolita natural calcinada 350 °C presión desorción a 3 bar

La histéresis observada (Figura 4-19) presenta una curva claramente diferenciada en el primer ciclo, que muestra el punto de ruptura, la desorción completa y un cierre bien definido del ciclo. A partir del segundo ciclo, el material sigue adsorbiendo CO₂ incluso tras alcanzar el punto de ruptura, pero la pendiente de la curva aumenta de forma drástica durante el resto del tiempo fijo del ciclo, acercándose al porcentaje inicial de CO₂ en la botella. Este comportamiento confirma que el adsorbente aún conserva una capacidad activa de adsorción más allá del punto de ruptura, lo que sugiere una estructura porosa eficaz [29].

Además, el primer ciclo presenta una pendiente más suave, reflejando una adsorción más lenta, probablemente debido a una estructura aún no reorganizada tras la calcinación. A partir del ciclo 3, las curvas se alinean de forma más uniforme, lo que indica que el material alcanza un comportamiento cíclico más constante. Esto podría atribuirse a una reconfiguración interna del adsorbente tras los primeros usos, que facilita el acceso a los sitios activos.

En la fase de desorción, el material presenta una eficiencia destacable: la curva cae rápidamente y en un periodo muy corto de tiempo pasa por debajo de la curva de adsorción, alcanzando valores de CO₂ entre 8 % y 6 %, y desorbiendo progresivamente hasta llegar a niveles tan bajos como 1,46 %. Esto indica una regeneración altamente efectiva, ya que los poros se vacían con éxito y el sistema termina con una concentración residual mínima de CO₂. En la desorción, se observa una tendencia similar, el ciclo 1 tiene una pendiente más baja y desorbe más lentamente. Desde el ciclo 3, las curvas se alinean con mayor estabilidad, sugiriendo una mejora progresiva del proceso.

En el ensayo $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar) (Figura 4-20), las curvas de histéresis tienen una forma muy similar a las de 3 bar, pero son más compactas, debido a que los tiempos de ciclo son más cortos.

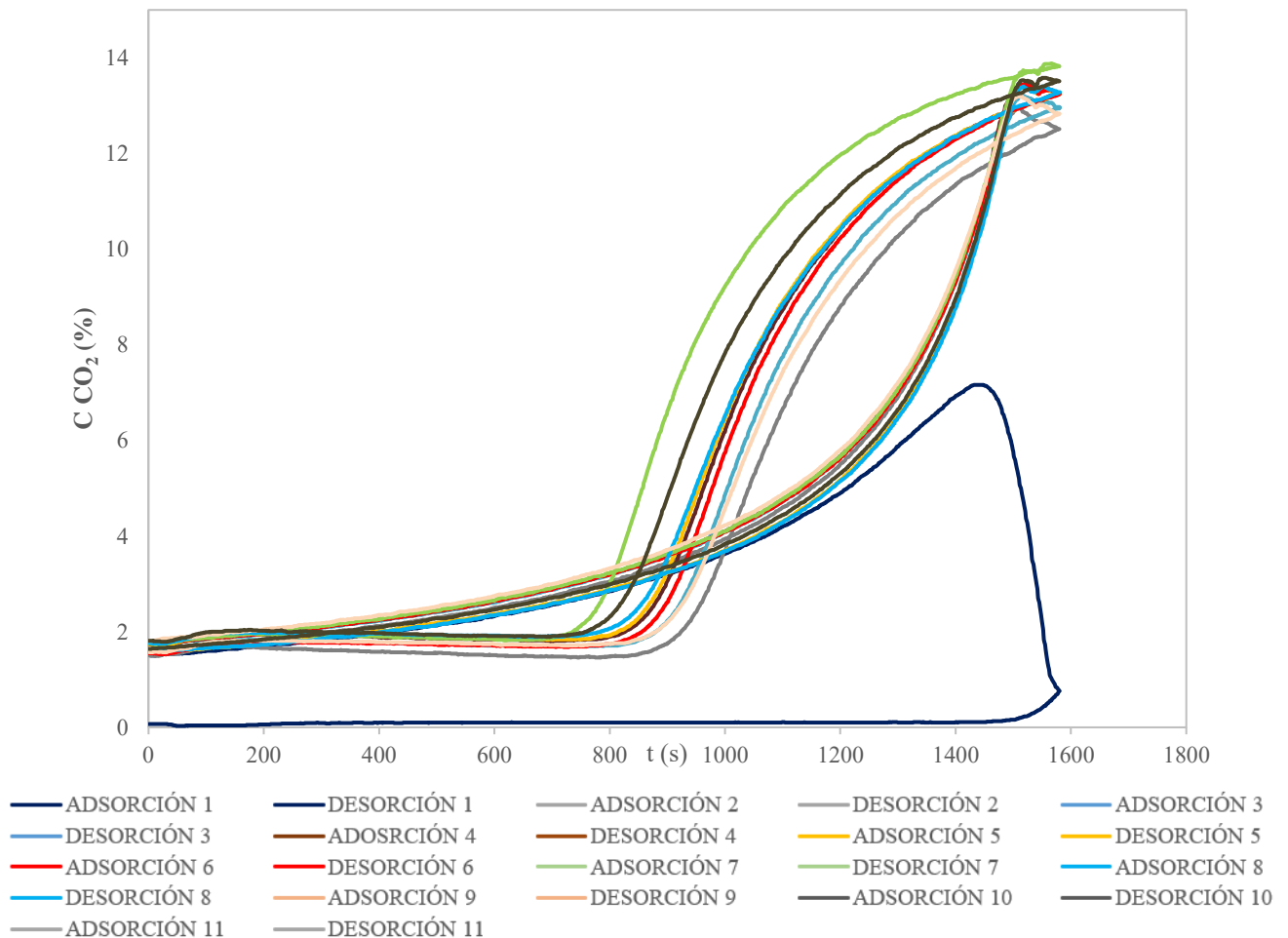


Figura 4-20 Ciclo de histéresis zeolita natural calcinada 350 °C presión desorción a 0,5 bar

Se observa también que las curvas de desorción se muestran algo menos superpuestas, lo cual puede relacionarse con una mayor variabilidad en los tiempos de ruptura. Aunque los tiempos de desorción son más reducidos, el proceso de desorción se mantiene muy eficaz. Todas las curvas descienden hasta niveles similares, entre 1,64 % y 1,81 % de CO₂, mostrando que, a pesar del menor tiempo disponible, el material logra una liberación consistente del adsorbato.

4.3.5.5 Análisis comparativo entre la capacidad de adsorción entre adsorbentes

A partir de la comparación entre los distintos adsorbentes, se pueden observar diferencias significativas en cuanto a su capacidad de adsorción, comportamiento cíclico, eficiencia en la desorción y forma de las curvas de histéresis. Estas características permiten identificar con mayor precisión cuáles de ellos presentan un rendimiento más equilibrado y cuáles destacan o se ven limitados en aspectos concretos. Además, en la Tabla 4-12 se recoge la cantidad total de CO₂ adsorbida y desorbida a lo largo de los ciclos para cada adsorbente, lo que permite complementar el análisis del comportamiento global de los materiales evaluados.

CICLO ADSORCIÓN – DESORCIÓN	P_a/P_d 1 bar		P_a/P_d 6 bar	
	Adsorción	Desorción	Adsorción	Desorción
	Q total	Q total	Q total	Q total
Zeolita 13X	12,641	5,220	17,738	5,984
Carbón activo	42,925	18,227	47,537	19,597
Sílica gel	10,554	4,081	9,558	3,169
Zeolita natural	2,378	1,085	7,019	2,843
Zeolita natural calcinada 350 °C	52,208	12,944	46,060	11,985

Tabla 4-12 Resumen cantidad total adsorbida de cada adsorbente durante los ciclos de ensayo

En primer lugar, la zeolita natural calcinada a 350 °C es el material que presenta la mayor capacidad máxima de adsorción, alcanzando valores de hasta 5,8 mg/kg en el primer ciclo. No obstante, este rendimiento inicial decae en los ciclos posteriores, estabilizándose en torno a los 3,3–3,4 mg/kg. A pesar de esta caída, la adsorción continúa siendo elevada, y la regeneración, especialmente a 3 bar, resulta razonablemente eficaz, con valores de desorción entre 1,0 y 1,5 mg/kg. En términos acumulados, destaca con un total adsorbido de 52,208 mg/kg en el ensayo a 3 bar, valor significativamente superior al del resto de adsorbentes. Cabe señalar que este resultado se obtuvo en un ensayo de solo 10 ciclos, descartando el ciclo 9 por fallo del sistema, por lo que el total podría haber sido aún mayor en condiciones normales. Sin embargo, en cuanto a los ensayos a 0,5 bar, considerando que el ensayo a 3 bar fue 7 minutos más largo y que, además, se realizó con un ciclo menos, las diferencias en las cantidades totales adsorbidas y desorbidas no son significativas. Por tanto, en términos proporcionales, el ensayo con una relación $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar) mayor, muestra un comportamiento más eficiente. Además, las curvas de histéresis tienden a estabilizarse tras los primeros ciclos, lo que indica que, una vez superado un periodo de ajuste, el material adquiere un comportamiento cíclico constante. Por tanto, esta zeolita destaca por su alto potencial de adsorción, aunque sufre cierto desgaste tras los primeros usos, lo que sugiere que su empleo sería más eficiente si se optimizara el proceso de regeneración.

El carbón activo no alcanza los valores de adsorción máxima de la zeolita calcinada, pero ofrece un rendimiento sumamente equilibrado a lo largo de todos los ciclos. Con valores estables en torno a 3,9 mg/kg en periodos de tiempo más cortos que la zeolita calcinada y una desorción eficiente, que llega hasta 2 mg/kg a 0,5 bar, el material demuestra una regeneración altamente efectiva y una gran estabilidad ciclo tras ciclo. Las curvas de histéresis refuerzan esta impresión, mostrando comportamientos consistentes y sin pérdidas significativas entre ciclos. Este equilibrio entre buena capacidad de adsorción, regenerabilidad y estabilidad convierte al carbón activo en uno de los adsorbentes más robustos y fiables para procesos cíclicos prolongados. Asimismo, es el adsorbente que alcanza la mayor cantidad total de

CO₂ desorbido, con 18,227 mg/kg a 3 bar y 19,597 mg/kg a 0,5 bar, lo que podría atribuirse a su elevada capacidad de regeneración.[34]. Además, la Tabla 4-12 sugiere que el proceso de desorción a 0,5 bar implica una regeneración más profunda de los sitios activos y por ende una mejor capacidad de adsorción.

En cuanto a la zeolita 13X, aunque su capacidad de adsorción es más limitada, con valores en torno a 1,6 mg/kg, muestra un comportamiento muy estable a partir del tercer ciclo, especialmente en condiciones de desorción a 0,5 bar. En términos acumulados, alcanza un total adsorbido de 12,641 mg/kg a 3 bar y 17,738 mg/kg a 0,5 bar, con cantidades desorbidas de 5,220 y 5,984 mg/kg, respectivamente. Las curvas de histéresis son cerradas y regulares, lo que indica una regeneración eficaz. Aunque no alcanza los niveles de adsorción del carbón activo o la zeolita calcinada, la zeolita 13X destaca por su estabilidad en los ciclos y buena capacidad de regeneración, lo que la hace una opción a tener en cuenta cuando lo más importante es mantener un rendimiento constante más que lograr la máxima capacidad de captura.

La sílica gel, en cambio, presenta la capacidad de adsorción más baja entre los materiales analizados, con valores cercanos a 0,95 mg/kg a 3 bar. A pesar de ello, su rendimiento es altamente constante, con mínimos cambios entre ciclos. Sin embargo, su eficiencia de desorción es limitada, lo que sugiere que una fracción del CO₂ permanece retenida en los poros tras cada ciclo. En total, se adsorben 10,554 mg/kg a 3 bar y 9,558 mg/kg a 0,5 bar, con una desorción de 4,081 y 3,169 mg/kg. Considerando la duración total de ambos ensayos, la diferencia en la cantidad de CO₂ adsorbida entre las dos condiciones de presión es mínima. Esto sugiere que, en este caso, la relación P_a/P_d no ejerce una influencia significativa sobre la capacidad de adsorción del material. Las curvas de histéresis, aunque muy estables, evidencian esta regeneración parcial, especialmente en condiciones de baja presión. Así, la sílica gel podría considerarse adecuada en aplicaciones donde se priorice la repetibilidad y estabilidad, pero no para aquellas en las que se exija una alta eficiencia de captura y liberación de gases.

Por último, la zeolita natural sin calcinación muestra los peores resultados globales. Con valores de adsorción que no superan los 0,6 mg/kg por ciclo y una total de 2, y una regeneración claramente incompleta, este material sufre de un comportamiento inestable y poco predecible. Las cantidades totales adsorbidas y desorbidas, 2,378 y 1,085 mg/kg a 3 bar, y 7,019 y 2,843 mg/kg a 0,5 bar, confirman su bajo rendimiento frente al resto de materiales analizados. La zeolita natural sin tratar solo sería viable si se somete previamente a un proceso de activación térmica que mejore sus propiedades superficiales. Sus curvas de histéresis presentan irregularidades y oscilaciones, lo que refleja una adsorción limitada y una desorción deficiente, incluso en condiciones más favorables. A pesar de que la histéresis a 0,5 bar sugería una regeneración menos eficiente, los datos totales acumulados confirman que un mayor P_a/P_d favorece la adsorción.

En conjunto, el rendimiento de los materiales estudiados sugiere que el carbón activo ofrece el mejor equilibrio entre capacidad de adsorción, regeneración eficaz y estabilidad cíclica, mientras que la zeolita calcinada a 350 °C destaca por su capacidad de adsorción máxima, aunque limitada por la pérdida de rendimiento en los primeros ciclos. La zeolita 13X ofrece una opción intermedia, sólida y constante, mientras que la sílica gel garantiza una gran estabilidad, pero con menor capacidad funcional. La zeolita natural, por su parte, requiere tratamientos previos para alcanzar un rendimiento competitivo. Asimismo, en general todos los ensayos han presentado mejores resultados con un cociente entre la presión de adsorción y desorción $P_a/P_d = 6$ (0,5 bar) mayor.

4.4 Estudio de la cinética

La velocidad con la que un material es capaz de capturar y liberar CO₂ es un aspecto importante en su desempeño como adsorbente. La cinética de adsorción-desorción nos dice qué tan rápido ocurre este proceso y depende de múltiples factores, desde la estructura química del material —su tipo, densidad y grado de ramificación, lo que determina qué tan accesibles son sus grupos funcionales— hasta características más físicas, como el tamaño de los poros del soporte o la eficiencia en la transferencia de

masa dentro y fuera de estos. También entran en juego la velocidad de reacción química intrínseca y la difusión en la capa límite, elementos que pueden hacer la diferencia entre un proceso eficiente y uno lento y costoso. Por esta razón, ajustar el proceso de adsorción y desorción a un modelo cinético, permite entender la estructura del material, lo que no solo mejora la eficiencia del sistema, sino que también impacta directamente en los costes operativos [71]. Para evaluar estas cinéticas, existen varias técnicas y modelos que evalúan el rendimiento de los adsorbentes [65]. A partir de estos datos, se pueden aplicar distintos modelos matemáticos que ayudan a describir el comportamiento del material y predecir su rendimiento en condiciones reales. Entre los modelos más utilizados en la literatura se encuentran el de pseudo-primer orden, el de pseudo-segundo orden y el modelo fraccional de Avrami [71]. Cada uno de estos modelos parte de distintas suposiciones.

El modelo de pseudo-primer orden, por ejemplo, asume que la velocidad de adsorción es directamente proporcional a la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente y que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es reversible. En otras palabras, la captura de CO₂ ocurre de manera proporcional a la cantidad de espacios aún libres en el material y el proceso puede deshacerse con la misma facilidad con la que ocurre [71].

Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden, propuesto por Blanchard et al. en 1984 [71], describe un escenario diferente: aquí, la adsorción está dominada por una interacción más fuerte entre el gas y el adsorbente, lo que sugiere que la captura de CO₂ es impulsada por mecanismos de quimisorción. Este modelo es particularmente útil cuando el proceso está gobernado por enlaces químicos más estables en lugar de interacciones superficiales débiles [71].

Finalmente, el modelo de Avrami adopta un enfoque fraccional que va más allá de la simple adsorción y permite describir transiciones de fase y procesos de crecimiento cristalino dentro del material. Este enfoque ha sido ampliamente utilizado en estudios sobre adsorción de CO₂ en diferentes tipos de adsorbentes, ya que proporciona una visión más detallada de cómo evolucionan los sitios de adsorción a lo largo del tiempo y bajo distintas condiciones [71].

Modelo cinético	Ecuación no lineal	Forma lineal
Pseudo-primer orden	$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_1 \cdot (q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Pseudo-segundo orden	$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)$
Avrami	$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = (k_A t)^{n_A} \cdot (q_e - q_t)$	$\ln\left[-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)\right] = n_A \ln k_A + n_A \ln t$

Tabla 4-13 Ecuaciones de los modelos cinéticos

Símbolos	Definiciones
q_t	Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente en un tiempo t determinado $\left(\frac{mg}{kg}\right)$
q_e	Cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio. Cuando no presenta variación con el tiempo $\left(\frac{mg}{kg}\right)$
k_1	Constante de velocidad de pseudo-primer orden (s^{-1})
k_2	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden $\left(\frac{g}{mg \cdot s} \text{ o } \frac{g}{mmol \cdot s}\right)$
n_A	Parámetro que refleja la mecánica del proceso de adsorción, en particular, cómo cambia el mecanismo con el tiempo y la complejidad del proceso <ul style="list-style-type: none"> ▪ Si el valor se acerca a 1, el proceso es relativamente simple ▪ Si el valor es mayor que 1, puede implicar múltiples mecanismos, como difusión en poros, crecimiento de capas
k_A	Constante que representa la velocidad del proceso de adsorción. Cuanto mayor sea, más rápido es el proceso (s^{-1})

Tabla 4-14 Definiciones ecuaciones modelos cinéticos [71]

La calidad del ajuste de los modelos cinéticos se determina utilizando el coeficiente de regresión lineal (R^2 , donde $0 < R^2 < 1$), cuyo valor, comprendido entre 0 y 1, refleja el grado en que los datos experimentales se ajustan al modelo propuesto, donde valores más cercanos a 1 indican un mejor ajuste.

A continuación, se presentan los tres modelos cinéticos aplicados a cada uno de los adsorbentes en el ciclo 1 durante la adsorción la desorción., El objetivo es identificar cuál de ellos ofrece el mejor ajuste a los datos experimentales bajo condiciones de desorción a 3 bar y a 0,5 bar.

4.4.1.1 Zeolita 13X

Como se observa en las Figura 4-21 y Figura 4-22, el modelo de Avrami presenta el mejor ajuste con los datos experimentales en todos los ensayos realizados.

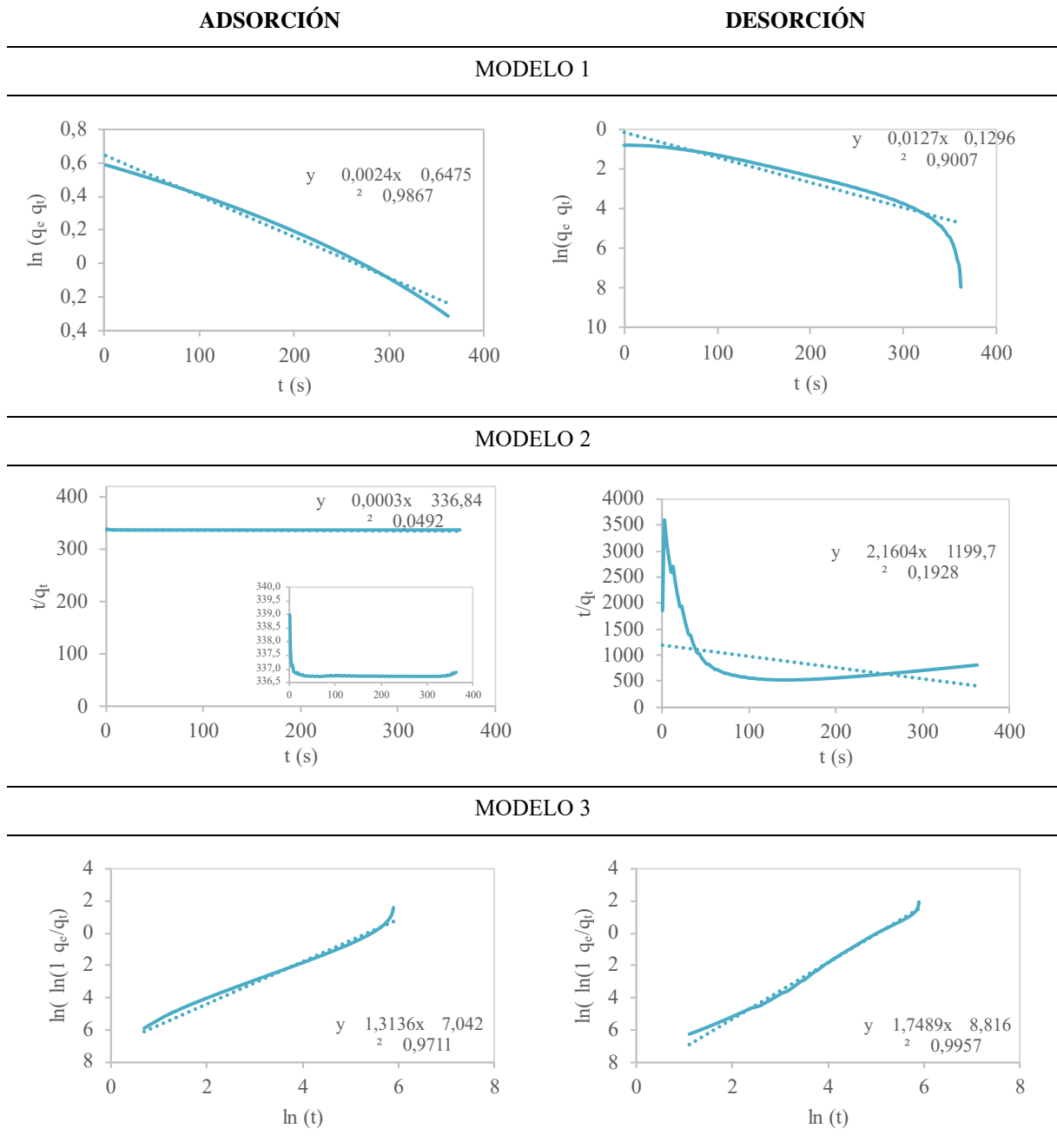


Figura 4-21 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita 13X P_a/P_d 1 bar

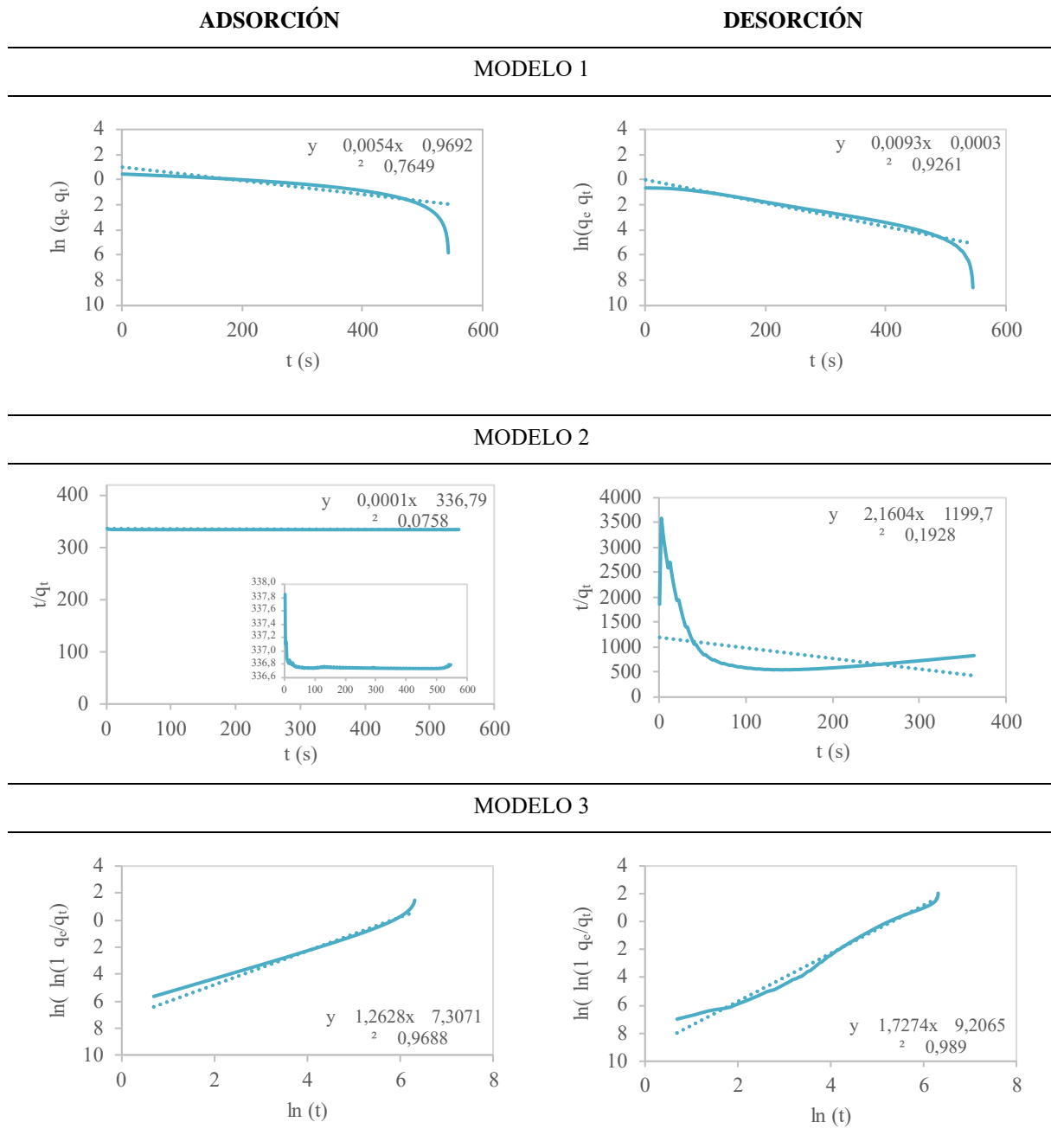


Figura 4-22 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita 13X Pa/Pd 6 bar

A partir de los valores de los ajustes lineales, se han determinado las constantes n_A y k_A de modelo cinético de Avrami, que permiten expresar la ecuación de la siguiente forma:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-k_A t)^{n_A}}) \tag{Ec.4-1}$$

Esta expresión permite describir directamente la evolución temporal de la cantidad adsorbida, facilitando la predicción de su comportamiento bajo condiciones determinadas. La Tabla 4-15 presenta la ecuación para los ensayos de adsorción y desorción.

P_d (bar)	ADSORCIÓN	DESORCIÓN
3	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00474 \cdot t)^{1,316}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00647 \cdot t)^{1,748}})$
0,5	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00307 \cdot t)^{1,263}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00485 \cdot t)^{1,7274}})$

Tabla 4-15 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 zeolita 13X

Los parámetros obtenidos a partir del modelo cinético de Avrami muestran que la adsorción a 3 bar presenta una constante de velocidad de 0,00474 y un exponente cinético de 1,316, lo que indica un proceso relativamente rápido con una cinética que no responde a un modelo de primer orden simple, posiblemente por la presencia de fenómenos de difusión o heterogeneidad del adsorbente.

En el caso de la desorción, realizada a 0,5 y 3 bar, se observa que los valores de k_A y n_A son mayores que en adsorción, lo que sugiere un proceso más rápido y con un mecanismo más complejo. Además, se aprecia que una mayor presión favorece ligeramente la velocidad del proceso (mayor k_A), sugiriendo que un mayor gradiente de presión entre el interior de los poros y el exterior del sistema favorece la salida del CO₂. El incremento del exponente n_A en desorción frente a adsorción también podría reflejar un cambio en el mecanismo, posiblemente con una mayor contribución de procesos de difusión desde el interior de la estructura porosa [72]. Estos resultados coinciden con estudios previos que han aplicado el modelo cinético de Avrami a la adsorción de CO₂ en zeolita 13X, donde también se ha observado que este modelo describe adecuadamente procesos con cinética compleja, influenciados por fenómenos de difusión intrapartícula y la heterogeneidad estructural del adsorbente [72].

Con el objetivo de evaluar si el modelo de Avrami se ajusta adecuadamente a todos los ciclos de adsorción-desorción realizados, se seleccionaron los ciclos 1, 3, 6, 9 y 11 del ensayo a 3 bar para su ajuste al modelo. En la Figura 4-23 se observa cómo evoluciona la cinética de adsorción a lo largo de diferentes ciclos. Se puede observar que la relación entre $\ln(-\ln(1-qt/q_e))$ y $\ln(t)$ sigue una tendencia bastante similar en todos los ciclos, con una alineación casi perfecta para los ciclos representados. Esto indica que la cinética de adsorción no varía significativamente con el número de ciclos, sugiriendo que la capacidad y la velocidad de adsorción de la zeolita 13X se mantienen estables a lo largo de los ciclos de uso.

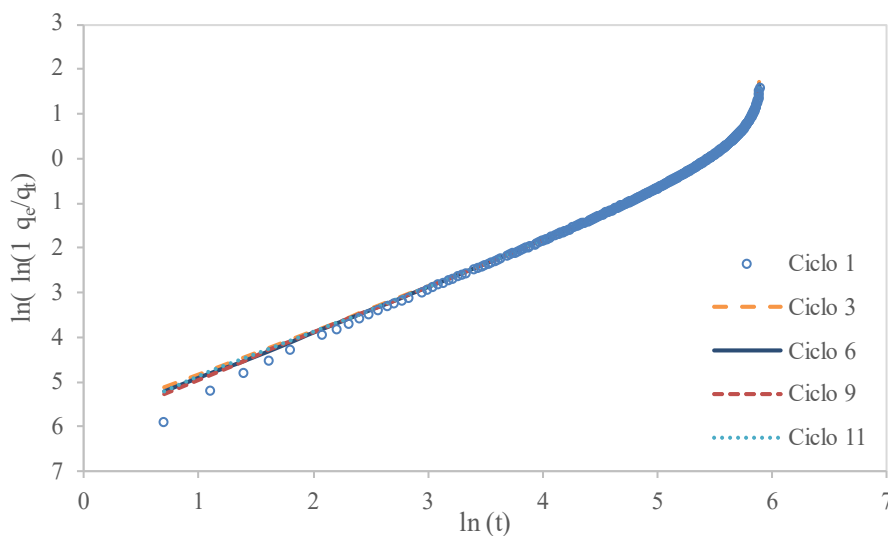


Figura 4-23 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar zeolita 13X

En contraste con la adsorción, la desorción muestra una ligera desviación entre los ciclos. Se observa que los ciclos 1 y 9 tienen una cinética similar, con curvas prácticamente solapadas. Sin embargo, los ciclos 3, 6 y 11 muestran una mayor inclinación y se encuentran por encima en la gráfica, lo que sugiere una liberación más rápida del gas en estos ciclos. Esto podría indicar que, en ciertos ciclos, la desorción es más eficiente, posiblemente debido a variaciones en la estructura de los poros o condiciones experimentales que facilitaron la liberación del gas adsorbido [72]. Esto sugiere que la regeneración de la zeolita no es totalmente uniforme en todos los ciclos dejando moléculas de CO₂ atrapadas en los poros, que podría depender de factores como la temperatura, la presión o posibles modificaciones en la estructura del material [73].

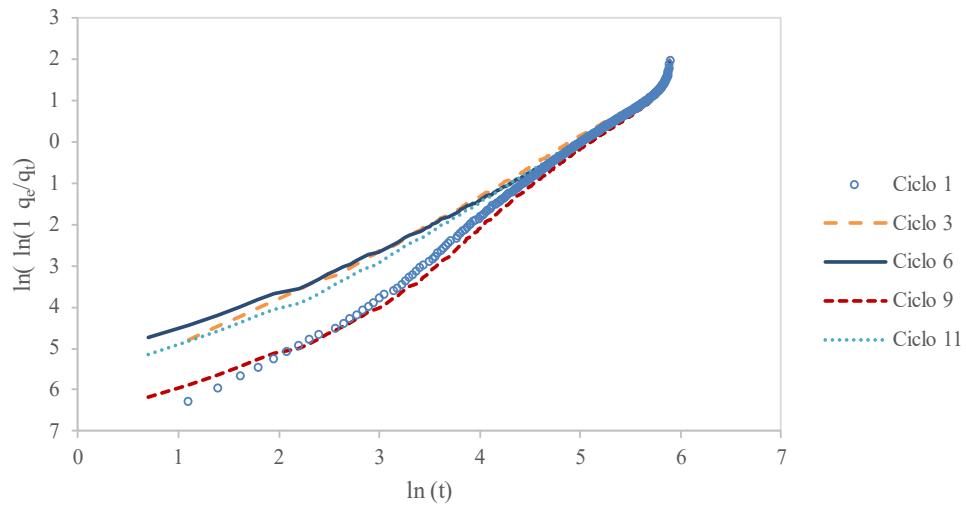


Figura 4-24 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar zeolita 13X

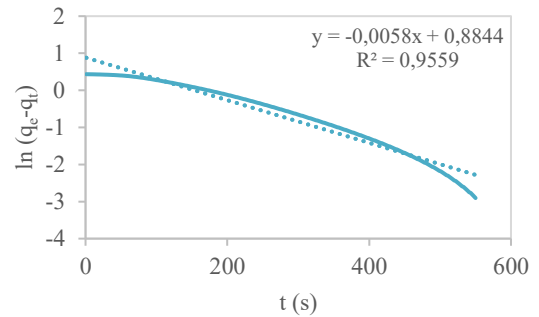
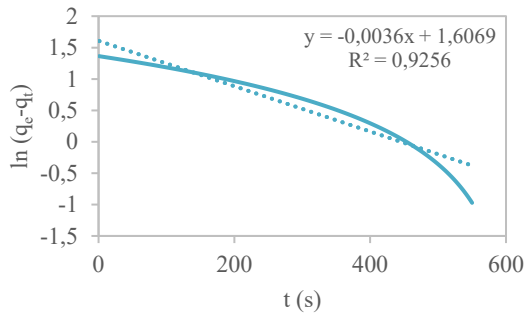
4.4.1.2 Carbón activo

Al igual que la zeolita 13X el modelo cinético de Avrami es el que mejor ajusta ambos tipos de ensayos tanto en la adsorción como en la desorción. Asimismo, de los valores del ajuste lineal se han determinado los valores de k_A y n_A (Tabla 4-16).

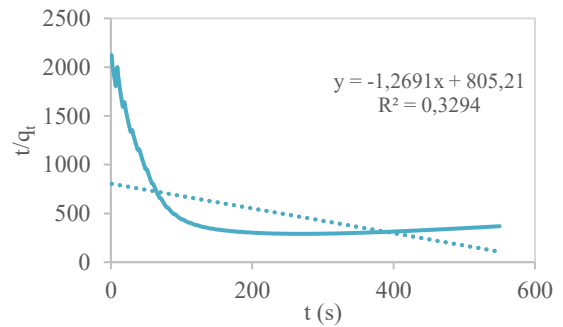
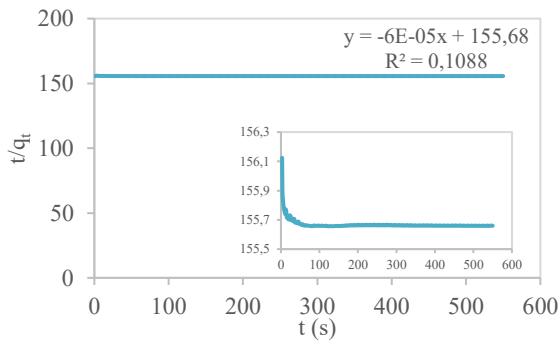
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



MODELO 3

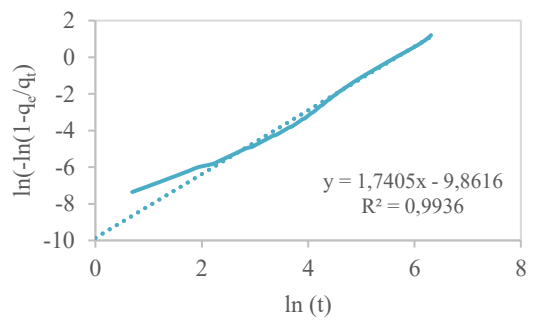
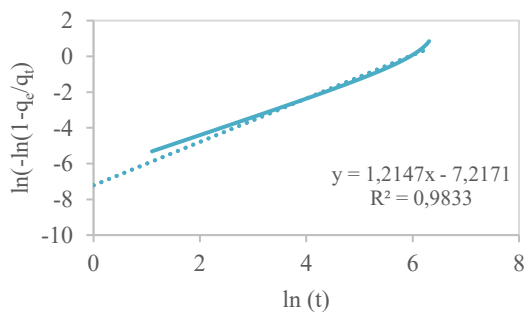


Figura 4-25 Modelos cinéticos del ciclo 1 del carbón activo P_a/P_d 1 bar

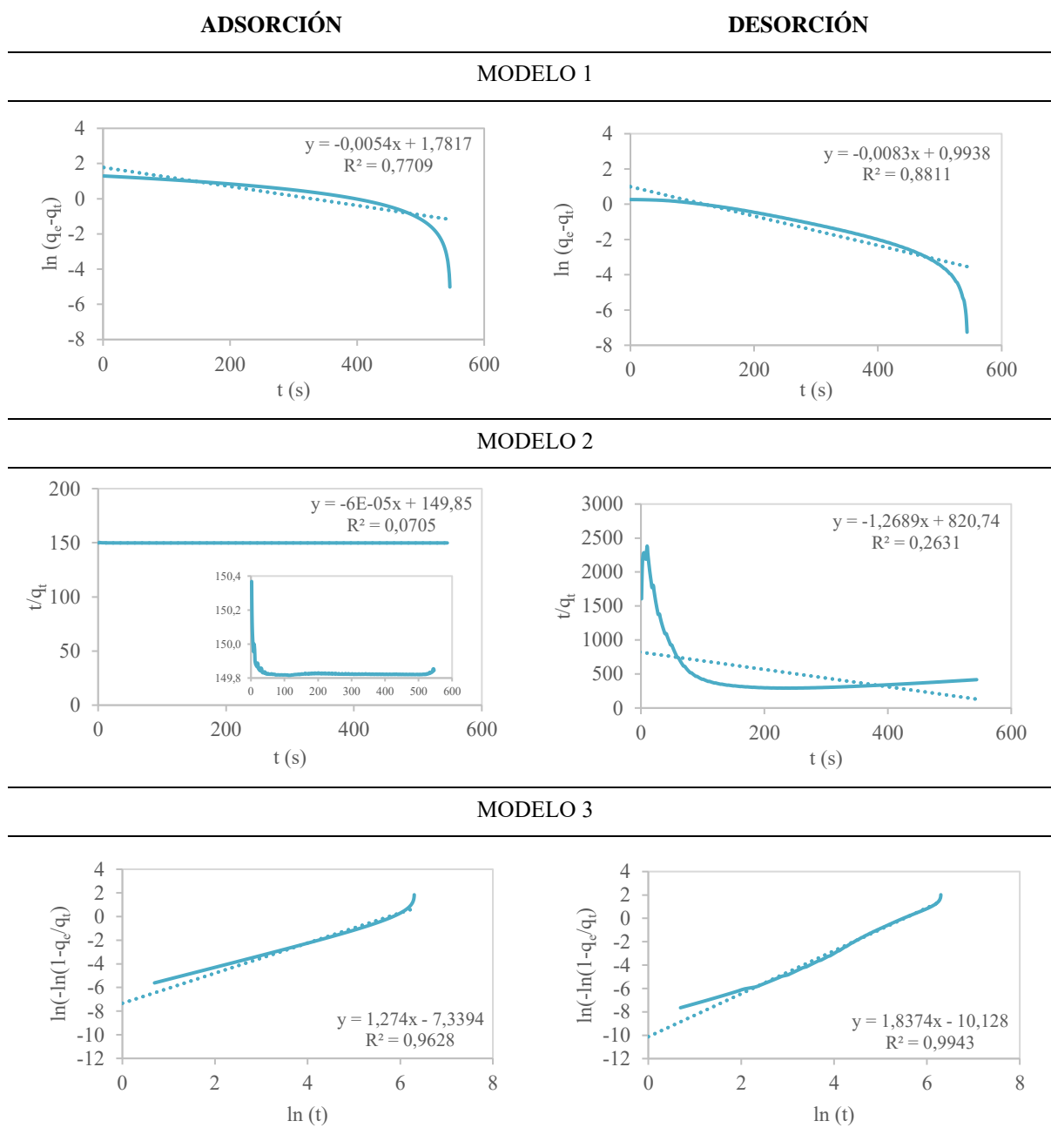


Figura 4-26 Modelos cinéticos del ciclo 1 del carbón activo P_a/P_d 6 bar

El ajuste de los datos experimentales al modelo de Avrami revela que la adsorción de CO₂ sobre carbón activado a 3 bar sigue una cinética moderadamente rápida, con una constante de velocidad de 0,00263 y un exponente cinético de 1,2147. Estos valores apuntan a un proceso que no se ajusta a una cinética de primer orden, lo que sugiere la intervención de mecanismos adicionales como la difusión interna o la variabilidad en la estructura del adsorbente.

Por otro lado, durante la desorción, realizada tanto a 3 como a 0,5 bar, se observan incrementos en ambos parámetros cinéticos, lo cual refleja una aceleración del proceso y una mayor complejidad en el mecanismo involucrado. En particular, el aumento de la constante de velocidad al reducir la presión exterior sugiere que el gradiente de presión facilita el transporte del CO₂ hacia el exterior, lo que pone de manifiesto la relevancia de los fenómenos de difusión. Asimismo, el incremento del exponente n en desorción frente a adsorción podría estar indicando una transición hacia mecanismos con mayor control difusional. Análogamente, se han ajustado los datos de los ciclos 3,6,9,11 al modelo de Avrami, tanto en la adsorción (Figura 4-27) como en la desorción (Figura 4-28). Estos resultados están en línea con

estudios previos que han aplicado el modelo cinético de Avrami y otros modelos fraccionarios a la adsorción de CO₂ en materiales basados en carbón activado, donde se ha evidenciado una cinética influenciada por fenómenos de difusión intrapartícula y heterogeneidad estructural, así como una dependencia notable de las condiciones de operación sobre los parámetros cinéticos [74].

P _d	ADSORCIÓN	DESORCIÓN
3	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00263 \cdot t)^{1,2147}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00346 \cdot t)^{1,705}})$
0,5	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00315 \cdot t)^{1,263}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00404 \cdot t)^{1,7274}})$

Tabla 4-16 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 carbón activo

Para evaluar la validez del modelo de Avrami a lo largo del experimento, se ajustaron al modelo los ciclos 1, 3, 6, 9 y 11 del ensayo a 3 bar. En la gráfica de adsorción para el carbón activo (Figura 4-27), se observa que los ciclos 1 y 3 presentan comportamientos casi idénticos, lo que indica que en las primeras etapas del proceso el material adsorbente mantiene una capacidad de adsorción relativamente constante. Sin embargo, a partir del ciclo 6, se observa un aumento progresivo de los valores en la escala de $\ln(-\ln(1 - q_e/q_t))$, lo que podría indicar una reducción en la velocidad de adsorción conforme avanza el número de ciclos. Este cambio podría estar relacionado con la saturación progresiva de los sitios activos, alteraciones estructurales en el carbón activado tras múltiples ciclos de adsorción-desorción, o modificaciones en la cinética del proceso [75].

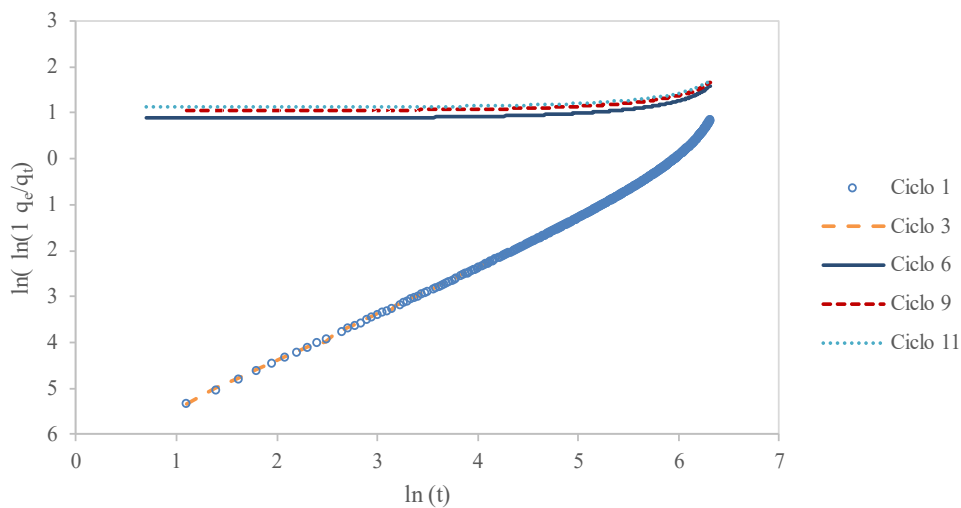


Figura 4-27 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar carbón activo

En cuanto a la cinética de desorción (Figura 4-28) el ciclo 1 muestra un comportamiento distinto respecto a los demás ciclos. Esto sugiere que, en la primera etapa, la desorción es más lenta, posiblemente debido a que el material aún no ha alcanzado su estado óptimo de activación o porque existe una mayor resistencia a la difusión en los primeros usos. En los ciclos posteriores, las curvas tienden a alinearse, lo que sugiere que la regeneración mejora y se vuelve más homogénea tras los primeros usos. Esto podría estar relacionado con una mayor disponibilidad de sitios accesibles o con la eliminación de moléculas atrapadas en los microporos durante los primeros ciclos [68].

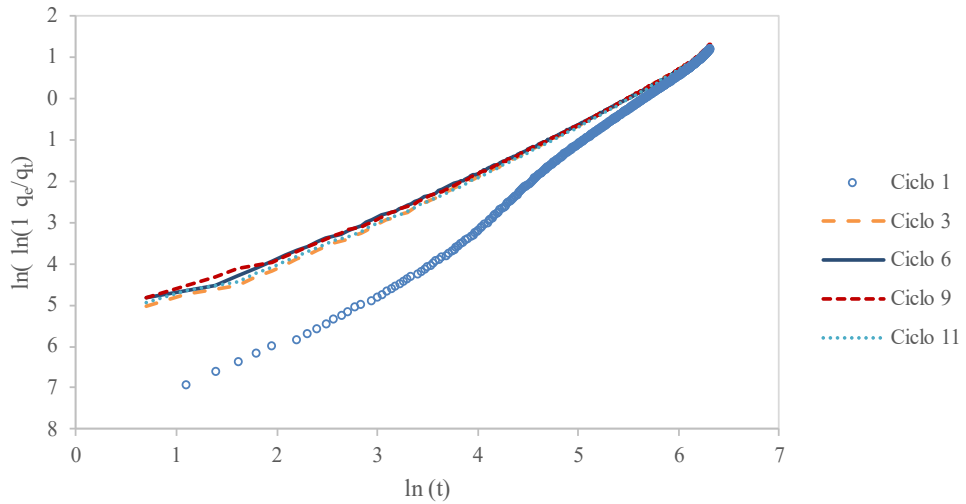


Figura 4-28 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar carbón activo

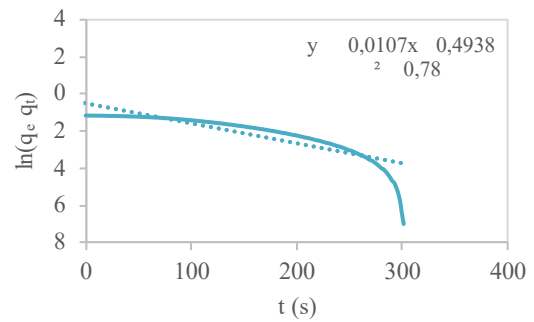
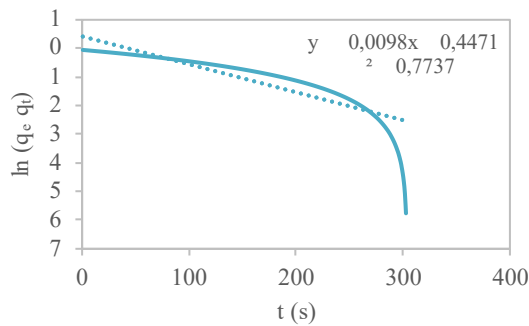
4.4.1.3 Sílica gel

Al igual que los anteriores adsorbentes, el modelo que mejor ajusta a la adsorción y desorción del primer ciclo es el modelo de Avrami. Los valores del ajuste lineal han permitido determinar los valores de k_A y n_A (Tabla 4-17).

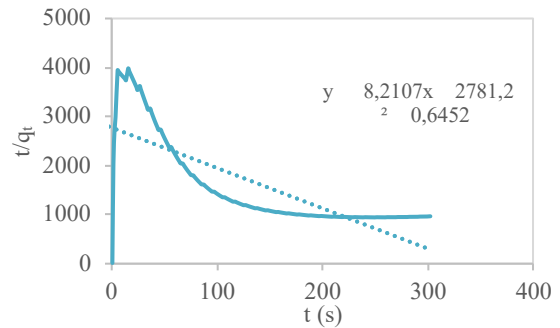
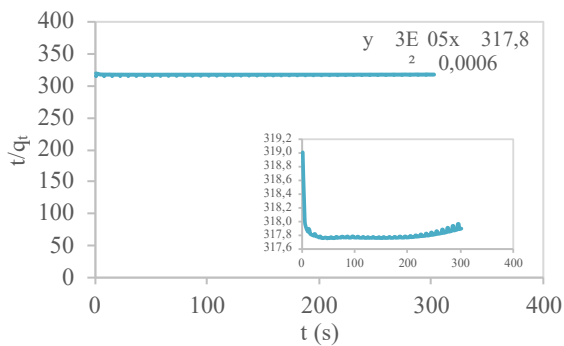
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



ANÁLISIS DE CICLOS DE CARGA Y DESCARGA EN SISTEMAS PSA:
EVALUACIÓN DE ADSORBENTES PARA LA CAPTURA DE CO₂

MODELO 3

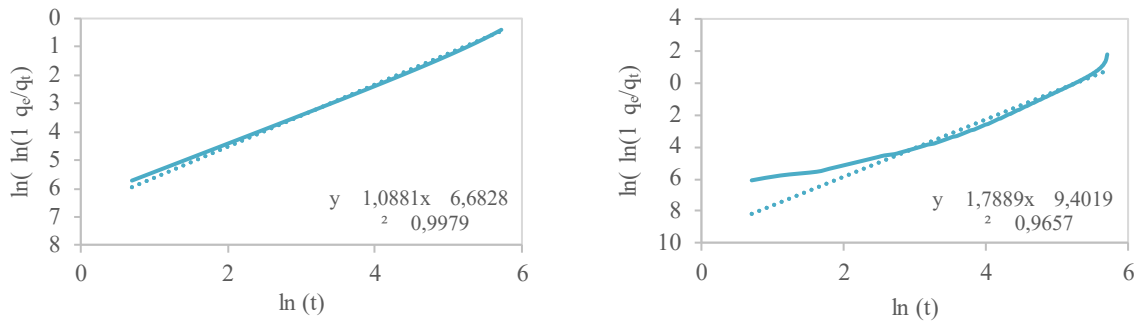
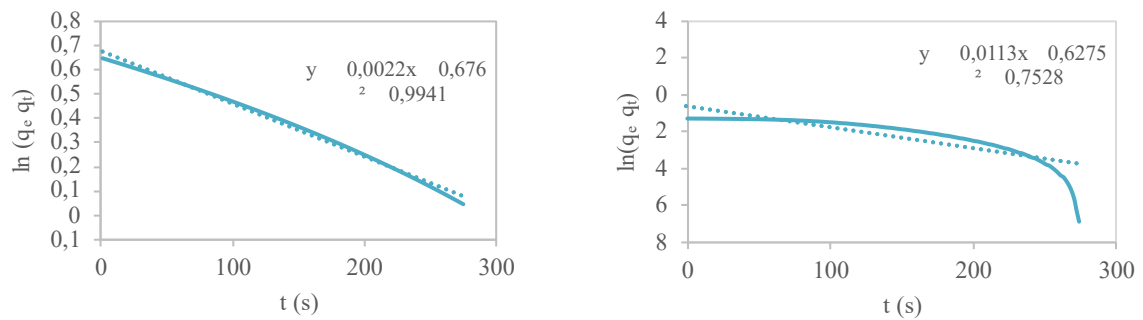


Figura 4-29 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la sílica gel P_a/P_d 1 bar

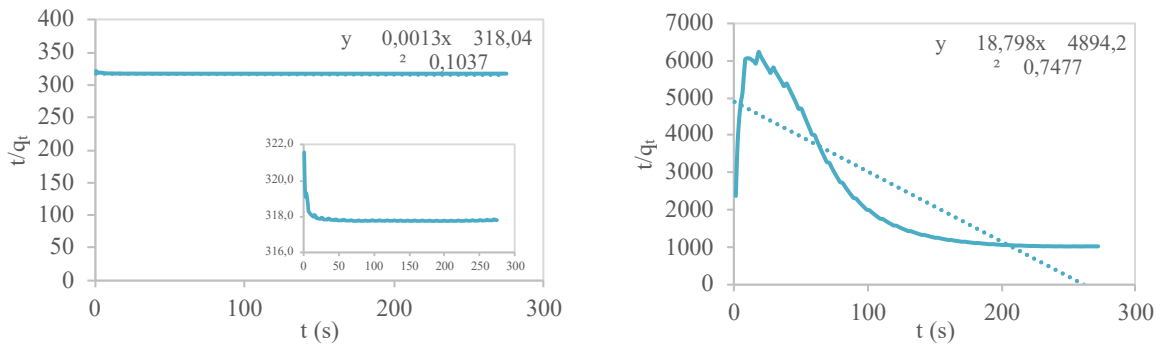
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



MODELO 3

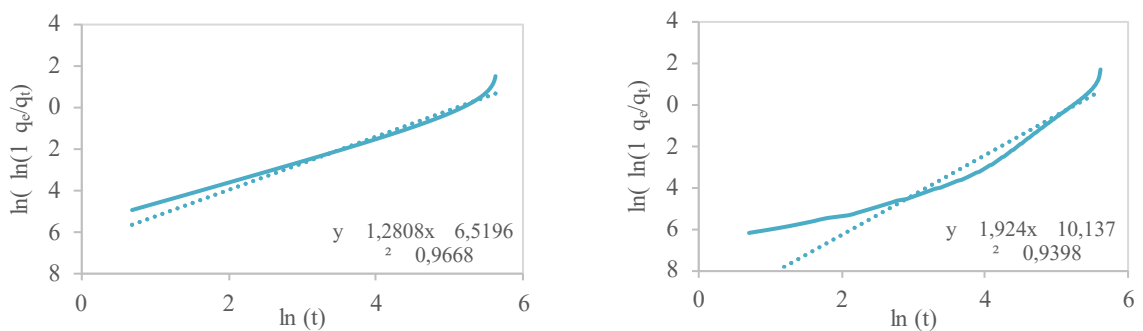


Figura 4-30 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la sílica gel P_a/P_d 6 bar

En la sílica gel, los parámetros obtenidos mediante el modelo de Avrami muestran que la adsorción de CO₂ presenta una cinética moderada y cercana al pseudo-primer orden, mientras que la desorción, tanto a 3 como a 0,5 bar, es más rápida y compleja, con exponentes cinéticos significativamente más altos. El proceso de desorción parece menos sensible al gradiente de presión, posiblemente por la estructura del material, mientras que la adsorción mejora a baja presión, lo que sugiere mayor accesibilidad a los sitios activos. Resultados similares han sido reportados en estudios donde la cinética de CO₂ sobre sílica funcionalizada también presentó comportamientos no lineales asociados a limitaciones difusivas y heterogeneidad del soporte [76].

P _a	ADSORCIÓN	DESORCIÓN
3	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00215 \cdot t)^{1,0881}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00523 \cdot t)^{1,7889}})$
0,5	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00616 \cdot t)^{1,2808}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-0,00515 \cdot t)^{1,924}})$

Tabla 4-17 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 sílica gel

Con el objetivo de comprobar la aplicabilidad del modelo de Avrami a lo largo de todos los ciclos de adsorción-desorción, se seleccionaron los ciclos 1, 3, 6, 9 y 11 del ensayo realizado a 3 bar para su ajuste y análisis. En cuanto a la adsorción, se observa que el primer ciclo muestra menor pendiente, lo que indica una rápida captura del gas en etapas iniciales. Esto sugiere que el material adsorbente inicialmente tiene una mayor cantidad de sitios activos disponibles, facilitando la captura del gas (CO₂ u otro compuesto). Sin embargo, conforme aumentan los ciclos, los valores tienden a incrementarse. Este comportamiento puede reflejar una pérdida gradual de eficiencia por saturación de los sitios adsorbentes o ligeros cambios en la estructura del material con cada regeneración [75].

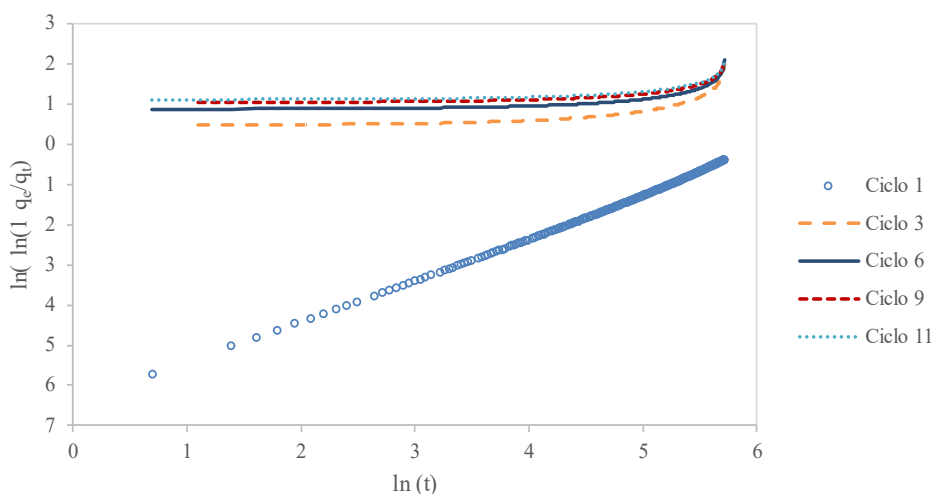


Figura 4-31 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar sílica gel

En los ciclos de desorción, el ciclo 1 muestra una desorción ligeramente más lenta en comparación con los siguientes, lo que sugiere una mayor resistencia inicial a la liberación del gas. Esto puede estar relacionado con la presencia de moléculas atrapadas en microporos poco accesibles durante el primer uso. A partir del ciclo 3, las curvas tienden a alinearse, lo que sugiere que el material experimenta una mejora en su comportamiento, posiblemente por una redistribución interna o apertura de poros que facilita la salida del gas. Esta evolución puede interpretarse como una activación gradual del adsorbente [68].

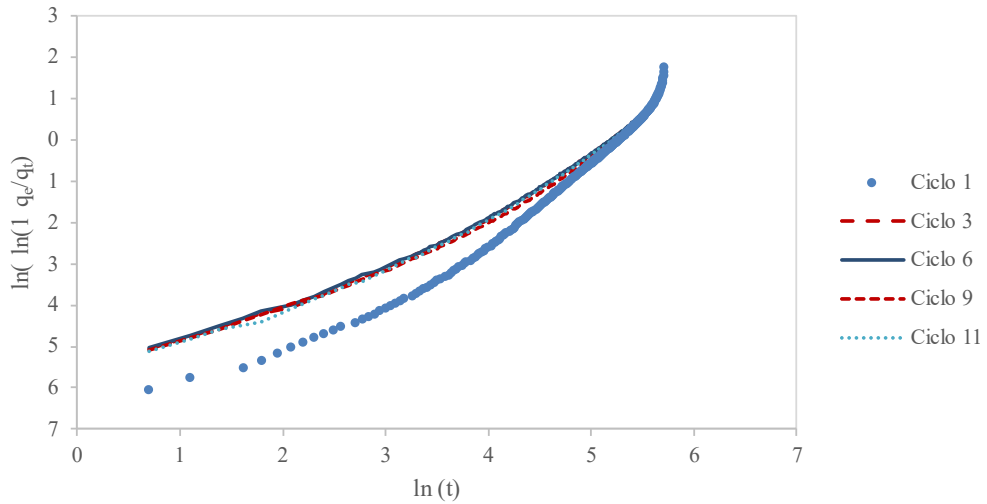


Figura 4-32 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar sílica gel

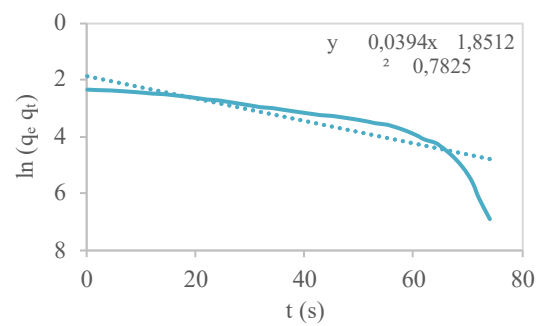
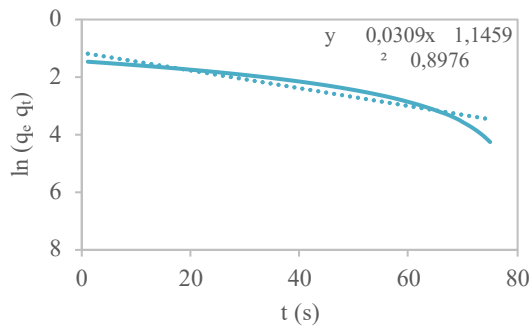
4.4.1.4 Zeolita natural

El modelo que mejor ajusta tanto en la adsorción (Figura 4-33) como en la desorción (Figura 4-34) para la zeolita natural sigue siendo el modelo de Avrami.

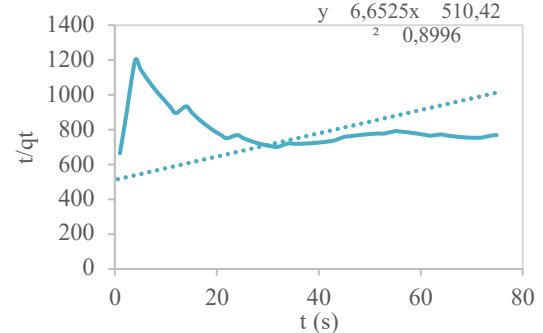
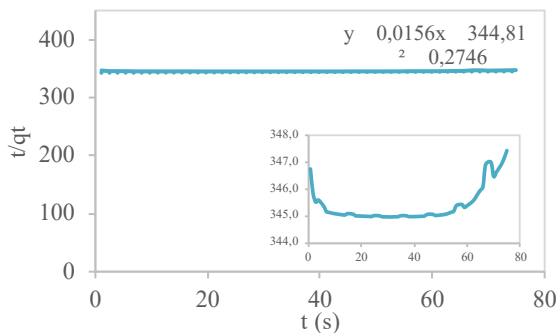
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



MODELO 3

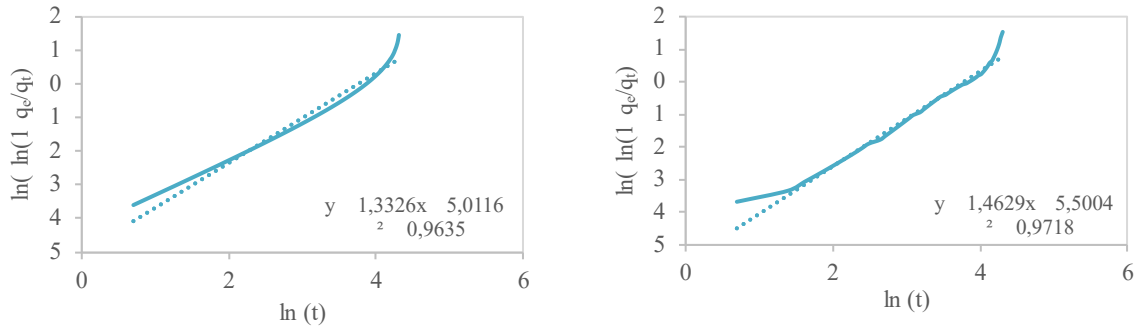
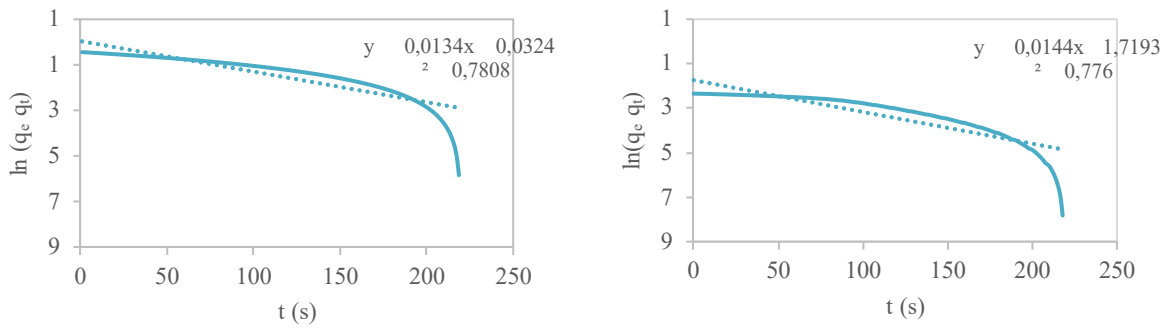


Figura 4-33 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural P_a/P_d 1 bar

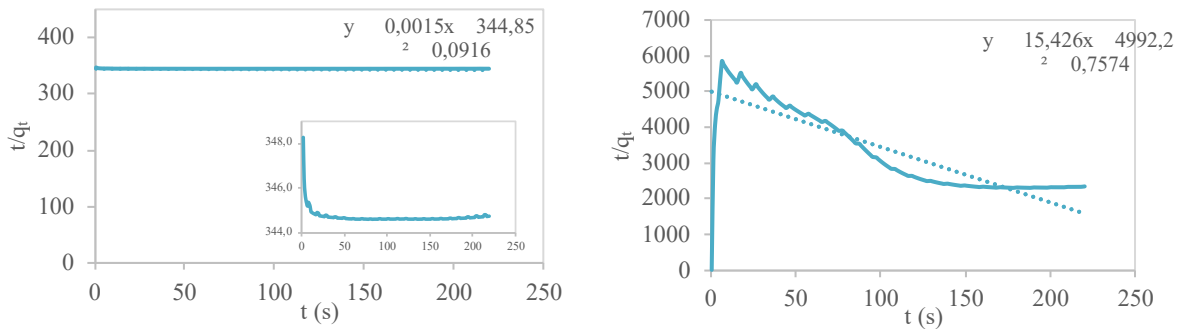
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



MODELO 3

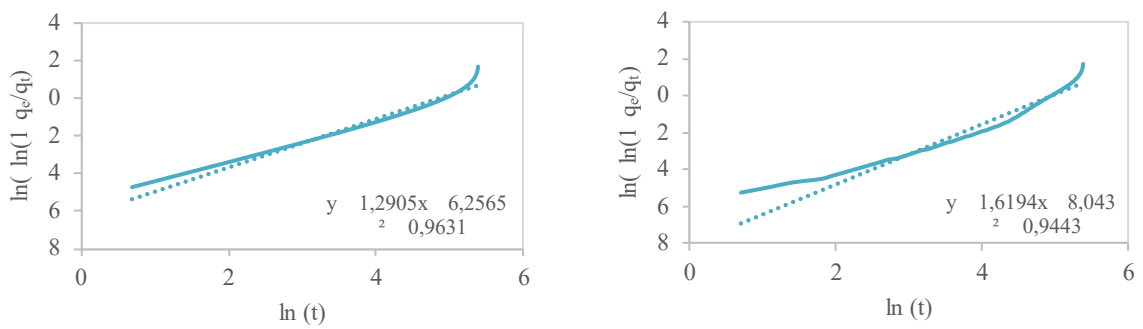


Figura 4-34 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural P_a/P_d 6 bar

Los valores obtenidos del ajuste lineal han permitido determinar los parámetros cinéticos correspondientes al modelo de Avrami para la zeolita natural (Tabla 4-18). En la zeolita natural, los parámetros cinéticos del modelo de Avrami indican una adsorción relativamente rápida a 3 bar, con una constante de velocidad de 0,0233 y un exponente cinético de 1,3326, lo que sugiere un proceso eficiente, pero con cierta complejidad mecánica, posiblemente asociada a la heterogeneidad del material. En desorción, tanto a 3 como a 0,5 bar, se observa un aumento del exponente n_A lo que refleja un mecanismo más complejo y probablemente más controlado por difusión. A diferencia de otros materiales, la velocidad de adsorción a 3 bar es notablemente superior a la de 0,5 bar, lo que pone de manifiesto la sensibilidad del proceso a la presión de operación.

P _d	ADSORCIÓN	DESORCIÓN
3	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,0233 \cdot t^{1,3326}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,0233 \cdot t^{1,4629}})$
0,5	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,00784 \cdot t^{1,2905}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,00697 \cdot t^{1,6194}})$

Tabla 4-18 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 zeolita natural

Además, con el fin de evaluar la aplicabilidad de dicho modelo a lo largo de todo el proceso cíclico de adsorción-desorción, se seleccionaron los ciclos 1, 3, 6, 9 y 11 del ensayo a 3 bar para su ajuste individual y análisis comparativo (Figura 4-35 y Figura 4-36). En la gráfica (Figura 4-35) correspondiente a la adsorción, se observa que el primer ciclo presenta valores más bajos de $\ln(-\ln(1 - q_e/q_t))$ en comparación con los ciclos posteriores, lo cual indica que al inicio el material posee una alta disponibilidad de sitios activos favoreciendo la captura del gas. Sin embargo, a medida que avanzan los ciclos (Ciclo 6, 9 y 11), la curva se desplaza hacia valores superiores, lo que puede interpretarse como un descenso en la capacidad de adsorción, probablemente relacionado con cambios físicos en la estructura o saturación de los poros.

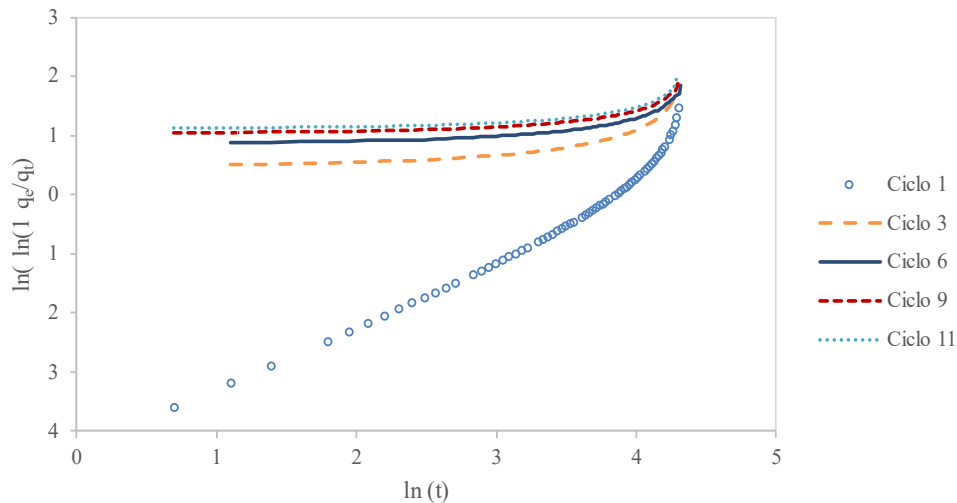


Figura 4-35 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar zeolita natural

En la Figura 4-36 se observa que los distintos ciclos presentan un comportamiento muy similar. Las curvas correspondientes a cada uno de ellos se encuentran bastante próximas entre sí, especialmente desde el ciclo 3 en adelante, lo que indica que no hay una variación marcada en la velocidad de desorción entre un ciclo y otro. Incluso el ciclo 1, que en otros materiales suele diferenciarse por presentar una liberación más lenta del gas, aquí mantiene una trayectoria cercana al resto. La similitud en la pendiente de las curvas puede interpretarse como señal de que no hubo una modificación apreciable en la estructura interna del material ni una acumulación de moléculas retenidas que dificulta la regeneración.

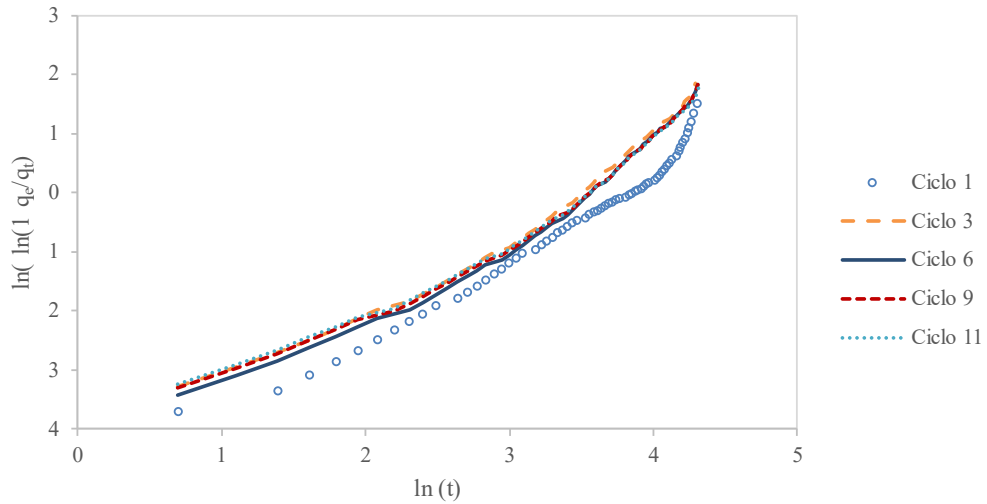


Figura 4-36 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar zeolita natural

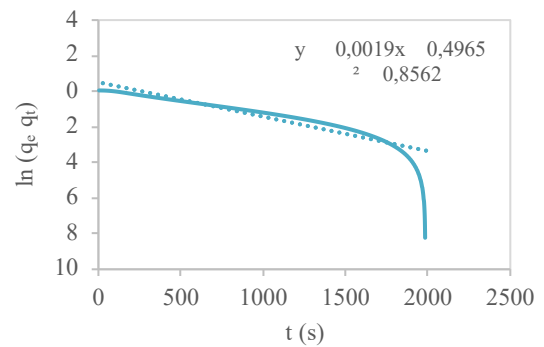
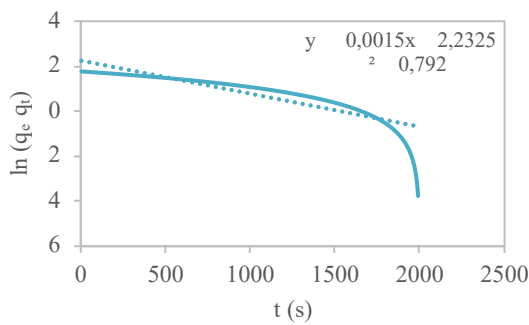
4.4.1.5 Zeolita natural calcinada a 350 °C

En el caso de la zeolita natural calcinada, los resultados experimentales se ajustaron satisfactoriamente al modelo cinético de Avrami, lo que confirma su aplicabilidad para describir tanto la adsorción como la desorción de CO₂ en este material. A partir de dichos ajustes fue posible determinar los valores de la constante de velocidad y del exponente cinético (Tabla 4-19).

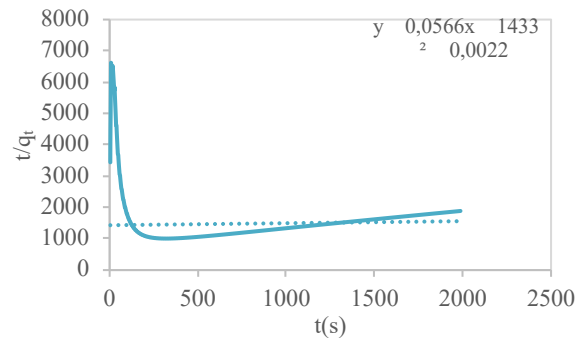
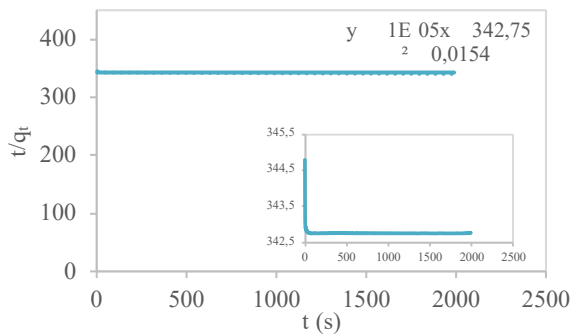
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



ANÁLISIS DE CICLOS DE CARGA Y DESCARGA EN SISTEMAS PSA:
EVALUACIÓN DE ADSORBENTES PARA LA CAPTURA DE CO₂

MODELO 3

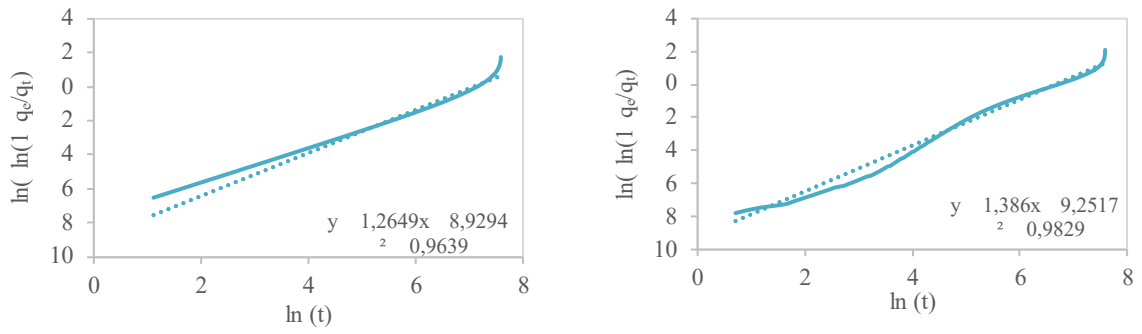
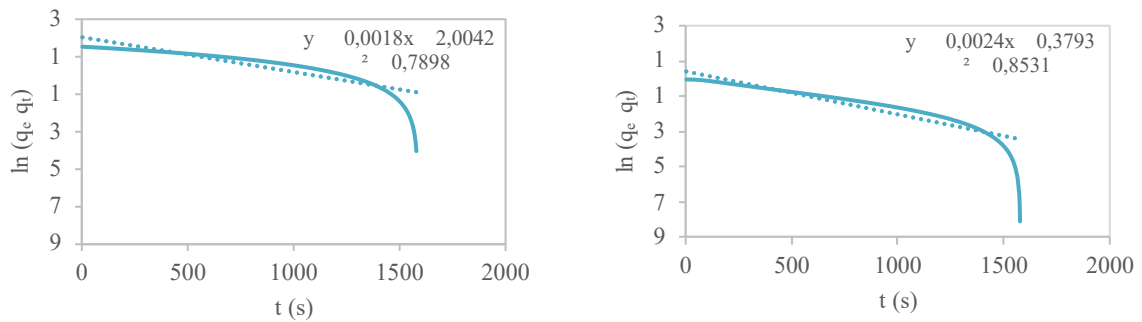


Figura 4-37 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural calcinada 350 °C P_a/P_d 1 bar

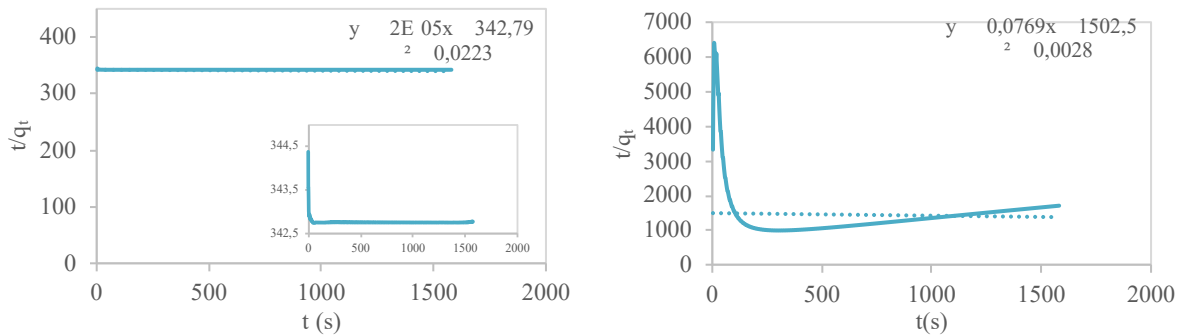
ADSORCIÓN

DESORCIÓN

MODELO 1



MODELO 2



MODELO 3

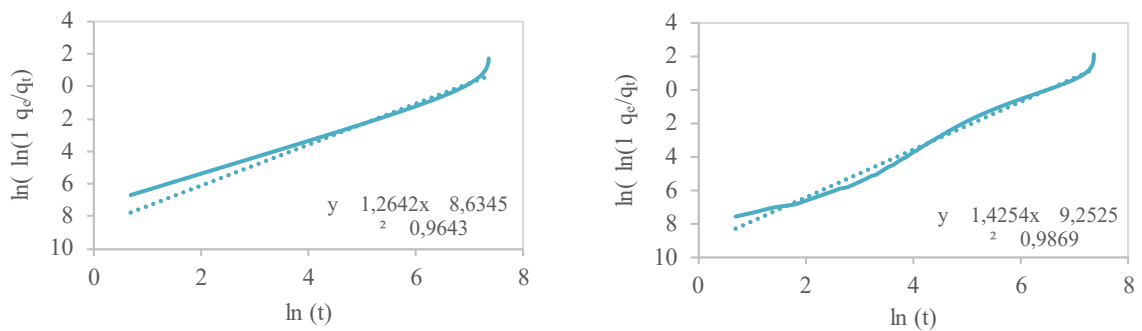


Figura 4-38 Modelos cinéticos del ciclo 1 de la zeolita natural calcinada 350 °C P_a/P_d 6 bar

En la zeolita natural calcinada, el ajuste al modelo cinético de Avrami muestra que la adsorción de CO₂ presenta una cinética moderada, con constantes de velocidad bajas (0,000859 a 3 bar y 0,001081 a 0,5 bar) y exponentes cinéticos en torno a 1,26. Estos valores indican un proceso relativamente lento, con una respuesta cercana al pseudo-primer orden, aunque el exponente ligeramente superior a 1 sugiere la presencia de mecanismos adicionales como la difusión o efectos estructurales. En desorción, los valores de los parámetros aumentan en ambos casos, especialmente a 0,5 bar, donde se alcanza un exponente de 1,4254, lo que refleja una mayor complejidad del proceso y una mayor velocidad de liberación del CO₂. A diferencia de otros materiales como la sílica gel o el carbón activado, la respuesta de la zeolita calcinada es más uniforme entre adsorción y desorción, y menos sensible a la presión, posiblemente debido a una estructura porosa más estable o menos afectada por el gradiente de presión. Este comportamiento concuerda con observaciones previas en zeolitas tratadas térmicamente, donde la calcinación puede modificar la accesibilidad de los sitios activos sin alterar drásticamente la cinética global del sistema [63, 77].

P _a	ADSORCIÓN	DESORCIÓN
3	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,000859 \cdot t^{1,2649}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,001036 \cdot t^{1,386}})$
0,5	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,001081 \cdot t^{1,2642}})$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-0,001517 \cdot t^{1,4254}})$

Tabla 4-19 Cálculos del modelo de Avrami ciclo 1 zeolita natural calcinada a 350 °C

Para verificar la validez del modelo a lo largo de los distintos ciclos del proceso de adsorción-desorción, se realizó el ajuste individual de los ciclos 1, 3, 6, 8 y 10 del experimento a 3 bar. En la gráfica (Figura 4-39) se observa que el primer ciclo presenta una desviación clara respecto a los ciclos siguientes, con una menor pendiente que indica una adsorción más lenta. A partir del ciclo 6, las curvas se alinean con mayor uniformidad, lo que sugiere que tras los primeros usos el material alcanza un comportamiento más constante. Este patrón podría deberse a una reconfiguración de la estructura interna provocada por la calcinación, que en un inicio limita el acceso a los sitios activos, pero que luego se estabiliza con el uso repetido [77]. En comparación con la zeolita natural, la separación entre ciclos es más marcada en el caso de la calcinada, lo que indica que el tratamiento térmico afecta inicialmente la cinética de adsorción, aunque sin comprometer el rendimiento en los ciclos posteriores. En comparación con la zeolita natural, donde las diferencias entre ciclos eran más suaves, la calcinada muestra una mayor disparidad entre el primer ciclo y los demás, lo que sugiere que el tratamiento térmico intensifica el efecto de activación progresiva durante la desorción.

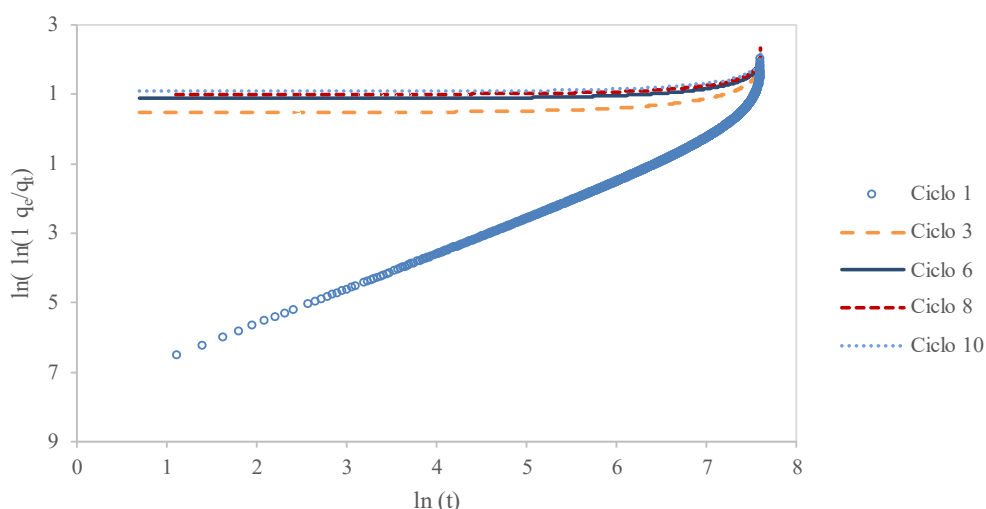


Figura 4-39 Modelo 3 en el ciclo de adsorción a 3 bar zeolita natural calcinada 350 °C

La gráfica de la desorción de la zeolita calcinada a 350 °C (Figura 4-40) muestra una diferencia clara entre el primer ciclo y los restantes, al igual que otros adsorbentes., con una pendiente considerablemente menor y una cinética visiblemente más lenta. A partir del ciclo 3, las curvas tienden a alinearse y mantenerse estables, lo que indica que la desorción mejora después del primer uso. Este comportamiento podría estar asociado a una reordenación del material tras la primera exposición al proceso, lo que facilita la liberación del gas en los ciclos posteriores (misma referencia de antes). En comparación con la zeolita natural, donde los cambios entre ciclos eran más sutiles, aquí el contraste es más marcado, lo que refuerza la idea de que la calcinación modifica la forma en que el material responde en los primeros ciclos, pero tiende a estabilizarse con el uso [77].

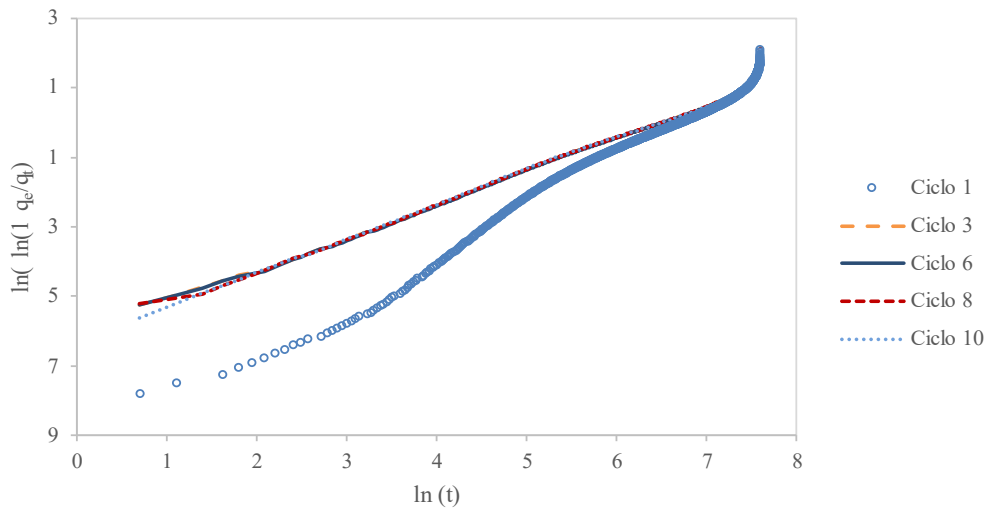


Figura 4-40 Modelo 3 en el ciclo de desorción a 3 bar zeolita natural calcinada 350 °C

Las implicaciones de ajustar los ciclos al modelo de Avrami: son:

- El CO₂ se adhiere a los sitios activos de la superficie del adsorbente y posteriormente se difunde hacia el interior del material a medida que se van ocupando los sitios activos.
- En todos los casos el valor de n es mayor que 1, lo que indica una cinética no lineal y sugiere una propagación progresiva del proceso de adsorción, posiblemente asociada a una distribución relativamente homogénea de los sitios activos.
- En cuanto al valor de k_A , cuanto mayor es su valor, más rápido resulta el proceso de captura de dióxido de carbono [66]. Todos los adsorbentes, excepto la zeolita natural, muestran una constante de k_A entre 0,001 y 0,01. La zeolita natural tiene un valor de 0,02, lo que implica que el proceso es más rápido. Por el contrario, la zeolita natural calcinada 350 °C a P_a/P_d 1 bar indica una velocidad de adsorción considerablemente más lenta de $0,000859 \text{ s}^{-1}$.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En el siguiente apartado, se detallarán las conclusiones del trabajo obtenidas en base a los resultados de los adsorbentes con los que se ha experimentado. Además, se proponen líneas futuras relativas a la optimización de las condiciones de operaciones tanto con el sistema PSA como con los adsorbentes acorde a la capacidad y medios del Centro Universitario de la Defensa de la Escuela Naval Militar.

5.1 Conclusiones

En este trabajo se han analizado experimentalmente ciclos de carga y descarga en un sistema PSA con el fin de evaluar la captura de CO₂ para finalmente purificar hidrógeno mediante diferentes adsorbentes; zeolita 13X, carbón activo, sílica gel, zeolita natural y zeolita natural calcinada. Se ha llegado a la conclusión que, en función de las necesidades y objetivos de la industria, se podría priorizar el uso de unos u de otros adsorbentes. Por tanto, en función de los resultados obtenidos, se identifican una serie de parámetros que permiten valorar cuál es el adsorbente más adecuado según los requerimientos específicos de la aplicación industrial. Estos parámetros facilitan la comparación entre materiales y ayudan a seleccionar el más eficiente en cada caso.

- **Eficiencia para purificar hidrógeno.** El carbón activado presenta la mayor eficiencia de adsorción (25,11%) en un ensayo de 34 minutos, debido a su elevada porosidad, abundancia de sitios activos y mayor selectividad por gases como el metano y el monóxido de carbono. Además, su bajo costo, alta estabilidad térmica en atmósferas inertes, baja reactividad ácido-base y gran área superficial lo convierten en una opción más atractiva para aplicaciones industriales. Le sigue la zeolita natural calcinada a 350 °C, con una eficiencia del 20,68%, aunque alcanzada tras 70 minutos de ensayo. La zeolita natural sin tratar es el adsorbente menos eficiente, con un valor del 13,88%.
- **Capacidad de adsorción de CO₂.** En términos de capacidad de adsorción, la zeolita natural calcinada a 350 °C es el adsorbente más eficaz, con un máximo de 5,8 mg/kg por ciclo y un total acumulado de 52,208 mg/kg a 3 bar. El carbón activo, aunque no alcanza ese valor, mantiene una capacidad estable ($\approx 3,9$ mg/kg) y destaca por su alta desorción acumulada (hasta 19,597 mg/kg). La zeolita 13X ofrece una buena estabilidad cíclica con una adsorción intermedia (17,738 mg/kg totales a 0,5 bar). Por último, la zeolita natural sin tratar presenta el peor rendimiento, con una adsorción limitada e inestable, lo que descartaría su aplicación sin tratamiento previo
- **Estabilidad cíclica de los adsorbentes.** En cuanto a la estabilidad cíclica, el carbón activo destaca como el adsorbente más invariable, manteniendo una capacidad de adsorción constante en ambos tipos de ensayos y curvas de histéresis regulares, sin pérdidas significativas entre ciclos. Esta estabilidad lo convierte en el material más adecuado para procesos con numerosos ciclos continuos. La zeolita 13X también presenta un

comportamiento muy estable a partir del tercer ciclo, con buena regeneración. La sílica gel muestra una alta repetibilidad, aunque está limitada por su baja eficiencia de desorción. La zeolita calcinada, pese a su alta capacidad inicial, sufre una caída en los primeros ciclos antes de estabilizarse. En cambio, la zeolita natural sin tratar presenta un comportamiento irregular e inestable, lo que la descarta para usos prolongados sin activación previa.

- **Influencia del cociente de P_a/P_d en los ciclos de desorción** Los resultados obtenidos evidencian que un mayor cociente entre la presión de adsorción y desorción P_a/P_d mejora la eficiencia del proceso. En particular, el ensayo a 0,5 bar de desorción, correspondiente a un cociente P_a/P_d , mostró un comportamiento más eficiente en proporción al tiempo y número de ciclos, especialmente en la zeolita calcinada y el carbón activo. Esta mayor relación de presiones favorece una regeneración más profunda de los sitios activos y, por tanto, una mayor capacidad de adsorción en los ciclos posteriores. En contraposición, una relación P_a/P_d (desorción a 3 bar) implica una menor capacidad de trabajo del adsorbente. Sin embargo, en adsorbentes como la sílica gel, esta tendencia no se manifiesta de forma clara, ya que las diferencias entre ambos ensayos no resultaron significativas.
- **Cinética.** Se ha evaluado el ajuste de tres modelos cinéticos al primer ciclo de adsorción y desorción de cada ensayo, concluyendo que todos los adsorbentes, en ambas condiciones de presión, se ajustan adecuadamente al modelo cinético de Avrami. Este comportamiento indica que la captura de CO₂ comienza con la ocupación de los sitios activos superficiales, extendiéndose gradualmente al interior del material a medida que estos se saturan. Además, en todos los casos el parámetro n_A resultó ser mayor que 1, lo que sugiere un proceso de adsorción sucesivo y homogéneo sobre la superficie de los materiales. En particular, la zeolita calcinada mostró una constante k_A más pequeña, lo que se traduce en un proceso más lento, reafirmando que el adsorbente tarda en saturarse. En contraste, la zeolita natural tuvo el mayor valor k_A indicando un proceso más rápido.

5.2 Líneas futuras

En el proyecto realizado, se proponen distintas investigaciones futuras que pueden llevarse a cabo con el fin de optimizar las condiciones de operación de este sistema al igual que la de los adsorbentes.

- 1) En primer lugar, aunque los ensayos se han realizado a 3 bar, diferentes estudios indican que ciertas zeolitas presentan un comportamiento más eficiente a presiones de adsorción más bajas. Por ello sería de interés, la optimización del adsorbente con mejor rendimiento, mediante un estudio detallado de su comportamiento ante diferentes condiciones operativas. Esto incluiría la evaluación de su capacidad a distintos coeficientes P_a/P_d , diferentes caudales, el efecto del tiempo de adsorción y desorción sobre su capacidad de regeneración, ya que fases de desorción más largas se traducen en una mejor regeneración. El objetivo sería identificar los parámetros óptimos que maximicen su rendimiento en procesos cíclicos.
- 2) En segundo lugar, sería recomendable trabajar a partir del ciclo mínimo, definido por el tiempo de ruptura, para analizar cómo afecta esta modificación a parámetros clave como la capacidad de adsorción, la regeneración y la estabilidad cíclica. Debido a que, algunos estudios [15] sugieren que iniciar la desorción antes de alcanzar el punto de ruptura puede mejorar significativamente la eficiencia del proceso. No aplicar este enfoque en los ciclos analizados podría haber limitado la cantidad total adsorbida en ciclos posteriores, especialmente en aquellos donde el tiempo de ruptura fue notablemente inferior al tiempo de referencia utilizado.
- 3) En tercer lugar, otro estudio interesante sería la evaluación de nuevos materiales adsorbentes, incluyendo materiales funcionalizados, híbridos o basados en nanotecnología (como MOFs o COFs), con el objetivo de comparar su rendimiento frente a los adsorbentes convencionales utilizados en este estudio. Este enfoque permitiría explorar mejoras en capacidad de adsorción, selectividad, estabilidad térmica y regenerabilidad, abriendo nuevas posibilidades para aplicaciones más exigentes o específicas en procesos de separación y purificación de gases.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Press Europe, «Las emisiones mundiales de gases invernadero vuelven a batir récord en 2023», Ondacero. Accedido: 7 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.ondacero.es/noticias/medio-ambiente/emisiones-mundiales-gases-invernadero-vuelven-batir-record-2023_20241028671fb854d8f8950001d33cda.html
- [2] I. Lara-Ibeas, «Gases de efecto invernadero: causas, efectos y sistemas de medición para la acción climática», *14 octubre 2024*, Accedido: 7 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://kunakair.com/es/gases-de-efecto-invernadero-y-accion-climatica/>
- [3] E. Palacios, «¿Qué sectores producen la mayor cantidad de gases contaminantes?» Accedido: 6 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.forbes.com.ec/rankings/que-sectores-producen-mayor-cantidad-gases-contaminantes-n63473>
- [4] Matteo Larocca, C.A., «Sustentabilidad energética: Un panorama en la industria petrolera global», *Revista Loginn: Investigación Científica y Tecnológica*, jun. 2022, Accedido: 6 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.23850/25907441.4741>
- [5] C. A. Estrada Gasca, «Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia», *Revista Mexicana de Física*, oct. 2013, Accedido: 6 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/570/57030971010.pdf>
- [6] M. Calle Muñoz y J. M. López Bermúdez, «Monografía: El hidrógeno como fuente de energía alternativa», 2015, Accedido: 12 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/11059/5796>
- [7] Martín Uliarte, I., «El futuro del hidrógeno como vector energético y la sostenibilidad», 2022, Accedido: 10 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://privado.cemad.es/revistas/online/Revistas/Economistas-Num-176-WEB.pdf/192>
- [8] Álvarez Gutiérrez, N., «Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de Biogás», Universidad de Oviedo, 2016.
- [9] Elizabeth Casco, M., «Carbones nanoporosos para la captura/almacenamiento de CO₂ y CH₄», Universidad de Alicante, 2007.
- [10] Fernández López, D., «Modelado y Control Predictivo de una Planta de Captura de CO₂», Universidad de Valladolid, 2024. Accedido: 6 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/69366/TFG-I-3088.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [11] «AR5 Synthesis Report: Climate Change 2014 — IPCC». Accedido: 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>
- [12] «co₂_data_mlo.png (800×600)». Accedido: 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://gml.noaa.gov/webdata/ccgg/trends/co2_data_mlo.png
- [13] «Oceans under climate change «World Ocean Review»». Accedido: 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://worldoceanreview.com/en/wor-7/oceans-under-climate-change/>

- [14] G. W. Team, «CarbonTracker CT2022 - NOAA Global Monitoring Laboratory». Accedido: 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://gml.noaa.gov/ccgg/carbontracker/CT2022/index.php>
- [15] M. H. V. Bahrun, A. Bono, N. Othman, y M. A. A. Zaini, «Carbon dioxide removal from biogas through pressure swing adsorption – A review», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 183, pp. 285-306, jul. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.05.012.
- [16] «(PDF) Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida», ResearchGate. Accedido: 12 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/320407302_Importancia_y_Aplicaciones_de_la_Adsorcion_en_Fase_Liquida
- [17] Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy (LEPABE), Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering – University of, «Modeling of a cyclic sorption-desorption unit for continuous high temperature CO₂ capture from flue gas».
- [18] R. Bernal Risco, «Captura de CO₂ mediante zeolitas de porosidad jerarquizada funcionalizadas con grupos amino», may 2011, Accedido: 9 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10115/11714>
- [19] J. M. Martín Martínez y Digitalia, Inc, Eds., *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante: Universidad de Alicante, 1990.
- [20] A. Sayari, Y. Belmabkhout, y R. Serna-Guerrero, «Flue gas treatment via CO₂ adsorption», *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, n.º 3, pp. 760-774, jul. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.02.007.
- [21] D. H. Everett, «Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, n.º 4, pp. 577-638, ene. 1972, doi: 10.1351/pac197231040577.
- [22] «Distribución del Tamaño de los Poros - PUROCARBON». Accedido: 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://activecarbon.es/definicion-de-parametros/distribucion-del-tamano-de-los-poros/>
- [23] J. Nam, Y. Pak, G. Y. Jung, y J.-W. Park, «Template-Free Preparation of a Mesopore-Rich Hierarchically Porous Carbon Monolith from a Thermally Rearrangeable Polyurea Network», *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, n.º 8, Art. n.º 8, ene. 2022, doi: 10.3390/ijms23084271.
- [24] N. Mehio, S. Dai, y D. Jiang, «Quantum Mechanical Basis for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules», *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, n.º 6, pp. 1150-1154, feb. 2014, doi: 10.1021/jp412588f.
- [25] G. Joos, *Theoretical physics*. New York : Dover Publications, 1986. Accedido: 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: http://archive.org/details/theoreticalphysi0000joos_h5w5
- [26] E. Pérez-Botella, S. Valencia, y F. Rey, «Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects», *Chem. Rev.*, vol. 122, n.º 24, pp. 17647-17695, dic. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [27] R. García Franco *et al.*, «ADSORCIÓN DE CO₂, H₂ y CH₄ EN ZEOLITAS NATURALES DE PORO ANGOSTO», *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol. 34, n.º 4, pp. 685-696, 2018, doi: 10.20937/rica.2018.34.04.10.
- [28] X. Peng, «Critical temperature-dependent adsorption selectivity of binary gas mixtures in slit pores: Insights from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations», *Next Energy*, vol. 6, p. 100188, ene. 2025, doi: 10.1016/j.nxener.2024.100188.
- [29] Azofra, L., «Purificación de gas de síntesis por adsorción de CO₂», Universidad de Vigo.
- [30] S. Jribi *et al.*, «Equilibrium and kinetics of CO₂ adsorption onto activated carbon», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 108, pp. 1941-1946, may 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.114.
- [31] J. Lykiema *et al.*, «Prepared for publication by the Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data Consisting of K. S. W. SING (UK, Chairman); D. H. EVERETT (UK); R. A. W. HAUL (FRG);

- L. MOSCOU (Netherlands); R. A. PIEROTTI (USA); J. ROUQUEROL (France); T. SIEMIENIEWSKA (Poland)», 1984.
- [32] J. Y. Lai, L. H. Ngu, y S. S. Hashim, «A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions», *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 11, n.º 5, pp. 1076-1117, 2021, doi: 10.1002/ghg.2112.
- [33] «Figure 1. The scanning electron microscopy (SEM) image of activated...», ResearchGate. Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/The-scanning-electron-microscopy-SEM-image-of-activated-carbon-a-before-and-b-after_fig1_283727601
- [34] X. Y. D. Soo *et al.*, «Advancements in CO₂ capture by absorption and adsorption: A comprehensive review», *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 81, p. 102727, mar. 2024, doi: 10.1016/j.jcou.2024.102727.
- [35] «From Adsorption to Ordered Mesoporous Materials: Jaroniec and Kruk», *Chem. Mater.*, vol. 27, n.º 6, pp. 1903-1904, mar. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00839.
- [36] H. Tüysüz y F. Schüth, «Chapter Two - Ordered Mesoporous Materials as Catalysts», en *Advances in Catalysis*, vol. 55, B. C. Gates y F. C. Jentoft, Eds., Academic Press, 2012, pp. 127-239. doi: 10.1016/B978-0-12-385516-9.00002-8.
- [37] «Figure 5. SEM image of silica gel obtained at different magnifications», ResearchGate. Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/SEM-image-of-silica-gel-obtained-at-different-magnifications_fig3_324131608
- [38] «ficha tecnica silica gel.pdf», Google Docs. Accedido: 10 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://drive.google.com/file/d/13RJv1PzPsKfQM-rgt3zYPsGdiHPZ_-yg/view?usp=drive_open&usp=embed_facebook
- [39] G. H. Y. E. 93 333 89 10 Contactar, «Utilidades del gel de sílice/silicagel». Accedido: 15 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://geldesilice.com/es/gel-de-silice/utilidades-del-gel-de-silicesilicagel/28>
- [40] «Fig. 5: Imágenes SEM de las zeolitas NaP obtenidas a partir de las...», ResearchGate. Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/magenes-SEM-de-las-zeolitas-NaP-obtenidas-a-partir-de-las-diatomitas-de-Quiquel-a-b-y_fig2_237037697
- [41] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, y H.-L. Jiang, «Metal-organic frameworks: Structures and functional applications», *Materials Today*, vol. 27, pp. 43-68, jul. 2019, doi: 10.1016/j.mattod.2018.10.038.
- [42] K. Wang, G. Wang, T. Ren, y Y. Cheng, «Methane and CO₂ sorption hysteresis on coal: A critical review», *International Journal of Coal Geology*, vol. 132, pp. 60-80, oct. 2014, doi: 10.1016/j.coal.2014.08.004.
- [43] «SEM of MOFs and four composite materials: (a) Cu-MOF, (b) Mn-MOF, (c)...», ResearchGate. Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/SEM-of-MOFs-and-four-composite-materials-a-Cu-MOF-b-Mn-MOF-c-GR-d-GO-e_fig5_343654743
- [44] H. Demir, G. O. Aksu, H. C. Gulbalkan, y S. Keskin, «MOF Membranes for CO₂ Capture: Past, Present and Future», *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 2, p. 100026, mar. 2022, doi: 10.1016/j.ccst.2021.100026.
- [45] G. T. Rochelle, «Amine Scrubbing for CO₂ Capture», *Science*, vol. 325, n.º 5948, pp. 1652-1654, sep. 2009, doi: 10.1126/science.1176731.
- [46] R. W. Baker, «Future Directions of Membrane Gas Separation Technology», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n.º 6, pp. 1393-1411, mar. 2002, doi: 10.1021/ie0108088.
- [47] M. Höök y X. Tang, «Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review», *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797-809, ene. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- [48] «Alquera.com: Tienda Online de Productos Químicos y Material Laboratorio», Alquera.com. Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.alquera.com/>

- [49] Alquera Ciencia SL, «Zeolita natural». Accedido: 9 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.alquera.com/zeolita-natural/>
- [50] L. E. Burris y M. C. G. Juenger, «Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials», *Construction and Building Materials*, vol. 258, p. 119988, oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119988.
- [51] P. Llewellyn, «13 - Adsorption by Ordered Mesoporous Materials», en *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, y G. Maurin, Eds., Oxford: Academic Press, 2014, pp. 529-564. doi: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00013-9.
- [52] J. M. S. Viveros, «Estabilidad térmica y cambios estructurales de zeolitas naturales mexicanas», 2017.
- [53] «The Nabertherm furnace world | Nabertherm». Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://nabertherm.com/es>
- [54] «Exportador de tamiz molecular 13X HP.pdf», Google Docs.
- [55] «LABKEM», Labbox España. Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://labbox.es/etiqueta/labkem/>
- [56] «Historia - ITW Reagents». Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.itwreagents.com/iberia/es/historia>
- [57] «Quiénes somos | Air Liquide España - Gases industriales». Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://es.airliquide.com/sobre-nosotros/quienes-somos>
- [58] «madur - Gas Analysers». Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://madur.com/>
- [59] L. Y. Sánchez, «P OYECTO FINAL DE MÁSTE “MÁ STE QU ÍMICA SOSTENIBLE”».
- [60] J. S. Valencia Ríos y G. C. Castellar Ortega, «Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada», *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n.º 66, pp. 141-158, mar. 2013.
- [61] J. A. Delgado, V. I. Águeda, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, P. Brea, y C. A. Grande, «Adsorption and Diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n.º 40, pp. 15414-15426, oct. 2014, doi: 10.1021/ie403744u.
- [62] R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, y E. P. Fisher, «Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites», *Energy Fuels*, vol. 17, n.º 3, pp. 571-576, may 2003, doi: 10.1021/ef020135l.
- [63] «Effects of Thermal Treatment on Natural Clinoptilolite-Rich Zeolite Behavior in Simulated Biological Fluids». Accedido: 18 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/11/2570>
- [64] «(PDF) Modifying Natural Zeolites to Improve Heavy Metal Adsorption», *ResearchGate*, dic. 2024, doi: 10.3390/w15122215.
- [65] J. Wang y X. Guo, «Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 390, p. 122156, may 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [66] M. F. Vega, E. Díaz-Faes, y C. Barriocanal, «Kinetic and mechanistic study of CO₂ adsorption on activated hydrochars», *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 81, p. 102716, mar. 2024, doi: 10.1016/j.jcou.2024.102716.
- [67] «Qué es la histéresis. Diccionario médico. Clínica U. Navarra», <https://www.cun.es>. Accedido: 16 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.cun.es/diccionario-medico/terminos/histeresis>
- [68] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, y R.-S. Juang, «Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics», *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, n.º 1, pp. 1-8, nov. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.04.042.
- [69] S. K. Bhatia y A. L. Myers, «Optimum Conditions for Adsorptive Storage», *Langmuir*, vol. 22, n.º 4, pp. 1688-1700, feb. 2006, doi: 10.1021/la0523816.

- [70] O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevs'ka, V. M. Gun'ko, y J. Ryzkowski, «Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 87, n.º 3, pp. 243-254, ene. 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.08.002.
- [71] A. A. Al-Absi, A. Domin, M. Mohamedali, A. M. Benneker, y N. Mahinpey, «CO2 capture using in-situ polymerized amines into pore-expanded-SBA-15: Performance evaluation, kinetics, and adsorption isotherms», *Fuel*, vol. 333, p. 126401, feb. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126401.
- [72] «Polyethylenimine-Modified Zeolite 13X for CO2 Capture: Adsorption and Kinetic Studies | ACS Omega». Accedido: 26 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b02047>
- [73] L. H. de Oliveira, M. V. Pereira, J. G. Meneguim, M. A. S. D. de Barros, J. F. do Nascimento, y P. A. Arroyo, «Influence of regeneration conditions on cyclic CO2 adsorption on NaA zeolite at high pressures», *Journal of CO2 Utilization*, vol. 67, p. 102296, ene. 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102296.
- [74] Y. Sato, M. Moździerz, K. Berent, G. Brus, y M. Nomura, «Unveil carbon dioxide recycling potential throughout distributor-type membrane reactor», *Journal of CO2 Utilization*, vol. 82, p. 102763, abr. 2024, doi: 10.1016/j.jcou.2024.102763.
- [75] E. Sabio, E. González, J. F. González, C. M. González-García, A. Ramiro, y J. Gañan, «Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol», *Carbon*, vol. 42, n.º 11, pp. 2285-2293, ene. 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.05.007.
- [76] R. Serna-Guerrero y A. Sayari, «Modeling adsorption of CO2 on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves», *Chemical Engineering Journal*, vol. 161, n.º 1, pp. 182-190, jul. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.04.042.
- [77] A. Ebneyamini, Z. J. Li, J. Y. Kim, J. R. Grace, C. J. Lim, y N. Ellis, «Effect of calcination temperature and extent on the multi-cycle CO2 carrying capacity of lime-based sorbents», *Journal of CO2 Utilization*, vol. 49, p. 101546, jul. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101546.

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

La preocupación por el aumento del CO₂ en la atmósfera ha sido uno de los motivos principales para desarrollar este proyecto. Debido a la necesidad de reducir las emisiones de CO₂, se estudia cómo tecnologías como la adsorción por cambio de presión (PSA) pueden contribuir a ese objetivo. El aumento de las concentraciones de CO₂ afectan tanto al clima como a la salud de las personas y al equilibrio de los ecosistemas.

- **Captura de gases contaminantes:** El sistema PSA permite atrapar parte del dióxido de carbono y también otros gases como el monóxido de carbono. Esto evita que se liberen al aire y ayuda a frenar el cambio climático.
- **Adsorbentes más seguros y accesibles:** Los materiales utilizados en este proyecto son más económicos y menos peligrosos que otros métodos tradicionales. Además, no necesitan productos químicos agresivos, lo que los hace más fáciles de usar y menos dañinos para el medio ambiente.
- **Tratamiento de residuos:** Aunque no se ha tratado en detalle en este trabajo, es importante pensar qué hacer con los adsorbentes cuando ya no funcionan. Si no se gestionan bien, pueden contaminar el suelo o el agua, así que sería necesario un sistema de reciclaje o tratamiento adecuado.
- **Aplicación en la purificación de hidrógeno:** Otra utilidad del sistema PSA es separar el hidrógeno de otras mezclas de gases. El hidrógeno se considera una fuente de energía limpia y prometedora, por lo que poder purificarlo con esta tecnología puede ser útil en distintos sectores.

Desde el punto de vista social, reducir emisiones y usar fuentes de energía menos contaminantes es algo que beneficia a todo el mundo. Un aire más limpio reduce enfermedades y mejora la calidad de vida. Además, proyectos como este ayudan a que más personas tomen conciencia del problema ambiental y vean que hay soluciones tecnológicas posibles. Incluso en entornos cerrados como los submarinos o barcos, donde controlar el aire es importante, un sistema PSA puede mejorar la seguridad y el bienestar de la tripulación.

En el aspecto económico, mejorar el funcionamiento del sistema también ayuda a reducir costes. Si se consigue capturar más gas usando menos recursos, el proceso será más rentable y podrá aplicarse en más lugares sin necesidad de grandes inversiones.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

Este trabajo no se ha centrado únicamente en los aspectos técnicos. También ha sido una forma de reflexionar sobre el impacto que tienen nuestras acciones y decisiones en el medio ambiente. El exceso de CO₂ no solo provoca el calentamiento global, también genera otros efectos graves como la acidificación de los océanos, la pérdida de biodiversidad o la desertificación de ciertas zonas. Todo esto afecta de forma directa a millones de personas.

Aunque el cambio climático es un problema global, no todas las regiones lo sufren de la misma manera. Hay países y comunidades que padecen las consecuencias sin haber generado gran parte del problema. Por eso, investigar tecnologías de captura de CO₂ no es solo un reto técnico, sino también una forma de buscar soluciones más justas y accesibles.

A lo largo del proyecto han ido surgiendo dudas que no tienen una única respuesta: qué hacer con los materiales una vez usados, cómo reducir el impacto de los procesos, o de qué forma se puede garantizar que estas tecnologías lleguen a más gente, y no solo a quien puede permitírselas. Son cuestiones que están muy ligadas a la sostenibilidad y que obligan a pensar más allá del propio experimento.

Investigar sobre la captura de CO₂ con sistemas PSA ha sido una forma de acercarse a estos retos desde la ingeniería, pero también desde una mirada más amplia. Porque cualquier avance técnico pierde sentido si no se tiene en cuenta el contexto en el que se aplica. Este proyecto ha sido una oportunidad para entender mejor esa relación entre la tecnología, el medio ambiente y la sociedad, y para asumir que, aunque los resultados sean pequeños, cada paso cuenta.

ANEXO III: TRATAMIENTO DE DATOS

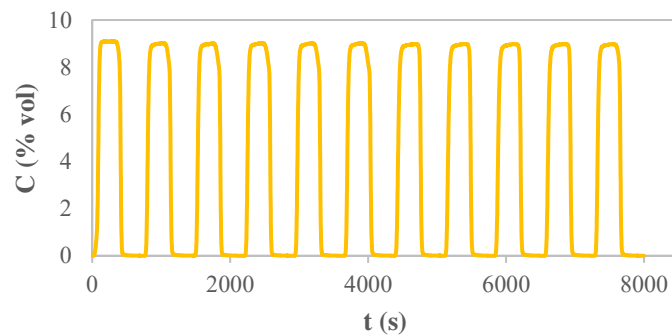
6.1 Ciclos de adsorción-desorción de los diferentes adsorbentes

En el siguiente apartado se anexan las gráficas pertenecientes a los ciclos de adsorción y desorción de cada adsorbente.

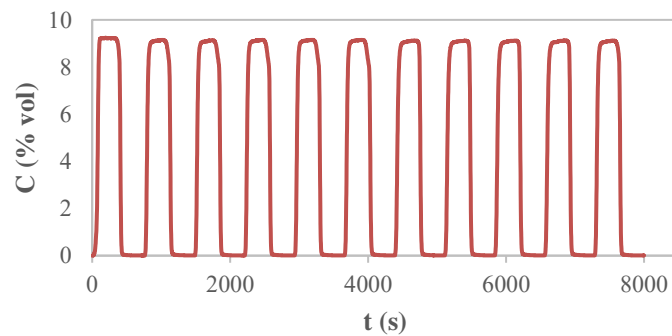
6.1.1 Zeolita 13X

Este ensayo se lleva a cabo a una presión de 3 bar tanto en la adsorción como en la desorción.

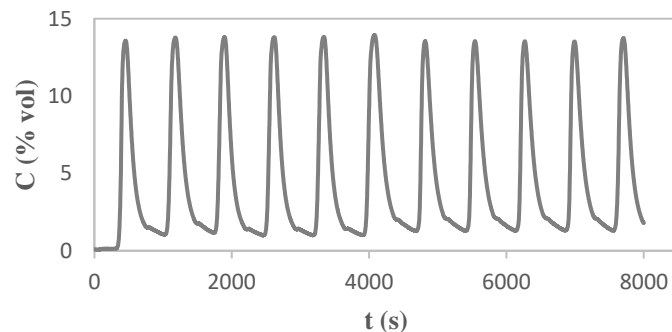
Se reflejan los gases CO, CO₂ y CH₄ por separado.



(a)



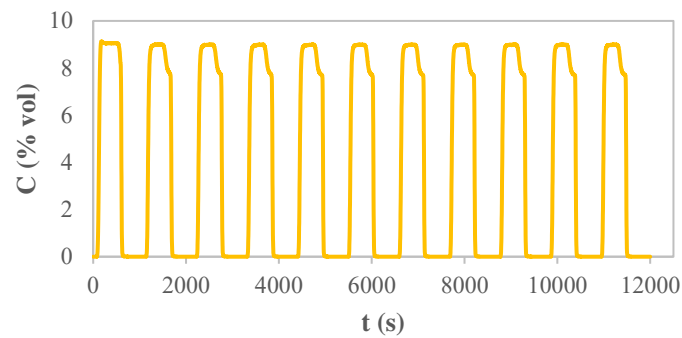
(b)



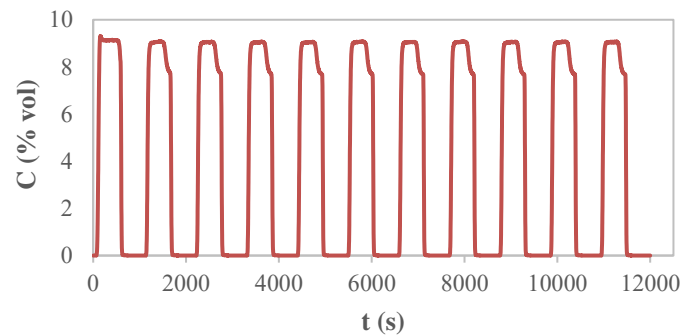
(c)

Figura 0-1 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar

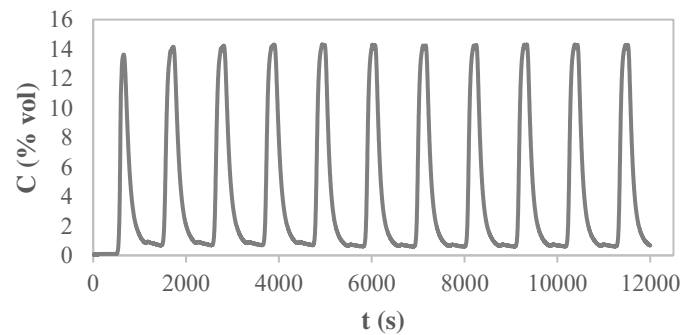
Los gráficos no sugieren irregularidades ni variaciones en cuanto a la eficacia del adsorbente. En comparación al resto de gases, el CO₂ nunca llega a un cero por ciento del todo.



(a)



(b)



(c)

Figura 0-2 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 – 0,5 bar

6.1.2 Carbón activo

Las gráficas relacionadas se realizan a una presión tanto de adsorción como desorción de 3 bar.

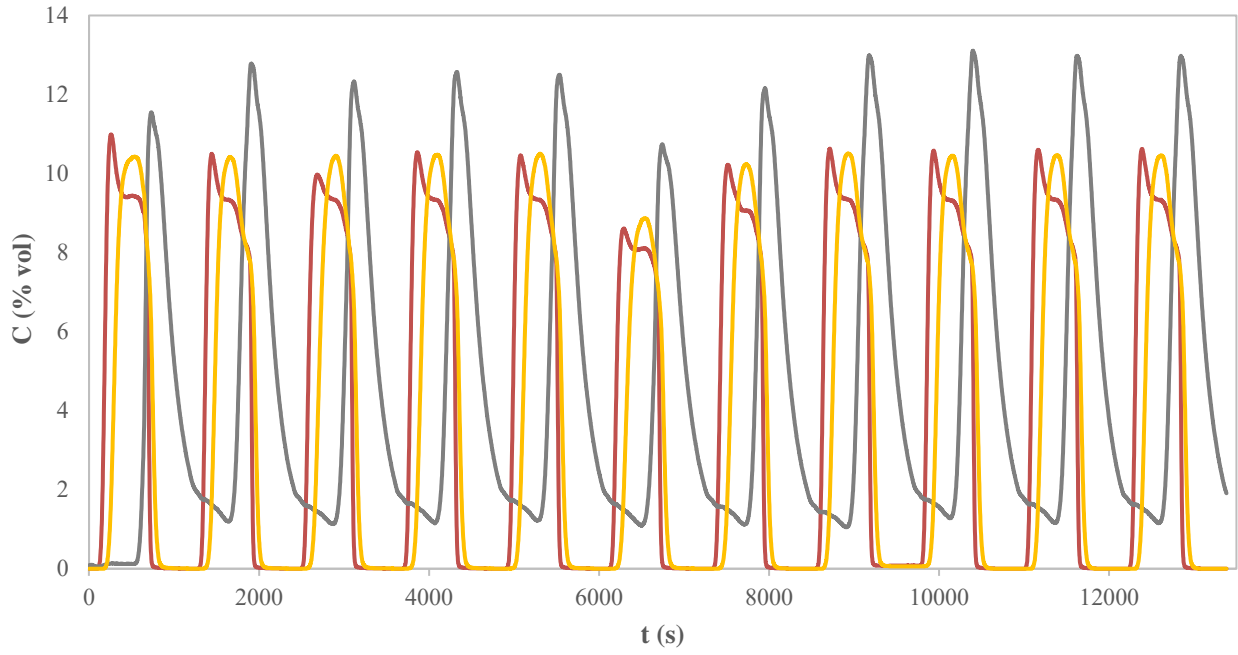
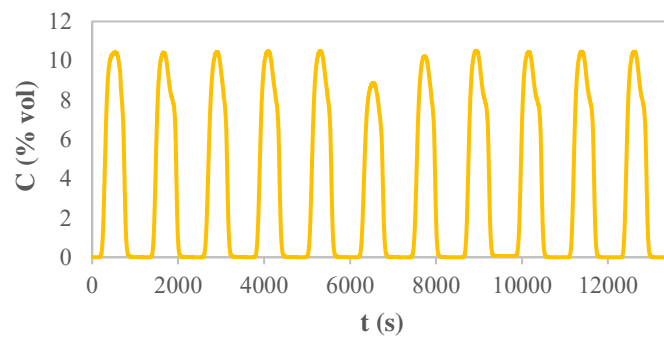
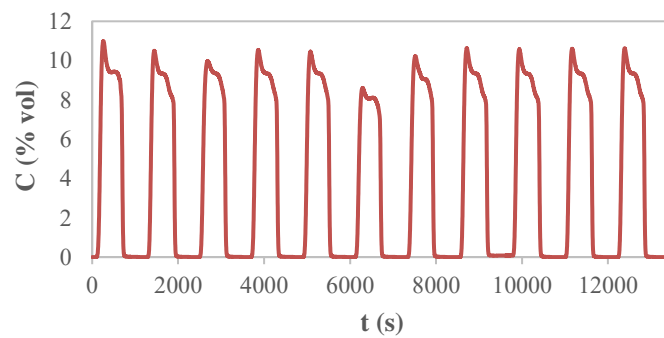


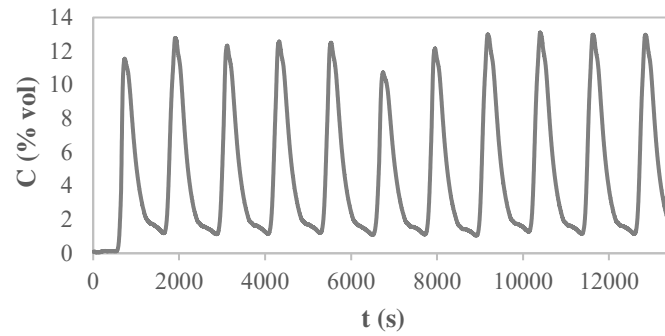
Figura 0-3 11 Ciclos de adsorción – desorción con carbono activo (Pd 3 bar)



(a)



(b)



(c)

Figura 0-4 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar

A continuación, se adjuntan las gráficas del ensayo tipo 3 con una presión de desorción de 0,5 bar.

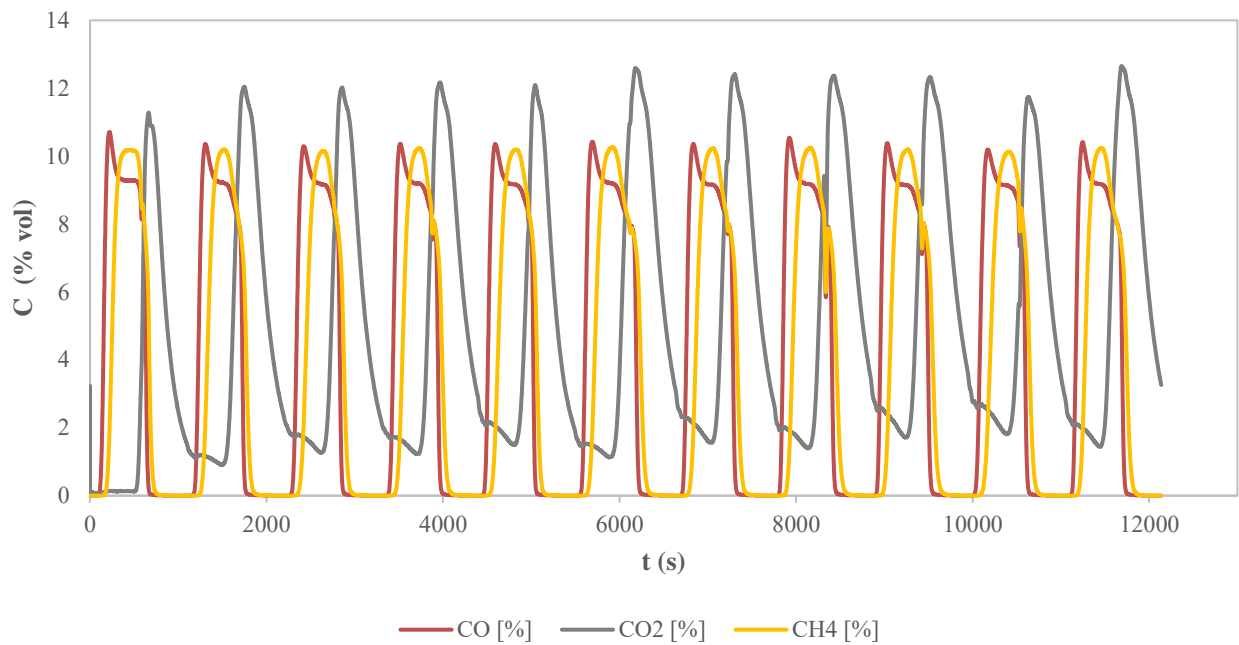
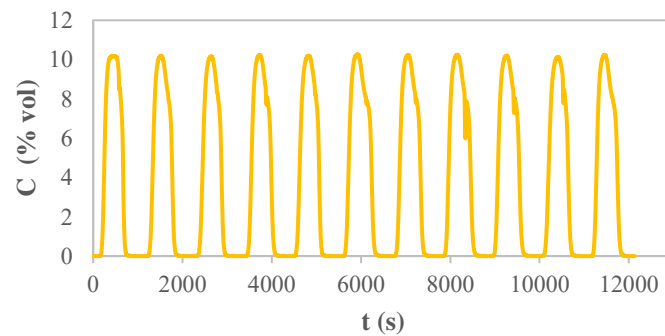
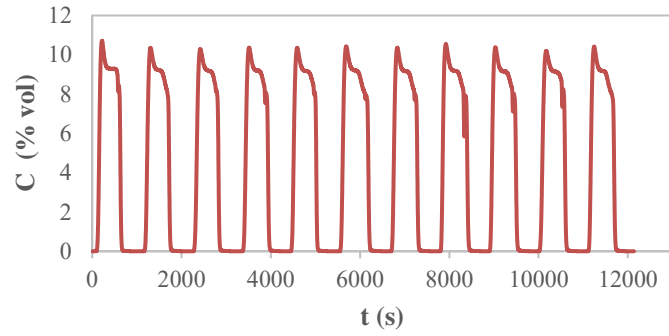


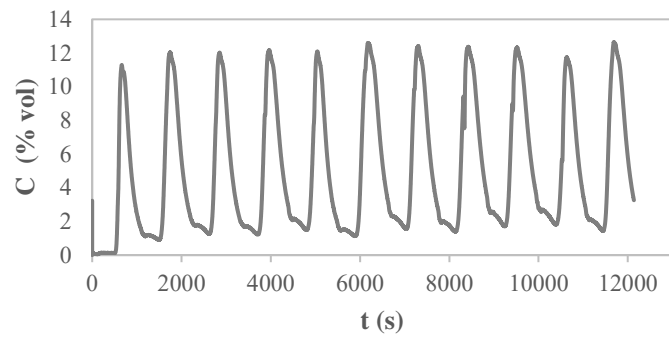
Figura 0-5 11 Ciclos de adsorción – desorción con carbón activo (Pd 0,5 bar)



(a)



(b)



(c)

Figura 0-6 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar

6.1.3 Sílica gel

Las gráficas relacionadas se realizan a una presión tanto de adsorción como desorción de 3 bar.

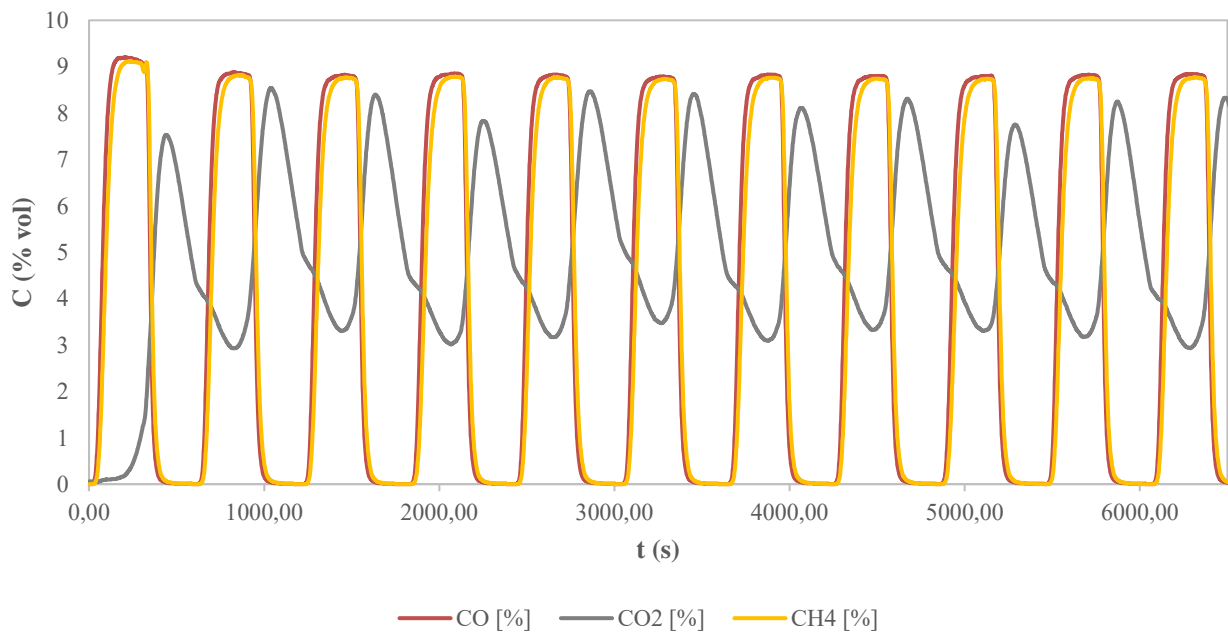
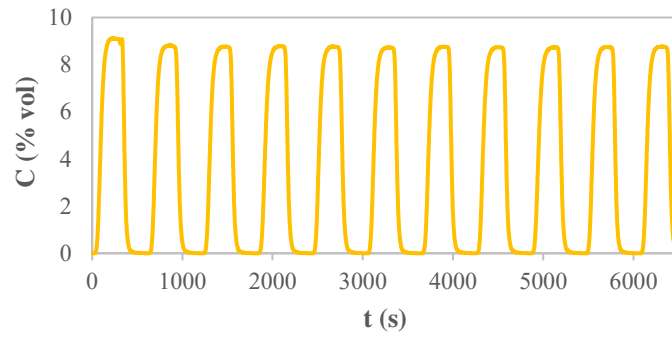
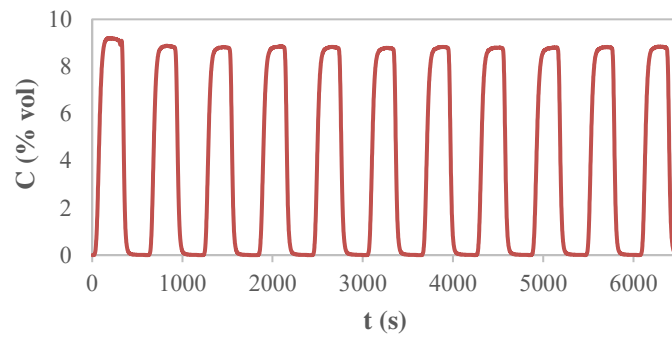


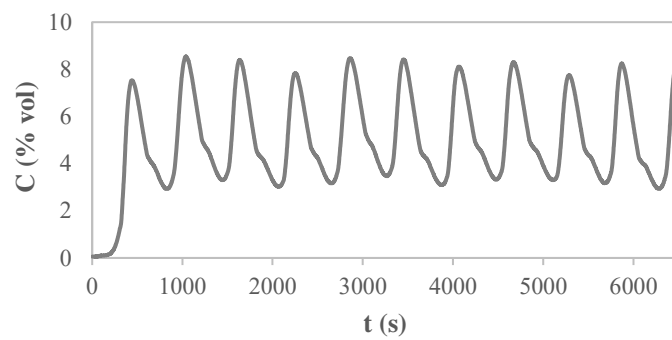
Figura 0-7 11 Ciclos de adsorción – desorción con sílica gel (Pd 3 bar)



(a)



(b)



(c)

Figura 0-8 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar

Las siguientes gráficas muestran el ensayo con una presión de desorción a 0,5 bar.

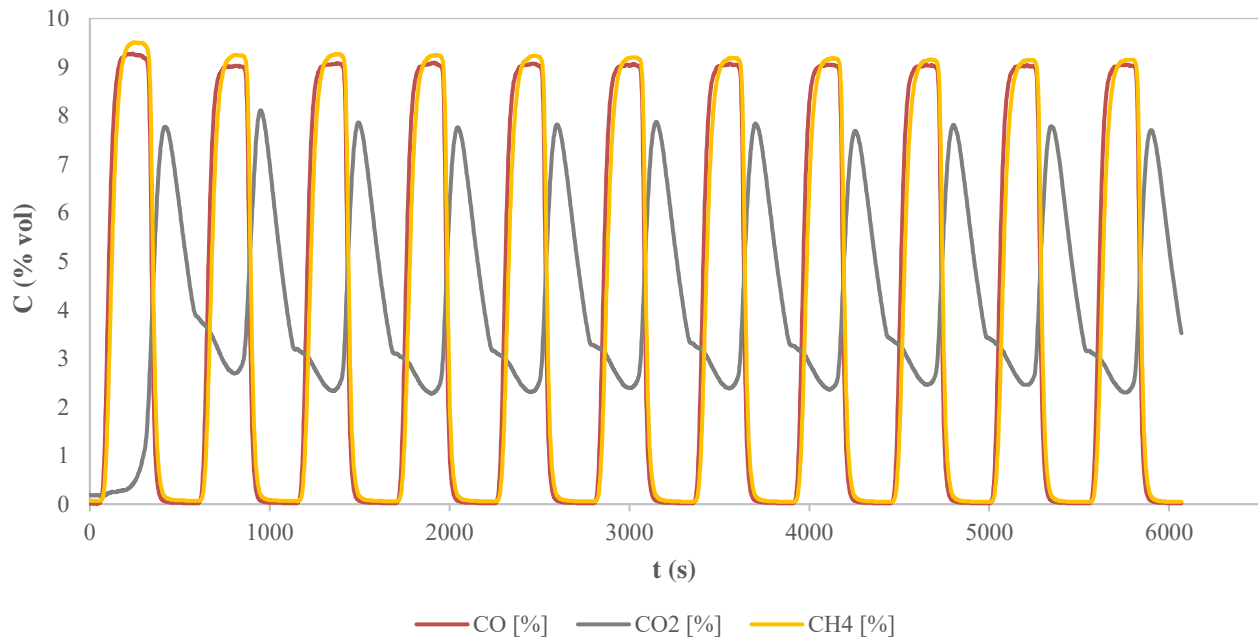
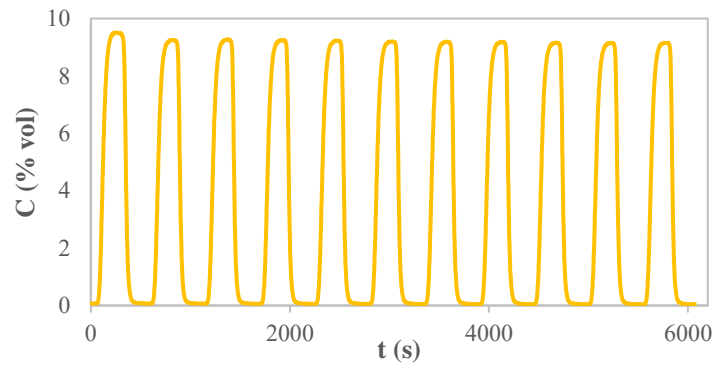
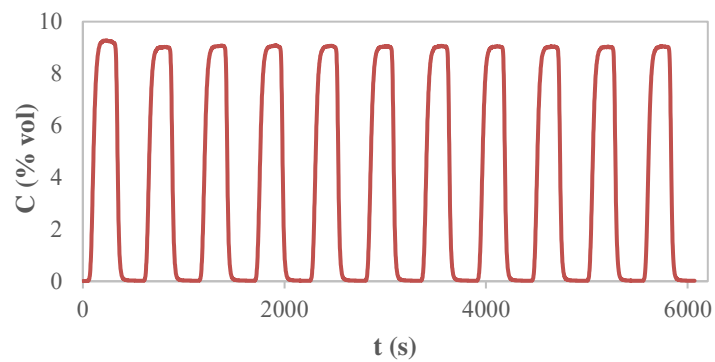


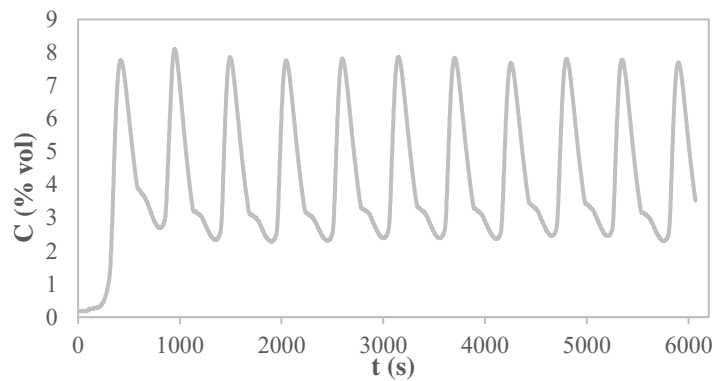
Figura 0-9 11 Ciclos de adsorción – desorción con sílica gel (Pd 0,5 bar)



(a)



(b)



(c)

Figura 0-10 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar

6.1.4 Zeolita natural

Las gráficas relacionadas se realizan a una presión tanto de adsorción como desorción de 3 bar. En el primer ciclo manipula incorrectamente la válvula de CO₂, por ello se observa un pico descendente en proporcional en cada uno de los gases.

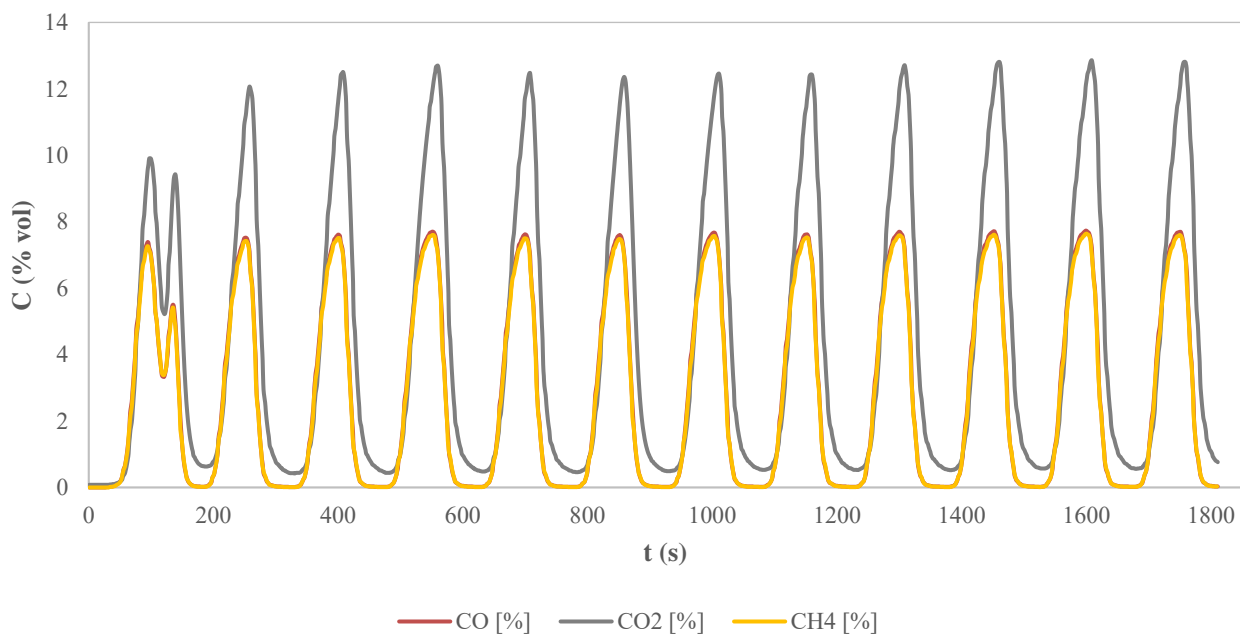
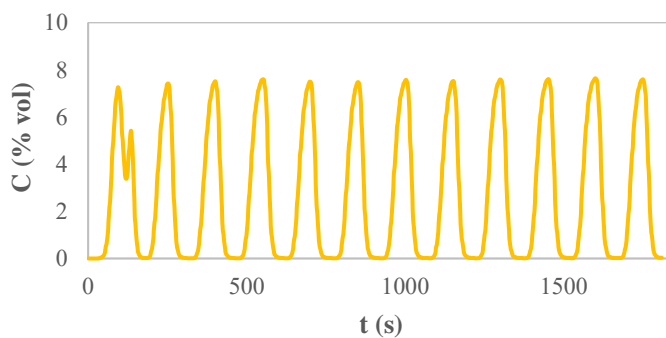
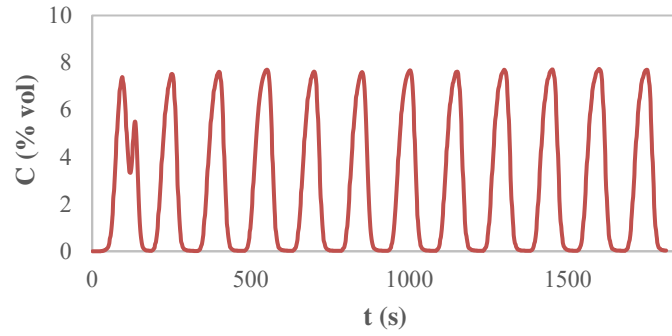


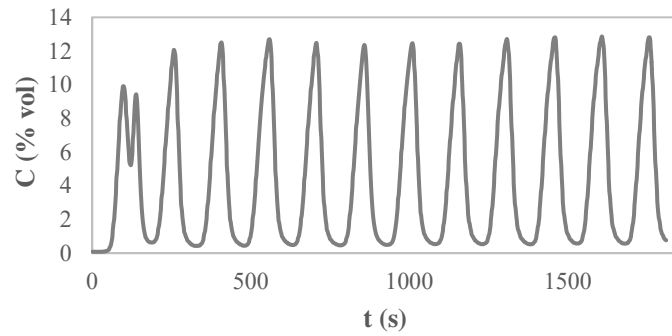
Figura 0-11 11 Ciclos de adsorción – desorción con zeolita natural (Pd 3 bar)



(a)



(b)



(c)

Figura 0-12 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 3 bar

Ciclo de adsorción-desorción de la zeolita natural con una presión de desorción de 0,5 bar.

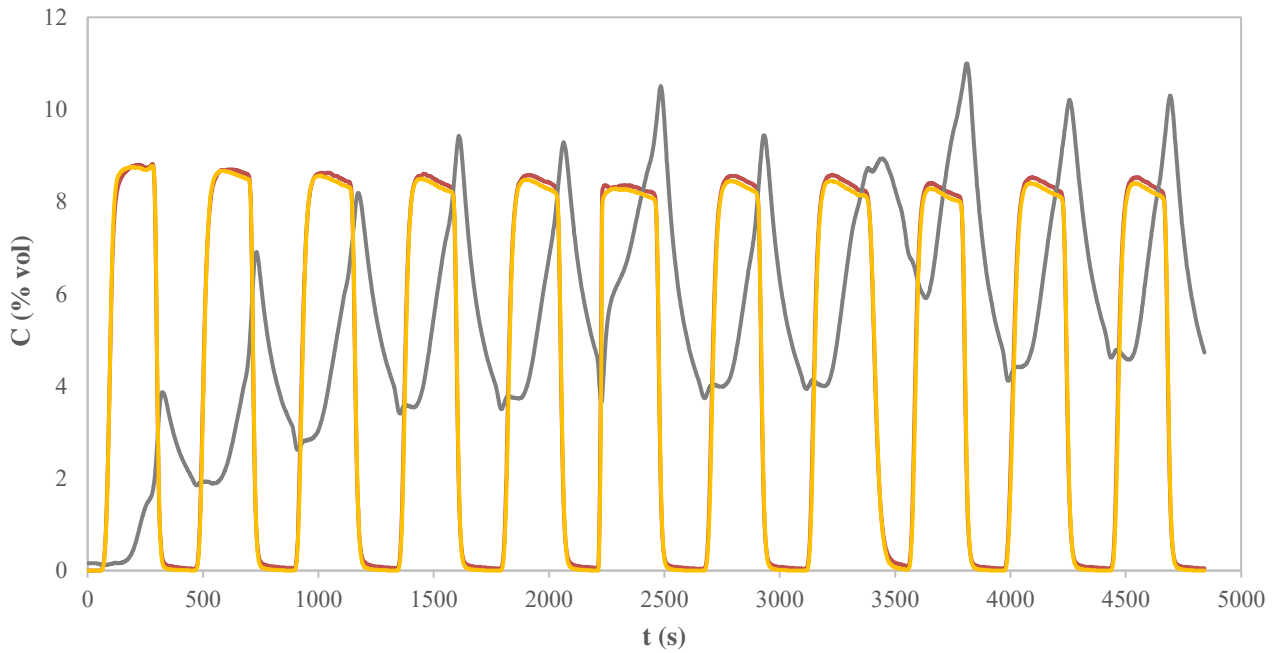


Figura 0-13 11 Ciclos de adsorción-desorción con la zeolita natural (Pd 0,5 bar)

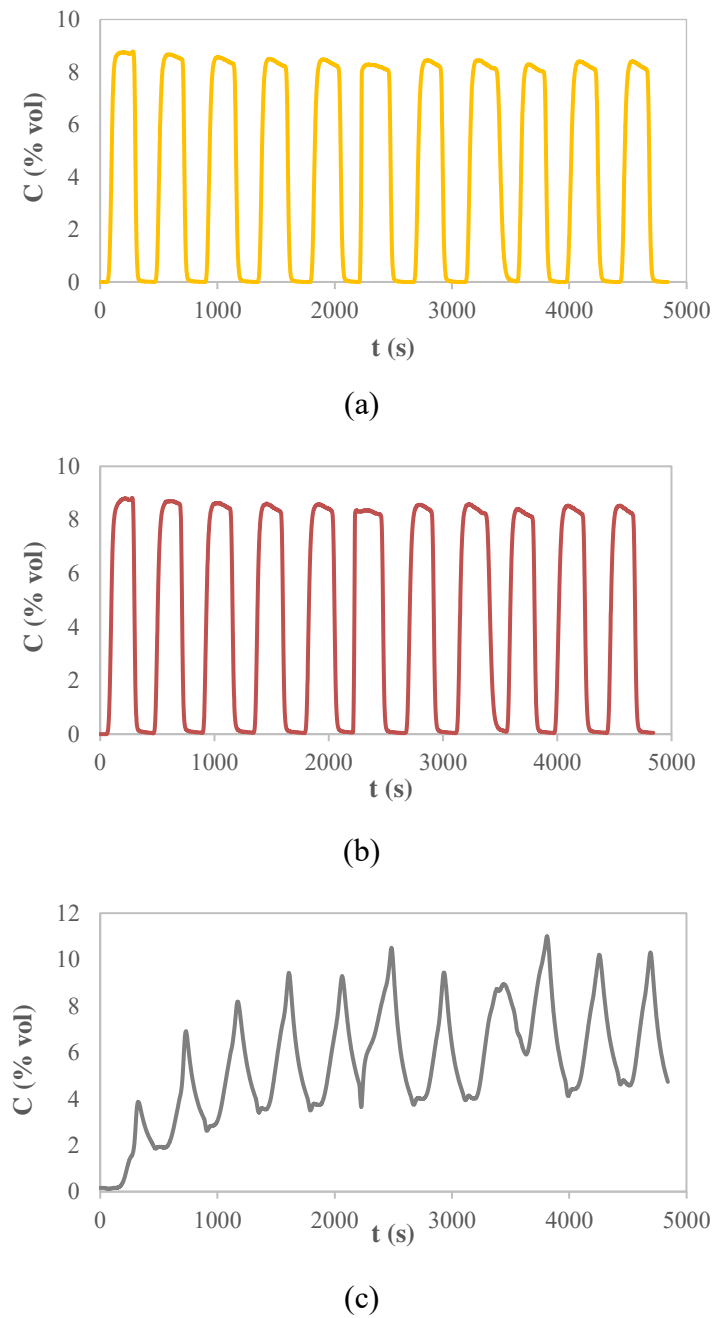


Figura 0-14 (a) CO, (b) CO₂, (c) CH₄ durante los 11 ciclos de adsorción-desorción a 0,5 bar

6.1.5 Zeolita natural calcinada 350 °C

6.2 Pendientes de las histéresis

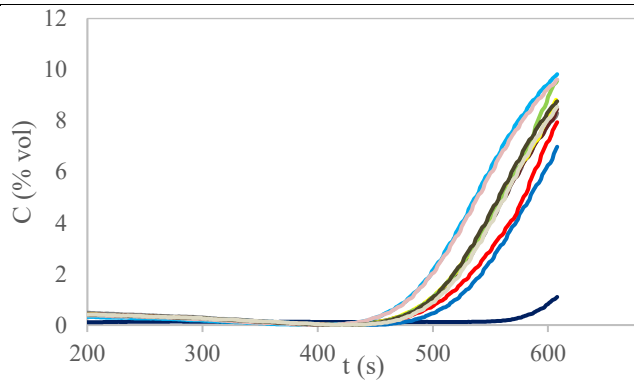
La leyenda empleada para todos los ensayos es la siguiente.

— ADSORCIÓN 1	— DESORCIÓN 1	— ADSORCIÓN 2	— DESORCIÓN 2	— ADSORCIÓN 3
— DESORCIÓN 3	— ADSORCIÓN 4	— DESORCIÓN 4	— ADSORCIÓN 5	— DESORCIÓN 5
— ADSORCIÓN 6	— DESORCIÓN 6	— ADSORCIÓN 7	— DESORCIÓN 7	— ADSORCIÓN 8
— DESORCIÓN 8	— ADSORCIÓN 9	— DESORCIÓN 9	— ADSORCIÓN 10	— DESORCIÓN 10
— ADSORCIÓN 11	— DESORCIÓN 11			

Figura 0-19 Leyenda gráfica histéresis

6.2.1 Carbón activo

Presión desorción 3 bar



Presión desorción 0,5 bar

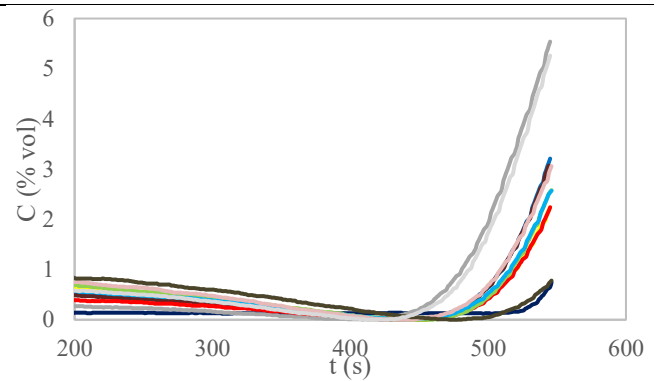
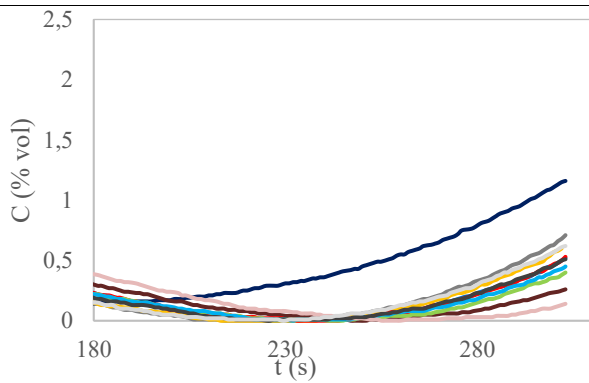


Figura 0-20 Pendientes de los ciclos de histéresis del carbón activo. CO₂ (%) frente a t (s)

6.2.2 Sílica gel

Se relacionan los ciclos de histéresis de la sílica gel de los dos tipos de ensayo.

Presión desorción 3 bar



Presión desorción 0,5 bar

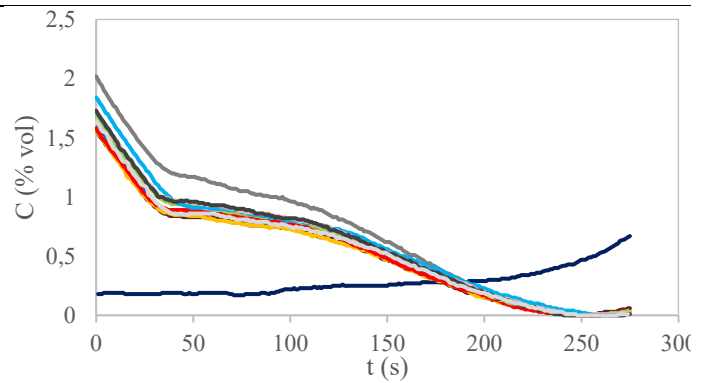
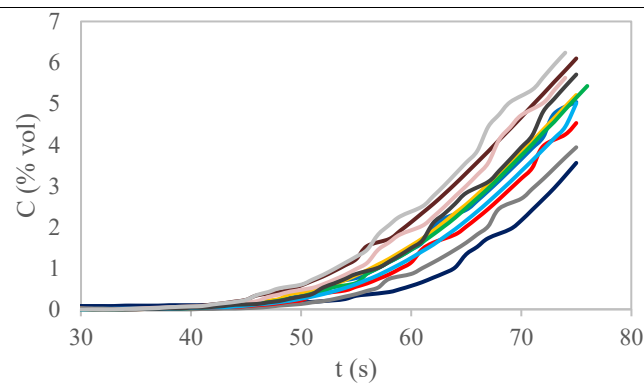


Figura 0-21 Pendientes de los ciclos de histéresis de la sílica gel CO₂ (%) frente a t (s)

6.2.3 Zeolita natural

Se relacionan los ciclos de histéresis de la zeolita natural de los dos tipos de ensayo.

Presión desorción 3 bar



Presión desorción 0,5 bar

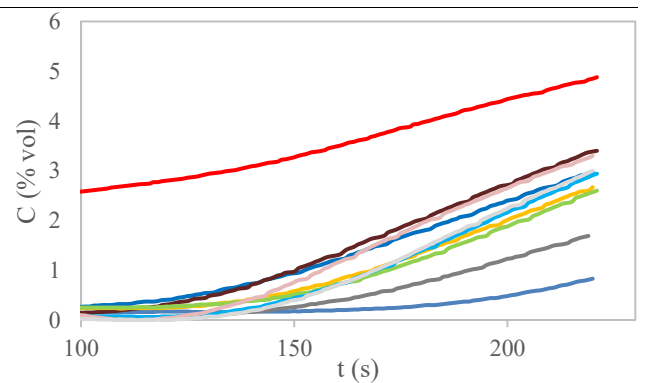


Figura 0-22 Pendientes de los ciclos de histéresis de la zeolita natural. CO₂ (%) frente a t (s)

6.2.4 Zeolita natural calcinada 350 °C

A continuación, se adjuntan los ciclos de histéresis de la zeolita natural calcinada 350 °C de los dos tipos de ensayo.

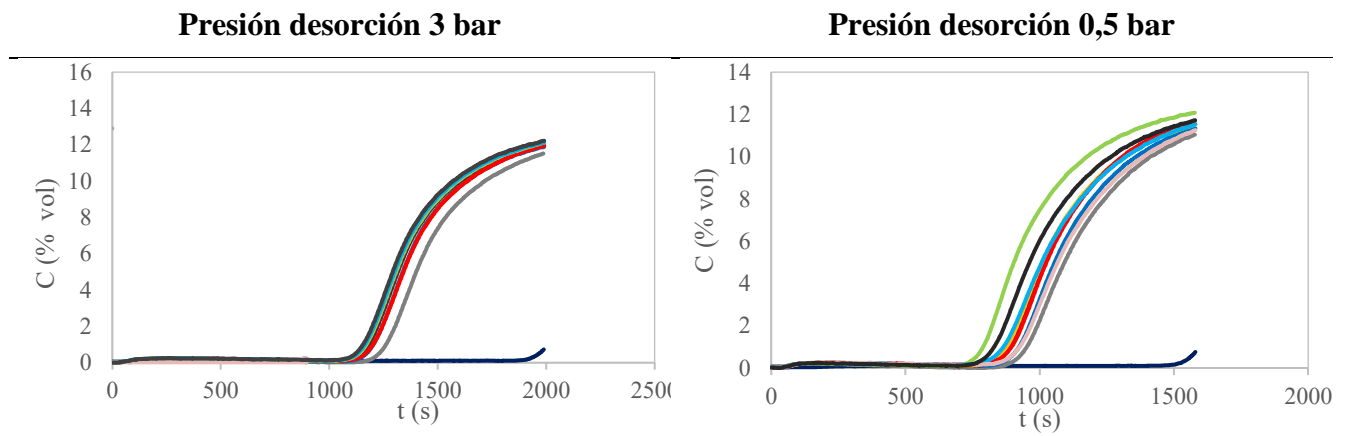


Figura 0-23 Pendientes de los ciclos de histéresis de la zeolita natural calcinada 350 °C. CO₂ (%) frente a t (s)