Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**POSGRADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

**TESIS**

# "Evaluación de la captura de $CO_2$ mediante adsorción – desorción en presencia de vapor de agua utilizando resinas de intercambio iónico"

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)**


Presenta: **I.Q. Miriam Janely de Avila Ibarra**

Matrícula: **2231801588**

Correo electrónico: **miriamdeavilaibarra@gmail.com**

Director: **Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita**


Jurado:

Presidente: **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea**

Secretario: **Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza**

Vocal: **Dr. Miguel Torres Rodríguez**

Iztapalapa, Ciudad de México a 17 de octubre de 2025

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

## DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Evaluación de la captura de $CO_2$ mediante adsorción – desorción en presencia de vapor de agua utilizando resinas de intercambio iónico**

Tesis para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)**

Presenta:

**I. Q. Miriam Janely de Avila Ibarra**

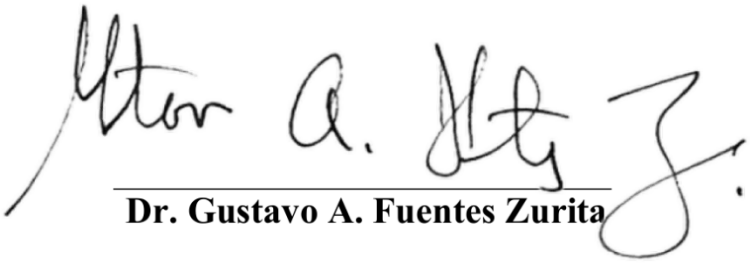
Sinodales:

**Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza**

**Dr. Miguel Torres Rodríguez**

**Dr. Heriberto Pfeiffer Perea**

Director:



**Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita**

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

*A mis padres, por todo su amor y cariño,*
*por no cortarme las alas y dejarme volar,*
*son y siempre serán mi motor*
*para seguir avanzando*
*y cumpliendo metas.*

## Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa, por darme la oportunidad de ser parte de su comunidad académica, por brindarme su apoyo para seguir creciendo personal y profesionalmente y por poner en mis manos las herramientas suficientes para poder concluir este gran logro lleno de conocimientos y sabiduría.

A mi asesor, el Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita por los conocimientos compartidos, el apoyo incondicional y la confianza absoluta.

Al CONAHCYT, por el apoyo brindado para el desarrollo de este proyecto.

A mis revisores, por tomarse el tiempo de revisar este trabajo, sus valiosas aportaciones hacen de esta tesis un trabajo de calidad.

A mis profesores, especialmente al Dr. J. Alberto Ochoa Tapia, por su atención hacía nosotros, sus alumnos, su disponibilidad a enseñar siempre y su paciencia.

A mis padres, por su apoyo incondicional y su amor infinito, porque sus raíces son tan sólidas que perduran desde y hasta cualquier lugar.

A mis hermanas y sobrinas, por mostrar siempre su admiración y orgullo a mi persona, seguiré trabajando para que esa imagen perdure siempre.

A mis amigas y compañeras de clase, este logro es de todas nosotras.

A mis amigas y compañeras de casa, gracias por hacer menos solitario mi periodo en este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio, por los conocimientos compartidos, los buenos ratos dentro y fuera del laboratorio y los aprendizajes del día a día.

## Resumen

En este trabajo se investigó la captura y liberación de dióxido de carbono ($CO_2$) utilizando tres resinas de intercambio iónico: Lewatit VP OC1065, Purolite A110 y Amberlite IRA-96, con el objetivo de evaluar su desempeño en condiciones dinámicas y desarrollar y aplicar un modelo matemático original que describe el proceso de adsorción con mayor precisión que los enfoques convencionales reportados en la literatura.

Se obtuvieron curvas de ruptura experimentales tanto para $CO_2$ como para vapor de agua ($H_2O$). La capacidad máxima de adsorción de $CO_2$ fue de 1.91 mol/Kg para Lewatit VP OC1065, 0.69 mol/Kg para Purolite A110 y 0.30 mol/Kg para Amberlite IRA-96, mientras que para $H_2O$ se registraron 2.14, 1.10 y 1.14 mol/Kg, respectivamente. Las curvas de ruptura de $CO_2$ fueron ajustadas mediante un modelo propuesto de flujo pistón con dispersión axial, el cual se resolvió mediante un sistema de tres ecuaciones diferenciales parciales.

La implementación numérica del modelo permitió también simular el perfil de concentración a lo largo de la columna en distintos tiempos, lo que ofreció una herramienta poderosa para visualizar el avance del frente de adsorción y validar el comportamiento transitorio del sistema. El ajuste de las curvas de capacidad de adsorción mostró una cinética de adsorción de pseudo segundo orden para el $CO_2$ y para el $H_2O$. Además, las isotermas de adsorción para ambos compuestos, fueron definidas por la isoterma de Freundlich.

Durante la etapa de desorción, el comportamiento del sistema fue descrito utilizando el modelo de Polanyi-Wigner, a partir del cual se estimaron energías de activación de 50 kJ/mol y factores de frecuencia del orden de $10^5$ $s^{-1}$. El análisis por espectroscopía FTIR reveló la formación de especies químicas adsorbidas, como bicarbonato, confirmando la interacción del $CO_2$ con grupos funcionales presentes en las resinas.

En conjunto, este estudio no solo aporta datos experimentales relevantes sobre el comportamiento de nuevas resinas adsorbentes, sino que introduce una metodología de modelado avanzada, y no reportada previamente, que permite predecir el comportamiento de la columna con gran detalle, constituyendo un aporte original y significativo al diseño de procesos de captura de $CO_2$.

# Índice

1 Antecedentes ..... 1
1.1 Captura de dióxido de carbono ..... 1
1.1.1 Proceso de captura de $CO_2$ en postcombustión ..... 2
1.2 Aminas como materiales adsorbentes para la captura de $CO_2$ ..... 3
1.2.1 Reacción de quimisorción entre $CO_2$ y aminas sólidas ..... 4
1.2.2 Caracterización de compuestos en la quimisorción de $CO_2$ en aminas sólidas ..... 6
1.2.3 Resinas de intercambio iónico como material adsorbente en la captura de $CO_2$ ..... 10
1.3 Uso de dióxido de carbono capturado ..... 16
2 Definición del problema ..... 18
3 Hipótesis ..... 19
4 Objetivos ..... 19
4.1 Objetivo general ..... 19
4.2 Objetivos específicos ..... 19
5 Metodología ..... 20
5.1 Materiales ..... 20
5.1.1 Propiedades del material adsorbente ..... 20
5.2 Sistema y condiciones de operación ..... 21
5.2.1 Variables del sistema ..... 21
5.2.2 Sistema de reacción ..... 21
5.2.3 Técnicas analíticas ..... 23
5.2.4 Métodos de análisis de resultados ..... 24
5.2.5 Modelos cinéticos de adsorción ..... 25
5.2.6 Isotermas de adsorción ..... 25
5.2.7 Ecuación de Polanyi – Wigner ..... 26

5.2.8 Caracterización de materiales adsorbentes ..... 26
6 Resultados ..... 27
6.1 Adsorción y desorción de $CO_2$ en condiciones secas utilizando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente ..... 27
6.1.1 Concentración constante y variación de flujos ..... 27
6.1.2 Flujo constante y variación en la masa del material adsorbente ..... 31
6.2 Estudio de los fenómenos de transferencia de masa presentes en el sistema ..... 32
6.2.1 Balance de materia ..... 33
6.2.2 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción ..... 36
6.2.3 Ajuste de datos para curvas de ruptura ..... 36
6.2.4 Ajuste de la isoterma de adsorción ..... 40
6.3 Captura de $CO_2$ y $H_2O$ en distintos materiales adsorbentes ..... 41
6.3.1 Lewatit VP OC1065 como material adsorbente ..... 41
6.3.2 Purolite A110 como material adsorbente ..... 49
6.3.3 Amberlite IRA 96 como material adsorbente ..... 55
6.4 Caracterización de los materiales adsorbentes antes y después de reacción ..... 60
7 Conclusiones ..... 64
8 Perspectivas a futuro ..... 65
9 Nomenclatura ..... 66
10 Abreviaturas ..... 68
11 Bibliografía ..... 69
12 Apéndices ..... 74
12.1 Curvas de calibración ..... 74
12.2 Conversión de concentración ..... 75
12.3 Cálculo de parámetros ..... 76

12.4 Código de Matlab ..... 78

# Índice de figuras

**Figura 1.** Tecnologías de captura de CO2 en postcombustión.[8] ..... 2
**Figura 2.** Análisis de la absorción de $CO_2$ a 30 ºC en función del tiempo para soluciones acuosas de aminas primaria (izquierda) y terciaria (derecha), contenidas en DMAE y MEA respectivamente. La alimentación de $CO_2$ fue a 1 bar, 5.5 $cm^3$/min en aminas primarias y 10.0 $cm^3$/min en aminas terciarias.[22] ..... 7
**Figura 3.** Perfil obtenido a partir de la diferencia entre el espectro después del pretratamiento y el espectro tomado a los 10 minutos de la adsorción de $CO_2$ y $H_2O$.[23] ..... 8
**Figura 4.** Espectros DRIFTS-IR in situ de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065 a diferentes temperaturas.[24] ..... 9
**Figura 5.** Espectros FTIR de Lewatit VP OC1065 antes y después de diversos ciclos adsorción – desorción.[25] ..... 10
**Figura 6.** Adsorción (A) y desorción (B) a 50 ºC y 10 % vol. de $CO_2$ con distintas cantidades de material adsorbente.[24] ..... 11
**Figura 7.** Curvas de adsorción (A) y desorción a temperatura programada (B) con concentración 10 % vol. de $CO_2$ y diferentes temperaturas de adsorción.[24] ..... 12
**Figura 8.** Capacidad de adsorción y contribuciones por cambio de presión y temperatura entre 30 y 70 ºC y desorción con $N_2$ puro hasta 120 ºC.[24] ..... 12
**Figura 9.** Isotermas de adsorción de $CO_2$ (A) medidas entre 30 y 100 ºC y de $H_2O$ (B) medidas entre 50 y 75 ºC para Lewatit VP OC1065.[26] ..... 13
**Figura 10.** Capacidad de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065 en función de la humedad relativa a tres distintas temperaturas con una $P_{CO2}$=40 Pa.[15] ..... 14
**Figura 11.** Curvas de capacidad de adsorción en diferentes IER comerciales a 50 ºC y 0.4 $CO_2/N_2$.[25] ..... 15
**Figura 12.** Velocidad de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065 a diferentes temperaturas y 0.98 $CO_2/N_2$.[25] ..... 16
**Figura 13.** Opciones de utilización de $CO_2$.[30] ..... 17
**Figura 14.** Diagrama del sistema de reacción. ..... 22
**Figura 15.** Señal digital de la concentración de $CO_2$ a lo largo de varios ciclos de adsorción – desorción. ..... 24

**Figura 16.** Curvas experimentales de concentración vs tiempo, indicando con el área sombreada la parte integrada para obtener la curva de capacidad de adsorción (A) y la curva de capacidad de desorción (B). ..... 25
**Figura 17.** Curvas de adsorción usando la resina Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente, con variación en el flujo total de gases manteniendo una misma concentración a $T_{ads}$=40 ºC. ..... 28
**Figura 18.** Curvas de capacidad de adsorción usando Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente con variación en el flujo total de gases manteniendo una misma concentración a $T_{ads}$=40 ºC. ..... 29
**Figura 19.** Curvas de desorción usando Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente con variación en el flujo del gas acarreador ($N_2$) y una $T_{des}$=$T_{ads}$ (40 ºC) – 110 ºC..... 30
**Figura 20.** Curvas de capacidad de desorción usando Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente con variación en el flujo del gas acarreador ($N_2$) y una $T_{des}$=$T_{ads}$ (40 ºC) – 110 ºC. ..... 30
**Figura 21.** Concentración vs tiempo en etapa de desorción usando la misma concentración de $CO_2$ para los tres experimentos. Se aplico el aumento de temperatura desde $T_{ads}$ hasta 110 ºC a partir de los 400 s aproximadamente para los experimentos 1 y 3. Para el experimento 2 se aplicó a partir de los 2800 s aproximadamente. ..... 31
**Figura 22.** Concentración vs tiempo a distintos valores de F/W (A) con variación en la cantidad de material adsorbente manteniendo flujos y concentraciones iguales a $T_{ads}$=29 ºC. Curvas de subida traspuestas (B) que indican saturación similar en la columna. ..... 32
**Figura 23.** Visualización del sistema a distintas escalas para el estudio del transporte de masa. Se observa la columna empacada (a), el transporte de la fase fluida a través y dentro del material adsorbente (b y c) y los grupos funcionales amino que están presentes en las IER y que reaccionan con el $CO_2$..... 33
**Figura 24.** Perfil de una función escalón (A) en donde la concentración sube instantáneamente a la concentración inicial y perfil de la señal experimental a la entrada de la columna (B). ..... 35
**Figura 25.** Curvas de ruptura experimentales a diferentes concentraciones de $CO_2$ (línea roja punteada) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo propuesto de flujo pistón con dispersión axial (FPDA)..... 37

**Figura 26.** Perfil de concentración a lo largo de la columna de adsorción a diferentes tiempos obtenido mediante la simulación del modelo propuesto FPDA usando una $C_{CO2}$=1.7 mol/$m^3$. ..... 38
**Figura 27.** Curvas de capacidad de adsorción a través del tiempo (A) y a lo largo de la columna (B) obtenidas a partir de la simulación del modelo propuesto FPDA usando una $C_{CO2}$=1.7 mol/$m^3$. ..... 39
**Figura 28.** Comparación de la curva de ruptura experimental y el ajuste de datos utilizando una función escalón como condición de frontera (A) y un modelo de pseudo primer orden como cinética de reacción (B). ..... 39
**Figura 29.** Ajuste de isotermas de adsorción (líneas sólidas) en datos experimentales (círculos) usando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente y a una $T_{ads}$=35 ºC..... 40
**Figura 30.** Curvas de ruptura para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Lewatit VP OC1065 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~33 – 35 ºC. ..... 42
**Figura 31.** Curvas de capacidad de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Lewatit VP OC1065 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~33 – 35 ºC..... 42
**Figura 32.** Curvas de ruptura experimentales (línea roja punteada) a diferentes concentraciones de $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo FPDA usando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente. ..... 43
**Figura 33.** Curva de capacidad de adsorción divida en una adsorción completa de $CO_2$ (zona I) y la saturación del material adsorbente (zona II). ..... 44
**Figura 34.** Ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales a partir de los MLPPO y MLPSO para el $CO_2$ (A) y el $H_2O$ (B) usando como material adsorbente Lewatit VP OC1065..... 45
**Figura 35.** Ajuste de las isotermas de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) utilizando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente a diferentes temperaturas de adsorción. ..... 47
**Figura 36.** Ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura a partir de la ecuación de Polanyi – Wigner usando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente..... 49
**Figura 37.** Curvas de ruptura para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Purolite A110 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~36 – 40 ºC. ..... 50
**Figura 38.** Curvas de capacidad de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Purolite A110 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~36 – 40 ºC. ..... 51

**Figura 39.** Curvas de ruptura experimentales a diferentes concentraciones de $CO_2$ (línea roja punteada) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo FPDA usando Purolite A110 como material adsorbente. ..... 52
**Figura 40.** Ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales a partir de los MLPPO y MLPSO para el $CO_2$ (A) y el $H_2O$ (B) usando como material adsorbente Purolite A110. ..... 52
**Figura 41.** Ajuste de las isotermas de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) utilizando Purolite A110 como material adsorbente a una $T_{ads}$~36 – 40 ºC. ..... 54
**Figura 42.** Ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura a partir de la ecuación de Polanyi – Wigner usando Purolite A110 como material adsorbente. ..... 55
**Figura 43.** Curvas de ruptura para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Amberlite IRA 96 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~34 – 39 ºC. ..... 55
**Figura 44.** Curvas de capacidad de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Amberlite IRA 96 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~34 – 39 ºC. ..... 56
**Figura 45**. Curvas de ruptura experimentales (línea roja punteada) a diferentes concentraciones de $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo FPDA usando Amberlite IRA 96 como material adsorbente. ..... 57
**Figura 46.** Ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales a partir de los MLPPO y MLPSO para el $CO_2$ (A) y el $H_2O$ (B) usando como material adsorbente Amberlite IRA 96. ..... 57
**Figura 47.** Ajuste de las isotermas de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) utilizando Amberlite IRA 96 como material adsorbente a una $T_{ads}$~34 – 39 ºC. ..... 59
**Figura 48.** Ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura a partir de la ecuación de Polanyi – Wigner usando Amberlite IRA 96 como material adsorbente. ..... 60
**Figura 49.** Espectro FTIR de los materiales adsorbentes antes de ser usados en la adsorción y sin ningún pretratamiento en donde se identifican las aminas primas para Lewatit VP OC1065 y Purolite A110 y las aminas secundarias en Amberlite IRA 96. ..... 61
**Figura 50.** Espectro FTIR de bicarbonato de sodio y Lewatit VP OC1065 antes y después de la adsorción en donde se identifican nuevos enlaces que coinciden con la formación de bicarbonato durante la etapa de adsorción. ..... 62

**Figura 51.** Espectro FTIR de bicarbonato de sodio y Amberlite IRA 96 antes y después de la adsorción en donde se identifican nuevos enlaces que coinciden con la formación de bicarbonato durante la etapa de adsorción. ..... 63
**Figura 52.** Curva de calibración para el $CO_2$ (Criogas) ..... 74
**Figura 53.** Curva de calibración para el $N_2$ (PRAXAIR). ..... 75

# Índice de tablas

**Tabla 1.** Descripción de las características físicas y químicas de las IER a utilizar. ..... 20
**Tabla 2.** Parámetros para las isotermas de adsorción según los datos experimentales. ..... 40
**Tabla 3.** Relación de flujos utilizados en la etapa de adsorción. ..... 41
**Tabla 4.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $CO_2$ ($C_1$>$C_5$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Lewatit VP OC1065. ..... 46
**Tabla 5.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $H_2O$ ($C_0$>$C_5$>$C_4$>$C_1$>$C_2$>$C_3$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Lewatit VP OC1065. ..... 46
**Tabla 6.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065. ..... 48
**Tabla 7.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $H_2O$ en Lewatit VP OC1065. ..... 48
**Tabla 8.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $CO_2$ ($C_1$>$C_5$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Purolite A110. ..... 53
**Tabla 9.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $H_2O$ ($C_3$>$C_2$>$C_0$>$C_4$>$C_5$>$C_1$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Purolite A110. ..... 53
**Tabla 10.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $CO_2$ y $H_2O$ en Purolite A110. ..... 54
**Tabla 11.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $CO_2$ ($C_1$>$C_5$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Amberlite IRA 96. ..... 58
**Tabla 12.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $H_2O$ ($C_0$>$C_4$>$C_5$>$C_1$>$C_2$>$C_3$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Amberlite IRA 96. ..... 58
**Tabla 13.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $CO_2$ y $H_2O$ en Amberlite IRA 96. ..... 59
**Tabla 14.** Parámetros de correlación de presión de vapor para $H_2O$. ..... 75

# 1 Antecedentes

El dióxido de carbono ($CO_2$) es un gas de efecto invernadero y su aumento en la atmósfera es una de las causas más importantes del calentamiento global y del cambio climático,[1] su concentración actual en la atmósfera (421.49 ppm)[2] ha provocado un aumento de la temperatura global de cerca de 1.5 ºC en promedio y un aumento del nivel del mar de 101.4 mm comparado con los niveles de 1993.[3,4] La mayor parte de las emisiones de este gas provienen de las fuentes de energía,[5] iniciándose con la Revolución Industrial. Según el Instituto de Energía (EI)[4], el total de emisiones a partir de la producción de energía en 2024 fue de 35,491.8 millones de toneladas de dióxido de Carbono.

Debido a la gran influencia del $CO_2$ en el cambio climático, las tecnologías para la captura, utilización y almacenamiento de $CO_2$ se han vuelto temas de gran interés que ofrecen la posibilidad de reducir las emisiones.

## *1.1 Captura de dióxido de carbono*

La captura de $CO_2$ puede hacerse de tres maneras: precombustión, postcombustión y oxicombustión.[3] La destilación criogénica, la separación por membranas y la adsorción física o química mediante líquidos y sólidos son tecnologías que se han utilizado para ello.[5]

La captura y almacenamiento de carbono (carbon capture and storage, CCS) se considera una parte fundamental de muchos planes de mitigación del cambio climático, ya que permite utilizar la economía actual basada en combustibles fósiles con menores emisiones de $CO_2$ mientras se avanza hacia un futuro sustentado en energía renovables.[6] Como tal, la CCS limita o evita por completo la liberación a la atmósfera del $CO_2$ resultante de los procesos de combustión de los combustibles incluyendo a la biomasa. Bien manejada, la captura y almacenamiento de $CO_2$ pueden resultar en una disminución neta de las emisiones de $CO_2$ a la atmósfera.[7]

Uno de los procesos factibles para la reducción de emisiones es la captura por postcombustión del $CO_2$ presente en los gases de combustión provenientes de procesos fijos de combustión directa, como en las termoeléctricas y calderas.

### *1.1.1 Proceso de captura de $CO_2$ en postcombustión*

La captura de $CO_2$ en poscombustión puede eliminar $CO_2$ y otros gases de la quema de combustibles fósiles, basándose en mecanismos de adsorción/absorción físicos o químicos. Según el tipo de proceso de captura, éstos se pueden clasificar en: adsorción, absorción y separación por membrana, como se muestra en la **Figura 1**. La regeneración, necesaria después de la captura por adsorción o absorción, puede llevarse a cabo mediante cambios de temperatura (temperature swing adsorption, TSA), cambios de presión (pressure swing adsorption, PSA), uso de vacío (vacuum swing adsorption, VSA), cambios eléctricos (eletrical swing adsorption, ESA) y procesos híbridos.[8]

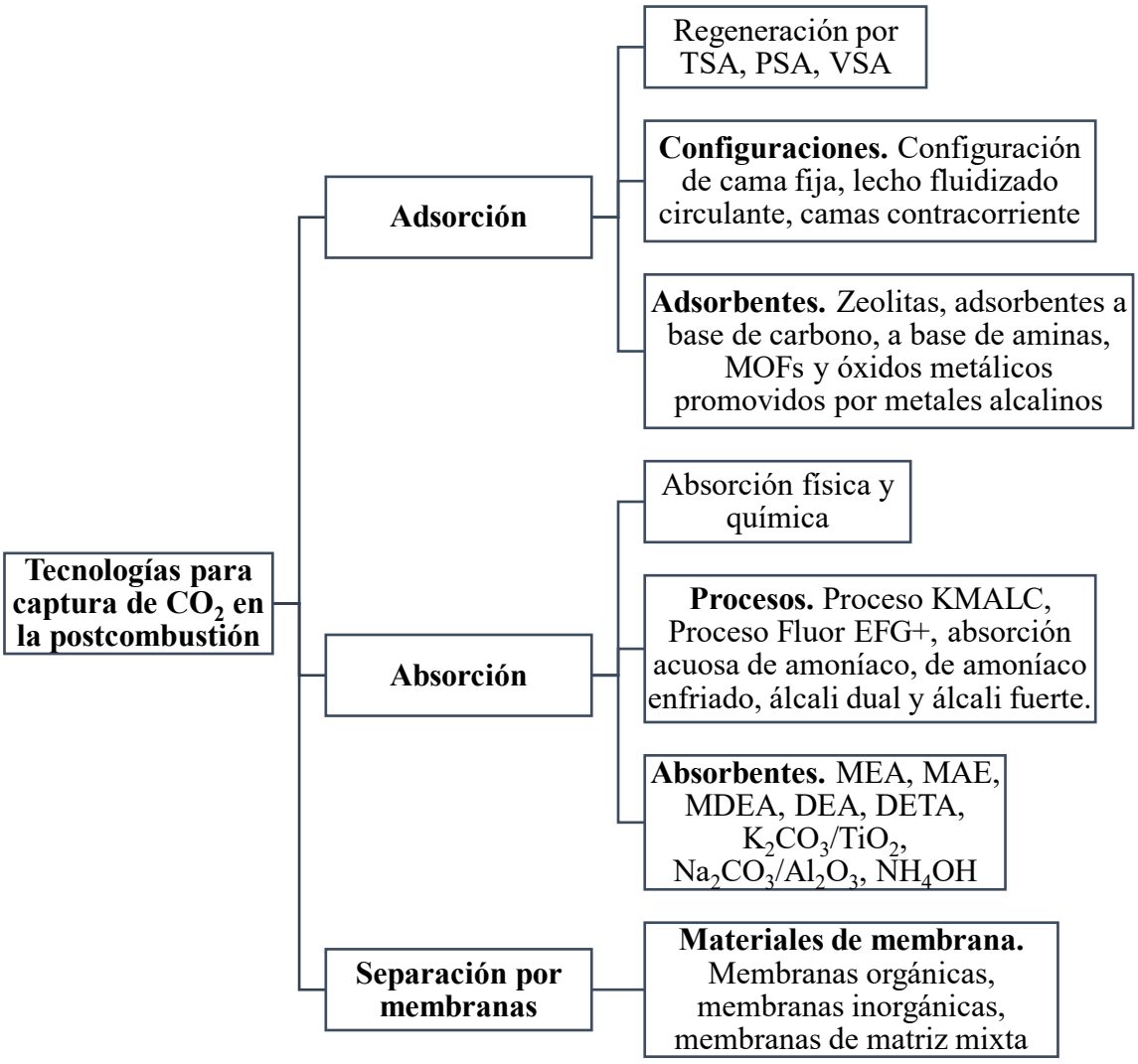



**Figura 1.** Tecnologías de captura de $CO_2$ en postcombustión.[8]

En la captura por postcombustión (post-combustion capture, PCC), el $CO_2$ debe separarse de una mezcla conteniendo principalmente $N_2$, $H_2O$, $O_2$ y otros componentes menores como CO, $NO_x$ y $SO_x$.

En una central típica que utiliza carbón, la tecnología empleada para eliminar el $CO_2$ del gas de combustión se basa en un disolvente, generalmente compuesto por aminas acuosas, que absorbe selectiva y reversiblemente el $CO_2$.[9] Sin embargo, aunque cuentan con alta capacidad de captura, las aminas en solución tienen inconvenientes debido a su corrosividad, a la contaminación del equipo de proceso y a la elevada energía de regeneración, lo que ha incitado a buscar alternativas. Una de ellas comprende la inmovilización de aminas sobre soportes para generar un adsorbente sólido de menor costo y consumo de energía de recuperación.[10,11] La captura basada en adsorción comprende un proceso cíclico en el que las moléculas de $CO_2$ se unen con el material adsorbente, ya sea mediante fisisorción, causada por fuerzas intermoleculares débiles como lo son las fuerzas de London, Van der Waals o dipolo – dipolo, o mediante quimisorción, con interacciones fuertes entre el adsorbente y el adsorbato que incluyen la formación de complejos, enlaces covalentes o quelación.[12,13]

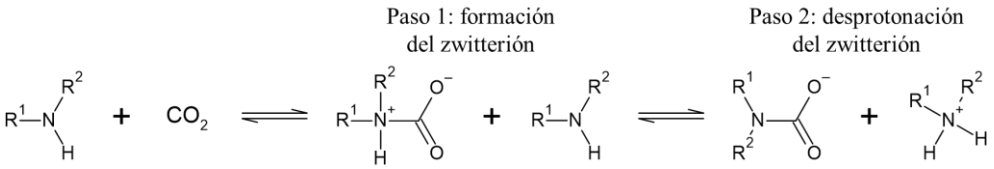
### *1.2 Aminas como materiales adsorbentes para la captura de $CO_2$*

El material adsorbente es clave en el proceso de adsorción de $CO_2$. Las características importantes de un buen adsorbente son: 1) la capacidad de adsorción, que indica la cantidad capaz de adsorberse por unidad de masa y que determina la cantidad requerida de material adsorbente y el tamaño de la columna de adsorción; 2) el costo del material y la temperatura de regeneración son cruciales para el desempeño económico del proceso; y 3) la estabilidad bajo operación cíclica, es decir, la capacidad de mantener la eficiencia de adsorción durante ciclos continuos de adsorción – desorción.[13,14]

Los adsorbentes sólidos conteniendo aminas requieren baja energía para su regeneración, tienen alta capacidad de adsorción, buena estabilidad y rápida adsorción en comparación con otros adsorbentes químicos.[13] Otra propiedad importante de estos materiales es que en presencia de agua la capacidad de adsorción de $CO_2$ no se degrada. En muchos casos, incluso se ha encontrado que la presencia de vapor de $H_2O$ aumenta la capacidad de adsorción de $CO_2$. Esta es una ventaja importante de este tipo de adsorbentes, ya que los gases de combustión contienen tanto o más $H_2O$ que $CO_2$.[15]

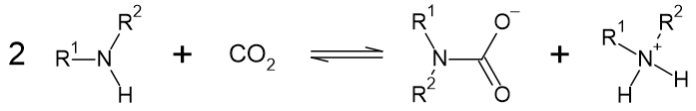
### *1.2.1 Reacción de quimisorción entre $CO_2$ y aminas sólidas*

Como ya se mencionó anteriormente, la adsorción de $CO_2$ utilizando materiales adsorbentes funcionalizados con grupos amina implica una reacción química, misma que puede variar con la naturaleza de la amina (amina primaria, secundaria o terciaria), influyendo en la capacidad de adsorción, la rapidez de adsorción y el mecanismo de reacción. La reacción de aminas primarias y secundarias con $CO_2$ en ausencia de humedad puede ser descrita mediante el mecanismo zwitterion propuesto originalmente por Caplow y reintroducido por Danckwerts.[10] Este mecanismo comprende la formación de carbamato de amonio en dos pasos (**Reacción. (1)**); en el primero, el $CO_2$ reacciona con la amina para formar un zwitterión, el que se desprotona mediante reacción con una base que puede ser agua, un ion hidroxilo, u otra amina, la que toma el papel de base en ausencia de agua.[9,10,16]




**Reacción. (1)**

En este mecanismo, generalmente considerado válido en el caso de aminas primarias, secundarias y aminas con moderado impedimento estérico, se requiere de dos aminas por lo que la estequiometría general de la reacción es de 0.5 mol $CO_2$/mol de amina y la reacción general se puede escribir mediante la **Reacción. (1.1).**[10] Aunque la unión en aminas primarias es más fuerte que en aminas secundarias, el poco o nulo impedimento estérico en aminas primarias, puede llevar a la formación de urea a altas temperaturas.[17]



**Reacción. (1.1)**

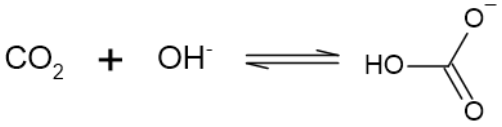
Donde $R_2$=H para aminas primarias.

La débil interacción de las aminas terciarias con el $CO_2$ da paso a bajas capacidades de adsorción,[17] además de que, debido a la falta del enlace NH necesario en el paso de desprotonación, las aminas terciarias no son efectivas para la adsorción de $CO_2$ en ausencia de humedad y en condiciones húmedas se favorece la formación de bicarbonato de amonio, reacción descrita por el mecanismo propuesto por Donaldson y Nguyen que se denomina

"mecanismo de hidratación catalizada por bases". Este mecanismo, al ser más lento que el mecanismo zwitterión, se da también en aminas con impedimento estérico y se describe en dos pasos mostrados en las **Reacciones. (2** y **3)**. En el primero, la molécula de agua actúa como base para protonar a la amina, y una vez teniendo un ion hidroxilo disponible ocurre el segundo paso, que es la unión del hidroxilo con la molécula de $CO_2$ para formar el ion bicarbonato.[9,16,18,19]

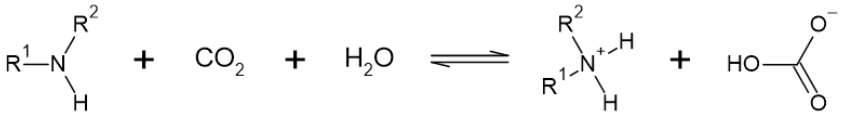


**Reacción. (2)**



**Reacción. (3)**

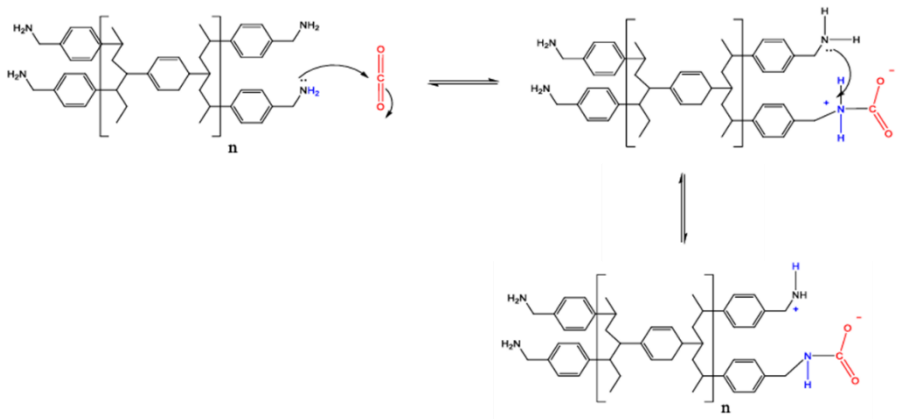
Reescribiendo las **Reacciones. (2** y **3)** como una reacción global, la estequiometría de la **Reacción. (4)** resulta en una capacidad de 1.0 mol $CO_2$/mol de amina.[10,20]



**Reacción. (4)**

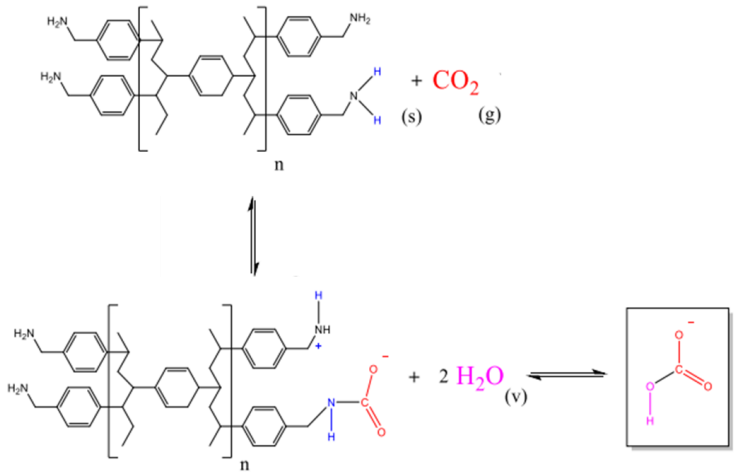
En presencia de humedad es posible que la reacción del $CO_2$ con aminas sólidas que contienen grupos amina primaria o secundaria pase de la formación de carbamato a la formación de bicarbonato, lo que resulta en mayores capacidades según la estequiometría. Otro mecanismo de reacción probable sería el ataque nucleofílico del agua hacia el $CO_2$ formando ácido carbónico, que a su vez reaccionaría con la amina para formar bicarbonato. Regresando al tema de la influencia del agua, en condiciones de alta humedad puede existir un bloqueo del acceso del $CO_2$ a las aminas, debido a la adsorción competitiva de $CO_2$ y $H_2O$.[19,21] De forma positiva, se ha demostrado que la presencia de humedad evita la formación de urea.[17]

Tomando en cuenta para el proceso de captura de $CO_2$, una resina de intercambio iónico de matriz estireno divinilbenceno y amina primaria como grupo funcional, el mecanismo de reacción en ausencia de humedad sería el mostrado en la **Reacción. (5)**.[9]



**Reacción. (5)**

Involucrando la interacción del grupo amino con vapor de agua, la formación del ion bicarbonato se daría de la siguiente manera:[9]




**Reacción. (6)**

Mediante el uso de distintas técnicas de caracterización, ha sido posible confirmar los mecanismos de reacción descritos anteriormente.

### *1.2.2 Caracterización de compuestos en la quimisorción de $CO_2$ en aminas sólidas*

Se han realizado estudios utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (nuclear magnetic resonance, NMR) in situ para aminas primarias y terciarias,[22] lo que ha permitido monitorear la formación de carbamato y bicarbonato durante la absorción de $CO_2$ a 30 ºC. La **Figura 2** muestra la relación de cantidad absorbida de $CO_2$ y formación de los compuestos carbamato y bicarbonato. A la izquierda, el compuesto con amina primaria, etanolamina (monoethanolamine, MEA) llega a una capacidad máxima de 0.7 mol $CO_2$/mol de amina en un tiempo aproximado de 100 minutos, se observa que a tiempos cortos la reacción se ve

favorecida hacia la formación de carbamato, lo que indica una reacción más rápida; al llegar a la capacidad máxima según los mecanismos de reacción (0.5 mol $CO_2$/mol de amina), el producto comienza a hidrolizarse dando paso a la formación de bicarbonato hasta llegar a un 40 % de bicarbonato y 30 % de carbamato. Para la amina terciaria dimetiletanolamina (dimethylethanolamine, DMAE) mostrada a la derecha de la **Figura 2**, el tiempo requerido para llegar a la capacidad máxima es de 140 minutos aproximadamente, revelando una reacción más lenta. El valor de esta capacidad es de 0.94 mol $CO_2$/mol de amina, lo que implica, según las relaciones estequiométricas, y se confirma en el gráfico que se ha favorecido la formación de bicarbonato.[22]

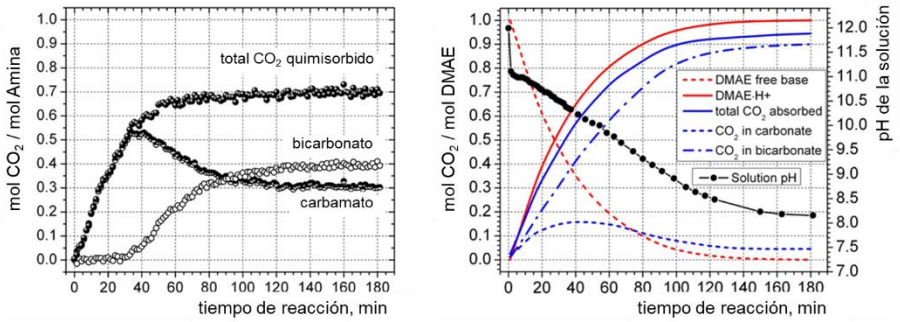



**Figura 2.** Análisis de la absorción de $CO_2$ a 30 ºC en función del tiempo para soluciones acuosas de aminas primaria (izquierda) y terciaria (derecha), contenidas en DMAE y MEA respectivamente. La alimentación de $CO_2$ fue a 1 bar, 5.5 $cm^3$/min en aminas primarias y 10.0 $cm^3$/min en aminas terciarias.[22]

Sin duda, una de las técnicas de caracterización más utilizadas comúnmente es la espectroscopía infrarroja. Yu[23] hizo pruebas de espectroscopía infrarroja (infrared spectroscopy, IR) e IR cercano para la adsorción de $CO_2$ usando como material adsorbente tetraetilenpentamina (tetraethylenepentamine, TEPA) soportada sobre $SiO_2$. Se obtuvo un perfil, **Figura 3**, a partir de la diferencia entre el espectro tomado después del pretratamiento del material adsorbente y un segundo espectro pasados 10 minutos del proceso de adsorción. Después de la adsorción, se identificaron bandas características a la vibración del enlace N-H de la amina en 3367 y 3288 $cm^{-1}$ y otras más en 2925 y 2815 $cm^{-1}$ pertenecientes al enlace C-H de los radicales del material adsorbente, lo que indica que quedaron sitios activos sin reaccionar. Además, se observaron bandas propias del ion amonio en 1411, 1525 y 1635 $cm^{-1}$, del ion carbamato en 1326, 1488 y 1560 $cm^{-1}$, así como enlaces que indican la adsorción del agua en 3470, 5152 y 5255 $cm^{-1}$. Se señala que al aumentar la intensidad de la banda correspondiente al ion amonio, la intensidad del enlace C-H disminuye.

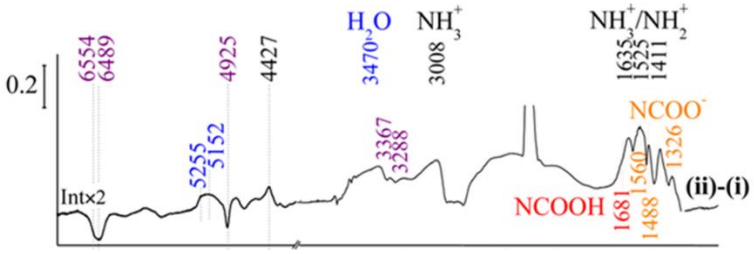



**Figura 3.** Perfil obtenido a partir de la diferencia entre el espectro después del pretratamiento y el espectro tomado a los 10 minutos de la adsorción de $CO_2$ y $H_2O$.[23]

Alesi[24] realizó la adsorción en una corriente de nitrógeno con 10 % en volumen de $CO_2$ utilizando como material adsorbente la resina de intercambio iónico (ion exchange resin, IER) Lewatit VP OC1065. Una vez terminada la etapa de adsorción, lo llevo a la cámara de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia difusa (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS) in situ en una corriente de nitrógeno puro y elevo la temperatura de 20 hasta 130 ºC con la finalidad de monitorear los cambios de la estructura en el material adsorbente durante la etapa de desorción. Cada perfil mostrado en la **Figura 4** fue calculado mediante la diferencia del espectro a mayor temperatura (130 ºC) y el de la temperatura en cuestión. Las bandas observadas en 1320, 1431 y 1482 $cm^{-1}$ fueron asociadas a las vibraciones esqueléticas del ion carbamato y la banda en 1565 $cm^{-1}$ a las vibraciones por el estiramiento del mismo ion. Se observa como la amplitud de estas bandas va reduciendo conforme aumenta la temperatura debido al rompimiento del enlace entre la amina y el $CO_2$. Aunque no es posible observarse en el espectro, se menciona que al ir aumentando la temperatura se da la aparición de una banda característica al $CO_2$ gaseoso en 2350 $cm^{-1}$. Una vez que se dejó enfriar la cámara y se puso en contacto con el aire del ambiente, se observó como la banda del $CO_2$ comenzó a disminuir hasta llegar al espectro mostrado para T=20 ºC en donde, además, aparecían nuevos picos característicos a la formación del ion bicarbonato en 1549 y 1469 $cm^{-1}$, explicando esto por la presencia de humedad en el aire o bien, el agua residual contenida en la resina. Finalmente, la banda encontrada en 1517 $cm^{-1}$ se atribuye al estiramiento del carbonilo que puede estar presente en la formación de ambos iones, carbamato y bicarbonato.

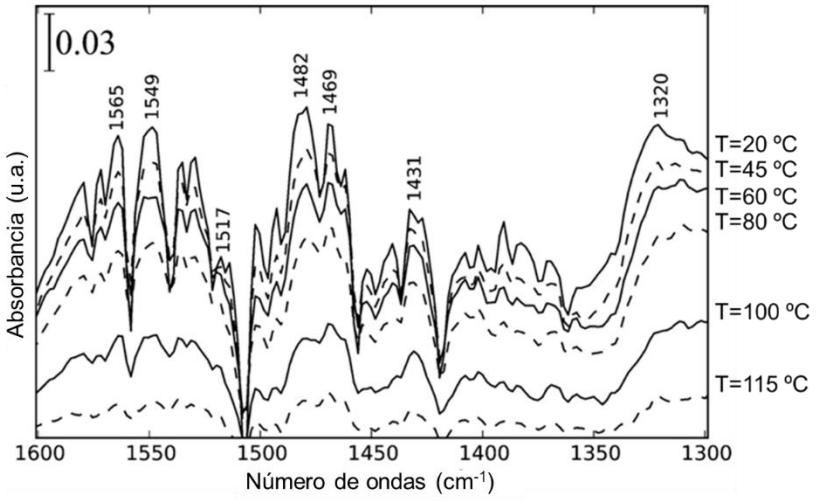



**Figura 4.** Espectros DRIFTS-IR in situ de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065 a diferentes temperaturas.[24]

Entre los estudios realizados por Parvazinia,[25] se obtuvieron los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) del material adsorbente Lewatit VP OC1065, antes de la adsorción y después de un cierto número de ciclos adsorción – desorción con el fin de estudiar la estructura y aunque en la **Figura 5** parece no haber muchos cambios, el aumento en la intensidad de la banda indicada en 2918 $cm^{-1}$ mostraría la formación de urea, la cual se mantiene adsorbida después de la etapa de desorción a 105º C. Al no tener rastros de iones carbamatos o bicarbonatos, se ha de suponer que estos compuestos se desorben completamente y que las bandas en 698.36, 757.75 y 817.14 $cm^{-1}$ corresponden a la flexión aromática C-H, aquellos en 1377.6 y 1456.6 $cm^{-1}$ indican la flexión de $CH_2$, en 1570.6 $cm^{-1}$ la flexión del anillo aromático, el alquilo C-H se observa en 2851.2 y 2918 $cm^{-1}$, en 3029.4 $cm^{-1}$ el estiramiento de C-H en anillo aromático y finalmente el enlace N-H en 3363.4 $cm^{-1}$.

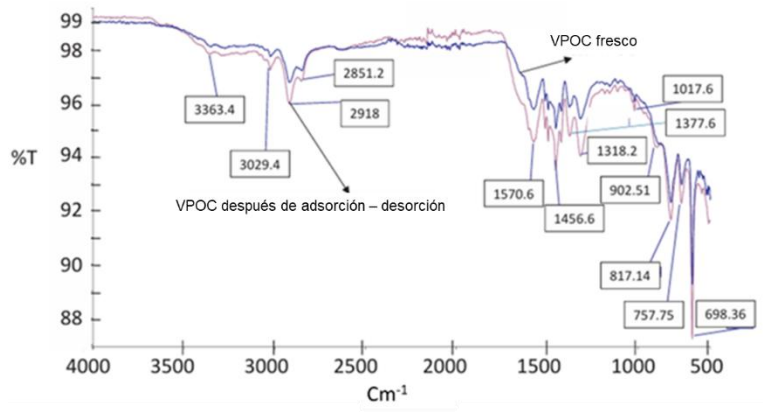



**Figura 5.** Espectros FTIR de Lewatit VP OC1065 antes y después de diversos ciclos adsorción – desorción.[25]

### *1.2.3 Resinas de intercambio iónico como material adsorbente en la captura de $CO_2$*

Al inicio de esta sección se mencionó sobre el uso de adsorbentes sólidos a base de aminas ya que cuentan con ciertas ventajas como una gran área superficial, gran volumen de poros, menor calor de regeneración, no son corrosivos, son de bajo costo, entre otros. Los sistemas poliméricos sólidos con grupos laterales de amina son atractivos como materiales adsorbentes ya que al estar unidos covalentemente a la cadena principal del polímero (que en algunos casos suelen ser mediante enlaces C-C) tienen más estabilidad hidrotermal.[24] Esto quiere decir que la capacidad no se ve afectada en presencia de $H_2O$.[26] Esta es una ventaja importante ya que la mayoría de las corrientes de gases de combustión que se consideran para la captura de carbono son muy húmedas,[27] y se ha demostrado que en presencia de vapor de agua existe una caída de rendimiento significativa, además de un alto consumo de energía y costo económico que impiden la aplicación de la CCS a gran escala.[28]

Se ha probado que la disminución en el rendimiento de adsorción se debe a la polaridad del medio, ya que las moléculas de $H_2O$ destruyen fácilmente la estructura de los adsorbentes.[28] Por esto, un adsorbente menos polarizado, con sitios de adsorción no polares únicos para la adsorción de $CO_2$ es más eficaz en presencia de $H_2O$ que aquellos con mayor afinidad con adsorbatos polares,[29] aun así, hay materiales adsorbentes que llegan a capturar cantidades significativas de agua en condiciones similares a las de la captura de $CO_2$ por postcombustión.[26]

Entre los distintos grupos de aminas poliméricas viables para la adsorción de $CO_2$, se encuentran las resinas de intercambio iónico (IER) con funcionalidad de amina que son capaces de adsorber el $CO_2$ a bajas concentraciones como las del aire, hasta altas concentraciones como las de los gases de combustión de plantas termoeléctricas.

Un primer estudio se realizó en 2012 donde Alesi et al.[24] utilizaron la resina Lewatit VP OC1065 en un sistema de lecho empacado para la captura de $CO_2$. Se varió la cantidad de resina dentro del reactor y se observó en la **Figura 6** una consistencia entre las diferentes cantidades utilizadas, es decir, el tiempo de adsorción y saturación de la columna es proporcional a la masa del adsorbente. Además, se normalizó la capacidad de adsorción, lo que permitió obtener cantidades similares de capacidad máxima independientes de la masa utilizada de acuerdo con las unidades manejadas (mol/kg·s).

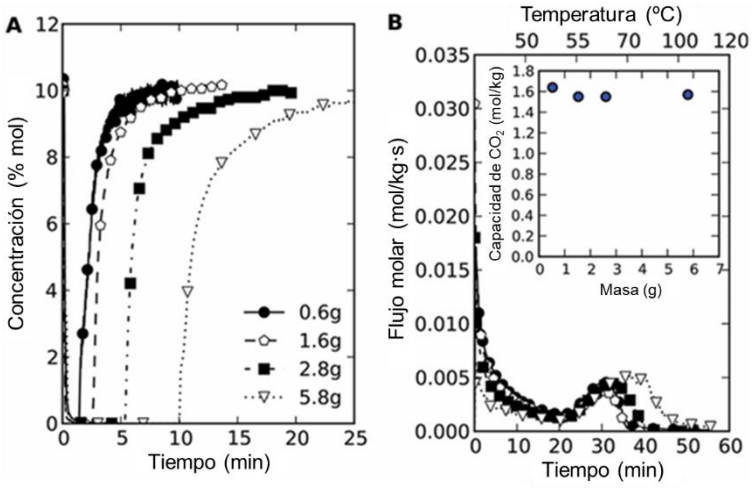



**Figura 6.** Adsorción (A) y desorción (B) a 50 ºC y 10 % vol. de $CO_2$ con distintas cantidades de material adsorbente.[24]

Un segundo experimento donde se estudió la adsorción a múltiples temperaturas mostró un balance de masa cerrado debido a la consistencia en los gráficos de la **Figura 7** en donde la capacidad de adsorción de $CO_2$ disminuye con el aumento de temperatura, lo que es lógico si la capacidad está limitada por el equilibrio y se sabe que la etapa de adsorción es exotérmica. Otro dato importante en este trabajo es el argumento de una desorción por cambio de presión, la desorción mostrada en la **Figura 7B** se dio al aumentar la temperatura 20 minutos después de cerrar el flujo de $CO_2$ y se señala que la desorción había comenzado antes por la reducción de la presión parcial de $CO_2$ en donde puede desorberse aquel que esta

débilmente unido y no químicamente unido a los grupos funcionales de la resina, obteniendo una relación de la capacidad de desorción por cambio de presión y cambio de temperatura en donde se vio que al aumentar la temperatura de adsorción, aumenta la desorción por cambio de presión y disminuye la desorción por cambio de temperatura, esto debido a la solubilidad del $CO_2$ dentro de la resina. Ya que la solubilidad disminuye con el aumento de temperatura, se estarían formando más uniones débiles a altas temperaturas, menos uniones químicas y por lo tanto, habría más desorción por cambio de presión; obteniendo una capacidad máxima de adsorción de alrededor de 1.8 mol/kg a 30 ºC según la **Figura 8**.[24]

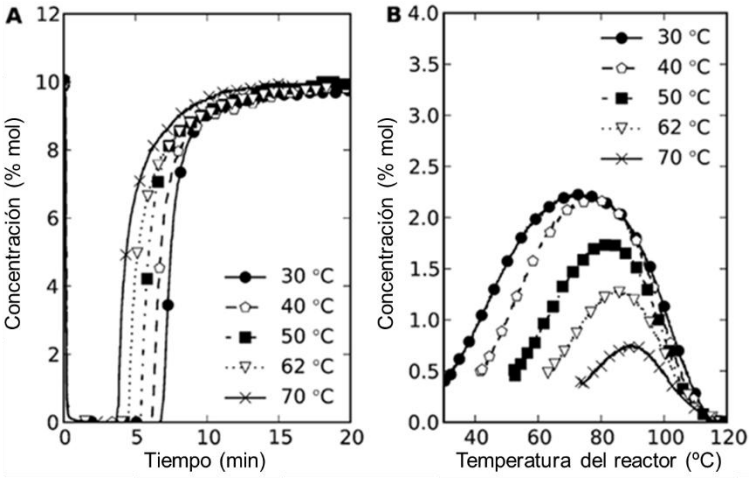



**Figura 7.** Curvas de adsorción (A) y desorción a temperatura programada (B) con concentración 10 % vol. de $CO_2$ y diferentes temperaturas de adsorción.[24]

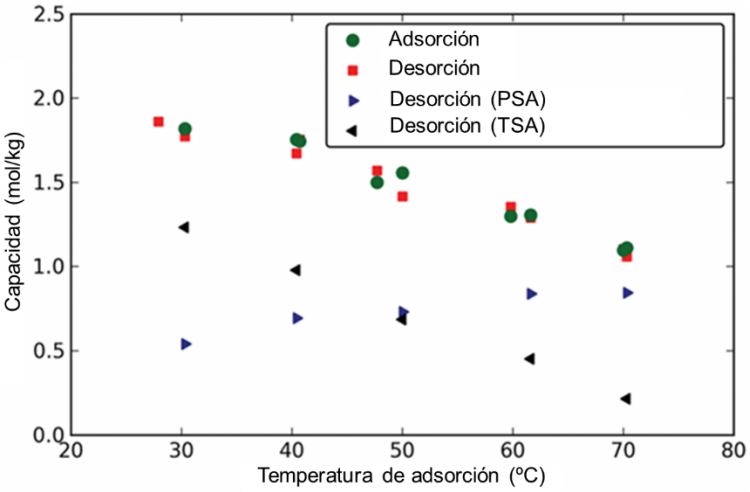



**Figura 8.** Capacidad de adsorción y contribuciones por cambio de presión y temperatura entre 30 y 70 ºC y desorción con $N_2$ puro hasta 120 ºC.[24]

En 2014, Veneman et al.[26] utilizaron la misma resina (Lewatit VP OC1065) para estudiarla en presencia de vapor de agua a distintas temperaturas de adsorción y variando además la presión parcial de $CO_2$ y de $H_2O$, lo que les permitió obtener las isotermas de adsorción para ambos compuestos. De acuerdo con las isotermas mostradas en la **Figura 9**, la capacidad máxima para el $CO_2$ fue de 2.95 mol/kg a 30 ºC y un 70 % vol. de $CO_2$. En el caso del vapor de agua, se observaron comportamientos similares a los de $CO_2$, a mayor presión parcial mayor capacidad, aunque no con la misma tendencia, además al aumentar la temperatura la capacidad disminuyó. Respecto a la capacidad, este material es capaz de adsorber 4 o 5 veces más agua que dióxido de carbono, teniendo una capacidad máxima de aproximadamente 12.5 mol/kg a 40 ºC. Con la finalidad de indagar en el efecto del agua en el proceso de adsorción, se realizaron también experimentos a 70 ºC en condiciones húmedas y secas. Para los ciclos en condiciones húmedas, se usó una presión de $H_2O$ de 6 kPa y se obtuvo una mayor capacidad para la línea húmeda en todos los valores de presión parcial de $CO_2$ aplicados, esta capacidad aumentaba su valor en alrededor de 0.2 mol/kg en cada prueba, indicando que no existe un efecto negativo en el proceso de adsorción.

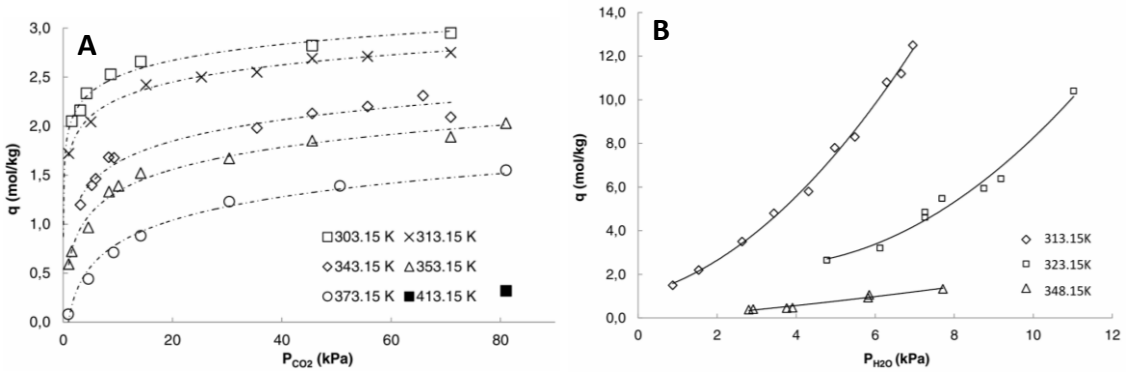



**Figura 9.** Isotermas de adsorción de $CO_2$ (A) medidas entre 30 y 100 ºC y de $H_2O$ (B) medidas entre 50 y 75 ºC para Lewatit VP OC1065.[26]

En un segundo estudio realizado por Veneman,[15] se plasmaron datos que dan información de la capacidad máxima en condiciones secas y húmedas a distintas temperaturas y porcentajes de humedad (en el caso de las líneas húmedas). La **Figura 10** afirma el hecho de que el agua no tiene un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción ya que aumenta al incluir el vapor de agua, y como ya se había probado disminuye con el aumento de la temperatura de adsorción. También se menciona que el aumento en la humedad favorece la formación de carbamato ante la de bicarbonatos, dando paso a una disminución en la capacidad de

adsorción y con esto a un efecto negativo y evidente de la presencia de $H_2O$ sobre la capacidad de $CO_2$.

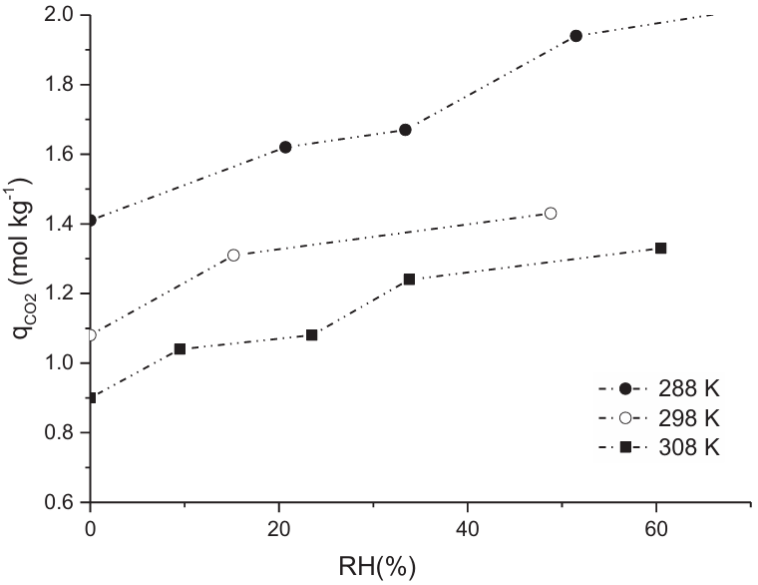



**Figura 10.** Capacidad de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065 en función de la humedad relativa a tres distintas temperaturas con una $P_{CO_2}$=40 Pa.[15]

En 2017 se realizó un estudio por Parvazinia et al.[25] utilizando cinco resinas de intercambio iónico de las que se obtuvieron curvas de adsorción con la finalidad de comparar su eficiencia. La eficiencia más baja se obtuvo en las resinas que contienen aminas cuaternarias como grupo funcional, seguido de ellas la resina con aminas complejas y luego, las aminas primarias que se llevaron las eficiencias más altas, relacionando esto a los valores de área superficial y volumen de poro que resultó ser proporcional con los resultados obtenidos en la **Figura 11**. Basándose únicamente en las resinas Lewatit VPOC 1065 y Purolite A109, la diferencia tan notoria de sus eficiencias se debe a la capacidad de cada material, al tener 2.2 eq/lt y 1.0 eq/lt respectivamente, la resina de Lewatit tiene más moléculas de amina para reaccionar.

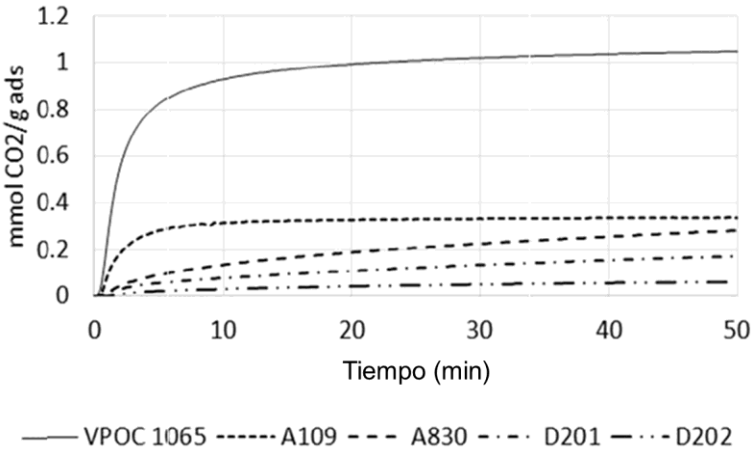



**Figura 11.** Curvas de capacidad de adsorción en diferentes IER comerciales a 50 ºC y 0.4 $CO_2/N_2$.[25]

Otro dato interesante en este trabajo fue la obtención de las curvas de la velocidad de adsorción mostrada en la **Figura 12** que fue dividida en tres regiones, inicial, intermedia y final. En los primeros minutos se observa un aumento abrupto en la velocidad de adsorción, esta es la etapa inicial, luego de ello la velocidad tiende a disminuir dando paso a la etapa intermedia y finalmente la zona plana en la que ya no hay adsorción o bien, la velocidad es muy baja, representando la etapa final. La alta velocidad de adsorción en la etapa inicial se atribuye al efecto dominante de la quimisorción y la disminución en la etapa intermedia es relacionado con la transición entre los mecanismos de quimisorción y fisisorción que dan paso a la etapa final donde se han ocupado la mayor parte de sitios activos y es la fisisorción quien domina el proceso, teniendo una baja y constante velocidad de adsorción.

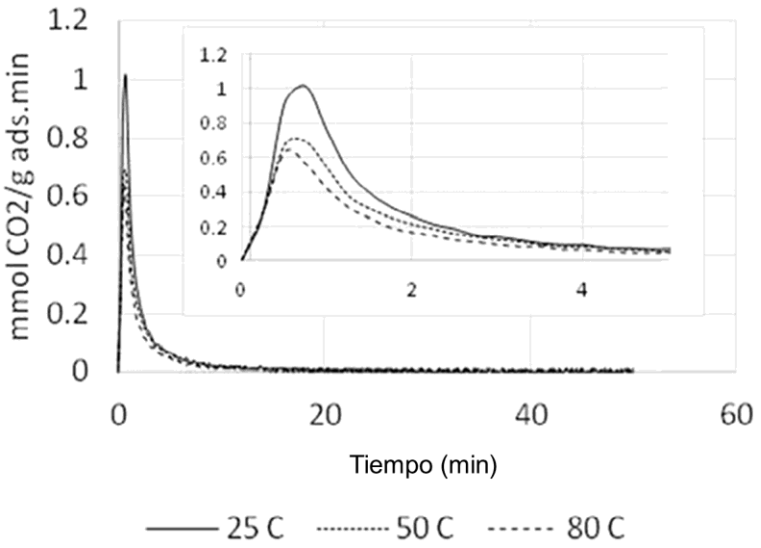



**Figura 12.** Velocidad de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065 a diferentes temperaturas y 0.98 $CO_2/N_2$.[25]

Un estudio más reciente de Lievanos et al. (2021)[9] realizó pruebas de adsorción y desorción utilizando tres IER funcionalizadas con grupos amino, dos primarias (Lewatit VP OC1065 y Purolite A110) y una terciaria (Amberlite IRA 96); se variaron las temperaturas de adsorción (296, 327 y 376 K) y se comprobó que a mayor temperatura la capacidad de adsorción tiende a disminuir, por lo que las capacidades máximas se obtuvieron a 296 K siendo 1.96, 1.8 y 0.180 mmol $g^{-1}$ las capacidades máximas de adsorción para Lewatit VP OC1065, Purolite A110 y Amberlite IRA 96 respectivamente. Además, se ajustaron las curvas de adsorción utilizando modelos de pseudo primer y segundo orden y Elovich, obteniendo constantes cinéticas de adsorción. Para la etapa de desorción ajustaron los datos mediante el modelo de Polanyi – Wigner, lo que permitió conocer datos como energías de desorción térmica, factor pre-exponencial y orden de reacción. Su porcentaje de recuperación fue de 90 % de $CO_2$.

Todos estos trabajos evidencian que las IER como material adsorbente son materiales prometedores en la captura de $CO_2$, que la eficiencia llega a depender de la naturaleza de la amina presente en el grupo funcional y que la temperatura, así como la concentración, también son factores importantes. Esto ha permitido seguir estudiando la captura de $CO_2$ ahora enfocándose en la cinética de adsorción.

### *1.3 Uso de dióxido de carbono capturado*

El uso del $CO_2$ capturado como materia prima para producir productos de valor agregado más allá del gas comprimido para mejorar la recuperación de petróleo o el almacenamiento

geológico también ha sido un tema atractivo para la investigación.[12] Existen varios usos del $CO_2$ que son posibles, como se muestra en la **Figura 13**.

Algunos métodos de utilización se prestan al almacenamiento permanente de $CO_2$ y avanzan hacia el objetivo de emisiones netas negativas. La alternativa a la utilización directa es transformar el $CO_2$ en algo que sea más útil en general.

En la utilización indirecta, como la conversión electroquímica, normalmente no se espera que se elimine directamente el $CO_2$ de la atmósfera. El objetivo de la utilización indirecta es establecer una especie de ciclo antropogénico del carbono, en el que el $CO_2$ pueda convertirse en sustancias químicas útiles que tenderán a convertirse en $CO_2$ nuevamente. Este $CO_2$ puede capturarse una vez más y transformarse nuevamente en sustancias químicas útiles, sin introducir nuevo $CO_2$ en la atmósfera.[30]

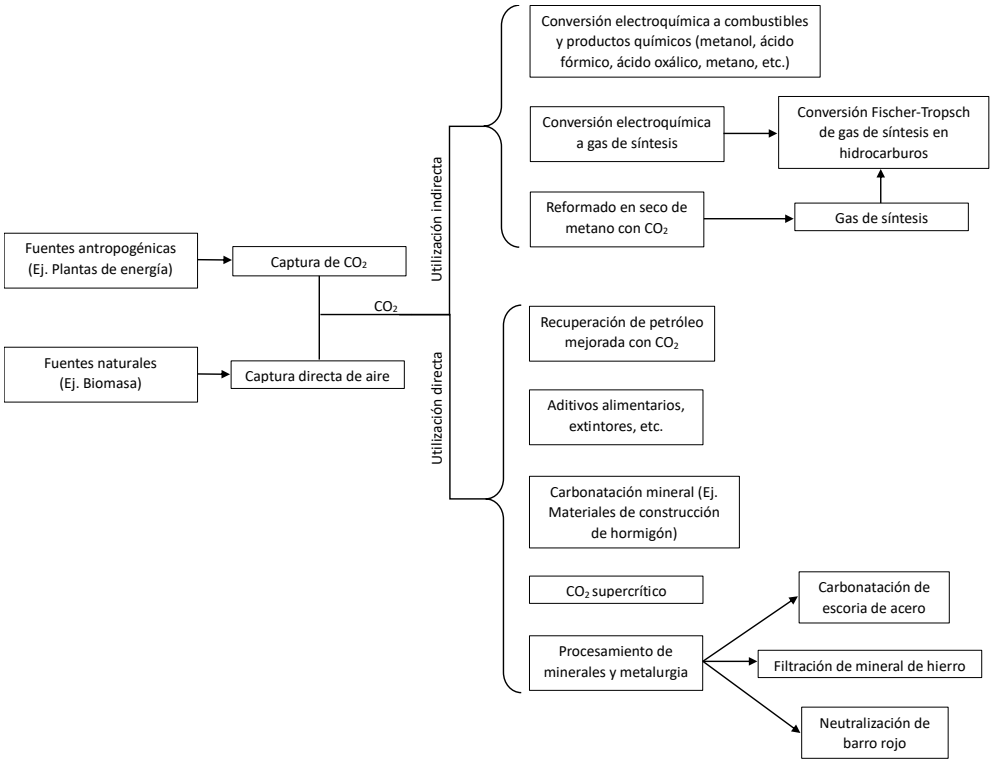



**Figura 13.** Opciones de utilización de $CO_2$.[30]

# 2 Definición del problema

La creciente concentración de dióxido de carbono ($CO_2$) en la atmósfera, producto principalmente de actividades industriales y la combustión de combustibles fósiles, ha intensificado el interés por tecnologías de captura de carbono efectivas y económicamente viables. Dentro de estas, la adsorción con materiales sólidos se presenta como una alternativa prometedora debido a su bajo consumo energético y capacidad de regeneración. Las resinas de intercambio iónico han mostrado afinidad por el $CO_2$ en presencia de humedad, sin embargo, su desempeño específico y los mecanismos que rigen la adsorción y desorción aún no están completamente comprendidos.

Aunado a lo anterior y a pesar de los avances en la caracterización experimental de estos materiales, los modelos matemáticos convencionales empleados para describir la dinámica de adsorción en columnas presentan limitaciones para representar con precisión el comportamiento real del sistema, especialmente bajo condiciones transitorias. La literatura carece de estudios que combinen un modelado detallado del transporte de masa con validación experimental exhaustiva y el análisis molecular complementario. Esta falta de integración limita el diseño racional de procesos eficientes de captura de $CO_2$.

# 3 Hipótesis

El comportamiento de adsorción y desorción de $CO_2$ en resinas de intercambio iónico puede ser descrito con mayor precisión mediante un modelo matemático original basado en flujo pistón con dispersión axial que incorpore la resolución numérica de ecuaciones diferenciales parciales. Este modelo validado con datos experimentales de curvas de ruptura e isotermas, permitirá simular de forma realista los perfiles de concentración a lo largo de la columna, identificar parámetros cinéticos mediante ajuste y establecer las bases para el diseño de procesos más eficientes de captura de carbono con resinas de intercambio iónico.

# 4 Objetivos

## *4.1 Objetivo general*

Evaluar el comportamiento de adsorción y desorción de $CO_2$ en tres resinas de intercambio iónico (Lewatit VP OC1065, Purolite A110 y Amberlite IRA-96) mediante experimentación y modelado matemático, con el fin de comprender los mecanismos involucrados y su aplicabilidad en procesos de captura de carbono.

## *4.2 Objetivos específicos*

I. Obtener y analizar curvas de ruptura experimentales de $CO_2$ y $H_2O$, así como construir las isotermas de adsorción para caracterizar el comportamiento de las resinas bajo diferentes condiciones de operación.
II. Ajustar las curvas de ruptura de $CO_2$ mediante un modelo de flujo pistón con dispersión axial con el propósito de describir el transporte de masa en la columna y simular el perfil de concentración de $CO_2$ a lo largo del lecho adsorbente.
III. Determinar las capacidades de adsorción a partir de las curvas de ruptura y ajustar un modelo cinético que permita interpretar la evolución del proceso hacia el equilibrio.
IV. Analizar la etapa de desorción de $CO_2$ mediante el modelo de Polanyi-Wigner para estimar los parámetros cinéticos asociados a la desorción del gas.
V. Aplicar espectroscopía FTIR para identificar los grupos funcionales involucrados y posibles productos de reacción formados durante la adsorción de $CO_2$.

# 5 Metodología

## *5.1 Materiales*

Las resinas Lewatit VP OC1065 y Amberlite IRA 96 fueron adquiridas en Sigma Aldrich, mientras que la resina Purolite A110 fue proporcionada por el grupo Purolite. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales fueron tomadas de las páginas oficiales de los grupos ya mencionados.

El $CO_2$ utilizado en la corriente de gas se adquirió en Criogas con una pureza de 99.9 % y el $N_2$ en PRAXAIR con una pureza del 99.5 – 100 %. Se realizaron curvas de calibración para cada compuesto (ver *sección 12.3*).

### *5.1.1 Propiedades del material adsorbente*

En la **Tabla 1** se encuentran las características físicas y químicas de los materiales adsorbentes, los tres son resinas de intercambio aniónico débilmente básicas con matriz estireno – divinilbenceno (macroporoso) y apariencia esférica.

**Tabla 1.** Descripción de las características físicas y químicas de las IER a utilizar.

| **Propiedad** | **Adsorbente aniónico** | | |
|---|---|---|---|
| | **Lewatit PV OC 1065**[31,32] | **Purolite A110**[33,34] | **Amberlite IRA 96**[35,36] |
| **Grupo funcional** | Amina primaria | Amina primaria | Amina secundaria y terciaria |
| **Capacidad (Eq/L)** | 2.1 | 2.0 | 1.25 |
| **Retención de humedad (%)** | 52 – 58 | 58 – 66 | 57 – 63 |
| **Tamaño de partícula (µm)** | 570 | 300 – 1200 | 550 – 750 |
| **Densidad aparente ($Kg/m^3$)** | 630 | 424 | 670 |
| **Densidad ($Kg/m^3$)** | 880 | 663 | 1050 |

## *5.2 Sistema y condiciones de operación*

Con la finalidad de darle cumplimiento a los objetivos descritos en la *sección 4*, se montó un sistema en el que pudiera trabajarse con una línea ya sea húmeda o seca para llevar a cabo la adsorción y desorción de $CO_2$. A continuación, se describen las variables identificadas en el proceso y las etapas que se llevaron a cabo para los procesos de adsorción y desorción.

### *5.2.1 Variables del sistema*

- Variables dependientes:
  - Tiempo. Variable no controlable que nos indica cuanto tiempo tardan la adsorción y la desorción.
  - Humedad. Variable no controlable y dependiente de la temperatura del saturador, que influye en la capacidad de adsorción.
  - Capacidad de adsorción y desorción. Variable no controlable que indica el equilibrio entre la fase fluida y sólida.
- Variables independientes:
  - Presión. Variable controlable que puede jugar un papel importante en la capacidad de adsorción.
  - Temperatura. Variable controlable que puede favorecer o desfavorecer la etapa de adsorción, además de permitir una desorción completa de $CO_2$.
  - Concentración. Variable controlable crucial para la cantidad de $CO_2$ adsorbida.

### *5.2.2 Sistema de reacción*

El sistema de reacción se muestra en la **Figura 14**. La columna de adsorción es un tubo de acero inoxidable con diámetro externo de 6 mm y diámetro interno igual a 3.5 mm y un largo de 8.1 cm. Una vez seco el material adsorbente, la masa de resina varió entre 0.5 y 0.7 gramos. La composición de la corriente de gases varió en función de cada experimento, con contenidos de dióxido de carbono entre 1 y 17 % (tanto en condiciones húmedas como secas) y de nitrógeno entre 22 y 45 % (en condiciones húmedas), ambos medidos a una presión de salida de 40 psi. Los flujos fueron controlados mediante el controlador digital de flujo másico Tylan RO-28 y las curvas de calibración para cada gas pueden verse en el *Apéndice 12.1*.

Para obtener la línea de gas con humedad, el vapor de agua se introdujo en la corriente de $N_2$ a través de un saturador, el cual fue calentado con una chaqueta de calentamiento. Luego de

esto, se mezcló con la corriente de $CO_2$. Las tuberías fueron envueltas en cintas de calentamiento. Las temperaturas de la columna, el detector, el saturador y las cintas de calentamiento fueron monitoreadas usando termopares tipo K.

Antes de la primera adsorción de cada material adsorbente, se dio un pretratamiento pasando únicamente $N_2$ a 100 ºC por ocho horas con el fin de eliminar el agua que pudieran estar almacenando las resinas. La temperatura de adsorción fue constante en cada experimento y se realizaron experimentos desde 20 hasta 60 ºC, la desorción se llevó a cabo por desorción a temperatura programada desde la temperatura de adsorción hasta 100 ºC usando $N_2$ como gas de arrastre.

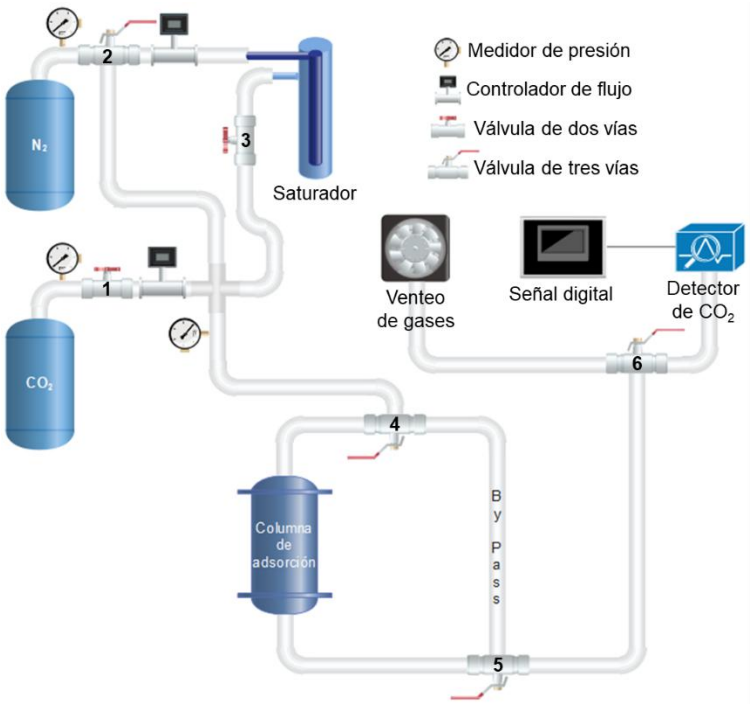



**Figura 14.** Diagrama del sistema de reacción.

A continuación, se enlistan los pasos que se siguieron para llevar a cabo la fase experimental de adsorción – desorción de $CO_2$.

*Adsorción en corriente sin humedad*

- La válvula dos se dirige hacia la tubería que va directo a la unión con el $CO_2$ y la válvula tres se mantiene cerrada.

*Adsorción en corriente con humedad*

- La válvula dos se dirige hacia el saturador y se abre la válvula tres para dar paso a la salida de la corriente húmeda.

Las siguientes etapas son similares en ambos casos:

- La válvula cuatro y cinco se dirigen hacia el by pass y la válvula seis al venteo de gases con el fin de eliminar la señal de $CO_2$ en el sensor.
- Se abre la válvula uno, se ajustan los flujos de acuerdo con las necesidades del experimento y se espera a que se estabilice el flujo.
- Pasados unos minutos, se comienza la adsorción cambiando la dirección de la válvula cuatro y cinco a la columna de adsorción y la válvula seis al detector.
- Una vez que la concentración llega al valor inicial y es estable, se da paso a la desorción cerrando la válvula uno y tres y dirigiendo la válvula dos por la tubería que no conecta al saturador (esto último en el caso de la corriente con humedad). Aquí se comienza el incremento de temperatura desde la temperatura de adsorción hasta 100 ºC. La desorción finaliza cuando la concentración de $CO_2$ llega a la concentración mínima y se elimina toda humedad en el sistema.

### *5.2.3 Técnicas analíticas*

Con el fin de cuantificar la concentración de $CO_2$ a la salida de la columna, se usó el sensor CM-40831 de $CO_2$ Meters que trabaja con un detector basado en tecnología LED infrarroja. Este equipo combina la precisión de la tecnología de infrarrojo no dispersivo (non-dispersive infrared, NDIR) con la medición de $CO_2$ de amplio rango en el paquete Gaslab. Esta paquetería devuelve los datos numéricos de la concentración de $CO_2$, porcentaje de humedad y presión de forma dinámica.

Un esquema de la señal arrojada por la paquetería Gaslab en la que se muestran varios ciclos de la captura de $CO_2$ es expuesto en la **Figura 15**, la línea sólida indica la etapa de adsorción en la que, según lo descrito en la sección anterior, el flujo de gases está compuesto por $N_2$ y $CO_2$ y se trabaja a una temperatura constante. El tipo de curva obtenida en esta etapa es una curva de ruptura, estas curvas son características de la adsorción y entre sus particularidades es que va desde una concentración de cero en la parte inicial, en donde se da una adsorción

completa o total, hasta un máximo de concentración al final de la zona, en donde se llega a una saturación en los sitios activos. Las líneas punteadas indican la etapa de desorción en donde hay un cambio de presión en el sistema por una variación en el flujo, donde solo se deja pasar $N_2$ y la temperatura se trabaja desde la temperatura de adsorción hasta 100 ºC.

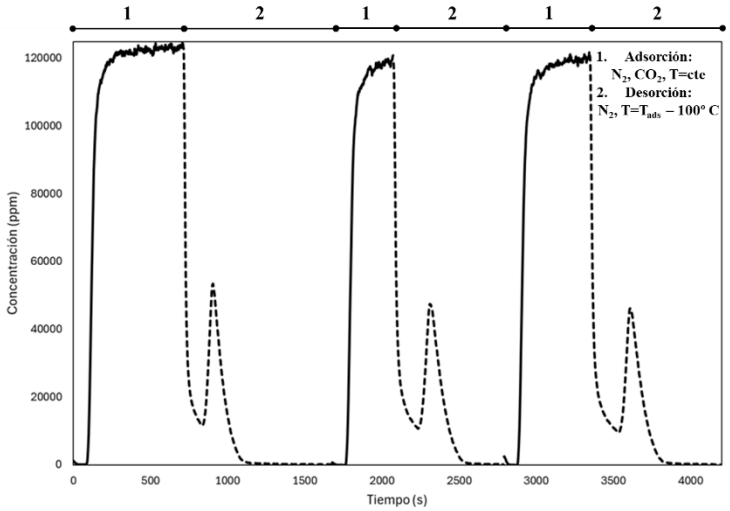



**Figura 15.** Señal digital de la concentración de $CO_2$ a lo largo de varios ciclos de adsorción – desorción.

### *5.2.4 Métodos de análisis de resultados*

Los datos experimentales como concentración de $CO_2$ (mol $m^{-3}$), concentración de $H_2O$ (mol $m^{-3}$) y tiempo (seg) se procesaron haciendo uso de la paquetería de Wolfram Mathematica 12, utilizando la función spline para calcular un polinomio de interpolación de tercer grado con el fin de determinar la capacidad dinámica de adsorción y desorción de $CO_2$ y $H_2O$ con respecto a cada adsorbente sólido (Lewatit VP OC 1065, Purolite A110 y Amberlite IRA 96). Para la capacidad de adsorción, se marca una línea en el valor de la concentración inicial o máxima y se integra la zona que esta entre esa línea y la línea experimental, tal como se muestra en la **Figura 16A**, esto con la finalidad de cuantificar el valor faltante en la concentración de $CO_2$ debida a la adsorción. En el caso de la desorción, se traza una línea base indicando el vaciado de $CO_2$ dentro del sensor y se integra entre esta curva y la curva experimental para obtener la curva de capacidad de desorción, ilustrado en la **Figura 16B**, indicando un aumento de concentración de $CO_2$ debido la desorción.

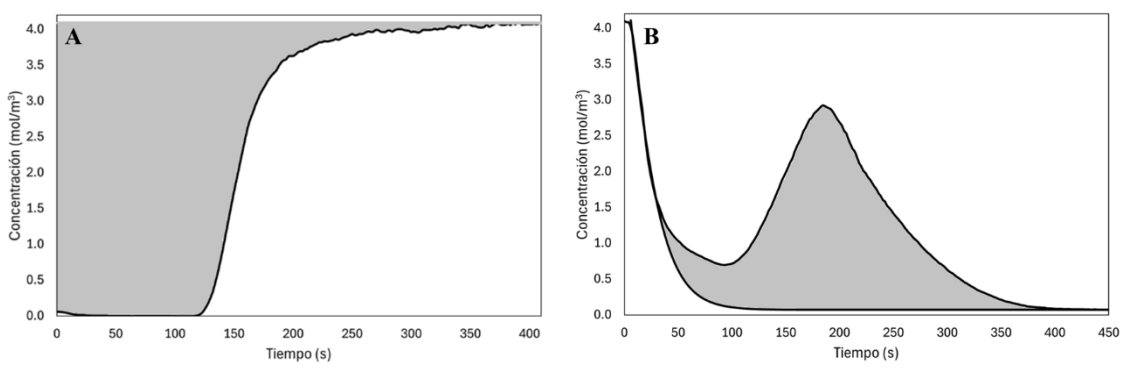



**Figura 16.** Curvas experimentales de concentración vs tiempo, indicando con el área sombreada la parte integrada para obtener la curva de capacidad de adsorción (A) y la curva de capacidad de desorción (B).

### *5.2.5 Modelos cinéticos de adsorción*

Se realizó el ajuste de las curvas de capacidad de adsorción utilizando dos diferentes modelos cinéticos de adsorción que se describen a continuación.

*Modelo de pseudo primer orden*. Para un modelo de pseudo primer orden, la **Ec. (1)** describe el sistema.[9,37]

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \qquad \textbf{Ec. (1)}$$

Donde, $q_e$ y $k_1$ son la cantidad adsorbida en equilibrio y la constante cinética de adsorción de pseudo primer orden, respectivamente.

*Modelo de pseudo segundo orden*. Para un modelo de pseudo segundo orden, la **Ec. (2)** describe el sistema.[9,37]

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \qquad \textbf{Ec. (2)}$$

Donde, $q_e$ y $k_2$ son la cantidad adsorbida en equilibrio y la constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden, respectivamente.

### *5.2.6 Isotermas de adsorción*

Se realizó el ajuste de las isotermas de adsorción utilizando la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich que son descritas a continuación.

*Isoterma de Langmuir.* Es una isoterma lineal y supone una superficie adsorbente plana y homogénea,[38,39] el modelo se describe en la **Ec. (3)**.

$$q_e = q_m \frac{bC}{1+bC} \quad \textbf{Ec. (3)}$$

Donde C es la concentración, $q_m$ es la capacidad monocapa que se aproxima a grandes concentraciones y b es la constante de equilibrio.

*Isoterma de Freundlich.* Es una isoterma no lineal que supone una superficie heterogénea plana[39] y se muestra en la **Ec. (4)**.

$$q_e = K_F C^{n_F} \quad \textbf{Ec. (4)}$$

Donde C es la concentración, $K_F$ y $n_F$ son constantes que integran a los factores que afectan la capacidad e intensidad de adsorción respectivamente.[38]

### *5.2.7 Ecuación de Polanyi – Wigner*

La tasa de desorción por unidad de área ($r_{des}$) puede ser descrita mediante la ecuación de Polanyi – Wigner mostrada en la **Ec. (5)**. Esta ecuación suele ser utilizada en distintos campos como la catálisis, reactores químicos, astronomía y hasta en el estudio de la cinética de desorción; siendo posible el cálculo de la energía de desorción de una especie.

Además de la energía de desorción, $E_{des}$, es posible conocer el factor de frecuencia o la constante de velocidad $A_n$ y el orden de la reacción de desorción n que puede ser o no un número entero.[40,41]

$$r_{des} = -\frac{dN}{dt} = A_n N^n e^{-\frac{E_{des}}{RT}} \quad \textbf{Ec. (5)}$$

Aplicando logaritmo natural a la **Ec. (5)**, se obtiene la forma lineal de la ecuación de Polanyi Wigner **Ec. (5.1)**.

$$ln(r_{des}) = ln(A_n) + n \cdot ln(N) - \frac{E_{des}}{RT} \quad \textbf{Ec. (5.1)}$$

### *5.2.8 Caracterización de materiales adsorbentes*

Se realizo espectroscopía FTIR antes y después de la etapa de adsorción en cada material adsorbente con la finalidad de indagar en la formación de nuevas especies, tal como se reporta en la literatura. Los espectros fueron obtenidos en una región de 4000 – 400 $cm^{-1}$ con una resolución de 4 $cm^{-1}$ y un total de 45 escaneos en un espectrómetro FTIR Tensor 27 (Bruker).

Para las muestras tomadas antes de reacción no hubo ningún pretratamiento, únicamente se dejaron 24 horas en una estufa a 70 ºC con el fin de obtener el material seco.

# 6 Resultados

## *6.1 Adsorción y desorción de $CO_2$ en condiciones secas utilizando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente*

Se realizaron pruebas de adsorción y desorción de $CO_2$ en líneas sin humedad a modo de comparación entre esta línea y la línea con humedad, además se hicieron variaciones de parámetros como el flujo, concentración y masa del material adsorbente para indagar en la influencia de estos sobre el tiempo requerido para la adsorción.

### *6.1.1 Concentración constante y variación de flujos*

En la primera prueba se usaron tres distintas relaciones flujo – masa de resina (flow rate/weight of resin, F/W), donde la variación se dio en el flujo total, pero con una misma concentración de $CO_2$ y una misma cantidad de resina a una temperatura de adsorción de 40 ºC. Las unidades para la concentración dadas en el programa utilizado son ppm, el procedimiento utilizado para la conversión de ppm a $mol/m^3$ es descrito en el *Apéndice 12.2*. La **Figura 17** muestra las curvas de ruptura obtenidas en la etapa de adsorción. Considerando que la variación de F/W sólo se debe al cambio en el flujo y observando que la línea negra es la de mayor F/W y, por lo tanto, la de mayor flujo, se muestra un tiempo de adsorción completa (llamándole así, al tiempo en que la concentración de $CO_2$ es cero) de alrededor de 110 segundos, donde le sigue la línea roja con 140 segundos de adsorción completa y la línea verde que es la de menor flujo, con un tiempo de adsorción completa de 220 segundos. Se aprecia que el tiempo para el F/W=100 ml/g·min se duplica respecto a la prueba de F/W=50 ml/g·min. Esto evidencia que el tiempo de adsorción completa está relacionado directamente con el flujo de gases, lo que quiere decir que a flujos menores el tiempo en que se ocupan los sitios activos es mayor y, por lo tanto, tarda más en saturarse la columna.

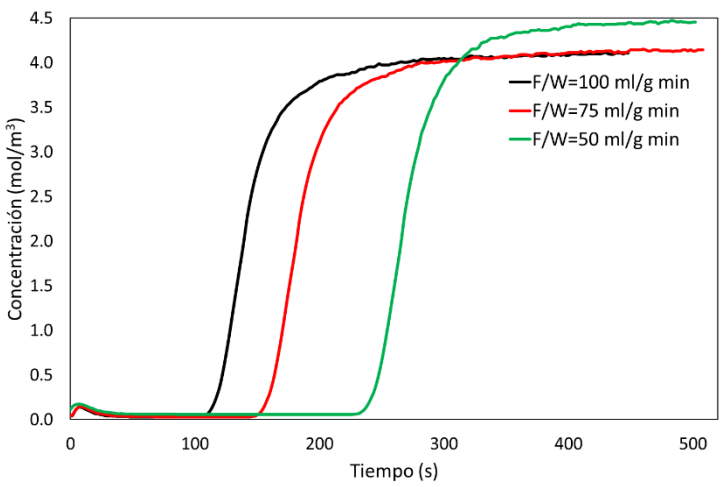



**Figura 17.** Curvas de adsorción usando la resina Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente, con variación en el flujo total de gases manteniendo una misma concentración a $T_{ads}$=40 ºC.

Una vez integrando las curvas de ruptura, en la **Figura 18** se plasmaron las curvas de capacidad de adsorción. Nótese una linealidad al inicio, misma que cambia con la variación en F/W. Esta linealidad depende del tiempo de adsorción completa, ya que se estaría integrando una zona rectangular respecto al tiempo y el aporte de estas áreas en cada intervalo sería constante hasta antes de la saturación de la columna. Así también si lo relacionamos con las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente, en donde el tiempo de adsorción completa depende del flujo de gases, se diría que a flujos menores la parte lineal estaría abarcando un mayor periodo de tiempo, lo que se confirma en la **Figura 18** en donde la parte lineal abarca alrededor de 110 segundos para la línea de mayor flujo (línea negra) y 220 segundos para la de menor flujo (línea verde).

Si tomamos en cuenta que la adsorción es controlada por dos factores, el transporte de masa interfacial y la reacción química, es posible explicar que, al aumentar el flujo aumenta el número de Reynolds y con esto el coeficiente de transporte interfacial, lo que querría decir que habría una menor resistencia al transporte de masa y se llegaría más rápido a la fase sólida, dejando el control a la cinética de la reacción química, vista en la parte curveada que viene después de la linealidad. Esto explica la influencia del flujo del gas en la etapa de adsorción.

Otro dato de gran relevancia es la capacidad de adsorción máxima, que nos dice qué cantidad de material es adsorbido en el equilibrio. Recordando que la concentración es la misma, el

equilibrio debería ser igual, llegando a un mismo valor en la capacidad de adsorción. Comparando los datos obtenidos, la variación entre el valor menor y el mayor de las capacidades de adsorción es de 4 %, aceptable para confirmar el argumento de valores iguales en concentraciones iguales para la capacidad de adsorción.

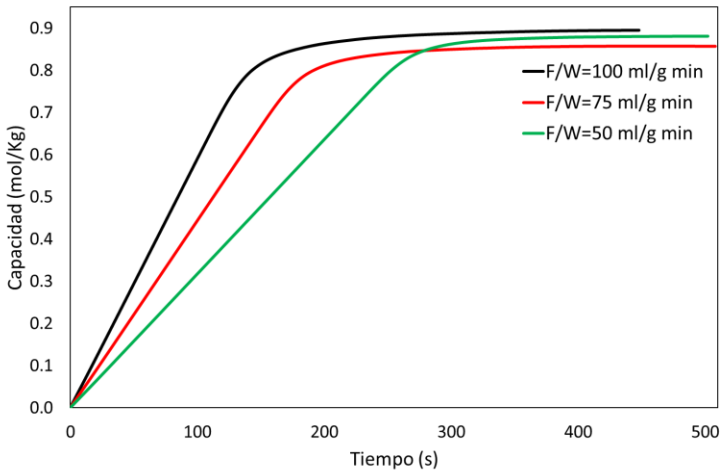



**Figura 18.** Curvas de capacidad de adsorción usando Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente con variación en el flujo total de gases manteniendo una misma concentración a $T_{ads}$=40 ºC.

Las curvas obtenidas en la etapa de desorción una vez que se aplicó la línea base se muestran en la **Figura 19**. Se observa como la concentración comienza en valores iguales o cercanos a cero y una vez que se da el aumento de temperatura, comienza la desorción y la concentración aumenta.

Recordando que la cantidad adsorbida fue aproximadamente la misma ya que el equilibrio es el mismo, se esperaría que se desorba la misma cantidad de $CO_2$. A simple vista, se observa que la línea verde con F/W=50 ml/g·min tiene un máximo de concentración en alrededor de 4.7 mol/$m^3$ que es mayor a las líneas restantes. Esto se debe a que el flujo de $N_2$ es diferente en los tres experimentos (siendo la línea negra la de mayores flujos y la línea verde las de menores flujos) y suponiendo que la velocidad de desorción es la misma, la desorción de $CO_2$ resultará en una mayor concentración para el de menor flujo de $N_2$ y una menor concentración para el de flujo mayor tal como se muestra en la **Figura 19**. Una vez integrando el área bajo la curva y obteniendo las curvas de capacidad de desorción, esta cantidad debería ser la misma para los tres experimentos y, esperando que todo el $CO_2$ que se adsorbió se haya desorbido, debería ser cercana a la capacidad de adsorción obtenida anteriormente.

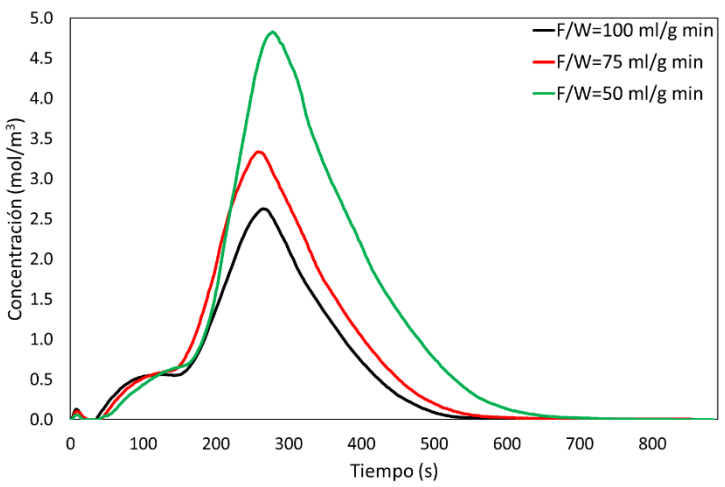



**Figura 19.** Curvas de desorción usando Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente con variación en el flujo del gas acarreador ($N_2$) y una $T_{des}$=$T_{ads}$ (40 ºC) – 110 ºC.

En la **Figura 20** se presentan las curvas de capacidad de desorción, obtenidas por la integración debajo de la curva. Como ya se había mencionado anteriormente, aunque la concentración máxima de los perfiles mostrados en la **Figura 19** no era la misma, la cantidad desorbida sí es similar en los tres experimentos, además de seguir el mismo perfil y en tiempos muy similares, lo que confirma que la velocidad de desorción es la misma.

Con el fin de conocer el porcentaje de recuperación, se obtiene el cociente entre los valores de capacidad máxima de adsorción y desorción. Los porcentajes obtenidos en esta prueba para F/W de 100, 75 y 50 ml/g min fueron de 90, 91 y 90 % respectivamente.

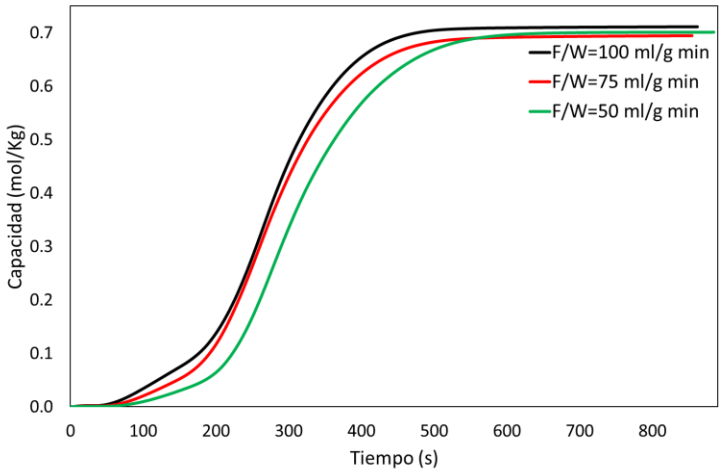



**Figura 20.** Curvas de capacidad de desorción usando Lewatit VP OC 1065 como material adsorbente con variación en el flujo del gas acarreador ($N_2$) y una $T_{des}$=$T_{ads}$ (40 ºC) – 110 ºC.

Se realizó una prueba usando flujos, concentraciones y cantidad de resina iguales y dejando como diferencia el tiempo de espera para el aumento de temperatura en la etapa de desorción. Para el experimento 1 y 3 (línea negra y verde) fue alrededor de los 300 segundos cuando comenzó a calentarse el sistema y en el experimento 2 (línea roja) se esperó a que la señal por el cierre de $CO_2$ fuera eliminada sin aumentar la temperatura. Una vez que el valor de concentración estaba cercano a cero, se aumentó la temperatura esperando obtener una curva tipo gaussiana de la misma magnitud que el experimento 1 y 3 (un máximo de 80000 ppm aproximadamente), ya que, al tener las mismas condiciones de adsorción, se esperaría que la desorción fuera igual. Sin embargo, se observó que la curva era más pequeña, alcanzando 40000 ppm (la mitad de lo esperado) e indicando una menor cantidad de $CO_2$ desorbido por cambio de temperatura. Esto permite atribuir el resto a una desorción por cambio de presión o bien, porque la desorción se lleva a cabo desde temperaturas bajas como la temperatura de adsorción.

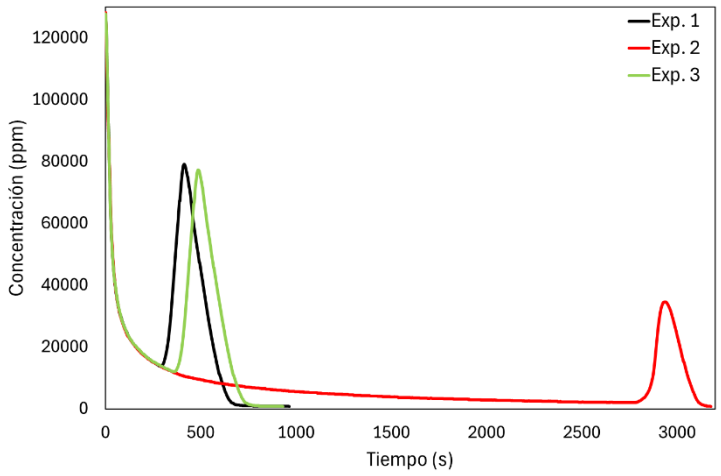



**Figura 21.** Concentración vs tiempo en etapa de desorción usando la misma concentración de $CO_2$ para los tres experimentos. Se aplico el aumento de temperatura desde $T_{ads}$ hasta 110 ºC a partir de los 400 s aproximadamente para los experimentos 1 y 3. Para el experimento 2 se aplicó a partir de los 2800 s aproximadamente.

### *6.1.2 Flujo constante y variación en la masa del material adsorbente*

Se realizó la adsorción con flujos iguales y variando la cantidad de material adsorbente dentro de la columna con el fin de obtener valores diferentes de F/W. De acuerdo con el gráfico expuesto en la **Figura 22A**, el tiempo de adsorción completa para un F/W=188 ml/g·min fue de 50 segundos y 100 segundos para un F/W=104 ml/g·min, siendo este último el de mayor

cantidad de resina, esto nos dice que a mayor F/W el tiempo de adsorción completa se acorta debido a una menor cantidad de sitios activos disponibles, esta relación es directamente proporcional, si el F/W se duplica, el tiempo de adsorción completa también se duplicará.

Una vez que se observó la dependencia del tiempo de adsorción completa respecto a la cantidad de resina, se hizo coincidir las curvas en la etapa donde la columna comienza a saturarse para observar el aumento de concentración y se observó que el llenado es similar y/o idéntico (**Figura 22B**). Tomando en consideración lo discutido, se argumenta entonces, que el llenado es independiente de la cantidad del empaque, pero si depende del flujo total que se maneje.

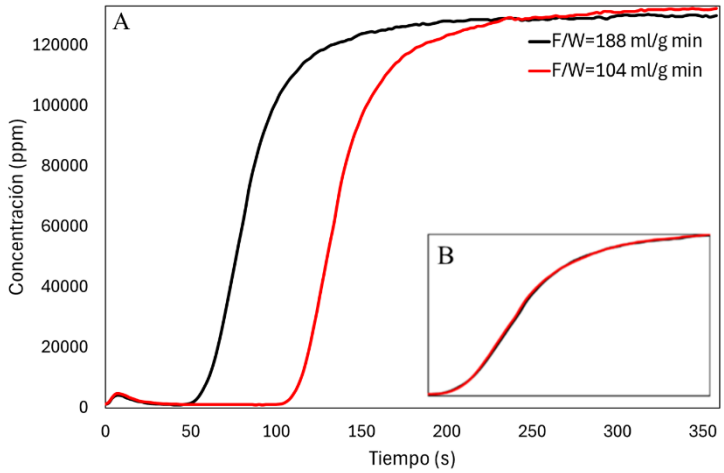



**Figura 22.** Concentración vs tiempo a distintos valores de F/W (A) con variación en la cantidad de material adsorbente manteniendo flujos y concentraciones iguales a $T_{ads}$=29 ºC. Curvas de subida traspuestas (B) que indican saturación similar en la columna.

## *6.2 Estudio de los fenómenos de transferencia de masa presentes en el sistema*

En la *sección 6.1* se discutieron los perfiles de capacidad de adsorción como un proceso dividido en dos zonas, uno controlado por el transporte interfacial y el restante controlado por la cinética de reacción. Hasta el momento, no se han encontrado reportes en la literatura en donde se incluya la parte lineal referente a la adsorción completa y se han utilizado modelos de pseudo primer y segundo orden para describir la parte del proceso controlado por la cinética de adsorción.

Con el fin de obtener estas curvas completas y conocer los perfiles de concentración a lo largo de la columna en cualquier tiempo, se estudiaron los fenómenos de transferencia de

masa presentes en el sistema, siendo necesario un análisis a distintas escalas mostradas en la **Figura 23**. En la primera parte, indicada como a) se tiene la columna empacada y se indican las entradas, salidas y ejes coordenados, para evidenciar la presencia de esta etapa solo fue necesario medir el flujo al inicio y final de la columna. La b) muestra el paso del fluido entre y a través del material adsorbente, en donde existe movimiento en el fluido por una velocidad, un coeficiente de dispersión que incluye difusión y retromezclado y un transporte interfacial de la fase fluida a la fase sólida. El movimiento del fluido (velocidad) se confirma al tener una entrada y salida de los gases y para la dispersión se probó el modelo de dispersión presentado por Levenspiel.[42] Además, se obtuvo el perfil de la señal de entrada a la columna (presentado más adelante) que evidenció el fenómeno de dispersión. La parte c) del esquema indica el cambio de concentración en la fase sólida debido al transporte interfacial y a las moléculas de $CO_2$ reaccionando en la superficie, finalmente en la etapa d) se aprecia la reacción de adsorción y desorción del $CO_2$ en los sitios activos presentes en el material adsorbente. Para confirmar el transporte a la fase sólida y una vez en ella, la reacción con las aminas presentes en el material adsorbente, se realizó espectroscopía FTIR antes y después de la adsorción para corroborar esta interacción.

Una vez conociendo e identificando los parámetros que influyen en el cambio de la concentración, se escribe el balance de masa.

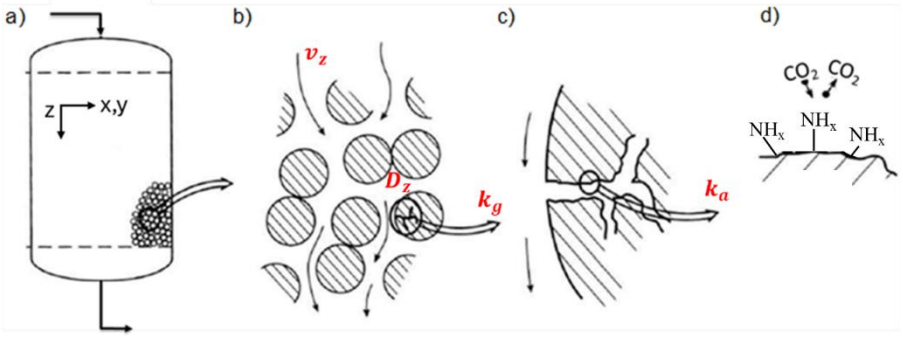



**Figura 23.** Visualización del sistema a distintas escalas para el estudio del transporte de masa. Se observa la columna empacada (a), el transporte de la fase fluida a través y dentro del material adsorbente (b y c) y los grupos funcionales amino que están presentes en las IER y que reaccionan con el $CO_2$.

### *6.2.1 Balance de materia*

Basándose en la **Figura 23** se deduce que habrá un cambio de concentración de $CO_2$ a través del tiempo inducido por convección, dispersión y transporte interfacial. Se realizaron las

siguientes consideraciones para estructurar la **Ec. (6)** correspondiente al transporte de masa en la fase fluida.

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \varepsilon v \frac{\partial C}{\partial z} - (1-\varepsilon) k_g a (C - C_s) \qquad \textbf{Ec. (6)}$$

En el sistema dado, se comenzó a trabajar con un $d_t/d_p = 10\ \frac{m_r}{m_s}$ y siguiendo lo mencionado en el trabajo de "de Klerk" respecto a esta relación,[43] fue posible argumentar que el flujo se aproxima al patrón de flujo pistón, es decir, la velocidad es unidireccional en dirección axial y el perfil de esta velocidad es casi constante haciendo los esfuerzos viscosos despreciables y permitiendo tratar esta propiedad como una constante. Una vez que se cambió esta relación a $d_t/d_p = 7\ \frac{m_r}{m_s}$, se decidió probar el balance ya propuesto y se encontró con un ajuste aceptable, por lo que fue posible seguir tratándolo como flujo pistón. Además, al tener una relación $L_t/d_t = 20\ \frac{m_r}{m_r}$ se da la suposición de que la dispersión radial es despreciable en comparación con la dispersión axial según Delgado.[44] Asimismo, se asume simetría en la coordenada tangencial, por lo que la difusión en esta dirección se anula debido a que la concentración es la misma en cualquier punto de esta coordenada. Finalmente, se hace uso de un coeficiente de dispersión axial que considera los efectos dados por difusión molecular y mezclado convectivo.

Realizando un análisis de unidades en la **Ec. (6)**.

$$\frac{m_g^3}{m_r^3}\frac{mol}{m_g^3\ seg} = \frac{m_g^3}{m_r^3}\frac{m_r^2}{seg}\frac{mol}{m_g^3\ m_r^2} - \frac{m_g^3}{m_r^3}\frac{m_r}{seg}\frac{mol}{m_g^3\ m_r} - \frac{m_s^3}{m_r^3}\frac{m_s}{seg}\frac{m_s^2}{m_s^3}\frac{mol}{m_s^3}$$

En la fase sólida existe una variación temporal de concentración debido al transporte interfacial y la adsorción química que tiene una cinética de segundo orden, escrito de forma matemática en la **Ec. (7)**.

$$(1-\varepsilon)\frac{\partial C_s}{\partial t} = (1-\varepsilon) k_g a (C - C_s) - (1-\varepsilon) k_a C_s \left(1 - \frac{q}{q_e}\right)^2 \qquad \textbf{Ec. (7)}$$

Realizando un análisis de unidades en la **Ec. (7)**.

$$\frac{m_s^3}{m_r^3}\frac{mol}{m_s^3 seg} = \frac{m_s^3}{m_r^3}\frac{m_s}{seg}\frac{m_s^2}{m_s^3}\frac{mol}{m_s^3} - \frac{m_s^3}{m_r^3}\frac{1}{seg}\frac{mol}{m_s^3}$$

Finalmente se describe el cambio temporal en la cantidad de $CO_2$ adsorbido a través de la **Ec. (8)**.

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = (1-\varepsilon) k_a C_s \left(1 - \frac{q}{q_e}\right)^2 \qquad \textbf{Ec. (8)}$$

Realizando un análisis de unidades en la **Ec. (8)**.

$$\frac{Kg}{m_r^3}\frac{mol}{Kgseg} = \frac{m_s^3}{m_r^3}\frac{1}{seg}\frac{mol}{m_s^3}$$

Para resolver las **Ecs. (6 – 8)** es necesario dar valores iniciales y en el caso de la concentración en la fase fluida, dos condiciones de frontera. De acuerdo con el sistema experimental, la concentración en la fase fluida, en la fase sólida y la cantidad de $CO_2$ adsorbida en un tiempo cero serían cero, por lo tanto:

$$C(z,0) = 0 \qquad C_s(z,0) = 0 \qquad q(z,0) = 0$$

Se pretendía suponer que, a cualquier tiempo en la entrada de la columna la concentración de $CO_2$ sería igual a la inicial, simulando una función escalón como la que presenta Levenspiel[42] y que se muestra en la **Figura 24A**. Sin embargo, se realizaron pruebas donde el flujo de gases se hizo pasar por el by pass, monitoreando la señal a la entrada de la columna y se descartó que fuera un perfil de función escalón, el perfil obtenido se muestra en la **Figura 24B** y se probó a distintas concentraciones con el fin de percatarse que el comportamiento fuera el mismo, algo que se cumplió. Se observa una tendencia similar a una sigmoide asimétrica en donde a tiempos cortos se da un aumento rápido de concentración y una vez que se esta llegando al valor máximo, el aumento de concentración se da más lento.

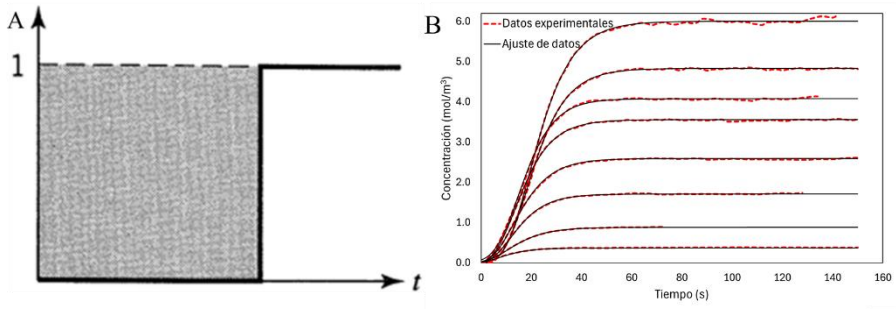



**Figura 24.** Perfil de una función escalón (A) en donde la concentración sube instantáneamente a la concentración inicial y perfil de la señal experimental a la entrada de la columna (B).

Una vez que se tuvieron los perfiles experimentales y se analizó su forma, se propuso el modelo de Ibarra, un modelo que describe la señal de entrada en sensores NDIR y con expresión matemática plasmada en la **Ec. (9)**. Utilizando la paquetería de Wolfram Mathematica se realizó el ajuste de cada una de las curvas a través de la función findfit que trabaja por mínimos cuadrados y fue posible describirlas en su totalidad, por lo que la **Ec. (9)** sería la condición de frontera en $z = 0$.

$$C(0,t) = \frac{C_0}{(1+e^{-n_1(t+n_2)})^{n_3}} \qquad \textbf{Ec. (9)}$$

Faltando una condición más de frontera, se propuso que en $z = L$ (salida de la columna) no hay un cambio de concentración respecto a $z$, es decir:

$$\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 \qquad \textbf{Ec. (10)}$$

Una vez que se tuvieron las ecuaciones diferenciales que describen al sistema y las condiciones iniciales y de frontera necesarias para la resolución, se analizaron los parámetros que son necesarios conocer.

### *6.2.2 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción*

El balance de materia que describe la etapa de adsorción resultó en un sistema de tres ecuaciones diferenciales. En la **Ec. (6)** que representa el transporte en la fase fluida, se requiere conocer la fracción vacía (ε), la velocidad ($v$), el área interfacial ($a$), el coeficiente de dispersión ($D_z$) y el coeficiente de transporte interfacial ($k_g$); el cálculo de los primeros tres parámetros mencionados y las correlaciones utilizadas para los dos restantes se describen en el *Apéndice 12.3*.

En las **Ecs. 7** y **8** faltaría conocer el valor de $\rho_b$, $q_e$ y $k_a$. La densidad del material adsorbente se dio a conocer en la **Tabla 1** y el valor de la capacidad máxima se obtiene experimentalmente a partir de las curvas de capacidad de adsorción. Faltando un único parámetro de un total de ocho necesarios, la constante cinética de adsorción, $k_a$, se utilizó como valor de ajuste para ajustar las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente.

### *6.2.3 Ajuste de datos para curvas de ruptura*

Teniendo un sistema de tres ecuaciones diferenciales, una curva experimental de la concentración en la fase fluida a la salida de la columna y un parámetro que no se conoce, se

hizo uso del software Matlab donde se utilizó la función lsqcurvefit que ajusta curvas no lineales mediante mínimos cuadrados y la función pdepe que resuelve ecuaciones diferenciales parciales. El código construido se muestra en el *Apéndice 12.4* y se utilizó para diferentes valores de concentración máxima desde valores menores a 1 hasta casi 6 mol/m$^3$. Las curvas experimentales mostradas en la **Figura 25** con líneas rojas punteadas muestran una tendencia similar y cumplen con las características ya mencionadas de una curva de ruptura, donde hay un tiempo de adsorción completa dependiente de la concentración máxima y un tiempo de saturación de la columna hasta llegar a la concentración máxima. El ajuste logrado es bueno, y las ligeras diferencias entre el ajuste y los datos experimentales que pueden llegar a apreciarse se hacen más notables a concentraciones bajas, por ejemplo, la parte de la saturación de la columna alrededor de 700 segundos para la concentración más pequeña.

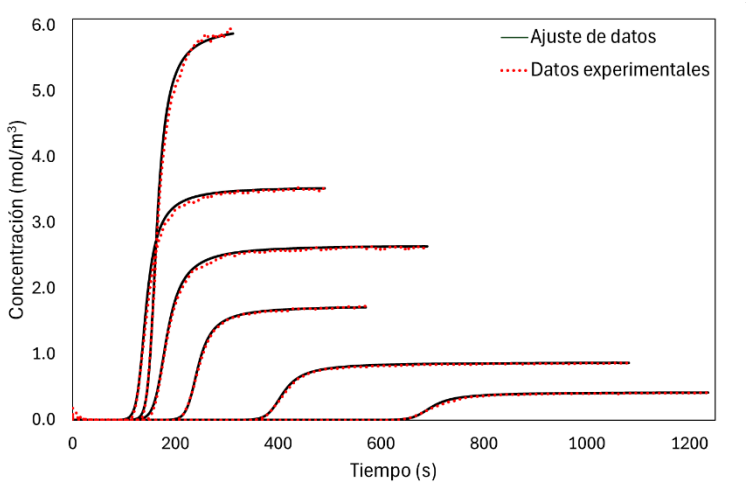



**Figura 25.** Curvas de ruptura experimentales a diferentes concentraciones de $CO_2$ (línea roja punteada) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo propuesto de flujo pistón con dispersión axial (FPDA).

Una vez teniendo el ajuste de las curvas experimentales, se simulan los perfiles de concentración a lo largo de la columna en diferentes tiempos. Para mostrar estos perfiles, se tomó una única curva que en este caso es la de 1.7 mol/m$^3$ como concentración máxima (tercera línea de abajo hacia arriba mostrada en la **Figura 25**). La simulación obtenida es consistente con los datos experimentales, ya que recordando que la señal medida es a la salida de la columna, se observa como las líneas azul fuerte, roja y amarilla que son antes de los 200 segundos (tiempo en que, según lo experimental, se satura la columna) tienen una

concentración de cero según la **Figura 26**. Por su parte, las líneas morada y verde revelan un valor diferente de cero a la salida de la columna, indicativo de que la columna esta saturada y la concentración esta aumentando. Finalmente, en la línea azul claro se percibe algo similar a una línea horizontal, revelando que ya no hay más sitios activos y que todo el $CO_2$ que esta entrando, sale de la columna. A tiempos cortos (antes del tiempo de adsorción completa), puede verse como una curva de ruptura inversa, comenzando desde la concentración máxima de la cual comienza al disminuir al estarse adsorbiendo en los sitios activos presentes a lo largo de la columna hasta que todo el $CO_2$ presente se adsorbe y llega a una concentración de cero.

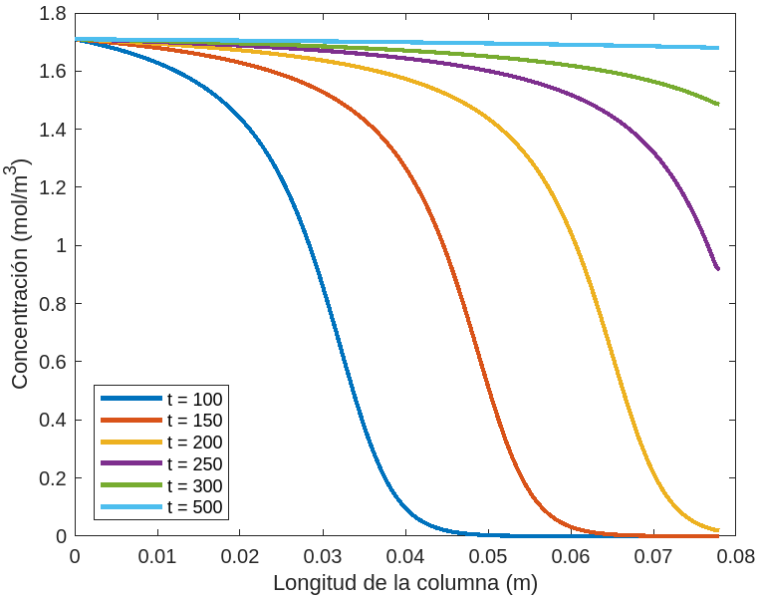



**Figura 26.** Perfil de concentración a lo largo de la columna de adsorción a diferentes tiempos obtenido mediante la simulación del modelo propuesto FPDA usando una $C_{CO2}$=1.7 mol/m$^3$.

Para solidificar el argumento de que el modelo propuesto es acertado para el proceso de adsorción, se visualizan las curvas de capacidad a través del tiempo y a lo largo de la columna en la **Figura 27**.

Lo primero que se debe subrayar es la obtención del perfil dinámico que incluye la parte limitada por el transporte interfacial (parte lineal) y la parte limitada por la cinética de reacción (parte curveada) mostradas en la **Figura 27A** y no reportadas en la literatura.

Como segundo, la similitud de las curvas de adsorción (**Figura 27B**) con las de concentración a lo largo de la columna que, como ya se mencionó, son curvas de ruptura inversas. Ya que,

a tiempos cortos, la adsorción se da en zonas iniciales de la columna haciendo que haya una capacidad de adsorción alta para luego disminuir porque ya no hay más $CO_2$ para adsorber, como, por ejemplo, las líneas antes de los 200 segundos. Una vez que se llega a la concentración máxima (500 segundos), la capacidad de adsorción a lo largo de la columna se vuelve constante. Con esto se hace efectivo el modelo compuesto por las **Ecs. (6 – 8)**.

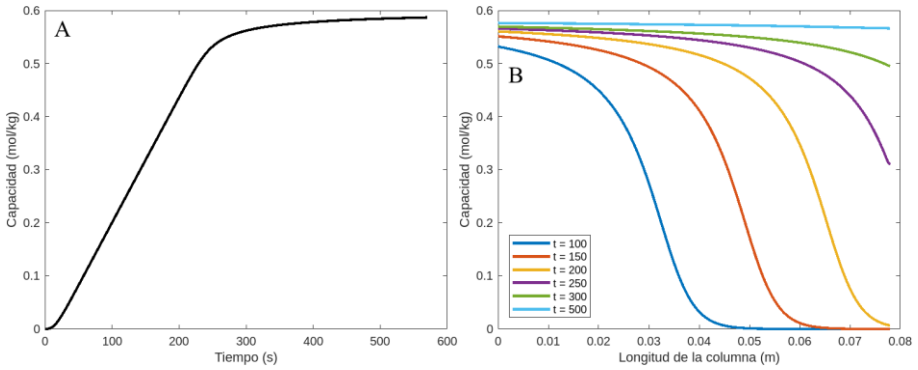



**Figura 27.** Curvas de capacidad de adsorción a través del tiempo (A) y a lo largo de la columna (B) obtenidas a partir de la simulación del modelo propuesto FPDA usando una $C_{CO2}$=1.7 mol/m$^3$.

A modo de comparación, se simularon las curvas de ruptura en el caso donde la condición de frontera fuera una función escalón y, por otro lado, donde la cinética de adsorción fuera descrita por un modelo de pseudo primer orden. Los resultados se muestran en la **Figura 28**, para la función escalón se observa que se llega a la saturación segundos antes de lo obtenido experimentalmente, esto porque la señal mostrada sería más rápida en ese caso. Una influencia mayor resulta en el caso de la cinética de pseudo primer orden, en donde el perfil tiene un aumento de concentración más abrupto, hay más tiempo de adsorción completa y evidentemente la diferencia con la curva obtenida experimentalmente es mayor.

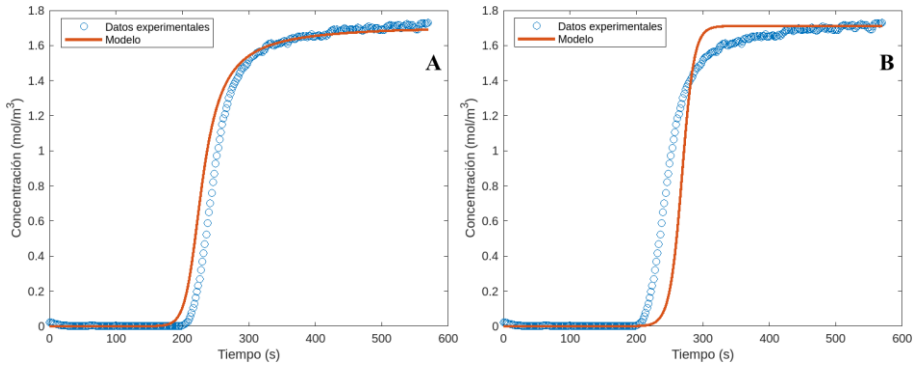



**Figura 28.** Comparación de la curva de ruptura experimental y el ajuste de datos utilizando una función escalón como condición de frontera (A) y un modelo de pseudo primer orden como cinética de reacción (B).

### *6.2.4 Ajuste de la isoterma de adsorción*

Con los datos experimentales de la **Figura 25** se obtuvieron las capacidades máximas para cada concentración y realizando el ajuste de datos, se eligió una isoterma que describiera mejor el sistema estudiado utilizando las isotermas descritas en la *sección 5.2.6*.

Los valores que resultaron para cada una de las isotermas se muestran en la **Tabla 2** y el ajuste en la **Figura 29** en donde se puede observar una tendencia a una isoterma tipo I, que es asociada a la isoterma de Langmuir, misma que describe mejor el proceso de adsorción según los datos obtenidos. Además de esto, se observa como la capacidad de adsorción en el equilibrio aumenta con el aumento de concentración en la fase fluida.

Se obtuvieron valores de capacidad de adsorción de $CO_2$ entre 0.89 y 2.19 mol/Kg obteniendo valores similares a los reportados por Alesi[24] que obtuvo de 1.15 a 1.85 mol $CO_2$/Kg.

**Tabla 2.** Parámetros para las isotermas de adsorción según los datos experimentales.

| **Isoterma** | **Langmuir** | | **Freundlich** | |
|---|---|---|---|---|
| **Parámetro** | $q_m$ | $b$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 0.94 | 3.77 | 0.71 | 0.17 |
| **$r^2$** | 0.9674 | | 0.9495 | |

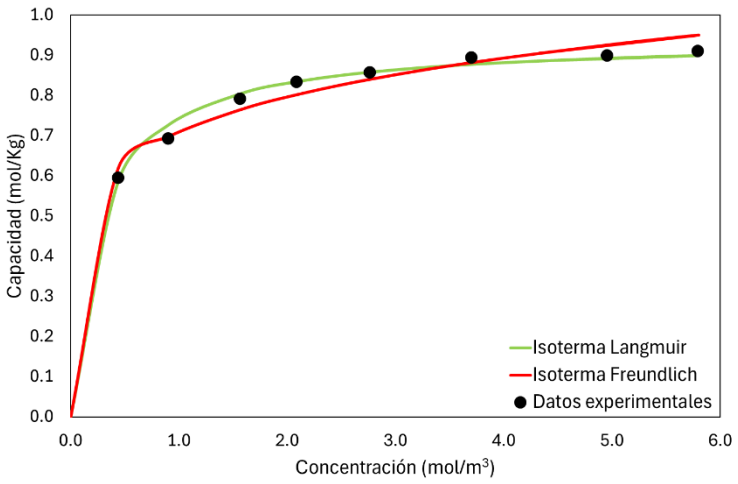



**Figura 29.** Ajuste de isotermas de adsorción (líneas sólidas) en datos experimentales (círculos) usando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente y a una $T_{ads}$=35 ºC.

## *6.3 Captura de $CO_2$ y $H_2O$ en distintos materiales adsorbentes*

En los tres materiales adsorbentes, el proceso de adsorción – desorción se realizó a cinco flujos diferentes y en cada flujo el experimento se repitió 3 veces para indagar en la reproducibilidad. La **Tabla 3** muestra la relación de flujos que fueron medidos a temperatura ambiente y tomando en cuenta que la medición en el sensor se hizo a temperaturas mayores se utilizó la Ley de Charles para calcular el flujo a la temperatura de operación. La temperatura de adsorción se manejó constante con la finalidad de construir las isotermas de adsorción. Únicamente en el material Lewatit VP OC1065 se probaron tres distintas temperaturas de adsorción.

**Tabla 3.** Relación de flujos utilizados en la etapa de adsorción.

| **Flujo** | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **0** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Flujo $N_2$ $\times 10^6 (m^3/s)$** | 0.588 | 1.008 | 1.008 | 1.008 | 1.008 | 1.008 |
| **Flujo $CO_2$ $\times 10^6 (m^3/s)$** | 0.143 | 0.139 | 0.109 | 0.073 | 0.048 | --- |
| **Flujo total** | 0.731 | 1.147 | 1.117 | 1.081 | 1.056 | 1.019 |

### *6.3.1 Lewatit VP OC1065 como material adsorbente*

La temperatura en la etapa de adsorción de los experimentos mostrados a continuación fue de 34±3 ºC. La **Figura 30** muestra las curvas de ruptura de $CO_2$ a la izquierda y de $H_2O$ a la derecha, y en ambas se presenta la tendencia de que, a menor concentración mayor será el tiempo de adsorción completa o el tiempo requerido para la saturación de la columna. Basándose en las curvas de ruptura para el vapor de agua y tomando en cuenta que del flujo 1 al 5 la concentración de $CO_2$ va disminuyendo hasta llegar al flujo 0 donde no hay paso de $CO_2$, es lógico ver una proporcionalidad indirecta en la concentración de $H_2O$, es decir, a mayor flujo de $CO_2$ más diluido estará el vapor de agua lo que se confirma en las curvas arrojadas por el software.

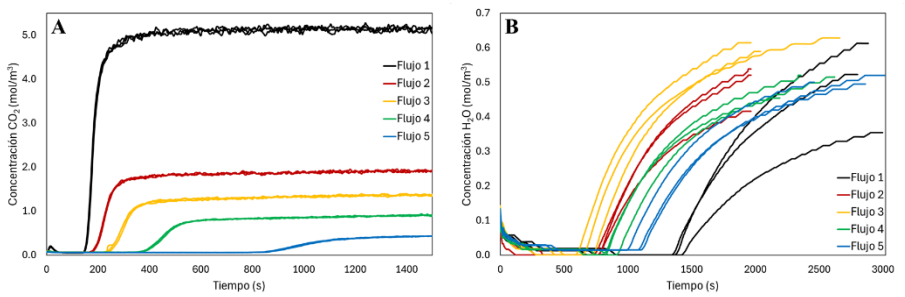



**Figura 30.** Curvas de ruptura para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Lewatit VP OC1065 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~33 – 35 ºC.

Una vez teniendo la señal a la salida de la columna, se obtuvieron las curvas de capacidad de adsorción mediante la integración de concentración respecto al tiempo. Estas curvas observadas en la **Figura 31** (las de $CO_2$ a la izquierda y $H_2O$ a la derecha) también muestran el comportamiento lineal a tiempos cortos y una vez comenzando la saturación de la columna donde la cinética de reacción toma control, la tendencia cambia. Aunque en los primeros tres flujos (líneas negra, roja y amarilla) las capacidades totales son muy similares, se llega a percibir un cambio en el equilibrio en donde la capacidad es directamente proporcional a la concentración, esto quiere decir que, a menor concentración, la capacidad de adsorción será menor, tendencia que se había observado anteriormente.

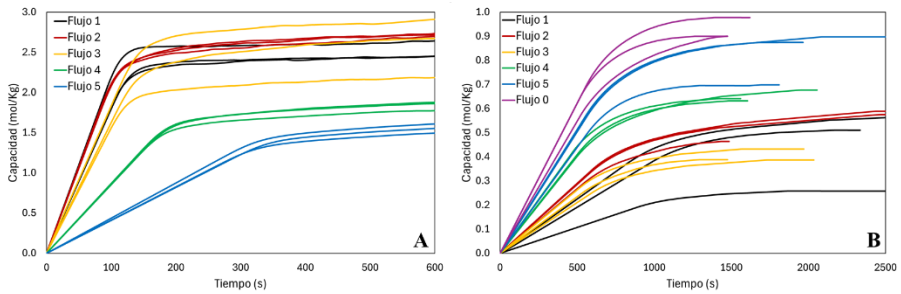



**Figura 31.** Curvas de capacidad de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Lewatit VP OC1065 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~33 – 35 ºC.

La **Figura 32** muestra el ajuste de las curvas de ruptura a partir del modelo FPDA. Para ambos compuestos, $CO_2$ (izquierda) y $H_2O$ (derecha), y a cualquier concentración, se observa una única y ligera diferencia en la zona donde se satura la columna y comienza a aumentar la señal de concentración. Además, el mejor ajuste fue para las curvas de ruptura de $CO_2$ en comparación con las de $H_2O$, en donde se muestran únicamente dos perfiles para obtener una mejor visualización ya que las curvas se traslapan.

En todos los experimentos con presencia de humedad, se tomaron dos parámetros de ajuste para obtener un mejor resultado en la simulación, los parámetros fueron $D_z$ y $k_a$. En el ajuste de las curvas de ruptura de $CO_2$ se obtuvieron valores de entre 0.3 y $1.4\times10^{-2}$ $m^2/s$ para $D_z$ y de 34 a 184 1/s para la constante cinética $k_a$. Para el caso de las curvas de ruptura de $H_2O$ los valores obtenidos para $D_z$ rondaron entre 1.3 y $50\times10^{-4}$ $m^2/s$ y los de $k_a$ entre 22 y 48 1/s.

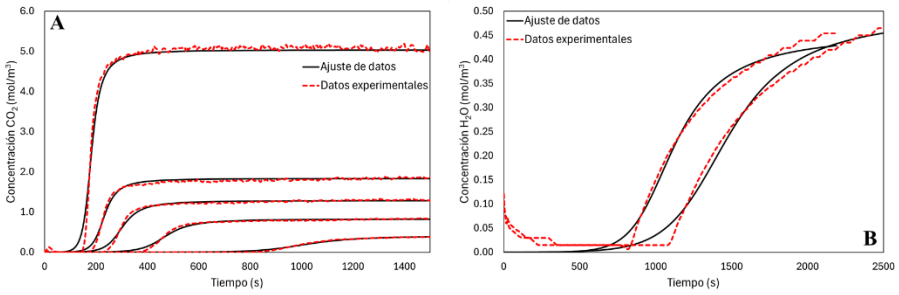



**Figura 32.** Curvas de ruptura experimentales (línea roja punteada) a diferentes concentraciones de $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo FPDA usando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente.

Ahora bien, con el propósito de realizar el ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales obtenidas directamente de la integración de las curvas de ruptura, se hizo el siguiente análisis.

La curva de capacidad de adsorción se divide en dos zonas mostradas en la **Figura 33**. La zona I muestra la parte lineal que indica una adsorción total del $CO_2$ que está entrando al sistema para luego pasar a la zona II donde comienza la saturación del material adsorbente y la curva se torna a una curva exponencial o polinómica. Esto conlleva a una función a trozos, para la zona I se propuso una función lineal y para la zona II se utilizaron los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden descritos en la *sección 5.2.5* con el fin de comparar el ajuste.

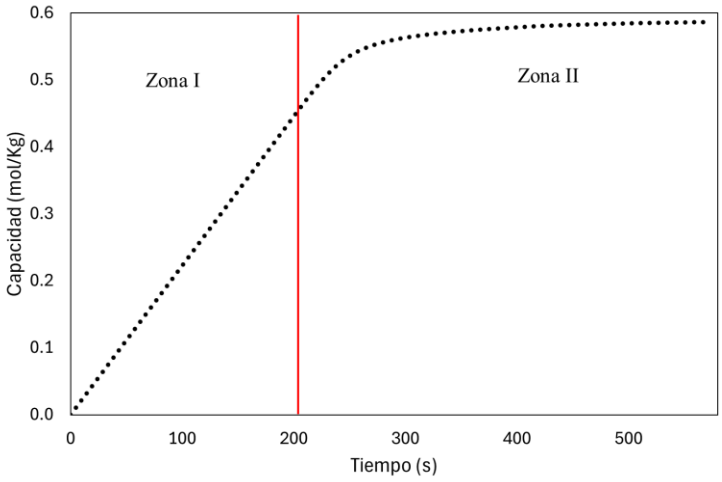



**Figura 33.** Curva de capacidad de adsorción divida en una adsorción completa de $CO_2$ (zona I) y la saturación del material adsorbente (zona II).

Los modelos de pseudo primer y segundo orden están dados por ecuaciones diferenciales, por lo que es necesario una condición temporal para resolver ambas ecuaciones. Tomando un "tiempo de transición ($t_t$)" entre las funciones a trozos, se tendría que cumplir la función lineal en ese punto, escribiendo esto, resulta una condición temporal mostrada en la **Ec. (11)**.

$$\text{En } t = t_t \qquad q = k_l t \qquad \textbf{Ec. (11)}$$

Evaluando esta condición temporal para ambos modelos cinéticos, y resolviendo para $q$ se obtiene el modelo lineal de pseudo primer orden (MLPPO) y el modelo lineal de pseudo segundo orden (MLPSO) mostrados en las **Ecs. (12** y **13)**.

$$q(t) = \begin{cases} k_l t, & t < t_t \\ q_e + e^{-k_1(t-t_t)}(k_l t_t - q_e) & t > t_t \end{cases} \qquad \textbf{Ec. (12)}$$

$$q(t) = \begin{cases} k_l t, & t < t_t \\ \frac{k_2 q_e (t-t_t)(k_l t_t - q_e) - k_l t_t}{k_2 (t-t_t)(k_l t_t - q_e) - 1} & t > t_t \end{cases} \qquad \textbf{Ec. (13)}$$

Una vez teniendo los dos modelos, se evaluaron y ajustaron a las curvas de capacidad de adsorción obtenidas de la integración de las curvas de ruptura experimentales mostradas en la **Figura 30**. Aunque la adsorción – desorción se repitió tres veces para cada concentración, se limitó a tomar el mejor ajuste de cada una con la finalidad de hacer más visible la comparación para cada modelo. Ambos modelos propuestos fueron acertados para el ajuste de la parte lineal y la zona curveada de las curvas de capacidad de adsorción tanto para $CO_2$

como para $H_2O$. En la **Figura 34A** se percibe un ajuste aceptable para todas las concentraciones y usando ambos modelos, aunque el mejor ajuste es el modelo lineal de pseudo segundo orden, lo que coincide con los experimentos realizados en condiciones secas, es decir, la cinética de adsorción no cambia en condiciones húmedas. Además, recordando la simulación del modelo FPDA en donde se ajustó a una cinética de pseudo segundo orden, los resultados actuales confirman y vuelven más sólido este dato. Para el $H_2O$ (**Figura 34B**) el ajuste de ambos modelos para cualquier concentración máxima también es bastante bueno, incluso es más complicado definir a simple vista cual tiene un mejor ajuste, por lo que en las **Tablas 4** y **5** se muestran los parámetros obtenidos para realizar una mejor comparación, y aunque, según el coeficiente de regresión el modelo lineal de pseudo primer orden es el más adecuado, el modelo lineal de pseudo segundo orden también es bastante aceptable además de coincidir con la simulación del modelo FPDA.

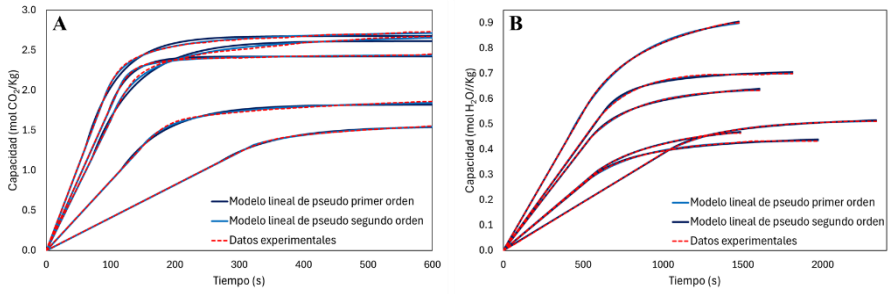



**Figura 34.** Ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales a partir de los MLPPO y MLPSO para el $CO_2$ (A) y el $H_2O$ (B) usando como material adsorbente Lewatit VP OC1065.

Comparando las constantes para el $CO_2$ según su concentración (**Tabla 4**), en donde $C_1>C_2>C_3>C_4>C_5$, se distingue el decremento proporcional de ambas constantes respecto a la concentración, esto quiere decir que, al aumentar la concentración las constantes del modelo disminuyen.

Enfocándose ahora en los tiempos de transición, estos también disminuyen al aumentar la concentración, lo cual es lógico y coincide con los datos obtenidos experimentalmente, ya que al tener más cantidad de $CO_2$ se llegará a la saturación del material adsorbente en un menor tiempo.

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $CO_2$ ($C_1$>$C_5$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Lewatit VP OC1065.

| Modelo lineal | Flujo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pseudo primer orden | $k_l$ | 0.0098 | 0.0114 | 0.0088 | 0.0046 | 0.0022 |
| | $k_1$ | 0.0207 | 0.0187 | 0.0126 | 0.0111 | 0.0074 |
| | $q_e$ | 1.3284 | 1.4558 | 1.4384 | 1.0116 | 0.8389 |
| | $t_t$ | 69.9 | 57.1 | 58.2 | 100.6 | 199.8 |
| | $r^2$ | 0.9928 | 0.9961 | 0.9941 | 0.9973 | 0.9989 |
| Pseudo segundo orden | $k_l$ | 0.0098 | 0.0114 | 0.0088 | 0.0046 | 0.0022 |
| | $k_2$ | 0.0716 | 0.0498 | 0.0273 | 0.0358 | 0.0299 |
| | $q_e$ | 1.3601 | 1.5091 | 1.5094 | 1.0654 | 0.8848 |
| | $t_t$ | 91.3 | 84.1 | 94.4 | 139.0 | 254.6 |
| | $r^2$ | 0.9978 | 0.9993 | 0.9992 | 0.9996 | 0.9999 |

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $H_2O$ ($C_0$>$C_5$>$C_4$>$C_1$>$C_2$>$C_3$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Lewatit VP OC1065.

| Modelo lineal | Flujo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pseudo primer orden | $k_l$ | 0.0002 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0006 |
| | $k_1$ | 0.0027 | 0.0025 | 0.0029 | 0.0034 | 0.0045 | 0.0023 |
| | $q_e$ | 0.2781 | 0.2616 | 0.2360 | 0.3450 | 0.3783 | 0.5085 |
| | $t_t$ | 907.0 | 454.6 | 424.4 | 448.3 | 574.7 | 565.8 |
| | $r^2$ | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 |
| Pseudo segundo orden | $k_l$ | 0.0002 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0006 |
| | $k_2$ | 0.0307 | 0.0134 | 0.0275 | 0.0226 | 0.0489 | 0.0076 |
| | $q_e$ | 0.2973 | 0.3051 | 0.2577 | 0.3774 | 0.3959 | 0.5804 |
| | $t_t$ | 1041.0 | 517.9 | 553.1 | 540.4 | 631.8 | 522.5 |
| | $r^2$ | 0.9999 | 0.9999 | 0.9997 | 0.9999 | 0.9995 | 0.9999 |

Ahora bien, conociendo las capacidades en el equilibrio a diversos valores de concentración, se realizó un análisis para conocer la isoterma de adsorción que describe a cada compuesto en este material, utilizando la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich descritas en la *sección 5.2.6*. Para las isotermas de $H_2O$ únicamente se utilizó la isoterma de Freundlich ya que los valores arrojados en la isoterma de Langmuir no tenían un sentido físico. De acuerdo con el ajuste mostrado en la **Figura 35**, la adsorción de $CO_2$ se asemeja a una isoterma tipo I y se rige por la isoterma de Freundlich, caso contrario con los experimentos realizados en la línea sin humedad donde fue la isoterma de Langmuir la que describió el

proceso. Para el caso del vapor de agua se utilizó la isoterma de Freundlich con n=1, o en su caso, la ley de Henry y se intentó encontrar el mejor ajuste, aunque los datos resultaron muy dispersos. Esto se debe a que, en comparación con la adsorción de $CO_2$ en donde la poca dispersión presente puede deberse a los cambios en la temperatura de adsorción, en el caso del $H_2O$, se suma la influencia de la temperatura de la chaqueta (temperatura no controlable y con mucha más variación) lo que incrementa el error experimental.

Se obtuvieron valores de capacidad de adsorción entre 1.17 y 1.91 mol/Kg para $CO_2$ y 1.05 a 2.14 mol/Kg para $H_2O$. Estos valores son cercanos a los reportados en la literatura por Veneman[26] quien obtuvo valores de capacidad de adsorción de entre 1.20 y 1.80 mol $CO_2$/Kg y 1.80 a 5.80 mol $H_2O$/Kg con valores de humedad relativa menores a 60 %.

Comparando con los valores de capacidad de adsorción obtenidos en la *sección 6.2.4* los cuales son similares e incluso mayores y recordando que, en presencia de vapor de agua, la estequiometría cambia de 2:1 a 1:1, se deduce que puede existir la formación de ambos compuestos, carbamatos y bicarbonatos o bien, que los gases utilizados podrían estar arrastrando humedad, provocando en "condiciones secas" la formación de bicarbonato y cambiando así la relación estequiométrica.

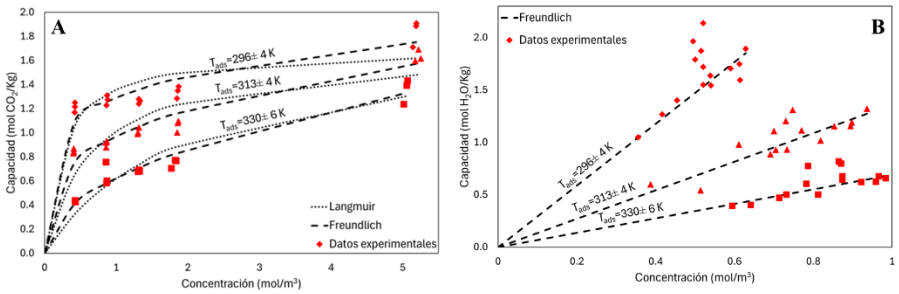



**Figura 35.** Ajuste de las isotermas de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) utilizando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente a diferentes temperaturas de adsorción.

En las **Tablas 6** y **7** se muestran los valores de los parámetros obtenidos en las isotermas de adsorción. Basándose en los parámetros de la isoterma de Freundlich ya que fue el mejor ajuste en todos los casos, se observa que la constante $K_F$ disminuye con el aumento de temperatura y la constante $n$ aumenta conforme aumenta la temperatura para el caso del $CO_2$.

**Tabla 6.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $CO_2$ en Lewatit VP OC1065.

| $T_{ads}$ (ºC) | 23±4 | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Isoterma** | **Langmuir** | | **Freundlich** | |
| **Parámetro** | $q_m$ | $b$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 1.70±0.10 | 3.92±1.28 | 1.29±0.03 | 0.19±0.02 |
| $\mathbf{r^2}$ | 0.8469 | | 0.8082 | |

| $T_{ads}$ (ºC) | 40±4 | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Isoterma** | **Langmuir** | | **Freundlich** | |
| **Parámetro** | $q_m$ | $b$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 1.67±0.13 | 1.52±0.39 | 0.97±0.02 | 0.30±0.02 |
| $\mathbf{r^2}$ | 0.8548 | | 0.9230 | |

| $T_{ads}$ (ºC) | 57±6 | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Isoterma** | **Langmuir** | | **Freundlich** | |
| **Parámetro** | $q_m$ | $b$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 1.80±0.17 | 0.53±0.11 | 0.62±0.02 | 0.47±0.03 |
| $\mathbf{r^2}$ | 0.9220 | | 0.9499 | |

**Tabla 7.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $H_2O$ en Lewatit VP OC1065.

| $T_{ads}$ (ºC) | 23±4 | | 40±4 | | 57±6 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Isoterma** | **Freundlich** | | | | | |
| **Parámetro** | $K_F$ | $n$ | $K_F$ | $n$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 3.16±0.11 | 1.0 | 1.40±0.04 | 1.0 | 0.74±0.03 | 1.0 |
| $\mathbf{r^2}$ | 0.8301 | | 0.8705 | | 0.8922 | |

Finalmente se estudió la etapa de desorción y se encontró que el proceso de adsorción – desorción en Lewatit VP OC1065 tiene un porcentaje de recuperación arriba del 87 % en todos los casos.

Haciendo uso de la ecuación de Polanyi – Wigner descrita en la *sección 5.2.7*, se realizó el ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura. Para fines prácticos, se comparó el perfil utilizando un número entero como orden de desorción y se agregó un solo perfil de ajuste con la finalidad de obtener una buena apreciación de este. La **Figura 36** muestra como la tasa de desorción, $r_{des}$, aumenta con el incremento de temperatura, lo que es lógico al

recordar que la desorción se da principalmente por cambio de temperatura, luego se llega a un máximo en el que la temperatura se vuelve constante y la tasa de desorción comienza a disminuir una vez que se ha desorbido el $CO_2$. El ajuste utilizando uno como orden de desorción es bastante aceptable, por lo que se podría asumir que la desorción es de primer orden.

Se obtuvo una energía de desorción de 56.3 KJ/mol en promedio y un factor de frecuencia de $3.34\times10^5$ 1/s; Nowak[45] ha reportado una energía de desorción de 64 KJ/mol para el bicarbonato de amonio con $T_{des}$ de 20 a 50 ºC y Shuangchen[46] reportó un valor de 67.5 KJ/mol para el mismo compuesto con $T_{des}$ de 20 a 100 ºC. Lievanos[9] quien trabajo con los mismos materiales adsorbentes pero en condiciones secas, obtuvo un valor de 41.1 KJ/mol. Estos valores son cercanos al obtenido en este trabajo, indicando que podría darse la formación de bicarbonato y/o carbamato de amonio en la adsorción química.

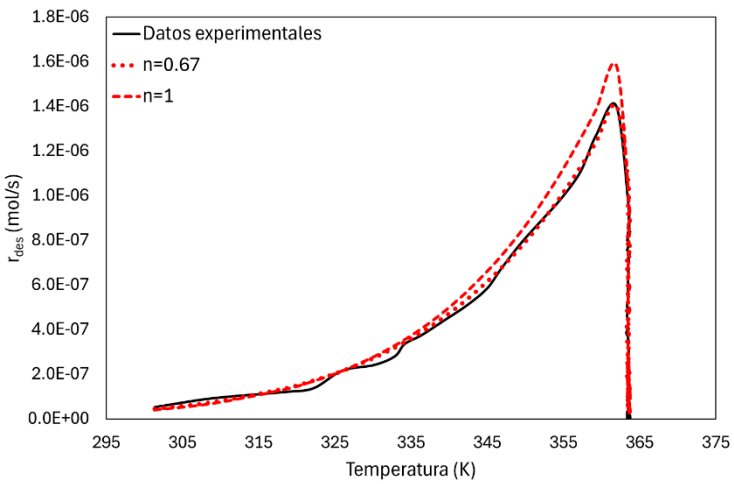



**Figura 36.** Ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura a partir de la ecuación de Polanyi – Wigner usando Lewatit VP OC1065 como material adsorbente.

### *6.3.2 Purolite A110 como material adsorbente*

La temperatura en la etapa de adsorción de los experimentos mostrados a continuación fue de 38.3±2 ºC. La **Figura 37** muestra las curvas de ruptura en las que se evidencia la tendencia que, a menor concentración, mayor será el tiempo de adsorción completa. Además, se observan cambios respecto a las curvas obtenidas para la resina Lewatit VP OC1065. El primero es el tiempo de adsorción completa, que es mucho menor para este material

adsorbente y el segundo es la tendencia de la curva a la hora de saturarse la columna, en este caso se ve más suavidad para llegar a la concentración máxima.

Basándose en las curvas de ruptura para el vapor de agua y tomando en cuenta los flujos reportados en la **Tabla 3**, al ser el flujo 1 el de menor volumen de $N_2$, es lógico tener una menor concentración de vapor; los flujos restantes llevan el mismo volumen de $N_2$ por lo que es la temperatura del saturador la responsable de las variaciones de concentración en los flujos restantes.

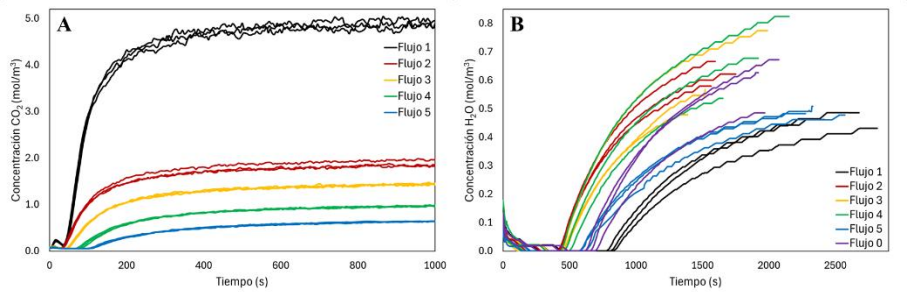



**Figura 37.** Curvas de ruptura para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Purolite A110 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~36 – 40 ºC.

En la **Figura 38** se muestran las curvas de capacidad de adsorción obtenidas después de realizar la integración correspondiente a las curvas de ruptura, en donde se observa una parte lineal al inicio y luego, la parte curva hasta llegar a la capacidad en el equilibrio. Estas curvas, también muestran diferencia en comparación con las de la resina Lewatit VP OC1065 en donde era más evidente el cambio entre la parte lineal y la parte curveada ya que el tiempo de adsorción completa era mucho mayor.

Además, se debe recalcar las diferencias entre las capacidades máximas para este material adsorbente, en donde la capacidad máxima para $H_2O$ es aproximadamente el doble a la obtenida para $CO_2$.

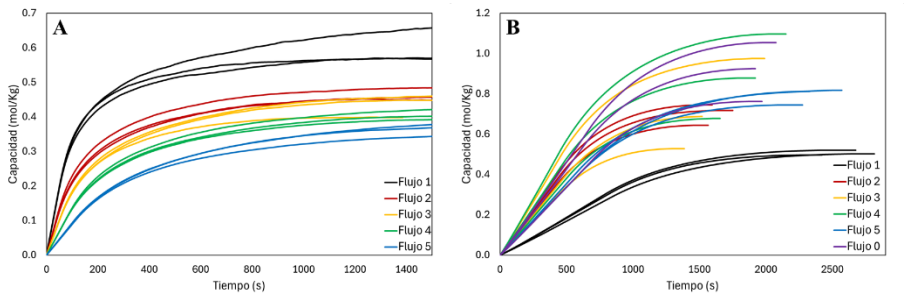



**Figura 38.** Curvas de capacidad de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Purolite A110 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~36 – 40 ºC.

El ajuste de las curvas de ruptura experimentales mediante el modelo FPDA se muestra en la **Figura 39**. Siguiendo la comparación con la resina Lewatit VP OC1065 como material adsorbente y la observación de un aumento de concentración más suave hasta llegar a la concentración máxima, se percibe, primero que el ajuste es mejor a bajas concentraciones y segundo, que la diferencia más notoria entre el ajuste y las curvas experimentales son justamente en la parte de la curva suavizada al llegar a la concentración máxima.

En este caso el valor de $D_z$ tomó valores de entre 1.6 y $300\times10^{-7}$ $m^2/s$, por su parte $k_a$ se mantuvo entre 7 y 13 1/s. Comparando estos valores con los obtenidos para Lewatit VP OC1065 en la sección anterior, se observa una gran diferencia en el orden de $D_z$ que puede ser atribuido a la forma que tomaron las curvas de ruptura, además de no obtener un ajuste tan preciso como en el primer material. Para las curvas de ruptura de $H_2O$ en este material, no fue posible obtener un ajuste.

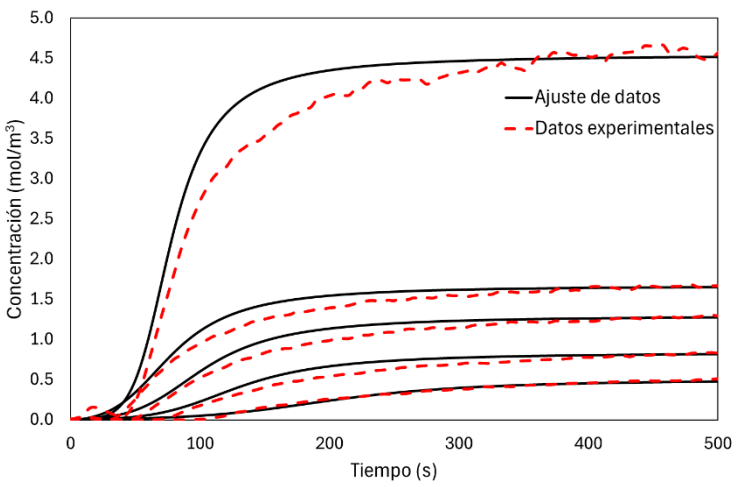



**Figura 39.** Curvas de ruptura experimentales a diferentes concentraciones de $CO_2$ (línea roja punteada) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo FPDA usando Purolite A110 como material adsorbente.

Ya que se obtuvieron las curvas de capacidad de adsorción, se ajustaron usando los MLPPO y MLPSO y el mejor ajuste para cada concentración se plasmó en la **Figura 40** donde, de forma similar a la resina Lewatit VP OC1065 y al modelo FPDA, el modelo lineal de pseudo segundo orden describe mejor la adsorción de $CO_2$, incluso con el modelo lineal de pseudo primer orden no se logró una transición entre la parte lineal y la curveada, dejando muy evidente y fuera de la curva este cambio.

El modelo lineal de pseudo primer orden fue el más acertado en la adsorción de $H_2O$, aunque haciéndolo coincidir con los resultados del modelo FPDA y tomando en cuenta que los coeficientes de regresión también fueron bastantes aceptables, es posible afirmar que es el modelo lineal de pseudo segundo orden el que rige el proceso. Las constantes cinéticas obtenidas a partir del ajuste se muestran en las **Tablas 8** y **9**.

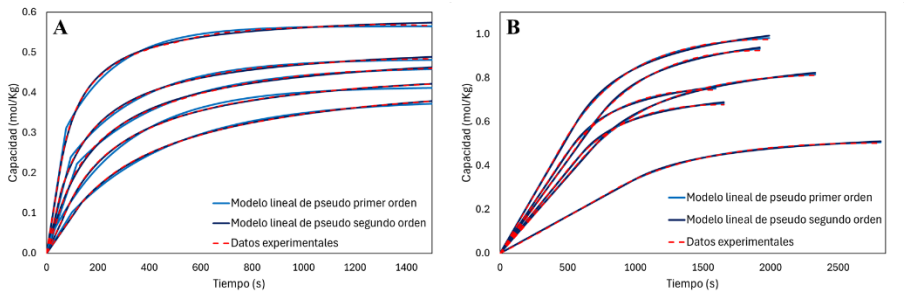



**Figura 40.** Ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales a partir de los MLPPO y MLPSO para el $CO_2$ (A) y el $H_2O$ (B) usando como material adsorbente Purolite A110.

**Tabla 8.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $CO_2$ ($C_1$>$C_5$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Purolite A110.

| Modelo lineal | Flujo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pseudo primer orden | $k_l$ | 0.0041 | 0.0026 | 0.0019 | 0.0023 | 0.0010 |
| | $k_1$ | 0.0049 | 0.0035 | 0.0028 | 0.0034 | 0.0024 |
| | $q_e$ | 0.5653 | 0.4835 | 0.4634 | 0.4141 | 0.3825 |
| | $t_t$ | 75.4 | 93.6 | 117.6 | 20.6 | 98.6 |
| | $r^2$ | 0.9971 | 0.9988 | 0.9990 | 0.9950 | 0.9982 |
| Pseudo segundo orden | $k_l$ | 0.0040 | 0.0027 | 0.0020 | 0.0014 | 0.0009 |
| | $k_2$ | 0.0248 | 0.0147 | 0.0110 | 0.0101 | 0.0063 |
| | $q_e$ | 0.5999 | 0.5310 | 0.5174 | 0.4811 | 0.4652 |
| | $t_t$ | 45.4 | 57.4 | 20.1 | 59.4 | 136.6 |
| | $r^2$ | 0.9995 | 0.9996 | 0.9996 | 0.9999 | 0.9999 |

**Tabla 9.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $H_2O$ ($C_3$>$C_2$>$C_0$>$C_4$>$C_5$>$C_1$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Purolite A110.

| Modelo lineal | Flujo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pseudo primer orden | $k_l$ | 0.0003 | 0.0009 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0008 |
| | $k_1$ | 0.0016 | 0.0028 | 0.0022 | 0.0027 | 0.0018 | 0.0022 |
| | $q_e$ | 0.5163 | 0.7674 | 0.9999 | 0.6986 | 0.8354 | 0.9575 |
| | $t_t$ | 920.0 | 471.1 | 498.8 | 552.1 | 625.0 | 576.6 |
| | $r^2$ | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 |
| Pseudo segundo orden | $k_l$ | 0.0003 | 0.0009 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0009 |
| | $k_2$ | 0.0055 | 0.0061 | 0.0035 | 0.0068 | 0.0032 | 0.0041 |
| | $q_e$ | 0.5821 | 0.8694 | 1.1381 | 0.7885 | 0.9606 | 1.0823 |
| | $t_t$ | 985.4 | 525.9 | 558.4 | 604.7 | 700.6 | 734.8 |
| | $r^2$ | 0.9996 | 0.9995 | 0.9995 | 0.9996 | 0.9997 | 0.9997 |

En la **Figura 41** se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para Purolite A110 como material adsorbente. Para el caso de $CO_2$ se sigue obteniendo una isoterma tipo I, además, según los parámetros mostrados en la **Tabla 10**, el mejor ajuste se dio con la isoterma de Langmuir, aunque la diferencia es mínima, lo que quiere decir que el proceso puede ser descrito también por la isoterma de Freundlich. Para el caso particular de $H_2O$ el valor de $n$ en la isoterma de Freundlich se estableció en 1 y la dispersión entre los puntos obtenidos,

recordando que se debe a la variación de temperatura de la chaqueta y la etapa de adsorción, fue menos notoria en comparación con los resultados para la resina Lewatit VP OC1065.

Las capacidades de adsorción obtenidas con este material rondaron entre 0.35 y 0.69 mol $CO_2$/Kg y 0.5 hasta 1.10 mol $H_2O$/Kg. En la literatura no se han reportado valores de capacidad de adsorción donde la adsorción de $CO_2$ y $H_2O$ sean simultáneas pero comparando con los datos obtenidos por May – Yin[47] quien probó la resina Purolite A110 para $CO_2$ y $H_2O$ de forma individual y que obtuvo capacidades de 0.88 hasta 3.40 mol/Kg para $CO_2$ y de entre 0.30 y 7.00 mol $H_2O$/Kg, se percibe que la presencia de vapor de agua puede influenciar negativamente en el proceso de adsorción al utilizar esta resina.

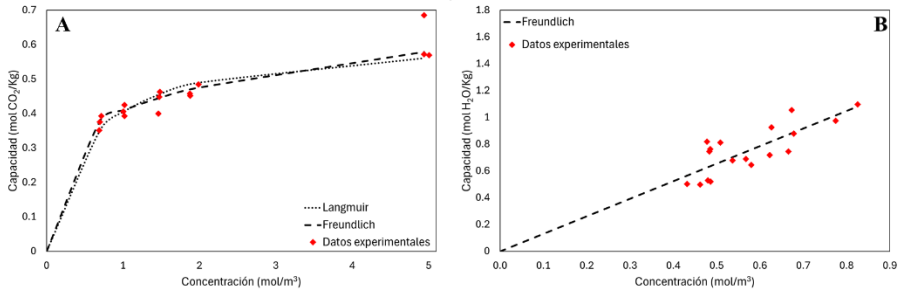



**Figura 41.** Ajuste de las isotermas de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) utilizando Purolite A110 como material adsorbente a una $T_{ads}$~36 – 40 ºC.

**Tabla 10.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $CO_2$ y $H_2O$ en Purolite A110.

| **Componente** | $CO_2$ | | | | $H_2O$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Isoterma** | **Langmuir** | | **Freundlich** | | **Freundlich** | |
| **Parámetro** | $q_m$ | $b$ | $K_F$ | $n$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 0.66±0.04 | 1.54±0.28 | 0.40±0.01 | 0.26±0.03 | 1.31±0.04 | 1.0 |
| **$r^2$** | 0.9320 | | 0.8812 | | 0.9542 | |

El porcentaje de recuperación para $CO_2$ en Purolite A110 fue arriba de 92 % en todos los experimentos y el ajuste de la etapa de desorción haciendo uso de la ecuación de Polanyi – Wigner y mostrado en la **Figura 42** arrojó valores de 55.9 KJ/mol para la energía de desorción y $5.23\times10^5$ 1/s para el factor de frecuencia. Estos valores son similares a los reportados para la adsorción – desorción en la resina Lewatit VP OC1065 y, por tanto, a los reportados en la literatura y mencionados en la sección anterior.

El ajuste para n = 1 muestra una gran diferencia en comparación con n = 0.39 por lo cual no es posible afirmar que el orden de desorción en este caso es de uno.

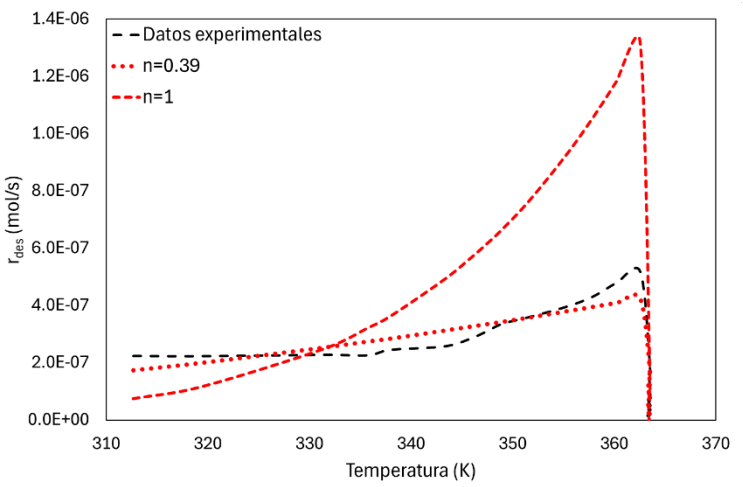



**Figura 42.** Ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura a partir de la ecuación de Polanyi – Wigner usando Purolite A110 como material adsorbente.

### *6.3.3 Amberlite IRA 96 como material adsorbente*

La temperatura en la etapa de adsorción de los experimentos mostrados a continuación fue de 36±3 ºC. La **Figura 43** muestra las curvas de ruptura, en donde es posible apreciar que el tiempo de adsorción completa es mucho menor y menos evidente en comparación con los otros materiales, sin embargo, sigue cumpliendo con la tendencia de que, a menor concentración, mayor será el tiempo requerido para la saturación de la columna, además de asemejarse a los perfiles de la resina Lewatit VP OC1065 en la zona de saturación de la columna. Basándose en las curvas de ruptura para el vapor de agua, en este caso no se observó una proporcionalidad inversa entre las concentraciones de $CO_2$ y $H_2O$. Esto puede ser atribuido a la temperatura del condensador que estuvo variando en los distintos experimentos.

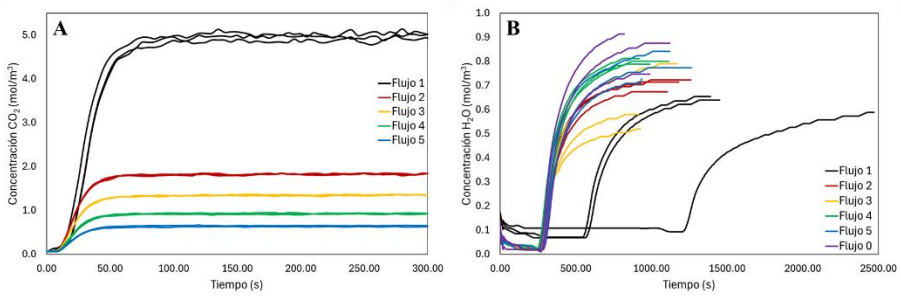



**Figura 43.** Curvas de ruptura para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Amberlite IRA 96 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~34 – 39 ºC.

Realizando la integración correspondiente, se obtuvieron las curvas de capacidad de adsorción mostradas en la **Figura 44** donde, aunque el tiempo de adsorción completa fue poco, se aprecia la parte lineal de la adsorción y la parte dominada por la cinética, algo que en la resina Purolite A110 no fue tan visible. Esto se puede relacionar con el tipo de perfil obtenido en las curvas de ruptura, el cual, en este caso no es tan suave en la zona de saturación. Se observa, además, la variación proporcional directa de la capacidad máxima respecto a la concentración máxima de $CO_2$.

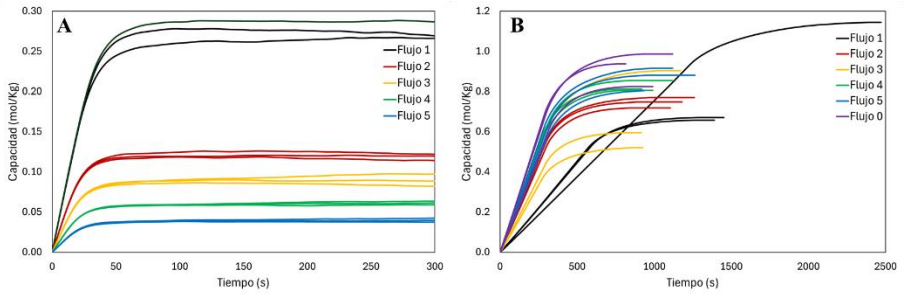



**Figura 44.** Curvas de capacidad de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) en Amberlite IRA 96 a diferentes concentraciones y con una $T_{ads}$~34 – 39 ºC.

El ajuste de las curvas de ruptura a partir del modelo FPDA y mostrado en la **Figura 45** fue bastante bueno, al ser poco el tiempo de adsorción completa para $CO_2$, no se observan diferencias entre el ajuste de datos y los datos experimentales, diferencias que en el caso de las resinas anteriores si eran notables. En el caso del ajuste para $H_2O$, las diferencias se observan en la zona donde comienza a saturarse la columna, similar al ajuste obtenido para la resina Lewatit VP OC1065.

Para $CO_2$ los valores obtenidos de $D_z$ rondaron entre 1.8 y $9.8\times10^{-2}$ $m^2/s$ y la constante cinética $k_a$ se estableció entre 13 y 43 $s^{-1}$. En las curvas de ruptura de $H_2O$ los valores obtenidos de $D_z$ fueron de 4.2 a $52\times10^{-4}$ $m^2/s$ y para $k_a$ entre 45 y 56 $s^{-1}$. El orden de los valores obtenidos para ambos compuestos coincide con los obtenidos en la resina Lewatit VP OC1065.

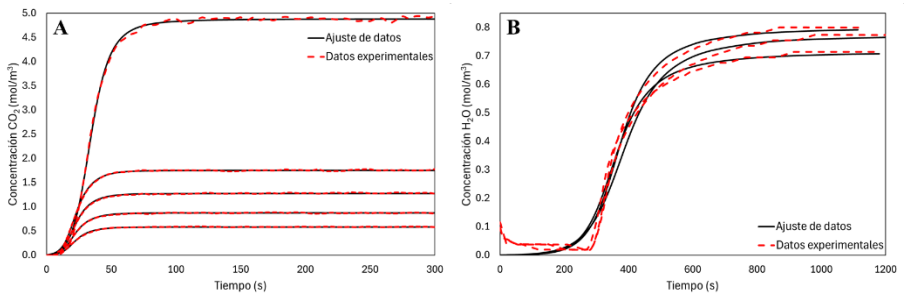



**Figura 45**. Curvas de ruptura experimentales (línea roja punteada) a diferentes concentraciones de $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) y ajuste de las curvas (línea solida negra) a partir del modelo FPDA usando Amberlite IRA 96 como material adsorbente.

Haciendo uso de los modelos propuestos en las **Ecs. (13** y **14)** se ajustaron las curvas de capacidad de adsorción para cada compuesto, mostrando únicamente el mejor ajuste por concentración y de acuerdo con la **Figura 46** y los datos mostrados en las **Tablas 11** y **12**, el ajuste coincide con los materiales ya mencionados, en donde el modelo lineal de pseudo segundo orden describe mejor la cinética de adsorción de $CO_2$, coincidiendo con el modelo FPDA y con los materiales adsorbentes ya presentados. Por su parte, para el $H_2O$, el mejor modelo es el modelo lineal de pseudo primer orden, aunque ambos son bastante aceptables y es el de segundo orden el que coincide con la simulación.

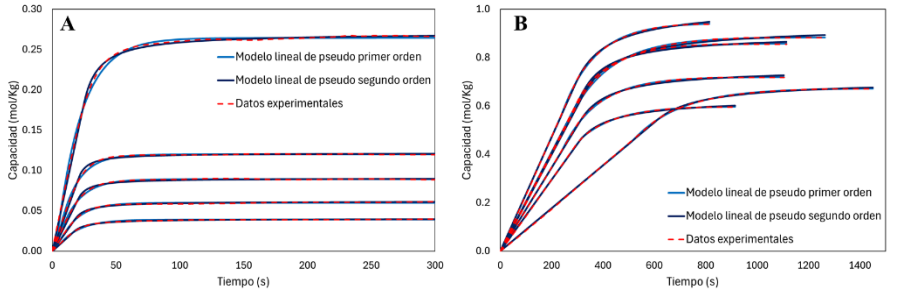



**Figura 46.** Ajuste de las curvas de capacidad de adsorción experimentales a partir de los MLPPO y MLPSO para el $CO_2$ (A) y el $H_2O$ (B) usando como material adsorbente Amberlite IRA 96.

Las **Tablas 11** y **12** permiten comparar los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de las curvas de capacidad de adsorción para cada compuesto. Tanto las constantes cinéticas como los tiempos de transición son muy similares debido a la poca diferencia de las curvas de capacidad.

Se resalta el ajuste aceptable obtenido con el modelo propuesto en la totalidad de las curvas de capacidad de adsorción para los diferentes materiales adsorbentes.

**Tabla 11.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $CO_2$ ($C_1$>$C_5$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Amberlite IRA 96.

| Modelo lineal | Flujo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pseudo primer orden | $k_l$ | 0.0019 | 0.0016 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0015 |
| | $k_1$ | 0.0514 | 0.0726 | 0.0648 | 0.0707 | 0.0624 |
| | $q_e$ | 0.2645 | 0.1201 | 0.0892 | 0.0602 | 0.0390 |
| | $t_t$ | 3.0 | 3.0 | 3.8 | 9.7 | 6.7 |
| | $r^2$ | 0.9972 | 0.9979 | 0.9985 | 0.9947 | 0.9961 |
| Pseudo segundo orden | $k_l$ | 0.0074 | 0.0044 | 0.0032 | 0.0022 | 0.0014 |
| | $k_2$ | 0.9798 | 4.6849 | 5.0333 | 4.8578 | 5.8708 |
| | $q_e$ | 0.2707 | 0.1215 | 0.0905 | 0.0616 | 0.0402 |
| | $t_t$ | 24.9 | 20.7 | 20.4 | 18.1 | 16.9 |
| | $r^2$ | 0.9988 | 0.9993 | 0.9961 | 0.9973 | 0.9990 |

**Tabla 12.** Parámetros cinéticos para diferentes concentraciones de $H_2O$ ($C_0$>$C_4$>$C_5$>$C_1$>$C_2$>$C_3$) usando el MLPPO y el MLPSO mostrados en las **Ecs. (13** y **14)** para la resina Amberlite IRA 96.

| Modelo lineal | Flujo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pseudo primer orden | $k_l$ | 0.0009 | 0.0017 | 0.0015 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0024 |
| | $k_1$ | 0.0053 | 0.0072 | 0.0070 | 0.0073 | 0.0063 | 0.0077 |
| | $q_e$ | 0.6736 | 0.7201 | 0.5993 | 0.8582 | 0.8843 | 0.9445 |
| | $t_t$ | 512.0 | 236.6 | 315.4 | 323.2 | 241.4 | 236.0 |
| | $r^2$ | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 |
| Pseudo segundo orden | $k_l$ | 0.0009 | 0.0017 | 0.0015 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0024 |
| | $k_2$ | 0.0345 | 0.0386 | 0.0435 | 0.0372 | 0.0253 | 0.0247 |
| | $q_e$ | 0.7051 | 0.7553 | 0.6330 | 0.8949 | 0.9301 | 1.0104 |
| | $t_t$ | 613.8 | 314.6 | 303.9 | 323.7 | 325.0 | 296.8 |
| | $r^2$ | 0.9999 | 0.9996 | 0.9998 | 0.9996 | 0.9995 | 0.9998 |

Se construyeron las isotermas de adsorción para cada compuesto utilizando las isotermas descritas en la *sección 5.2.6* y según la **Figura 47** y los datos reportados en la **Tabla 13**, la isoterma de Freundlich tiene un mejor ajuste para el $CO_2$ mencionando que la isoterma de Langmuir también describe bastante bien el proceso, a diferencia de los materiales anteriores, en este se ve la isoterma lineal y no de tipo I. Por su parte, la isoterma de Freundlich para el proceso de adsorción de $H_2O$ en Amberlite IRA 96 volvió a tomar un valor de uno para *n* y la dispersión de puntos fue más notable que en la resina Purolite A110.

Se obtuvieron capacidades de entre 0.04 y 0.30 mol/Kg y 0.52 hasta 1.14 mol/Kg para $CO_2$ y $H_2O$ respectivamente. Un único reporte en la literatura dado por Lievanos[9] y obtenido en condiciones secas se fija entre 0.11 y 0.20 mol $CO_2$/Kg, lo que indica que la resina no es factible para este proceso, además, al compararlo con lo reportado en la **Tabla 1**, se confirma que la eficiencia de esta resina como material adsorbente es muy baja, aprovechando solo el 25 % de su capacidad.

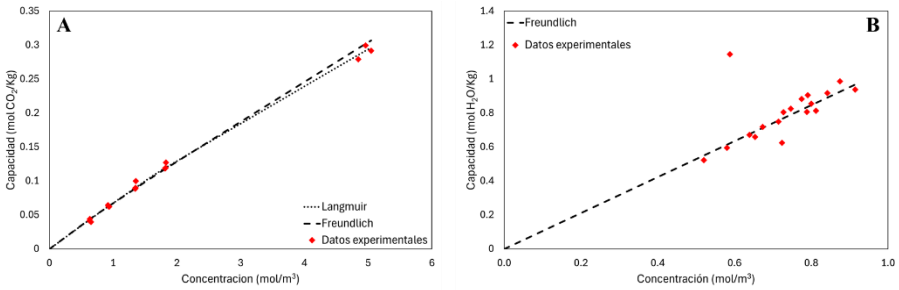



**Figura 47.** Ajuste de las isotermas de adsorción para $CO_2$ (A) y $H_2O$ (B) utilizando Amberlite IRA 96 como material adsorbente a una $T_{ads}$~34 – 39 ºC.

**Tabla 13.** Parámetros para las isotermas de adsorción de $CO_2$ y $H_2O$ en Amberlite IRA 96.

| **Componente** | $CO_2$ | | | | $H_2O$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Isoterma** | **Langmuir** | | **Freundlich** | | **Freundlich** | |
| **Parámetro** | $q_m$ | $b$ | $K_F$ | $n$ | $K_F$ | $n$ |
| **Valor** | 1.60±0.21 | 0.04±0.01 | 0.07 | 0.90±0.02 | 1.09±0.04 | 1.0 |
| **$r^2$** | 0.9977 | | 0.9967 | | 0.9438 | |

Los porcentajes de recuperación de $CO_2$ se establecieron arriba del 85 % para todos los ciclos y el ajuste del proceso de desorción (**Figura 48**) mostró un orden de desorción de tres con una energía de desorción de 0.70 KJ/mol, estos datos difieren con los obtenidos en los materiales mencionados anteriormente, aunque se debe resaltar la diferencia de los grupos funcionales entre la resina Amberlite IRA 96 y las resinas Lewatit VP OC1065 y Purolite A110. El factor de frecuencia se estableció en un valor de $9.81\times10^4$ $s^{-1}$.

Se observa también, que a diferencia del perfil de la tasa de desorción para las anteriores resinas donde se tenía un aumento en la tasa de desorción hasta llegar a un máximo, donde luego disminuía, en este caso el máximo se da al inicio y después de eso comienza a disminuir.

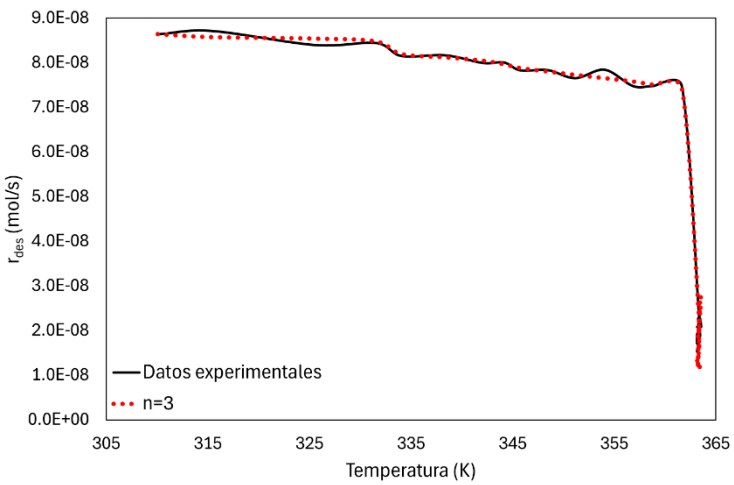



**Figura 48.** Ajuste de la tasa de desorción en relación con la temperatura a partir de la ecuación de Polanyi – Wigner usando Amberlite IRA 96 como material adsorbente.

## *6.4 Caracterización de los materiales adsorbentes antes y después de reacción*

De acuerdo con la *sección 5.1.1* los tres materiales adsorbentes utilizados tienen como matriz estireno divinilbenceno, tomando esto en cuenta y observando los espectros obtenidos mediante FTIR y mostrados en la **Figura 49** es posible relacionar algunas bandas a la matriz de estas resinas. Comenzando por el estireno, se relaciona la banda de vibración entre 1600 y 1500 $cm^{-1}$ al enlace C=C aromático y para los enlaces C – H aromáticos la banda entre 3100 y 3000 $cm^{-1}$ Los enlaces C – H alifáticos mostrados entre 3000 y 2800 $cm^{-1}$ son característicos del divinilbenceno.

Recordando que los grupos funcionales de estas resinas son aminas, la banda ancha en alrededor de 3400 $cm^{-1}$ y las bandas presentes entre 900 y 700 $cm^{-1}$ indican la presencia de aminas primarias en el caso de Lewatit VP OC1065 y Purolite A110 y aminas secundarias para Amberlite IRA 96; tomando en cuenta, además, que la banda en 3400 $cm^{-1}$ también puede ser atribuido a la presencia de humedad en los materiales. Finalmente se relaciona la banda en 1200 $cm^{-1}$ al enlace C – N.

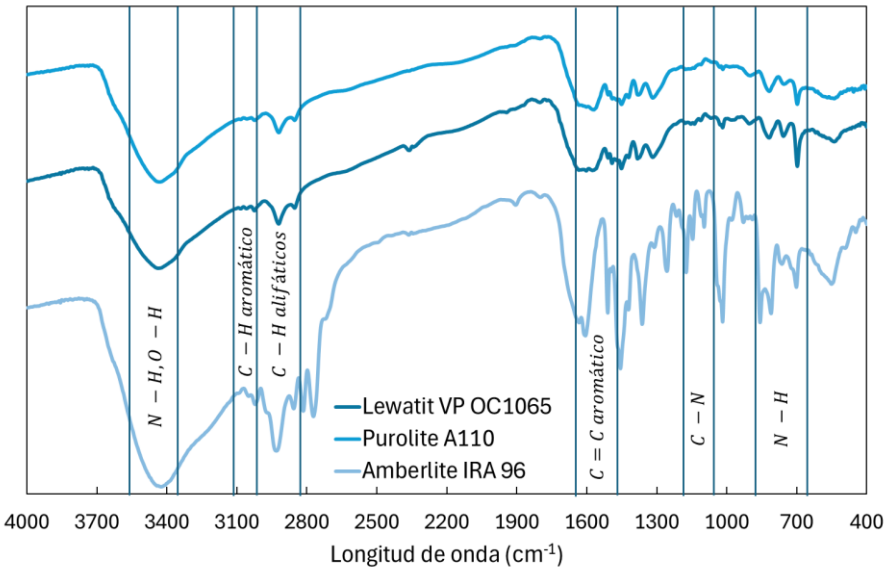



**Figura 49.** Espectro FTIR de los materiales adsorbentes antes de ser usados en la adsorción y sin ningún pretratamiento en donde se identifican las aminas primas para Lewatit VP OC1065 y Purolite A110 y las aminas secundarias en Amberlite IRA 96.

Una vez que las bandas características de los materiales adsorbentes fueron identificadas, se compararon los espectros de los materiales frescos, de los materiales después de la adsorción y del compuesto que debe formarse en presencia de vapor de agua, que, según la literatura es el bicarbonato.

En la **Figura 50** se da la comparación de los espectros de Lewatit VP OC1065 antes y después de la adsorción y se señalan algunas diferencias que concuerdan con el espectro de bicarbonato. La primera diferencia se encuentra entre 1700 y 1550 $cm^{-1}$ y corresponde al enlace C=O. Además, se percibe un cambio en la banda ubicada alrededor de 850 $cm^{-1}$, esta banda, según la **Figura 49**, corresponde a las aminas primarias presentes en el material adsorbente que después de la adsorción se traslapa con la banda de vibración del ion $HCO_3^-$ indicando que quedan algunas aminas sin reaccionar lo que impide que se llegue a los valores de capacidad máxima, como se reportó en la *sección 6.3.1*.

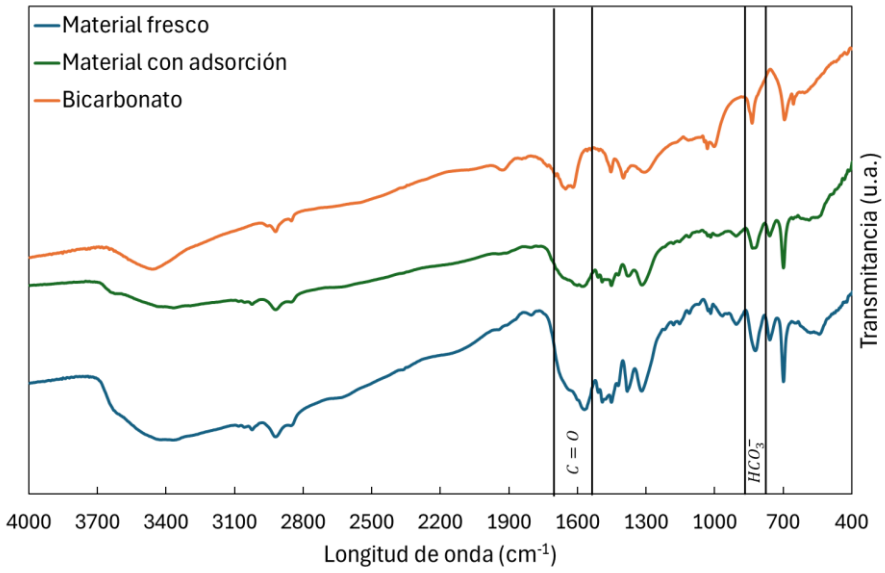



**Figura 50.** Espectro FTIR de bicarbonato de sodio y Lewatit VP OC1065 antes y después de la adsorción en donde se identifican nuevos enlaces que coinciden con la formación de bicarbonato durante la etapa de adsorción.

En el material adsorbente Purolite A110 no se llegaron a percibir cambios en los espectros antes y después de la adsorción, debido a esto no se muestran los espectros.

La **Figura 51** muestra el espectro para Amberlite IRA 96 y aunque, como ya se mencionó, algunas bandas se traslapan, se identificaron tres zonas que permiten confirmar la presencia del ion bicarbonato en el material. La primera esta entre 1700 y 1600 $cm^{-1}$ correspondiente al enlace C=O, la segunda zona se encuentra entre 1050 y 1000 $cm^{-1}$ e indica el enlace C – O, finalmente alrededor de 850 $cm^{-1}$ se percibe ligeramente la banda del ion $HCO_3^-$.

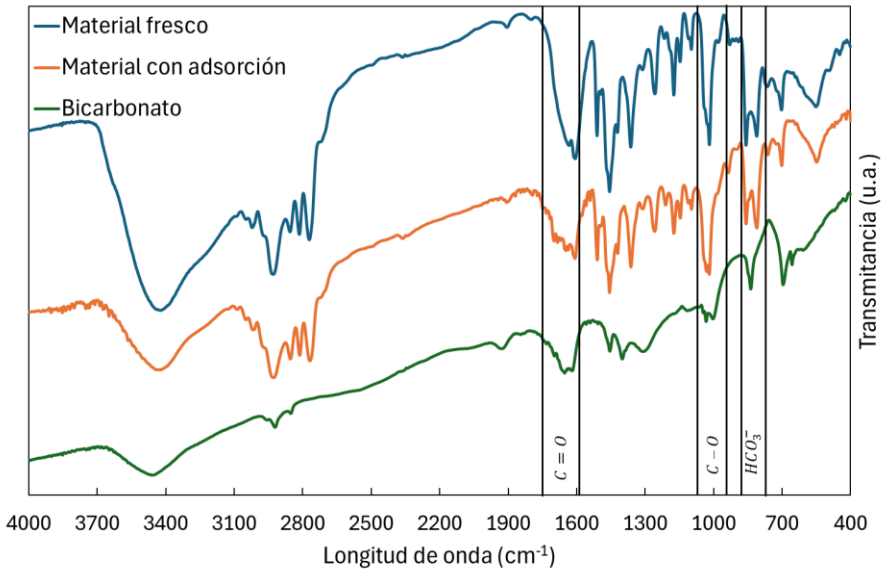



**Figura 51.** Espectro FTIR de bicarbonato de sodio y Amberlite IRA 96 antes y después de la adsorción en donde se identifican nuevos enlaces que coinciden con la formación de bicarbonato durante la etapa de adsorción.

# 7 Conclusiones

Entre los materiales evaluados en la adsorción – desorción de $CO_2$ bajo condiciones dinámicas, Lewatit VP OC1065 mostró la mayor capacidad de adsorción, con valores consistentes a los reportados en la literatura, mientras que Purolite A110 y Amberlite IRA-96 presentaron capacidades significativamente más bajas, siendo este último el de menor capacidad. Las capacidades de adsorción se mantuvieron con valores similares para Lewatit VP OC1065 y Amberlite IRA 96 en condiciones húmedas y secas, mientras que para Purolite A110 se observó un efecto negativo en presencia de humedad, disminuyendo su capacidad de adsorción en un 65 %.

El estudio demostró que el modelo FPDA describe con alta precisión el proceso dinámico de adsorción de $CO_2$ y $H_2O$ para los tres materiales, aunque se observaron desviaciones más marcadas en el caso de Purolite. El modelo no solo permitió ajustar los datos experimentales, sino también simular perfiles de concentración a lo largo de la columna a distintos tiempos, aportando una herramienta valiosa para comprender y predecir el avance del frente de adsorción.

El análisis de desorción mediante el modelo de Polanyi-Wigner permitió estimar energías de desorción compatibles con lo reportado en la literatura para Lewatit y Purolite, mientras que Amberlite mostró un comportamiento distinto, atribuible a su naturaleza como amina terciaria. El análisis por FTIR confirmó la formación de especies químicamente adsorbidas, como bicarbonato.

En conjunto, este estudio proporciona una caracterización integral del proceso de adsorción – desorción de $CO_2$ en resinas comerciales, valida un modelo matemático para su descripción dinámica y ofrece criterios relevantes para el diseño y optimización de sistemas de captura de $CO_2$.

# 8 Perspectivas a futuro

Como continuación de este proyecto, se plantea profundizar en el estudio termodinámico de la adsorción mediante la determinación de parámetros como la entalpía y el calor de adsorción.

Se propone analizar la cantidad adsorbida de $CO_2$ y $H_2O$ en función de sus concentraciones iniciales, con el objetivo de establecer relaciones cuantitativas que permitan anticipar el comportamiento competitivo entre ambos compuestos bajo diferentes condiciones, lo cual es esencial para el diseño de procesos de captura.

Además, evaluar el modelo FPDA ahora con la incorporación de variables adimensionales, lo que permitirá generalizar los resultados experimentales, facilitar la comparación con otros sistemas de adsorción y definir criterios de escalamiento más claros.

Finalmente, realizar un análisis de ciclo de vida del proceso de adsorción – desorción con resinas de intercambio iónico, con el propósito de evaluar si efectivamente se captura una mayor cantidad de $CO_2$ de la que se emite durante este proceso. Esta evaluación permitirá no solo cuantificar el balance neto de emisiones, sino también establecer la viabilidad ambiental de la tecnología como estrategia de mitigación frente al cambio climático.

# 9 Nomenclatura

A, B, C Coeficientes de Antoine

$A_n$ Factor de frecuencia (1/s)

$a$ Área interfacial ($m^2_s/m^3_s$)

b Constante en la isoterma de Langmuir ($m^3$/mol)

C Concentración de $CO_2$ en fase fluida (mol/$m^3$)

$C_0$ Concentración inicial (mol/$m^3$)

$C_s$ Concentración de $CO_2$ en fase sólida (mol/$m^3$)

$D_z$ Coeficiente de dispersión ($m^2_r$/seg)

$d_p$ Diámetro de partícula (m)

$E_{des}$ Energía de desorción (J/mol)

$k_a$ Constante cinética de adsorción (1/s)

$k_F$ Constante en la isoterma de Freundlich

$k_g$ Coeficiente de transferencia de masa ($m_s$/seg)

$k_l$ Constante cinética de adsorción lineal ($seg^{-1}$)

$k_1$ Constante cinética de adsorción de pseudo primer orden ($seg^{-1}$)

$k_2$ Constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden ($seg^{-1}$)

M Peso molecular (g/mol)

N Cobertura superficial (mol)

n Orden de reacción de desorción

$n_1$, $n_2$, $n_3$ Constantes en el modelo de Ibarra

$n_F$ Constante en la isoterma de Freundlich

$n_i$ Moles de una especie (mol

$P_v$ Presión de vapor (bar)

Q Flujo volumétrico ($m^3$/seg)

q Capacidad de adsorción (mol/Kg)

$q_e$ Capacidad de adsorción en el equilibrio (mol/Kg)

$q_m$ Constante en la isoterma de Langmuir (mol/Kg)

$r^2$ Coeficiente de regresión

R Constante universal de gases ideales

Re Numero adimensional de Reynolds

$r_{des}$ Tasa de desorción (mol/s)

Sc Numero adimensional de Schmidt

T Temperatura (K)

t Tiempo (seg)

$t_t$ Tiempo de transición (seg)

$v$ Velocidad ($m_r$/seg)

$x_i$ Fracción molar

z Longitud de la columna (m)

$\mathcal{D}_{AB}$ Coeficiente de difusividad ($m^2$/seg)

ε Fracción vacía ($m^3_g/m^3_r$)

μ Viscosidad (g/m·seg)

$\rho_b$ Densidad aparente ($Kg/m^3$)

$\rho_p$ Densidad del material adsorbente ($Kg/m^3$)

$\sum_v$ Volumen de difusión

# 10 Abreviaturas

| | |
|---|---|
| CCS | Captura y almacenamiento de Carbono |
| $CO_2$ | Dióxido de Carbono |
| DMAE | Dimetiletanolamina |
| DRIFTS | Espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa |
| EI | Instituto de Energía |
| FTIR | Espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja |
| FPDA | Flujo pistón con dispersión axial |
| $H_2O$ | Agua |
| IER | Resina de intercambio iónico |
| MEA | Etanolamina |
| MLPPO | Modelo lineal de pseudo primer orden |
| MLPSO | Modelo lineal de pseudo segundo orden |
| $N_2$ | Nitrógeno |
| NDIR | Infrarrojo no dispersivo |
| PCC | Captura postcombustión |
| PSA | Adsorción por cambio de presión |
| RMN | Espectroscopía de resonancia magnética nuclear |
| $SiO_2$ | Óxido de silicio |
| TEPA | Tetraetilenpentamina |
| TSA | Adsorción por cambio de temperatura |
| VSA | Adsorción por oscilación al vacío |

# 11 Bibliografía


1 Liu, F., Chen, S., Gao, Y. & Xie, Y. Synthesis and $CO_2$ adsorption behavior of amine-functionalized porous polystyrene adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science* **134**, 45046, doi:https://doi.org/10.1002/app.45046 (2017).

2 Lan, X., Tans, P. & K.W. (2025).

3 Wang, J. *et al.* Thermodynamic Properties for Carbon Dioxide. *ACS Omega* **4**, 19193-19198, doi:10.1021/acsomega.9b02488 (2019).

4 Energy-Institute. Statistical Review of World Energy 2025. (2025).

5 Han, L. *et al.* In-situ synthesis of zeolite X in foam geopolymer as a $CO_2$ adsorbent. *Journal of Cleaner Production* **372**, 133591, doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133591 (2022).

6 Bains, P., Psarras, P. & Wilcox, J. $CO_2$ capture from the industry sector. *Progress in Energy and Combustion Science* **63**, 146-172, doi:https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.001 (2017).

7 Feron, P., Hendriks, C. J. O., Science, G. & Technology. $CO_2$ capture process principles and costs. **60**, 451-459 (2005).

8 Chao, C., Deng, Y., Dewil, R., Baeyens, J. & Fan, X. Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **138**, 110490, doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490 (2021).

9 Lievanos, C. & Fuentes, G. *Análisis de la cinética de adsorción y desorción de $CO_2$ en resinas funcionalizadas con grupos amino* Maestría thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, (2021).

10 Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P. & Gupta, R. Post-Combustion $CO_2$ Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 1438-1463, doi:10.1021/ie200686q (2012).

11 Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. & Borgna, A. $CO_2$ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science* **4**, 42-55, doi:10.1039/C0EE00064G (2011).

12 Fernández, J. R., Garcia, S. & Sanz-Pérez, E. S. $CO_2$ Capture and Utilization Editorial. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **59**, 6767-6772, doi:10.1021/acs.iecr.0c01643 (2020).

13 Hasan, H. F. *et al.* Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion $CO_2$ capture. *Process Safety and Environmental Protection* **182**, 975-988, doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.12.025 (2024).

14 Elfving, J. *Direct capture of $CO_2$ from air using amine-functionalized resin-Effect of humidity in modelling and evaluation of process concepts* Doctor thesis, Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, (2021).

15 Veneman, R. *et al.* Adsorption of $H_2O$ and $CO_2$ on supported amine sorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **41**, 268-275, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.07.014 (2015).

16 Bollini, P., Didas, S. A. & Jones, C. W. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 15100-15120, doi:10.1039/C1JM12522B (2011).

17 Nguyen, T. S., Dogan, N. A., Lim, H. & Yavuz, C. T. Amine Chemistry of Porous $CO_2$ Adsorbents. *Accounts of Chemical Research* **56**, 2642-2652, doi:10.1021/acs.accounts.3c00367 (2023).

18 Shi, H. *et al.* Study of catalytic $CO_2$ absorption and desorption with tertiary amine DEEA and 1DMA-2P with the aid of solid acid and solid alkaline chemicals. **24**, 1009 (2019).

19 Hou, C. *et al.* in *E3S Web of Conferences.* 02042 (EDP Sciences).

20 Fauth, D. J. *et al.* Investigation of Porous Silica Supported Mixed-Amine Sorbents for Post-Combustion $CO_2$ Capture. *Energy & Fuels* **26**, 2483-2496, doi:10.1021/ef201578a (2012).

21 Said, R. B., Kolle, J. M., Essalah, K., Tangour, B. & Sayari, A. A Unified Approach to $CO_2$–Amine Reaction Mechanisms. *ACS Omega* **5**, 26125-26133, doi:10.1021/acsomega.0c03727 (2020).

22 Kortunov, P. V., Siskin, M., Baugh, L. S. & Calabro, D. C. In Situ Nuclear Magnetic Resonance Mechanistic Studies of Carbon Dioxide Reactions with Liquid Amines in Aqueous Systems: New Insights on Carbon Capture Reaction Pathways. *Energy & Fuels* **29**, 5919-5939, doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00850 (2015).

23 Yu, J. & Chuang, S. S. C. The Structure of Adsorbed Species on Immobilized Amines in $CO_2$ Capture: An in Situ IR Study. *Energy & Fuels* **30**, 7579-7587, doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01423 (2016).

24 Alesi, W. R., Jr. & Kitchin, J. R. Evaluation of a Primary Amine-Functionalized Ion-Exchange Resin for $CO_2$ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 6907-6915, doi:10.1021/ie300452c (2012).

25 Parvazinia, M., Garcia, S. & Maroto-Valer, M. $CO_2$ capture by ion exchange resins as amine functionalised adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **331**, 335-342, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.087 (2018).

26 Veneman, R., Zhao, W., Li, Z., Cai, N. & Brilman, D. W. F. Adsorption of $CO_2$ and $H_2O$ on supported amine sorbents. *Energy Procedia* **63**, 2336-2345, doi:https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.254 (2014).

27 Li, G., Xiao, P., Webley, P. A., Zhang, J. & Singh, R. Competition of $CO_2$/$H_2O$ in adsorption based $CO_2$ capture. *Energy Procedia* **1**, 1123-1130, doi:https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.148 (2009).

28 Zhao, J. *et al.* Understanding the effect of $H_2O$ on $CO_2$ adsorption capture: mechanism explanation, quantitative approach and application. **4**, 5970-5986 (2020).

29 Chen, H., Wang, W., Ding, J., Wei, X. & Lu, J. $CO_2$ Adsorption Capacity of FAU Zeolites in Presence of $H_2O$: A Monte Carlo Simulation Study. *Energy Procedia* **105**, 4370-4376, doi:https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.929 (2017).

30 Valluri, S., Claremboux, V. & Kawatra, S. Opportunities and challenges in $CO_2$ utilization. *Journal of Environmental Sciences* **113**, 322-344, doi:https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.043 (2022).

31 Lanxess. LEWATIT® VP OC 1065. *Technical Data Sheet* (2024).

32 Bos, M. J., Kreuger, T., Kersten, S. R. A. & Brilman, D. W. F. Study on transport phenomena and intrinsic kinetics for $CO_2$ adsorption in solid amine sorbent. *Chemical Engineering Journal* **377**, 120374, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.072 (2019).

33 Ecolab. Purolite™ A110. *Technical Data Sheet* (2024).

34 Low, M.-Y. A., Danaci, D., Azzan, H., Woodward, R. T. & Petit, C. Measurement of Physicochemical Properties and $CO_2$, $N_2$, Ar, $O_2$, and $H_2O$ Unary Adsorption

Isotherms of Purolite A110 and Lewatit VP OC 1065 for Application in Direct Air Capture. *Journal of Chemical & Engineering Data* **68**, 3499-3511, doi:10.1021/acs.jced.3c00401 (2023).

35 Lenntech. AMBERLITE™ IRA96. *Technical Data Sheet* (2024).

36 DuPont. DuPont™ AmberLite™ IRA96 Ion Exchange Resin. *Technical Data Sheet* (2024).

37 Ho, Y.-S. & McKay, G. J. C. e. j. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **70**, 115-124 (1998).

38 Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar, P. S., Alwi, R. S. & Vo, D.-V. N. Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere* **276**, 130176, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130176 (2021).

39 Green, D. W. & Southard, M. Z. *Perry's Chemical Engineers' Manual*. 9th edn, Vol. 3 (McGraw Hill LLC, 2018).

40 Luna, R., Millán, C., Domingo, M., Santonja, C. & Satorre, M. Á. Experimental study of the frequency factor in the Polanyi–Wigner equation: The case of $C_2H_6$. *Vacuum* **122**, 154-160, doi:https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.021 (2015).

41 Redhead, P. A. Thermal desorption of gases. *Vacuum* **12**, 203-211, doi:https://doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8 (1962).

42 Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*. (Limusa Wiley, 2009).

43 de Klerk, A. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE Journal* **49**, 2022-2029, doi:https://doi.org/10.1002/aic.690490812 (2003).

44 Delgado, J. J. H. & transfer, m. A critical review of dispersion in packed beds. **42**, 279-310 (2006).

45 Nowak, P. & Skrzypek, J. The kinetics of chemical decomposition of ammonium bicarbonate and carbonate in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* **44**, 2375, doi:https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85170-X (1989).

46 Shuangchen, M. *et al.* Kinetic experimental study on desorption of decarbonization solution using ammonia method. *Chemical Engineering Journal* **217**, 22-27, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.098 (2013).

47 Low, M.-Y. A. *et al.* Investigation of Commercial Resins Purolite A110 and Lewatit VP OC 1065 for Direct Air Capture Applications. **68**, 10.1021 (2023).

48 Poling, B. E., Prausnitz, J. M. & O'connell, J. P. *The properties of gases and liquids*. 5 edn, (Mcgraw-hill, 2001).

49 Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. *Fenómenos de transporte*. 2 edn, (Limusa Wiley, 2006).

50 Levenspiel, O. *The Chemical Reactor Omnibook*. (Reverté, 1986).

51 Cussler, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 3 edn, (Cambridge University Press, 2009).

# 12 Apéndices

## *12.1 Curvas de calibración*

Se realizaron dos curvas de calibración, una para el dióxido de carbono (reactivo) y la otra para el nitrógeno (gas de arrastre). Para la realización de las curvas se hizo correr un flujo del gas que se deseara medir. Se midieron seis concentraciones distintas a temperatura ambiente y en cada concentración se llevaron a cabo cinco corridas, esto con el fin de tomar un promedio entre las señales obtenidas. Finalmente se graficaron los flujos vs la señal digital y se verificó que el coeficiente de determinación fuera aceptable (>0.9990), además, se obtuvo la función del gráfico de la cual se puede hacer uso para calcular cualquier señal que se encuentre entre el rango de cada curva. Las **Figuras 52** y **53** muestran las curvas obtenidas.

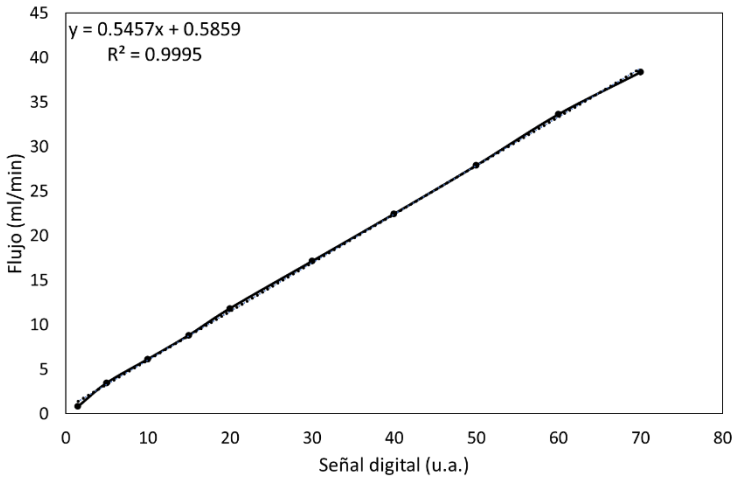



**Figura 52.** Curva de calibración para el $CO_2$ (Criogas).

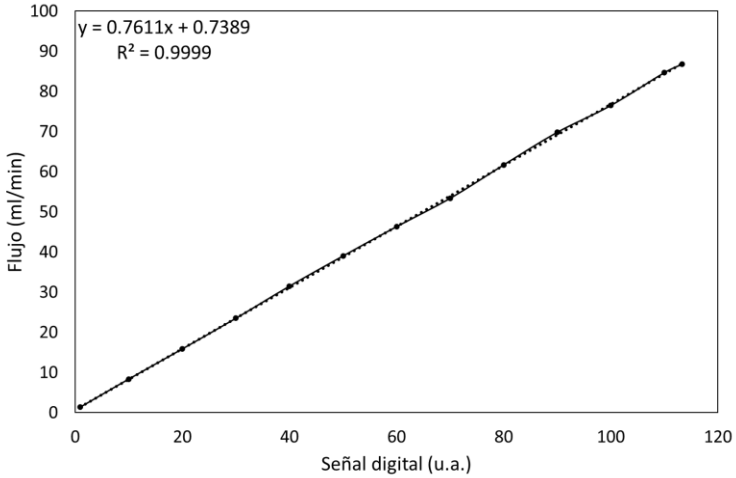



**Figura 53.** Curva de calibración para el $N_2$ (PRAXAIR).

## *12.2 Conversión de concentración*

Una vez teniendo los datos experimentales, se convierten las partes por millón y el porcentaje de humedad a fracción molar usando la **Ec. (14)** y **(15)** respectivamente:

$$x_{CO_2} = \frac{ppm}{1000000} \qquad \textbf{Ec. (14)}$$

$$x_{H_2O} = \frac{\%}{100} \qquad \textbf{Ec. (15)}$$

Utilizando la temperatura a la que se saturó la corriente de $N_2$, se calcula la presión de saturación del vapor de agua usando la ecuación de Antoine[48] plasmada en la **Ec. (16)** y los parámetros de la **Tabla 14**.

$$\log_{10} P_v = A - \frac{B}{T+C-273.15} \qquad \textbf{Ec. (16)}$$

Donde T está dada en Kelvin y $P_v$ en bar.

**Tabla 14.** Parámetros de correlación de presión de vapor para $H_2O$.

| **Parámetro** | **A** | **B** | **C** |
|---|---|---|---|
| **Valor** | 5.11564 | 1687.537 | 230.17 |

Haciendo uso de la ecuación de gases ideales mostrada en la **Ec. (17)** se calcula la concentración molar para cada medición.

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P \cdot x_i}{RT} \qquad \textbf{Ec. (17)}$$

Donde $i$ = $CO_2$ o $H_2O$, $P$ es la presión de vapor en el caso del vapor del agua y la presión atmosférica para el $CO_2$, $R$ la constante universal de gases ideales y $T$ la temperatura en Kelvin.

### *12.3 Cálculo de parámetros*

Para el cálculo de la fracción vacía es necesario conocer la densidad del material adsorbente y la densidad aparente, ambas tomadas de la literatura y reportadas en la **Tabla 1**.

La fracción vacía es la unidad menos la relación de las densidades mencionadas anteriormente, la expresión matemática se muestra en la **Ec. (18)**.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \qquad \textbf{Ec. (18)}$$

Para calcular la velocidad del fluido se hace uso de la **Ec. (19)** que muestra la relación entre el flujo total, la fracción vacía y el área de la sección transversal.

$$v = \frac{Q}{\varepsilon A} \qquad \textbf{Ec. (19)}$$

Para el cálculo del coeficiente de dispersión mostrado en la **Ec. (6)**, es necesario conocer el valor de la difusividad. Este valor se calculó usando el método de Fuller,[48] y la expresión matemática se muestra en la **Ec. (20)**.

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2}\left[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}\right]^2} \qquad \textbf{Ec. (20)}$$

Donde $T$ es la temperatura en K, $P$ la presión en bar, $M_{AB}$ es el peso molecular de las especies en g/mol y se calcula usando la **Ec. (21)** y $\sum_v$ son volúmenes de difusión reportados en la literatura. En este caso $\sum_v = 18.5, 26.9$ y $13.1$ para el nitrógeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua respectivamente.

$$M_{AB} = 2\left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right]^{-1} \qquad \textbf{Ec. (21)}$$

Para los experimentos donde la mezcla de gases es ternaria, se calculan los dos coeficientes de difusión binaria entre $CO_2$ y $H_2O$ y $CO_2$ y $N_2$ usando el método de Fuller dado en la **Ec.**

**(20)**, una vez conociendo estos coeficientes se aplica la ley de Blanc[48] mostrada en la la **Ec. (22)**.

$$\mathcal{D}_{im} = \left(\sum_{j=1}^{n} \frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}}\right)^{-1} \qquad \textbf{Ec. (22)}$$

Donde $j \neq 1$

El área interfacial se da por la relación de 6 veces la fracción vacía en el sólido y el inverso del diámetro de partícula, dato reportado en la **Tabla 1** y la expresión matemática en la **Ec. (23)**.

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \qquad \textbf{Ec. (23)}$$

Las ecuaciones algebraicas para los números adimensionales Reynolds y Schmidt se muestran en las **Ecs. (24)** y **(25)**.

$$Re = \frac{v\rho d_p}{\mu} \qquad \textbf{Ec. (24)}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_{AB}} \qquad \textbf{Ec. (25)}$$

Se usó la extensión de la teoría de Chapman – Enskog[49] para conocer la viscosidad de la mezcla de gases y la masa molar promedio de la mezcla junto con la ecuación de gases ideales para la densidad.

Finalmente se describen las correlaciones utilizadas para la dispersión y el coeficiente de transporte interfacial.

Levenspiel[50] desarrolló un modelo de tubos rectos con adsorción elevada y obtuvo una correlación para el cálculo del coeficiente de dispersión en donde se tiene dependencia de la velocidad, el diámetro de partícula y la difusividad. Su modelo es compatible con el sistema estudiado, por lo que se utilizó la correlación mostrada en la **Ec. (26)**.

$$D_z = \mathcal{D} + \frac{11 v^2 d_p^2}{192 \mathcal{D}} \qquad \textbf{Ec. (26)}$$

Para el coeficiente de transporte interfacial se utilizó una correlación presentada por Cussler[51] para gases en columnas empacadas, expuesta en la **Ec. (27)**.

$$\frac{k_g d_p}{\mathcal{D}} = 1.2(1-\varepsilon)^{0.36}(Re)^{0.64}(Sc)^{1/3} \qquad \textbf{Ec. (27)}$$

Este coeficiente tiene dependencia del diámetro de partícula, la difusividad, el número de Reynolds y Schmidt y la fracción vacía.

## *12.4 Código de Matlab*

Se ejecutaron dos códigos de Matlab, el primero para el ajuste de los datos experimentales y el cálculo de la constante cinética y el segundo para la obtención de perfiles de concentración y capacidad a lo largo de la columna.

Programa 1

```
clear; close all; clc;

% Parámetros
L = 0.078; % Longitud del tubo (m)
x = linspace(0,L,201); % Dominio de z
t = 0:5:570; % Dominio de t

% Datos experimentales
datos = readmatrix('Libro555.xlsx');
t_exp = datos(:, 1); % Primera columna: tiempo
C_exp = datos(:, 2); % Segunda columna: concentración en z=L

% Definir una función para calcular la concentración en función de ka
ka_inicial = 35; % Valor inicial de ka para empezar la optimización
ka_opt = lsqcurvefit(@modelo_concentracion, ka_inicial, t_exp, C_exp);

% Visualizar el valor óptimo de ka
disp(['Valor óptimo de ka: ', num2str(ka_opt)])

% Ejecutar el modelo con el valor de ka óptimo
[cp_opt, cs_opt, q_opt] = modelo_concentracion(ka_opt, t);

% Graficar los resultados ajustados
figure(1)
hold on
plot(t_exp, C_exp, 'o', 'DisplayName', 'Datos experimentales')
plot(t, cp_opt, 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Modelo ajustado')
grid on
xlabel('Tiempo (s)')
ylabel('Concentración (mol/m^3)')
title('Curva de breakthrough ajustada')
legend
hold off

% Función para resolver el PDE y obtener la concentración en z=L dado un valor
de ka
function [cp, cs, q] = modelo_concentracion(ka, t)
```

```
    % Parámetros
    L = 0.078; % Longitud del tubo (m)
    x = linspace(0,L,201); % Dominio de z
    m = 0;

    % Resolver el sistema de ecuaciones diferenciales
    sol = pdepe(m, @(x,t,u,dudx) pdefun(x,t,u,dudx,ka), @icfun, @bcfun, x, t);
    c = sol(:,:,1);
    cs = sol(:,:,2);
    q = sol(:,:,3);
    c(c < 0) = 0;
    cs(cs < 0) = 0;

    % Concentración en z = L (última posición en z)
    cp = c(:,end);
    cs = cs(:,end);
    q = q(:,end);
end

% Definición del sistema de ecuaciones
function [C, f, s] = pdefun(x, t, u, dudx, ka)
    c = u(1); cs = u(2); q = u(3);
    dcdx = dudx(1); dcsdx = dudx(2); dqdx = dudx(3);

    % Parámetros
    De = 5.80E-5; eps = 0.284; v = 0.2359; kga = 1.65E3; qinf = 0.5868; rho =
630;

    % Ecuaciones
    dqdt = (1-eps)*ka*cs*(1-q/qinf)^2/rho;
    C = [1; 1; 1];
    f = [De*dcdx; 0; 0];
    s = [-v*dcdx - (1 - eps)*kga*(c - cs)/eps; kga*(c - cs) - ka*cs*(1 -
q/qinf)^2; dqdt];
end

% Condiciones iniciales
function u0 = icfun(x)
    u0 = [0; 0; 0];
end

% Condiciones de frontera
function [pl, ql, pr, qr] = bcfun(xl, ul, xr, ur, t)
    c0 = 1.71005/(1 + exp(-0.12855*(t + 40.6328)))^847.61;
    pl = [ul(1) - c0; 0; 0];
    ql = [0; 1; 1];
    pr = [0; 0; 0];
    qr = [1; 1; 1];
end
data=[t',cp_opt];
writematrix(data, 'Datos_sim.csv');
```

Programa 2

```
clear; close all; clc;

% Parámetros
L=0.078; % Longitud del tubo (m)
x=linspace(0,L,201); % Dominio de z
t=0:2:570; % Dominio de t

m=0;
sol=pdepe(m,@pdefun,@icfun,@bcfun,x,t);
c=sol(:,:,1);
cs=sol(:,:,2);
q=sol(:,:,3);
c(c < 0) = 0;
cs(cs < 0) = 0;
q(q < 0) = 0;

% Datos experimentales
datos = readmatrix('Libro555.xlsx');
t_exp = datos(:, 1); % Primera columna: tiempo
C_exp = datos(:, 2); % Segunda columna: concentración en z=L

figure(1)
hold on
cp=c(:,end);
plot(t_exp,C_exp,'o','DisplayName','Datos experimentales')
plot(t,cp,'LineWidth',2,'DisplayName','Modelo')
grid on
xlabel('Tiempo (s)')
ylabel('Concentración (mol/m^3)')
title('Breakthrough curve')
legend
hold off

figure(2)
csp=cs(:,end);
plot(t,csp,'LineWidth',2,'DisplayName','Modelo')
grid on
title('Cs vs t')
xlabel('Tiempo (s)')
ylabel('Concentración Cs')

figure (3)
mesh(x,t,c)
xlabel('Posición z')
ylabel('Tiempo t')
zlabel('Concentración C')
colormap jet
colorbar

figure(4)
hold on
plot(x, c(find(t == 100), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 100')
```

```
plot(x, c(find(t == 150), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 150')
plot(x, c(find(t == 200), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 200')
plot(x, c(find(t == 250), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 250')
plot(x, c(find(t == 300), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 300')
plot(x, c(find(t == 500), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 500')
hold off
xlabel('Longitud de la columna (m)')
ylabel('Concentración (mol/m^3)')
legend
grid on

figure(5)
hold on
plot(x, q(find(t == 100), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 100')
plot(x, q(find(t == 150), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 150')
plot(x, q(find(t == 200), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 200')
plot(x, q(find(t == 250), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 250')
plot(x, q(find(t == 300), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 300')
plot(x, q(find(t == 500), :), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 't = 500')
hold off
xlabel('Longitud de la columna (m)')
ylabel('Capacidad (mol/Kg)')
legend
grid on

figure(6)
q_sum = sum(q, 2); % Suma de q a lo largo de z en cada tiempo t
plot(t, q_sum, '-')
xlabel('Tiempo')
ylabel('Capacidad q')

% Definición del sistema de ecuaciones
function [C,f,s]=pdefun(x,t,u,dudx)
c=u(1); cs=u(2); q=u(3);
dcdx=dudx(1); dcsdx=dudx(2); dqdx=dudx(3);
% Parámetros
 De = 5.80E-5; eps = 0.284; v = 0.2359; kga = 1.65E3; qinf = 0.5868; rho = 630;
ka=35.01;

dqdt=(1-eps)*ka*cs*(1-q/qinf)^2/rho;

% Sistema de ecuaciones como matriz
C=[1;1;1];
f=[De*dcdx;0;0];
s=[-v*dcdx - (1 - eps)*kga*(c - cs)/eps; kga*(c - cs) - ka*cs*(1 - q/qinf)^2;
dqdt];
end

% Condiciones iniciales
function u0=icfun(x)
u0=[0;0;0];
end

% Condiciones de frontera
function[pl,ql,pr,qr]=bcfun(xl,ul,xr,ur,t)
```

```
c0 = 1.71005/(1 + exp(-0.12855*(t + 40.6328)))^847.61;
pl=[ul(1)-c0;0;0];
ql=[0;1;1];
pr=[0;0;0];
qr=[1;1;1];
end

data=[t',cp];
writematrix(data, 'Datos_sim.csv');
```

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00168
**Matrícula: 2231801588**

**Evaluación de la captura de $CO_2$ mediante adsorción – desorción en presencia de vapor de agua utilizando resinas de intercambio iónico**

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 17 del mes de octubre del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
DR. MIGUEL TORRES RODRIGUEZ
DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: MIRIAM JANELY DE AVILA IBARRA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



MIRIAM JANELY DE AVILA IBARRA
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Román Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

VOCAL

DR. MIGUEL TORRES RODRIGUEZ

SECRETARIO

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA