



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

**CINÉTICAS DE CAPTURA DE CO₂ DEL AIRE BASADAS EN
ADSORCIÓN**

KINETICS OF ADSORPTION-BASED DIRECT AIR CAPTURE

Autor

Víctor Daniel Mercader Plou

Director

Jere Elfving (VTT Finlandia)

Ponente

José Ángel Peña Llorente

Máster en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2020

RESUMEN

Cinéticas de captura de CO₂ del aire basadas en adsorción

Este trabajo de final de máster (TFM) es una versión resumida del texto original en inglés adjunto en el *ANEXO I: TFM expandido en inglés*. El TFM se comenzó al final la estancia en la Universidad de Lappeenranta, Finlandia y se desarrolló como parte de un proyecto de investigación en VTT *Technical Research Centre of Finland* con el título de ***Kinetics of adsorption-based direct air capture***. Dado que el contrato tenía adscrito la elaboración de un TFM bajo la normativa de 30 ECTS de las universidades finesas, el documento original tiene un total de 93 páginas y está elaborado en inglés.

Los adsorbentes sólidos son actualmente empleados en la captura de CO₂ atmosférico por adsorción directa (DAC). Para poder predecir y modelar el comportamiento de adsorción es necesario caracterizar las cinéticas de adsorción de CO₂ en los materiales adsorbentes. El objetivo de este TFM es estudiar los diferentes modelos cinéticos de adsorción de CO₂ presentes en bibliografía y utilizar la información recopilada para proponer un modelo capaz de predecir la cinética de adsorción de CO₂ en una resina amínica comercial. A ello se suma el objetivo de validar los modelos cinéticos de adsorción seleccionados, teniendo en consideración los resultados de los ensayos de adsorción obtenidos por termogravimetría analítica (TGA) y por columna de adsorción de lecho fijo. Además, los resultados experimentales de adsorción hallados en este TFM serán comparados con la isoterma de adsorción de la resina amínica. Adicionalmente, en el propósito de este trabajo se incluye comparar los resultados cinéticos de adsorción cosechados por TGA y la columna de adsorción. Finalmente, el interés de dos zeolitas comerciales como adsorbentes de CO₂ para DAC será estudiado para las condiciones de trabajo ensayadas. Las zeolitas a estudiar son la zeolita 4 Å y zeolita 13 X.

En base a la bibliografía consultada, los modelos de ajuste seleccionados para la adsorción de CO₂ en la resina amínica están basados en la aproximación de la fuerza impulsora lineal, *Linear Driving Force* (LDF). Los modelos de ajuste fueron: pseudo primer orden (LDF1), pseudo segundo orden (LDF2), Avrami y las aproximaciones de Veneman. También se estudiaron dos modelos analíticos, referidos en este TFM como modelos teóricos; los cuales también se basan en la aproximación LDF. Los modelos teóricos seleccionados son el mecanismo descrito por Farooq & Ruthven y el hallado en el manual de ingeniería química de Perry et al. (1999).

De acuerdo con los resultados obtenidos, el modelo propuesto por Veneman y el LDF1 presentaron un buen ajuste a la curva de adsorción de CO₂ experimental en la resina amínica. Dichos modelos producen una constante cinética global aparente capaz de simular los resultados de los mismos experimentos llevados a cabo en el equipo para unas condiciones y parámetros de trabajo iguales a las del ajuste. No obstante, el modelo de Farooq & Ruthven demostró ser capaz de aportar una buena predicción del comportamiento experimental y una mayor utilidad, al proporcionar un método para calcular la constante cinética global de adsorción para distintas condiciones experimentales. El modelo de Farooq & Ruthven cuantifica las contribuciones de los parámetros de diseño del equipo, condiciones experimentales y propiedades del sólido. De tal forma que el modelo de Farooq & Ruthven puede ser utilizado para el escalado de equipos y predecir nuevos comportamientos del sistema ante variaciones en las condiciones del proceso de adsorción.

Los resultados de adsorción de CO₂ en la resina amínica demostraron que la etapa limitante del proceso de adsorción es distinta en los equipos de TGA y en la columna de adsorción estudiados. No obstante, la capacidad de adsorción en el equilibrio de la resina amínica es la misma independientemente del equipo de adsorción seleccionado. Las variaciones en los coeficientes de difusión del CO₂ en la resina amínica entre equipos se tradujeron en una adsorción diez veces más lenta para la TGA respecto al lecho fijo y en una constante cinética global distinta para cada equipo. Las zeolitas estudiadas mostraron capacidad de adsorción de CO₂ para las condiciones de adsorción. No obstante, los experimentos de desorción hallaron que 100°C no era una temperatura suficiente para regenerar las zeolitas; perdiendo capacidad de adsorción tras pocos ciclos de adsorción-desorción. Las condiciones empleadas en los experimentos de adsorción para todos los adsorbentes en ambos equipos fueron de 400 ppm de CO₂ a 25° C y 1.1 bar de presión total.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Jere Elfving y Jouni Hämäläinen por ofrecerme la oportunidad de ser parte de su equipo de investigación en VTT Finland. Me siento afortunado por haber podido ser parte de la familia investigadora de VTT, donde se me ha brindado la oportunidad de ampliar y mejorar mis habilidades ingenieriles.

Gracias a Jere por guiarme con la parte experimental y programación en VTT. Gracias a mis compañeros de VTT Jyväskylä y en particular a Kirsikka Kiviranta, quien siempre ha sido amable conmigo y me ha hecho sonreír incluso en los momentos más duros.

Quiero dar las gracias en especial a José Ángel Peña por la incalculable ayuda y guía prestada para la elaboración de éste TFM. Y en particular reconocer su mérito al ofrecerse a supervisar la redacción de las dos versiones de este proyecto, gracias por todo.

Casi dos años han pasado desde que empecé mi aventura en Finlandia, es increíble lo rápido que han pasado. Todavía sigo enamorado de la tierra de los mil lagos y su gente. Kiitos ja nähdään pian Suomi.

Por último, quiero agradecer a mi familia, mi hermano, mi padre y especialmente a mi madre. También a la familia que he elegido en Muniesa y a mis compañeros de Erasmus.

Gracias y adiós abuelo.

Victor Daniel Mercader Plou

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	INTENSIFICACIÓN EN INVERNADEROS PARA SUPLIR LA DEMANDA DE ALIMENTOS ..	1
1.2	TECNOLOGÍA DAC PARA EL SUMINISTRO DE CO ₂ E INTENSIFICACIÓN DE INVERNADEROS	3
1.3	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN	6
1.4	OBJETIVO	7
2	EXPERIMENTAL. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS Y TÉCNICAS	9
2.1	POROSIDAD DEL LECHO	9
2.2	PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	9
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	11
3	RESULTADOS	16
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	16
3.1.1	<i>Test de humedad</i>	<i>16</i>
3.1.2	<i>Densidad del sólido, de partícula y aparente</i>	<i>17</i>
3.1.3	<i>Porosidad y factor de tortuosidad de los adsorbentes</i>	<i>17</i>
3.1.4	<i>Porosidad de lecho</i>	<i>18</i>
3.2	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	19
3.2.1	<i>Resultados de capacidad medidos en columna de adsorción</i>	<i>19</i>
3.2.2	<i>Resultados de capacidad medidos en TGA</i>	<i>23</i>
4	MODELOS CINÉTICOS	26

4.1	CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.....	27
4.2	DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS GLOBALES DE ADSORCIÓN DE CO ₂ EN LA RESINA AMÍNICA BASADOS EN LDF. COLUMNA DE ADSORCIÓN DE LECHO FIJO	28
4.3	DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS GLOBALES DE ADSORCIÓN DE CO ₂ EN LA RESINA AMÍNICA BASADOS EN LDF. TGA	31
5	CONCLUSIONES	35
6	BIBLIOGRAFÍA	I

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas en el lecho de adsorción para DAC..... 15

Tabla 2. Test de humedad realizados a los adsorbentes en estudio. 16

Tabla 3. Densidades de los materiales adsorbentes estudiados. 17

Tabla 4. Porosidad y factor de tortuosidad de los adsorbentes 18

Tabla 5. Resultados de porosidad del lecho de partículas de la resina amínica para diferentes temperaturas bajo condiciones de mínima fluidización (m_f). Donde ϵ es la porosidad de lecho, u es la velocidad superficial, V es el caudal volumétrico de $N_{2(g)}$ y Re_p representa el Reynolds de partícula..... 18

Tabla 6. Detalle de la capacidad de adsorción (q) y desorción ($\text{mol CO}_2/\text{kg adsorbente}$) en el equilibrio para lechos de adsorción de distintos materiales a diferentes temperaturas.... 19

Tabla 7. Resultados de la capacidad en equilibrio obtenidos por TGA. Siendo q_e la capacidad en el equilibrio. 23

Tabla 8. Condiciones para la determinación de los coeficientes de difusión. 27

Tabla 9. Comparativa de las constantes cinéticas de adsorción globales de CO_2 para la resina amínica. Columna de adsorción de lecho fijo..... 29

Tabla 10. Comparativa de las constantes cinéticas de adsorción globales de CO_2 para la resina amínica. TGA. 32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ratio de mejora de la velocidad de crecimiento de dos especies vegetales que utilizan distintos compuestos fotosintéticos (C3 y C4) al ser expuestos a distintas concentraciones de CO ₂ . La línea vertical discontinua gris marca la concentración atmosférica actual, que es tomada como referencia. Adaptado de Kaiser y Drennen Thomas E. (1993).	2
Figura 2. Esquema de DAC con sorbentes acuosos basado en el proceso <i>Kraft</i> de la industria papelería. Adaptado de Sanz-Pérez et al. (2016).	5
Figura 3. Esquema descriptivo de la columna de adsorción en lecho fijo.	15
Figura 4. Evolución con el tiempo de la capacidad de adsorción de CO ₂ en una muestra de resina amínica en experimentos en lecho fijo. Siendo q la capacidad de adsorción del adsorbente.	21
Figura 5. Capacidad de adsorción de CO ₂ para las muestras de zeolitas en columna de adsorción. La imagen A corresponde a la capacidad de adsorción de la Zeolita 4Å. B corresponde a la capacidad de adsorción de la Zeolita 13X.	22
Figura 6. Capacidades de adsorción de la resina amínica medidas en TGA.	24
Figura 7. Comparación de las constantes cinéticas globales de Adsorción. El Gráfico A corresponde a los ajustes empleando la q _e calculada por la isoterma. El Gráfico B corresponde a los mismos modelos utilizando la q _e experimental.	30
Figura 8. Comparativa de las constantes cinéticas globales de adsorción para la adsorción de CO ₂ en la resina amínica. Las constantes han sido calculadas para q _e experimental.	33

LISTADO DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

A_{column}	Cross sectional column area / Área transversal de la columna
A_{thermo}	Cross sectional thermopar area / Area transversal del termopar
C	Concentration / Concentración
DAC	Direct Air Capture / Captura de Aire Directa
D	Diffusivity coefficient / Coeficiente de difusión
D_{column}	Column diameter / Diámetro de la columna
D_{ef}	Effective diffusivity coefficient of the diffusive compound in the pores / Coeficiente de difusión efectivo del componente difusivo en los poros
D_K	Knudsen diffusivity coefficient / Coeficiente de difusión Knudsen
$D_{K\text{ef}}$	Knudsen effective coefficient / Coeficiente efectivo de difusión Knudsen
D_L	Axial dispersion coefficient, also referred as D_z Coeficiente de dispersion Axial, también referenciado como D_z /
D_m	Molecular diffusivity coefficient / Coeficiente de difusión molecular
d_p	Pore diameter / Diámetro de poro
D_p	Particle diameter / Diámetro de partícula
D_{p_i}	Pore diffusivity coefficient / Coeficiente de difusión en el poro
D_v	Viscous diffusivity coefficient / Coeficiente de difusión en flujo viscoso
D_{vef}	Effective viscous diffusivity coefficient / Coeficiente efectivo de difusión en flujo viscoso

FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
J	Molecular flux / Flujo molar
k_f	External mass transfer coefficient, also referred as k_g / Coeficiente externo de transferencia de materia, también descrito como k_g
L_1	Length of thermopar / Longitud del termopar
L_2	Length of column without thermopar / Longitud de la columna (lecho) sin termopar
L_c	Column length / Longitud de la columna de adsorción (lecho de partículas)
M_i	Molecular weight of compound / Peso molecular del compuesto/elemento i
MOF	Metal–organic framework
P	Total pressure / Presión total
P_i	Partial pressure of compound i / Presión parcial del componente i
q	Adsorption capacity / Capacidad de adsorción
q_e	Adsorption equilibrium capacity / Capacidad de adsorción en el equilibrio
T	Temperature / Temperatura
R_c	Radio column / Radio de la columna de adsorción (lecho)
R_g	Ideal gases constant / Constante de los gases ideales
r_p	Pore radius / Radio de poro
R_p	Particle radius / Radio de partícula
S	Cross sectional area / Área transversal

v	Superficial velocity, also referred as u_o / Velocidad superficial, también referenciada como u_o
v_i	Interstitial velocity / Velocidad intersticial
V_c	Column volume / Volumen de la columna de adsorción (lecho)
V_t	Thermopar volume / Volumen del termopar
V_p	Volume of particle / Volumen de la partícula de adsorbente
v_p	Volume of pore / Volumen de poro
\dot{V}	Volumetric flow rate / Caudal volumétrico
Y_i	Molar fraction of the compound i / Fracción molar del componente i

DIMENSIONLESS NUMBERS

Re_p	Reynolds of particle / Número de Reynolds de partícula
Sc	Schmidt number / Número de Schmidt
Sh	Sherwood / Número de Sherwood
K_n	Knudsen number, also referred as N_K / Número de Knudsen también referenciado como N_K

GREEK SIMBOLS

ρ_f	Fluid density / Densidad del fluido
ρ_b	Bulk density / Densidad aparente
ρ_s	Skeletal density / Densidad de la fracción de sólido
ρ_p	Particle density / Densidad de partícula

μ	Fluid viscosity / Viscosidad del fluido
λ	Free path / Camino libre medio
Ω_D	Integral collision coefficient / Integral de colisión
σ^2	Characteristic length (Å) / Longitud característica (Å)
ε	Bed porosity, also referred as voidage / Porosidad de lecho, fracción hueca
ε_p	Particle porosity / Porosidad de partícula
τ	Tortuosity factor / Factor de tortuosidad

1 INTRODUCCIÓN

La *Organización para la alimentación y la agricultura* (FAO) de las Naciones Unidas, publicó en 2015 un estudio en el que se recogía un pronóstico acerca del crecimiento de la población para 2050 y los recursos necesarios para alimentar a dicha población (Bavec et al. 2017). En 2050 la población mundial alcanzará los 9.1 millardos, suponiendo un incremento aproximado de dos millardos con respecto a la población mundial actualmente (Nations 2019). El incremento de la población se producirá mayoritariamente en los actuales países en vías de desarrollo, reduciendo el terreno no urbanizado en un 20% a nivel mundial con respecto a 2015 (Wheeler et al. 2015). Para cubrir el incremento en la demanda de alimentos de la nueva población, la producción de vegetales necesitaría aumentar un 70% (Wheeler et al. 2015). En caso de cumplirse los pronósticos enunciados anteriormente, la horticultura tradicional no será capaz de satisfacer la demanda de alimentos (Bavec et al. 2017). Por consiguiente, para satisfacer la demanda de alimentos, la producción y el rendimiento de la tecnología hortícola deberá ser mejorado (Bavec et al. 2017). De acuerdo con Bavec et al. (2017) una de las principales tendencias para la mejora de los anteriores puntos es aplicar los principios de intensificación sostenible. El objetivo de esos principios es incrementar la producción y el rendimiento de los cultivos al aire libre y en invernaderos respetando y conservando el medio ambiente.

1.1 Intensificación en invernaderos para suplir la demanda de alimentos

Los estudios de Prior et al. (2003); Marchi, Zanoni and Pasetti (2018) y Prior et al. (2011), mostraron que el proceso de crecimiento de vegetales depende principalmente de cuatro factores de crecimiento: exposición a la luz, suministro de agua, composición del suelo y la **concentración de CO₂** en el aire. En dichos estudios se expusieron distintas variedades de vegetales a cambios en dichos factores de crecimiento, registrando y cuantificando las variaciones obtenidas al cambiar cada factor. Los experimentos comprobaron que el crecimiento de los especímenes estudiados se vio ralentizado al ser privados de los factores de crecimiento. En concreto concentraciones de CO₂ superiores a la atmosférica mostraron que se producía un incremento en el rendimiento de las especies vegetales estudiadas (Prior et al. 2011). Los estudios de Prior et al. (2003), Prior et al. (2011), Buijs and De Flart (2017) y Kimball and Idso (1983) también mostraron diferencias en el aumento del rendimiento

para las especies vegetales estudiadas, diferenciando las dos respuestas encontradas en función del *compuesto fotosintético* (*photosynthetic pathway*) que utilizaba cada especie. El “*compuesto fotosintético*” es el elemento responsable del transporte de CO₂ a través de los vasos vegetales, siendo una sustancia análoga a la hemoglobina en el cuerpo humano (Pessarakli 2005).

Según los estudios de Kimball e Idso (1983) and Jin et al. (2009), cada especie vegetal presenta un rango óptimo de CO₂ para aumentar su tasa de crecimiento. No obstante, la mayoría de los vegetales comestibles estudiados mostraron un incremento en el crecimiento de un 30% para el intervalo de concentración de CO₂ de 800 ppm a 1400 ppm (Kimball and Idso 1983 & Jin et al. 2009). Como ejemplo, la Figura 1 (Kaiser y Drennen Thomas E. 1993) muestra la mejora de rendimiento (cociente entre la velocidad de crecimiento de una planta, y su equivalente cuando se expone a una atmósfera con 400 ppm de CO₂) para dos especies distintas con distintos compuestos fotosintéticos (C3 y C4).

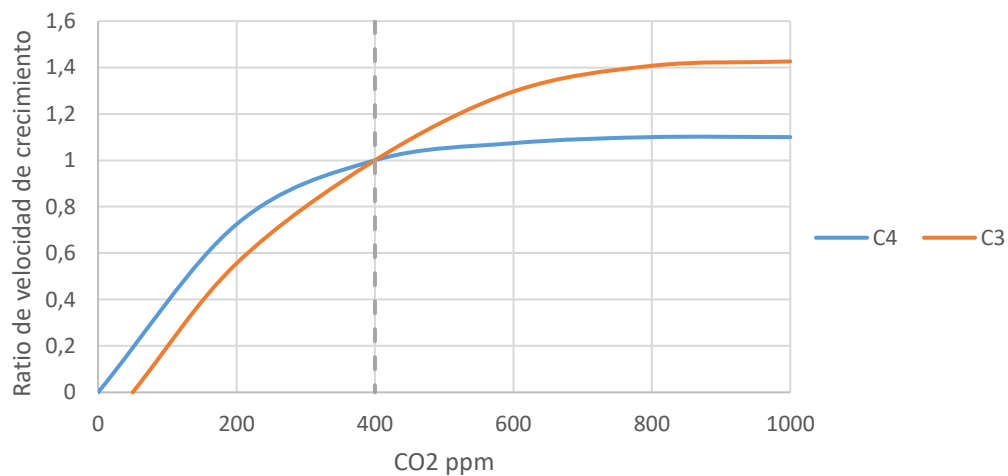


Figura 1. Ratio de mejora de la velocidad de crecimiento de dos especies vegetales que utilizan distintos compuestos fotosintéticos (C3 y C4) al ser expuestas a distintas concentraciones de CO₂. La línea vertical discontinua gris marca la concentración atmosférica actual, que es tomada como referencia. Adaptado de Kaiser y Drennen Thomas E. (1993).

Convencionalmente, la intensificación del rendimiento en horticultura ha sido llevada a cabo mediante invernaderos (Bavec et al. 2017). La clave en el aumento del rendimiento y producción en invernaderos es debida a la gran flexibilidad y control en las condiciones ambientales del interior del invernadero, como la humedad, temperatura o concentración de CO₂ (Parajuli, Thoma, and Matlock 2019). No obstante, el uso de invernaderos produce un aumento en la demanda energética y agua necesaria para el crecimiento de los vegetales en comparación con los cultivos a campo abierto (Bavec et al. 2017). La demanda energética derivada del mantenimiento de las condiciones del invernadero, tradicionalmente ha sido proporcionada por la quema de derivados del petróleo y gas natural para generar electricidad y climatización (Muñoz et al. 2008). Además, el aporte de CO₂ proviene de combustibles fósiles, gas natural o hielo seco (Muñoz et al. 2008). Como resultado la intensificación en invernaderos genera un gran consumo de agua y una gran cantidad de CO₂ como resultado del uso de energías no-renovables para satisfacer las condiciones ambientales de los invernaderos (Muñoz et al. 2008; Poudel and Dunn 2017).

Por tanto, el mayor reto en la intensificación de la horticultura es aumentar la producción de comestibles, haciendo un uso responsable del agua y mantener unos niveles de emisiones de CO₂ mínimos (European Commission 2014; Bavec et al. 2017). Una posible solución para proporcionar a los invernaderos la climatización, agua y concentración de CO₂ necesarias sin ocasionar un uso adicional de combustibles fósiles es la captura de aire directa o “*Direct Air Capture*” (DAC) (Marchi, Zanoni, and Pasetti 2018). Estas tecnologías son especialmente interesantes en países de clima frío, como los nórdicos.

1.2 Tecnología DAC para el suministro de CO₂ e intensificación de invernaderos

La tecnología *Direct Air Capture* (DAC) fue propuesta por Lackner in 1999 (Sanz-Pérez et al. 2016), para reducir el exceso de CO₂ atmosférico. DAC se basa en la retirada de CO₂ de una corriente de aire usando la afinidad fisicoquímica de un sorbente, mientras que los componentes del aire restantes son devueltos a la atmósfera. Como resultado se produce una disminución en la concentración CO₂ atmosférico (T. Wang et al. 2014). DAC se incluye en el grupo de tecnologías de emisiones de CO₂ negativas (*Net Emission Technologies* -NET), siendo particularmente interesante que la concentración CO₂ en la corriente de salida puede

ser ajustada al valor deseado y obtener altas purezas (Sanz-Pérez et al. 2016 & T. Wang et al. 2014).

Algunas aplicaciones para el CO₂ adsorbido podrían ser por ejemplo, suplir CO₂ puro para industria farmacéutica, alimentaria, o almacenamiento energético intermedio para producción de combustibles (Wang et al. 2014). No obstante, la obtención de CO₂ puro a través de DAC genera grandes costes operacionales y baja rentabilidad económica (Wang et al. 2014). Por otro lado, el uso de DAC para suministrar CO₂ diluido en sistemas menos exigentes, como la horticultura, puede ser viable económicamente, como fue probado por Wang et al. (2014).

La tecnología DAC también puede ser utilizada para separar el vapor de agua del aire atmosférico, pudiendo obtener agua en terrenos áridos para invernaderos, tales como desiertos (Fasihi, Olga, and Breyer 2019). Como resultado, sería posible aumentar la producción de alimentos de una forma sostenible, siendo parte de la solución para el problema de la alimentación mundial, además de poder contribuir de forma notable a la proliferación del efecto invernadero (Wang et al. 2014) y ser un claro exponente de la conocida como **Economía Circular**. Actualmente la concentración de CO₂ en la atmósfera es superior a 400 ppm, lo que ha originado preocupación desde la comisión Europea; la cual acordó en el Pacto Verde Europeo (*European Green Deal*) la reducción de las emisiones de CO₂ hasta alcanzar en 2030 un 55% menos de emisiones que en 1920.

La absorción de CO₂ con hidróxidos es un proceso de DAC común en la industria papelera, siendo un paso adicional en el proceso *Kraft* (Sanz-Pérez et al. 2016). Un esquema simplificado del proceso *Kraft* con absorción de CO₂ se presenta en la **Figura 2**. En general el absorbente utilizado en la industria papelera es una disolución acuosa de NaOH, no obstante pueden utilizarse otros disolventes de mayor coste como el KOH (Sanz-Pérez et al. 2016).

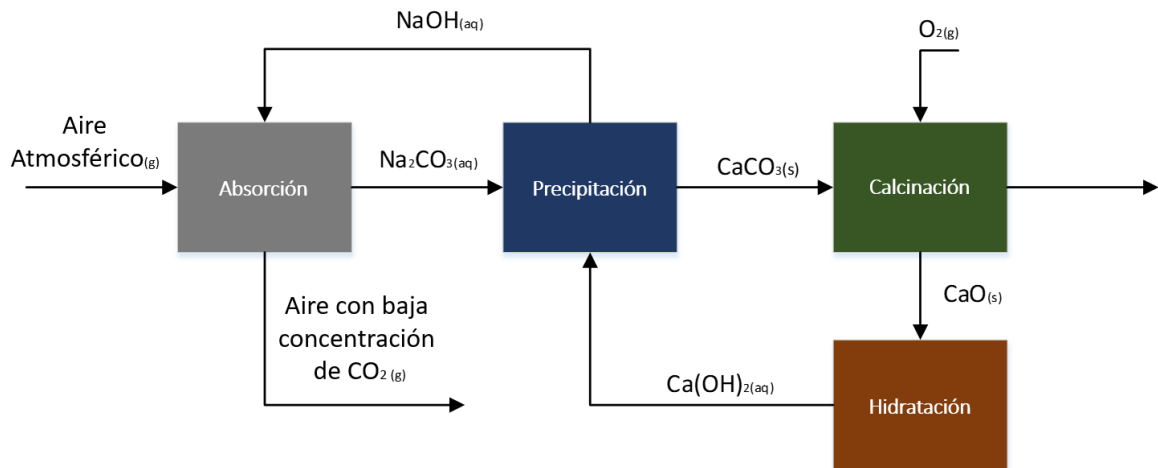


Figura 2. Esquema de DAC con sorbentes acuosos basado en el proceso *Kraft* de la industria papelera. Adaptado de Sanz-Pérez et al. (2016).

Las principales limitaciones en la implementación de DAC en la industria papelera vienen dadas por los elevados costes operacionales de la etapa de calcinación. Las limitaciones restringen la viabilidad del uso de DAC en aplicaciones industriales. La incorporación del paso de absorción con NaOH puede ser asumido por la industria papelera, dado que necesitan reducir sus niveles de CO₂ emitidos para no superar los límites de emisiones legales (Sanz-Pérez et al. 2016).

Según el estudio de Sanz-Pérez et al. (2016), actualmente las tendencias en materiales para DAC de CO₂ están centradas en adsorbentes sólidos en lugar de absorbentes. Este cambio en la tendencia viene dado por la dificultad para regenerar las soluciones utilizadas en la absorción química convencional, llevada a cabo con grupos amino. No obstante, la adsorción física sobre adsorbentes convencionales como sílice o zeolitas, muestra una capacidad de adsorción baja en comparación con la absorción química, siendo además un proceso menos selectivo. Otra opción sería el uso de aminas sólidas, pero el coste del material es muy elevado. Como alternativa más destacada pueden mencionarse los adsorbentes sólidos funcionalizados con grupos amínicos primarios y secundarios sobre una matriz de sílice o zeolitas. No obstante, algunos nuevos materiales han mostrado prometedores resultados como por ejemplo MOFs (*Metal Organic Framework*), resinas funcionalizadas con aminas o algunos fisisorbentes de diseño, pero no han sido estudiados tan a fondo en bibliografía (Sanz-Pérez et al. 2016). Los materiales adsorbentes funcionalizados presentan una capacidad de adsorción más elevada y específica como resultado de la afinidad de los grupos

funcionales con el adsorbato, y un coste inferior al necesitar menos cantidad de aminas. Adicionalmente, el mencionado estudio concluye que para materiales adsorbentes funcionalizados, la contribución de la adsorción química suele ser más relevante que la adsorción química al contabilizar la capacidad total de adsorción. Asimismo, el análisis comparativo entre varios materiales adsorbentes concluyó que la adsorción física está controlada por un equilibrio termodinámico, y como resultado, las bajas temperaturas y el aumento del área superficial del adsorbente favorecen la capacidad de adsorción de CO₂. Por el contrario, la cinética química de adsorción se ve favorecida por el aumento de temperatura y la adsorción química crea uniones adsorbato-adsorbente más fuertes, selectivas, rápidas y estables en comparación con la adsorción física.

Un interesante campo de investigación para esos nuevos materiales es la caracterización de la cinética del proceso de adsorción de CO₂. El estudio cinético proporciona información acerca del comportamiento de los adsorbentes bajo las condiciones experimentales, haciendo posible predecir el resultado de futuros procesos de adsorción. Los parámetros cinéticos son, en consecuencia, parte esencial para el escalado de los procesos de adsorción industrial (Perry et al. 1999).

1.3 Modelos cinéticos de adsorción

Los mecanismos de transferencia de materia en sistemas gas-sólido (G-S) pueden ser definidos como una combinación de los diferentes fenómenos individuales de transferencia de materia. No obstante, la forma de modelar los procesos de adsorción de CO₂ en lechos de partículas de resina amínica en bibliografía no llegan a un acuerdo acerca de cuál es el modelo más adecuado para este tipo de adsorciones; habiendo una gran disparidad entre métodos y artículos (Shafeeyan, Wan Daud, and Shamiri 2014). La ley de *Fick* (Eq.1 del ANEXO II: Ecuaciones empleadas), es capaz de simular un proceso de transferencia de materia de una especie en fase gas desde una corriente gaseosa hasta el interior de los poros de un sólido adsorbente (Do 1998; Ruthven 1984; T. Wang et al. 2016; Serna-Guerrero and Sayari 2010). La dificultad asociada al uso de la ley de Fick en este tipo de sistemas viene dada por la geometría de las partículas, teniendo que emplearse ecuaciones en derivadas parciales (EDPs) en geometría esférica y con una concentración de adsorbato que varía en cada punto del sólido con el tiempo (Ruthven 1984; Do 1998). Una simplificación de éste

modelo es considerar un modelo Zero-D para la adsorción en la partícula de adsorbente con un término de fuerza impulsora lineal (Zamora et al. 2010). Además, la concentración de adsorbato a lo largo del sólido se simplificaría, pasando a considerarse un promedio de la concentración de adsorbato a través del sólido (Ruthven 1984; Perry et al. 1999; Do 1998). El resultado de las simplificaciones se presenta en la Eq. 26 del *ANEXO II: Ecuaciones empleadas*, pasando a llamarse modelo de fuerza impulsora lineal (*Linear Driving Force*, LDF). Los modelos LDF han sido reconocidos ampliamente en bibliografía como herramientas útiles y precisas para predecir y explicar resultados experimentales (Choong and Scott 1998; Farooq and Ruthven 1990; X. Wang, Chen, and Guo 2015; Serna-Guerrero and Sayari 2010; Zarghampoor et al. 2017; Armstrong et al. 2017). La popularidad de estos modelos reside en que son capaces de predecir de forma precisa el comportamiento de sistemas en los que se desarrolla una adsorción con sólido poroso, con relativamente poco coste de cálculo (Shafeeyan, Wan Daud, and Shamiri 2014). Por tanto, se consideró que estos métodos podrían muy bien serían objeto de estudio en este trabajo final de máster (TFM).

1.4 Objetivo

Conviene comentar que este TFM es una versión abreviada del original desarrollado en la empresa, el cual fue redactado en inglés e incluye un gran análisis bibliográfico de las distintas tendencias y deducciones de todos los modelos. Dicho documento está disponible en el *ANEXO I: TFM expandido en inglés*. Además, dada la gran cantidad de acrónimos y variables utilizados a lo largo de ambos documentos, se tomó la decisión de adjuntar una lista de símbolos y abreviaciones al comienzo de ambos documentos. En el caso de las ecuaciones pueden ser encontradas o en el *ANEXO I* o en la lista elaborada con todas las ecuaciones empleadas presente en el *ANEXO II: Ecuaciones empleadas*. La versión ampliada de la búsqueda bibliográfica e introducción puede encontrarse en el apartado *I- Introduction* y en los capítulos incluidos en el apartado *I-Literature Part*; ambos presentes en el *ANEXO I: TFM expandido en inglés*.

El objetivo de este TFM consiste en estudiar diferentes modelos cinéticos de adsorción de CO₂ y calcular la constante cinética de adsorción para el material estudiado. Los adsorbentes caracterizados han sido las zeolitas 13X, 4Å y una resina amínica (*amine resin*), la cual está

funcionalizada con aminas primarias y secundarias. El objetivo principal es encontrar un modelo cinético capaz de predecir el proceso de adsorción de CO₂ sobre una resina comercial funcionalizada con aminas primarias y secundarias bajo las condiciones experimentales, así como determinar los parámetros característicos del modelo. Como objetivo secundario se establece la caracterización y estudio de la viabilidad de las zeolitas 13X y 4Å como materiales adsorbentes de CO₂ en DAC. El apartado experimental para determinar la capacidad de adsorción y las constantes cinéticas de los modelos de adsorción serán llevados a cabo en una columna de lecho fijo (*fixed bed*) y mediante análisis termogravimétrico (TGA) en línea. Las condiciones experimentales serán escogidas para representar un escenario viable de DAC. Finalmente, los resultados obtenidos mediante los métodos de lecho fijo y termogravimétrico serán comparados entre sí.

2 EXPERIMENTAL. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS Y TÉCNICAS

En este capítulo se recogen los experimentos llevados a cabo para caracterizar las propiedades necesarias en el modelado de la cinética de adsorción de CO₂ para análisis termogravimétrico (TGA) y lecho fijo. Además, se incluye una descripción de los equipos y técnicas de caracterización utilizados.

2.1 Porosidad del lecho

La porosidad del lecho de partículas o fracción de volumen hueco localizado entre las partículas de adsorbente es un parámetro clave para el modelado del proceso de adsorción (Shafeeyan, Wan Daud, and Shamiri 2014). La fracción hueca tiene una importante influencia en la etapa de transferencia externa de materia, e influye en gran medida en la dispersión axial del fluido. La contribución de la porosidad de lecho a la transferencia de materia externa queda demostrada por la definición propia del número de Sherwood y en el coeficiente de dispersión axial (Do 1998; Ruthven 1984). Además de ser un parámetro relevante para el modelado de la transferencia de calor en el sistema. Por tanto, pese a que existen tablas orientativas para lechos de partículas de distintos tamaños y geometrías en manuales ingenieriles como el Perry et al. (1999), se decidió cuantificar experimentalmente el valor de la porosidad del lecho de la resina amínica. La descripción del método empleado y los resultados quedan recogidos en el apartado *4.1 Voidage Determination* del *ANEXO I: TFM expandido en inglés*. Dicho método es una adaptación propia del manual de Kunii and Levenspiel (1991), aplicando la ecuación de *Ergun* presentada como Eq.33 en el *ANEXO II: Ecuaciones empleadas*. Dado que el cálculo de la porosidad se realizó para 25 °C y para 100 °C, los parámetros dependientes de la temperatura de las ecuaciones se recalcularon para representar las condiciones experimentales.

2.2 Propiedades físicas de los materiales adsorbentes

La humedad de las muestras fue medida en el área de química analítica de la *Universidad de Lappeenranta* (LUT) (Finlandia), utilizando un procedimiento estandarizado facilitado por el personal del laboratorio. En primer lugar, un vidrio de reloj fue preacondicionado en una

estufa a 100 °C durante 1h. Tras la estufa, el vidrio fue atemperado en un desecador y pesado en una báscula de alta precisión. Las muestras se pesaron sobre el vidrio de reloj acondicionado y se secaron en la estufa a 100 °C durante una noche. Tras el secado, las muestras sobre el vidrio se atemperaron en el desecador durante 15-20 minutos. Como último paso, la masa de agua en las muestras se obtuvo por pesada diferencial, atribuyendo las diferencias en el peso totalmente a la humedad.

La caracterización de la porosidad, tortuosidad y la densidad del sólido¹ (*skeletal density*) de las muestras de la resina amínica, Zeolita 4Å (pellet) y Zeolita 4Å (polvo), fueron determinadas en un picnómetro de mercurio modelo *AutoPore IV 9500 V1.09 Hg* en el *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)* de la Universidad de Zaragoza. El picnómetro introduce una cantidad de mercurio presurizado conocida, caracterizando el tamaño y volumen de poro de la muestra de sólido adsorbente. A partir de dichas características del sólido, el equipo es capaz de calcular otras propiedades del sólido como la porosidad, tortuosidad, densidad lecho, densidad de sólido y el volumen de poro. Para cada adsorbente se analizaron dos muestras: una directamente suministrada por el proveedor y la otra fue sometida a un pretratamiento similar a la regeneración llevada a cabo tras un ciclo de adsorción-desorción. El pretratamiento tiene el objetivo de regenerar la muestra, desorbiendo los gases y humedad presentes en el sólido. El pretratamiento se llevó a cabo en un horno de vacío a 100 °C durante 2h y se atemperaron en un desecador a vacío. En el proceso de enfriamiento, primero se desplazaron los posibles gases presentes utilizando Argón. El pretratamiento de las muestras se realizó por el personal de laboratorio del *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)* de la Universidad de Zaragoza.

La densidad de lecho (*bulk density*) fue medida experimentalmente, usando la relación física entre la masa de partículas de adsorbente capaces de llenar un volumen determinado. Estas medidas fueron llevadas a cabo a 25°C y 1 atm de presión en el laboratorio del centro de investigación *VTT Jyväskylä* y corroborados por las medidas del *AutoPore IV 9500 V1.09 Hg*.

¹ Se trata de la densidad del sólido (también conocida como “*true density*”), en contraposición con la densidad aparente (*bulk density*) que sería la del lecho de partículas de sólido, incluyendo los huecos interparticulares.

La incidencia de la temperatura en la cinética de adsorción y en el cálculo de constantes cinéticas se comprobó realizando ensayos de adsorción a diferentes temperaturas. Adicionalmente, el volumen vacío del lecho de partículas se determinó para las dos temperaturas de trabajo estudiadas. Los experimentos se llevaron a cabo en un lecho de partículas igual al utilizado en los experimentos de adsorción. La densidad de partícula fue calculada a partir de la densidad del sólido con la Eq. 4 del *ANEXO II*.

2.3 Caracterización de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción es un parámetro de gran relevancia para la selección del material adsorbente más adecuado en una instalación de DAC. Además de la capacidad de adsorción a lo largo del tiempo de adsorción, la capacidad de adsorción en el equilibrio es necesaria para determinar las constantes cinéticas de adsorción. La caracterización de la capacidad de adsorción fue medida mediante TGA y una columna de adsorción de lecho fijo. El análisis de los datos de capacidad de adsorción medidos se llevó a cabo con un método similar al documentado por Elfving et al. (2017). El método de análisis de la capacidad de adsorción *Temperature Swing Adsorption (TSA)* del sólido se divide en dos etapas consecutivas, adsorción y desorción; formando la consecución de ambas un ciclo de adsorción-desorción. La concentración del flujo de entrada y de salida debe ser monitorizada. En la etapa de adsorción se alimenta al lecho de partículas adsorbentes un caudal de gas de entrada con concentración de adsorbato en fase gas (i.e. CO₂) totalmente conocida. La etapa de adsorción continúa hasta obtener una concentración en el flujo de gas a la salida del lecho igual a la del flujo de gas a la entrada. Cuando se igualan las concentraciones de entrada y salida significa que el adsorbente está totalmente saturado del adsorbato bajo las condiciones de trabajo; es decir, el sistema ha llegado al equilibrio de adsorción para las condiciones de trabajo. En la etapa de desorción, las condiciones del flujo de entrada se mantienen y sólo se incrementa la temperatura hasta llegar a la temperatura de desorción. Al incrementarse la temperatura, el equilibrio termodinámico varía y se empieza a desorber el adsorbato, produciéndose un aumento de la concentración de adsorbato en la salida del lecho de adsorción. La etapa de desorción finaliza cuando la concentración de adsorbato en el flujo de salida vuelve a ser la misma que en el flujo de entrada. Las explicaciones sobre cómo obtener los datos a partir de una curva de adsorción y desorción están incluidas en el *ANEXO I (Appendix I de la Memoria en inglés)*.

El equipo de TGA utilizado fue el modelo *Netzsch STA 449 C Jupiter*. Los gases utilizados en los experimentos con la TGA fueron N₂ pureza 5.0, una dilución de CO₂/N₂ al 1%v con pureza grado 4.0 y He grado 4.6 como gas de protección. El N₂ fue utilizado para diluir la mezcla de CO₂/N₂ hasta obtener una concentración de CO₂ de 400 ppm a 1.1 bar de presión. El equipo empleado para diluir y abastecer la mezcla de CO₂/N₂ a la TGA fue un mezclador multicomponente *EnviroNics series 2000 computerized multi-component gas mixer*. Las dimensiones del crisol para muestras de la TGA fueron 1 cm de altura, 4 mm de diámetro fabricado en Al₂O₃ sólido.

Calibrado del sistema termogravimétrico (TGA)

Para el calibrado de la TGA se tomó como blanco el crisol vacío, permitiendo cuantificar la contribución de la alúmina en el proceso de adsorción. El caudal volumétrico a la salida del mezclador (suministrado a la TGA) fue 50 mL/min en condiciones estándar (STP). El valor del caudal fue elegido para evitar trabajar fuera de los límites de operación de ambos equipos, dado que 50 mL(STP)/min era el límite de menor caudal capaz de ser suministrado por el mezclador y el límite superior de caudal de entrada que podía admitir la TGA. Por tanto, los experimentos se tuvieron que llevar a cabo en los límites de operación de ambos equipos. La masa recomendada por el personal del laboratorio en los ensayos se seleccionó para satisfacer las limitaciones de la balanza interna de la TGA y maximizar el área de contacto interfacial entre el sólido adsorbente y la corriente gaseosa. Por tanto, la masa de las muestras para distintos sólidos no fue la misma al haber grandes diferencias entre densidades y tamaño de partícula de los distintos sólidos.

Muestras de resina amínica

Las muestras de la resina amínica para TGA fueron divididas en dos grupos. En el primero se analizaron directamente los adsorbentes suministrados por el proveedor sin pretratamiento, mientras que el segundo se regeneró antes del proceso de adsorción. Esta división tuvo como objetivo analizar el efecto de los gases adsorbidos en las muestras sin regenerar. Cada grupo incluía dos muestras de la resina amínica a analizar, 6 mg y 10 mg aproximadamente. La finalidad de muestrear dos pesos era determinar si la masa del sólido podía afectar al proceso de adsorción en TGA. La regeneración fue realizada en una estufa a 100 °C por 2h y atemperadas en un desecador de laboratorio durante 15 min a temperatura

ambiente. El proceso de adsorción se desarrolló a 25 °C y 1.1 bar durante 12 h con un caudal volumétrico gaseoso de 50 mL(STP)/min en condiciones estándar y con una concentración de CO₂ de 400 ppm. La etapa de desorción se ensayó a 100 °C y 1.1bar durante 5h con la misma corriente gaseosa que en el proceso de adsorción. La velocidad del calentamiento fue a razón de 10 K/min.

El pretratamiento regenerativo no se realizó en un equipo externo a la TGA por las limitaciones técnicas encontradas entre el mezclador de gases y la TGA. El experimento ideal hubiera incluido una regeneración térmica en TGA a 100 °C y N₂ puro; posteriormente se hubiera atemperado el sólido a 25 °C y suministrado la mezcla de 400ppm de CO₂ en N₂. Desafortunadamente, el mezclador, al trabajar en el límite inferior de caudal y una baja concentración de CO₂, mostró dificultades por parte del controlador interno para alcanzar el punto de consigna (*setpoint*). Esas dificultades incluían grandes perturbaciones en la concentración de salida e incluso en el caudal volumétrico. Las dificultades enunciadas ponían en riesgo la seguridad de la TGA, dado que la entrada de gas a la TGA debía estar abierta durante todo el pretratamiento y posterior experimento, recibiendo la TGA las grandes perturbaciones en caudal volumétrico y concentración. En base a las limitaciones anteriormente enunciadas, se acordó con el personal responsable de la TGA que la mejor opción era hacer un pretratamiento externo, descartando el pretratamiento térmico con N₂ puro en la TGA. El pretratamiento propuesto consistió en introducir las muestras 2 h en una estufa a 100 °C y posterior atemperado en un desecador a temperatura ambiente.

Muestras de Zeolita 4 Å

En el caso de las zeolitas se comprobó que su capacidad hidrofílica era muy superior a la del gel de sílice utilizado en el desecador, llegando a incrementar su porcentaje de humedad respecto a la humedad base de la muestra suministrada por el proveedor. Por tanto, las zeolitas fueron capaces de adsorber humedad del desecador, como puede ser observado en los resultados de los ensayos de humedad apartado 3.1.1 de este TFM y en el apartado 5.1.1: *Humidity test* del ANEXO I. El protocolo de adsorción para las muestras de zeolitas siguió el mismo protocolo que para las muestras de resina amínica. Las masas de las muestras fueron 5.66 mg de Zeolita 4Å y 30.95 mg de Zeolita 13X. Las condiciones de TSA para desorción para todas las muestras fueron 100 °C, 400 ppm de CO₂ y 1.1 bar de presión. La

temperatura de desorción total de 100 °C fue elegida en base al estudio de Elfving et al. (2017). Dicho estudio utilizó la misma resina amínica que en este TFM y concluyó que la temperatura óptima para la total de desorción del CO₂ en la resina amínica es 100 °C

Experimentación en lechos de adsorción

Los experimentos en lechos de adsorción (*fixed bed*) se realizaron en las instalaciones de VTT Jyväskylä, en una columna de adsorción a escala de laboratorio diseñada por VTT. La columna de adsorción se compone de un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable con dimensiones de 4.7 cm de longitud y 9 mm de diámetro. El equipo cuenta con un encamisado por el cual circula el sistema de refrigeración. La entrada al circuito de refrigeración (*Refrigeration fluid inlet*) se sitúa en la parte inferior del encamisado y la salida del circuito de refrigeración (*Refrigeration fluid outlet*) se encuentra en la parte superior del mismo. Este circuito es capaz, tanto de retirar calor durante la etapa de adsorción, como de aportar calor para la etapa de desorción. La transferencia de calor desde el encamisado a la muestra se lleva a cabo a través de la pared de la columna de adsorción. El control del flujo volumétrico de entrada a la columna se realiza a través de las válvulas controladas manualmente utilizando una interfaz basada en *LabVIEW*. Los sensores de temperatura (*TI*) estaban situados en la entrada del gas (*gas inlet*), salida del gas (*gas outlet*), en el encamisado y en el interior del lecho de sólido. Los sensores de concentración de CO₂ se situaban en la entrada del gas y a la salida del gas. El dimensionado de la columna y los puntos de medición están recogidos en el esquema representado en Figura 3. Donde TI corresponde al sensor de temperatura, PI el sensor de presión, FIC el sensor y controlador de caudal.

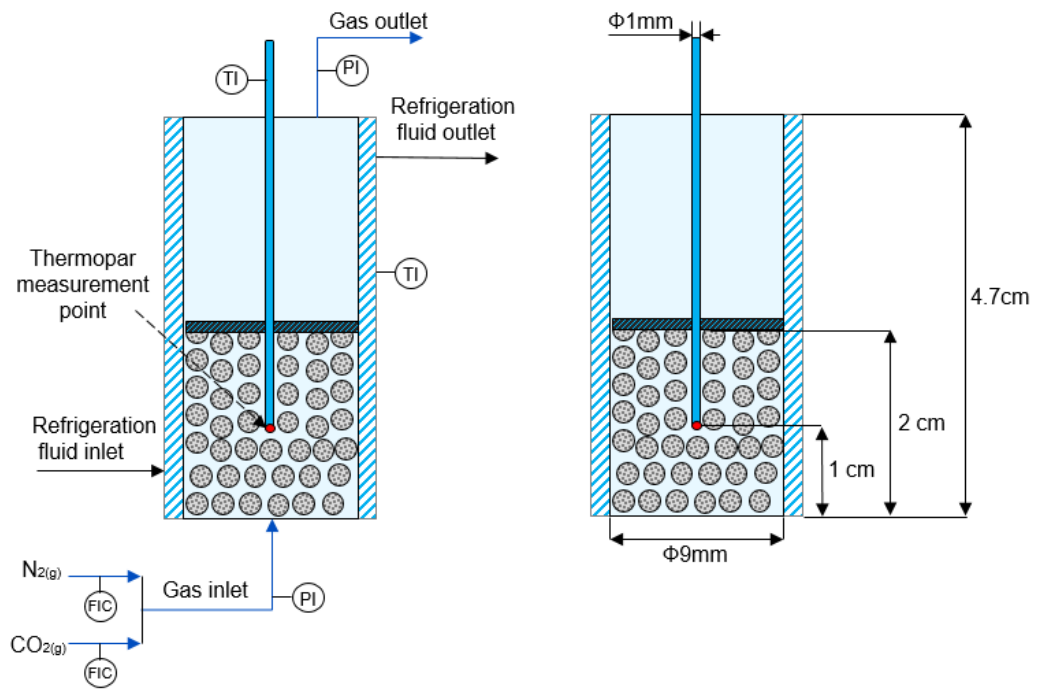


Figura 3. Esquema descriptivo de la columna de adsorción en lecho fijo.

Las masas de la muestra fueron 0.543 g de resina amínica, 0.786 g de Zeolita 13X y 0.887 g de Zeolita 4 Å. Las condiciones de DAC probadas, tanto para adsorción como para desorción, quedan recogidas en **Tabla 1**. Las temperaturas presentadas en la tabla están referidas a la temperatura medida en el centro diametral del lecho de partículas.

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas en el lecho de adsorción para DAC. \dot{V} es el caudal volumétrico de gas.

	T_{Ads} (°C)	T_{Des} (°C)	P_{Ads} (bar)	P_{Des} (bar)	\dot{V}_{Ads} (L(STP)/min)	\dot{V}_{Des} (L(STP)/min)	CO ₂ entrada (ppm)
Resina amínica	25	100	1.1	1.1	1	1	400
	25	60-100	1.1	1.1	1	1	400
	25	60-100	1.1	1.1	1	1	400
	25	60-100	1.1	1.1	1	1	400
Zeolita 4Å (pellet)	25	100	1.1	1.1	1	1	400
	25	60-100	1.1	1.1	1	1	400
	0	100	1.1	1.1	1	1	400
	0	25-100	1.1	1.1	1	1	400
Zeolita 13X	25	100	1.1	1.1	1	1	400
	25	60-100	1.1	1.1	1	1	400

3 RESULTADOS

En este apartado se recogen los resultados de las pruebas de caracterización de los sólidos adsorbentes, así como los resultados de capacidad de adsorción y desorción. Los resultados de la caracterización de los adsorbentes, como la porosidad o la densidad de partícula se incluyeron en la modificación del código de *Matlab* propuesto por Elfving et al. (2017). Dichas modificaciones permitieron al programa determinar la capacidad de adsorción de los sólidos estudiados en este trabajo, tanto en TGA como en la columna de adsorción. Además, en este apartado se compararán los resultados de las capacidades de adsorción encontradas para TGA y la columna de adsorción de lecho fijo.

3.1 Caracterización de los adsorbentes

3.1.1 Test de humedad

Los resultados para los test de humedad realizados en LUT están recogidos en la **Tabla 2**. El objetivo de experimentos de humedad era cuantificar la cantidad de humedad presente en las muestras brutas suministradas por el proveedor. Los resultados de humedad fueron utilizados para corregir la capacidad de adsorción de las muestras sin pretratar. El término *sólido húmedo* se refiere a la muestra bruta recibida del proveedor sin pretratar. El porcentaje de humedad es calculado como la diferencia en porcentaje del sólido antes de secarse (*wet*) y el sólido tras el tratamiento de secado (*dry*) dividido de la masa de sólido antes de secarse (*wet*).

Tabla 2. Test de humedad realizados a los adsorbentes en estudio.

	Resina amínica	Zeolita 13X	Zeolita 4Å
Masa crisol (mg)	37654.6	38440.4	39843.8
Masa crisol + muestra (mg) <i>wet</i>	38662.1	39442.5	40845.2
Masa crisol + muestra (mg) <i>dry</i>	38655.4	39575.5	41005.5
Porcentaje retirado de humedad durante el secado (%)	0.6650	-13.2721	-16.0076

Dado que las muestras fueron atemperadas en un desecador de gel de sílice, se encontró que en las muestras de zeolitas tenían un comportamiento más hidrofílico que el propio material

secante del desecador. Por tanto, como puede observarse en la **Tabla 2**, las muestras de zeolitas no sólo no perdieron humedad en el proceso de secado, sino que aumentaron su porcentaje de humedad; originando valores negativos en el porcentaje de humedad retirado durante el secado. El aumento en la humedad presente para la Zeolita 13X sería de un 13% y un 16% para la Zeolita 4Å (pellets) en comparación con la muestra antes de ser secada. Por tanto, el pretratamiento en mufla quedó descartado para las muestras de Zeolitas en la TGA.

3.1.2 Densidad del sólido, de partícula y aparente

Los resultados de densidades obtenidos por picnometría de mercurio para las muestras de la resina amínica, Zeolita 4Å (Pellet) y Zeolita 4Å (Polvo) están recogidos en la **Tabla 3** y fueron medidos en el *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)*. Por el contrario los resultados para la Zeolita 13X fueron tomados del estudio de Zarghampoor et al. (2017).

Tabla 3. Densidades de los materiales adsorbentes estudiados.

Muestra	ρ_s , densidad del sólido (kg/m ³)	ρ_p , densidad de partícula (kg/m ³)	ρ_b densidad aparente (kg/m ³)	Referencia
Resina amínica	1024.60	696.73	448.89	-
Zeolita 13X	1952.38	1230.00	650.00	Zarghampoor et al. (2017)
Zeolita 4Å(pellet)	1131.70	888.38	732.40	-
Zeolita 4Å(polvo)	540.10	370.21	370.20	-
Resina amínica /wet	827.70	559.30	448.89	-
Zeolita 4Å(pellet)/wet	1478.40	1217.80	732.40	-
Zeolita 4Å(polvo)/wet	873.90	470.20	370.20	-

3.1.3 Porosidad y factor de tortuosidad de los adsorbentes

Los resultados de porosidad y factor de tortuosidad obtenidos por picnometría de mercurio para las muestras estudiadas se recogen en **Tabla 4** y fueron medidos en el *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)*. Los valores de porosidad y tortuosidad para la Zeolita 13X fueron tomados de Zarghampoor et al. (2017).

Tabla 4. Porosidad y factor de tortuosidad de los adsorbentes

Muestra	ϵ_p , Porosidad del sólido	τ , Factor de tortuosidad	Referencia
Resina amínica	0.3060	2.133	-
Zeolita 13X	0.3700	2.100	Zarghampoor et al. (2017)
Zeolita 4Å(pellet)	0.2147	0.016	-
Zeolita 4Å(polvo)	0.3145	2.038	-
Resina amínica/wet	0.3243	2.099	-
Zeolita 4Å(pellet)/wet	0.1763	0.019	-
Zeolita 4Å(polvo)/wet	0.4619	2.008	-

3.1.4 Porosidad de lecho

Los resultados de la porosidad del lecho de partículas de resina amínica para las temperaturas de adsorción y desorción se muestran en la **Tabla 5**. Adicionalmente, se realizó un test sin pre-regeneración (NR) para comprobar si los gases adsorbidos en la muestra bruta suministrada por el proveedor tenían alguna influencia en la porosidad del lecho.

Tabla 5. Resultados de porosidad del lecho de partículas de la resina amínica para diferentes temperaturas bajo condiciones de mínima fluidización (mf). Donde ϵ es la porosidad de lecho, u_o es la velocidad superficial, \dot{V} es el caudal volumétrico de N_{2(g)} y Re_p representa el Reynolds de partícula.

	25 °C				100 °C			
	NR	test 2	test 3	Promedio	NR	test 2	test 3	Promedio
ϵ_{mf}	0.5199	0.5416	0.5379	0.5397	0.4251	0.4351	0.4466	0.4356
$u_{o,mf}$ (m/s)	0.1499	0.1858	0.1793	0.1826	0.0572	0.0635	0.0715	0.0641
\dot{V}_{mf} (L(STP)/min)	0.5721	0.7094	0.6842	0.6968	0.2182	0.2423	0.2731	0.2445
$Re_{p,mf}$	5.8125	7.2069	6.9515	7.0792	2.2170	2.4621	2.7743	2.4845

La porosidad de lecho (ϵ_m) media presentada en **Tabla 5** se calculó a partir de los experimentos llevados a cabo en la columna de adsorción, dando resultados similares (0.5397) a los calculados teóricamente a partir de la densidad aparente (*bulk*) y del sólido (*skeletal*) (0.5601). Como puede observarse en **Tabla 5**, la fracción hueca en el lecho de partículas se reduce al aumentar la temperatura. Por tanto, la dilatación térmica de las partículas de la resina amínica es un parámetro a tener en cuenta para obtener una simulación más precisa del comportamiento de la adsorción. Dichos resultados se utilizaron para adaptar al sistema experimental de este TFM el programa de *Matlab* desarrollado por Elfving et al. (2017) para modelar la desorción de CO₂ en un lecho de resina amínica.

3.2 Capacidad de adsorción

En este subcapítulo se incluyen los resultados de capacidad de adsorción y desorción para los distintos sólidos estudiados. También se incluye una comparativa entre los resultados de capacidad para distintas temperaturas. El modelo de isoterma escogido para modelar la adsorción de CO₂ para estos sólidos es el modelo de *Toth* descrito en Elfving et al. (2017). Su elección se basó en los estudios de Elfving, Bajamundi, y Kauppinen (2017) y Elfving (2015), en los que se encontró el modelo de *Toth* como el más adecuado para modelar el comportamiento de adsorción de CO₂ de la resina amínica empleada en este TFM. Adicionalmente, el uso del modelo de *Toth* como una aproximación efectiva para modelar la adsorción de CO₂ en zeolitas está bien descrito en el estudio de Zarghampoor et al. (2017).

3.2.1 Resultados de capacidad medidos en columna de adsorción

Los resultados de los ensayos de adsorción por TSA llevados a cabo en la columna de adsorción para las muestras de adsorbentes, están recogidos en la **Tabla 6**. Todas las muestras fueron regeneradas con una corriente de nitrógeno puro a 100 °C antes y después de cada experimento. Cada experimento incluye el ciclo de adsorción-desorción del material. En la **Tabla 6** se incluye una comparativa entre la capacidad total de adsorción (100 °C) y los valores de adsorción a temperaturas intermedias (25 °C y 60 °C). El caudal de gas (\dot{V}_{Ads}) para todos los experimentos fue 1 L/min medidos en condiciones estándar, 400 ppm de CO₂ en N₂ y 1.1 bar de presión; salvo en el último experimento que se utilizaron 2 L(STP)/min.

Tabla 6. Detalle de la capacidad de adsorción (q) y desorción (mol CO₂/ kg adsorbente) en el equilibrio para lechos de adsorción de distintos materiales a diferentes temperaturas.

Temperatura	Ciclo	Adsorción		Desorción			\dot{V}_{Ads} (L(STP)/min)
		0 °C	25 °C	25 °C	60 °C	100 °C	
Resina amínica	1	-	0.5562	-	-	0.5564	1
	2	-	0.5841	-	0.4966	0.5859	1
	3	-	0.5974	-	0.4944	0.5805	1
	4	-	0.5340	-	0.4871	0.5838	1
Zeolita 4Å (Pellet)	1	-	0.1357	-	-	0.1329	1
	2	-	0.1363	-	0.1010	0.1207	1
	3	0.1634	-	-	-	0.1534	1
	4	0.1195	-	0.0309	-	0.1004	1
Zeolita 13X	1	-	0.1532	-	-	0.1074	1
	2	-	0.0698	-	0.0480	0.0679	1
	3	0.0872	-	0.0600	-	0.0905	1

	4	0.1307	-	-	-	0.1166	1
	5	-	0.0320	-	-	0.0543	2

La **Tabla 6** muestra que la resina amínica es la que mejores cifras muestra para la adsorción de CO₂. Además, es la que muestra mejores resultados de estabilidad para la capacidad de adsorción después de cuatro ciclos de adsorción-desorción. La estabilidad se observa al comprobar que la capacidad de adsorción no sufre grandes variaciones, pudiendo haber pequeñas fluctuaciones debido al calibrado de los sensores de CO₂ a la entrada y salida del flujo volumétrico en el lecho fijo. Dicha tendencia fue observada también por Elfving, Bajamundi, y Kauppinen (2017) y Elfving (2015) para el mismo sólido e instalación. En los tres últimos ciclos, la desorción se llevó a cabo en dos pasos: primero a 60 °C y posteriormente 100 °C. La desorción a 60 °C fue capaz de liberar un 84% del total de CO₂ desorbible a 100 °C. No obstante, aunque el CO₂ capaz de ser liberado a 60 °C es menor, esa reducción en la producción puede ser compensada por la reducción de temperatura necesaria y por tanto los costes operacionales serían menores.

La Zeolita 4Å mostró estabilidad en la capacidad de adsorción en los tres primeros test presentados en **Tabla 6**, perdiendo parcialmente la capacidad de adsorción en el cuarto test. La capacidad de adsorción de CO₂ para la Zeolita 4Å mostró una tendencia a incrementar al reducirse la temperatura de adsorción a 0 °C. Dicha tendencia puede ser explicada porque el proceso de adsorción física realizado en zeolitas es un proceso termodinámico exotérmico viéndose favorecido por las bajas temperaturas. El aumento en la capacidad de adsorción a 0 °C fue de un 20% respecto a la capacidad de adsorción a 25 °C. Se puede observar en la **Tabla 6** que la desorción a 60 °C fue capaz de liberar un 84% del CO₂ total desorbible a 100 °C.

La Zeolita 13X mostró un valor inicial de adsorción elevado para un fisisorbente, siguiendo la tendencia encontrada en estudios como el de Siriwardane et al. (2001). El estudio de Siriwardane et al. (2001) concluye que la relativamente elevada capacidad de adsorción de la Zeolita 13X se debe al efecto del pequeño tamaño de sus poros, actuando estos como un tamiz molecular. Además, dicho estudio concluyó que la Zeolita 13X es un material adsorbente viable para separar mezclas gaseosas de N₂/CO₂. No obstante, en las pruebas llevadas a cabo en este TFM se comprobó que la capacidad de adsorción se redujo rápidamente tras el primer ciclo en más de un 50% respecto a la muestra fresca como puede

observarse en **Tabla 6**. Similares resultados en cuanto a la pérdida de capacidad de adsorción fueron observados por Konduru et al. (2015), en cuyo estudio utilizó Helio gas a 135 °C para regenerar la Zeolita 13X. Además, en el estudio de Siriwardane et al. (2001) sólo se mostró una regeneración completa de la Zeolita 13X tras elevarse la temperatura de desorción a 250 °C. Por tanto, se comprobó que, aunque la temperatura de 100 °C usada en la regeneración, reduce los costes operacionales del proceso, no es suficiente para mantener la capacidad de adsorción de la zeolita activa. Por tanto, queda demostrado la no viabilidad de utilizar la Zeolita 13X para la captura de CO₂ en columna de adsorción bajo las condiciones experimentales estudiadas.

En la **Figura 4** están representadas las curvas de capacidad de adsorción de la resina amínica. Los ciclos de TSA de la **Figura 4** son los presentados anteriormente en **Tabla 6**.

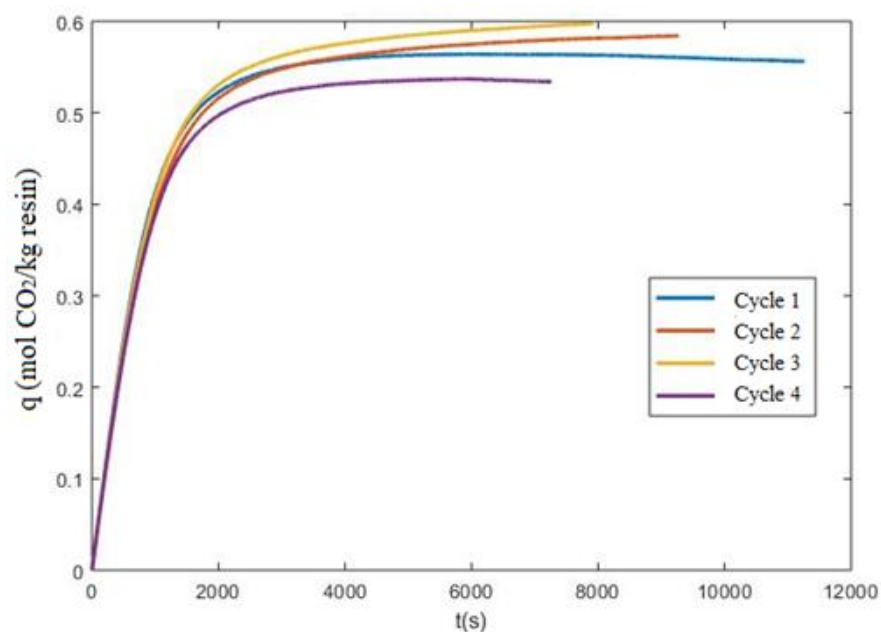


Figura 4. Evolución con el tiempo de la capacidad de adsorción de CO₂ en una muestra de resina amínica en experimentos en lecho fijo. Siendo q la capacidad de adsorción del adsorbente.

En **Figura 4** puede observarse que todas las curvas presentan la misma tendencia lineal en la capacidad de adsorción (q) para tiempos ≤ 1000 segundos. Según la Eq.27 presentada en el *ANEXO II: Ecuaciones Empleadas*, la constante cinética de adsorción aparente para un modelo de difusión con fuerza impulsora lineal (LDF, *Linear Driving Force*) puede ser

determinada directamente mediante el cálculo de la pendiente de la curva de capacidad de adsorción vs. tiempo. Por tanto, la constante cinética aparente de adsorción para todos los experimentos es similar, debido a que la etapa limitante en la transferencia de materia era la difusión interna en el poro tipo Knudsen combinada con flujo viscoso. Como pudo comprobarse con la determinación de coeficiente de difusión presentada en el apartado 5.3.1: *Diffusivity coefficients determination* del ANEXO I TFM expandido en inglés y en el apartado 4.1 de este TFM en español.

En **Figura 5** se muestran las comparaciones gráficas entre las curvas de capacidad de adsorción para los diferentes ciclos de adsorción en Zeolita 4Å y Zeolita 13X. Dichas curvas coinciden con los resultados presentados en **Tabla 6**.

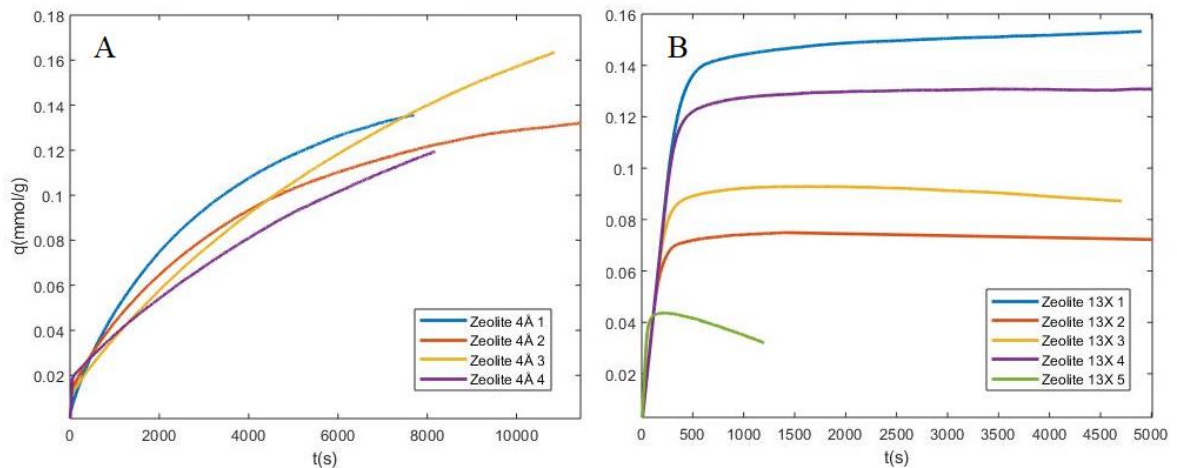


Figura 5. Capacidad de adsorción de CO₂ para las muestras de zeolitas en columna de adsorción. La imagen A corresponde a la capacidad de adsorción de la Zeolita 4Å. B corresponde a la capacidad de adsorción de la Zeolita 13X.

En **Figura 5A** puede observarse que el primer ciclo de la Zeolita 4Å llegó antes a la capacidad de equilibrio que en el segundo ciclo a 25°C. En el “*Appendix II*” incluido en el ANEXO I está representado un zoom con la zona lineal de la adsorción de CO₂ para la Zeolita 4Å. Dicha zona lineal está comprendida para tiempos ≤ 60 segundos. En la **Figura 5B** se puede observar que la zona lineal para la Zeolita 13X está comprendida para tiempos de adsorción ≤ 250 segundos. En el “*Appendix II*” del ANEXO I se incluye un zoom de la parte lineal de adsorción de la Zeolita 13X.

3.2.2 Resultados de capacidad medidos en TGA

Los resultados de los test para determinar la capacidad de equilibrio de las muestras de adsorbentes llevadas a cabo en la TGA son mostrados en **Tabla 7**. El término “*wet*” se aplica para nombrar a las muestras analizadas sin pretratar suministradas por el proveedor. Con “*dry*” son referidas las muestras pretratadas con una fase de regeneración en la mufla.

Tabla 7. Resultados de la capacidad en equilibrio obtenidos por TGA. Siendo q_e la capacidad en el equilibrio.

		Masa de la muestra(mg)	$q_{e,Ads}$ (mol/kg)	$q_{e,Des}$ (mol/kg)	$q_{e,only CO_2}$ (mol/kg)	q_{e,H_2O} (mol/kg)
Resina amínica	<i>dry</i>	5.90	0.5232*	0.6550	-	-
	<i>wet</i>	6.46	0.5030	0.7041	0.5475	0.1566
	<i>dry</i>	10.26	0.5581	0.6151	-	-
	<i>wet</i>	10.47	0.5270	0.6913	0.5307	0.1605
Zeolita 4Å (Pellet)	<i>dry</i>	30.95	0.4415	0.3168	-	-
Zeolita 13Å	<i>dry</i>	5.66	1.6907	1.4464	-	-

En **Tabla 7** se puede observar que el aumento en la masa de sólido conllevó un aumento en la capacidad de adsorción de la muestra de sólido. Dicho efecto podría ser explicado por la geometría del crisol empleado, la cual dificulta el contacto sólido-gas y la sensibilidad de la balanza; pudiendo reducir la contribución del error de medida al elevar la masa de sólido. La **Tabla 7** muestra que la capacidad de adsorción en el caso de las muestras sin pretratar (“*wet*”) es inferior en comparación a la capacidad de adsorción del mismo sólido pretratado (“*dry*”). La presencia de humedad podría aumentar la resistencia a la transferencia de materia del CO₂ en los canales del sólido respecto al sólido seco, dado que la humedad presente en los poros puede dificultar que las moléculas de CO₂ alcancen los centros activos amínicos presentes en el sólido. Por tanto, si la cantidad fijada por el sólido se ve reducida, la capacidad de adsorción de equilibrio se reduce en comparación con el sólido totalmente seco y regenerado. La capacidad de adsorción de equilibrio para la resina amínica obtenida por TGA mostró valores similares a los encontrados en la columna de adsorción. Adicionalmente, la capacidad de adsorción de equilibrio para la resina amínica calculada en este TFM concuerda con la obtenida por Elfving (2017) bajo las mismas condiciones de operación, 0.5445 mol/kg. Como conclusión, ambos equipos dieron resultados similares a los calculados teóricamente a partir de la isoterma de adsorción de la resina amínica seca y

pretratada. La desviación máxima para los resultados de capacidad de adsorción en equilibrio respecto a la isoterma de adsorción fue de un 4% para la TGA y un 5% para la columna de adsorción.

En el caso de las zeolitas los resultados obtenidos en la TGA presentes en **Tabla 7** difieren ampliamente de los resultados obtenidos en la columna de adsorción, siendo incluso no apropiados para un fisisorbente. Dado que las muestras no pudieron ser regeneradas utilizando el método estandarizado de la LUT, la humedad y gases adsorbidos en la muestra bruta participaron en el proceso de adsorción. Por tanto, la humedad pudo jugar algún papel en el proceso de adsorción, dado que el tiempo de adsorción tras 12h no se había alcanzado el equilibrio de adsorción y seguía incrementándose. Los estudios de capacidad de adsorción CO₂ de Park et al. (2016) & Garshasbi, Jahangiri, and Anbia (2017) mostraron una capacidad de adsorción de 1.581 mol/kg para la Zeolita 13X con una corriente CO₂ puro a 20°C y 1810 Pa de presión. Por tanto, no parece viable que con una corriente de gas diluido de 44 Pa de presión relativa (400 ppm) a 25°C se pueda alcanzar valores de capacidad de adsorción de 1.6907 mol/kg.

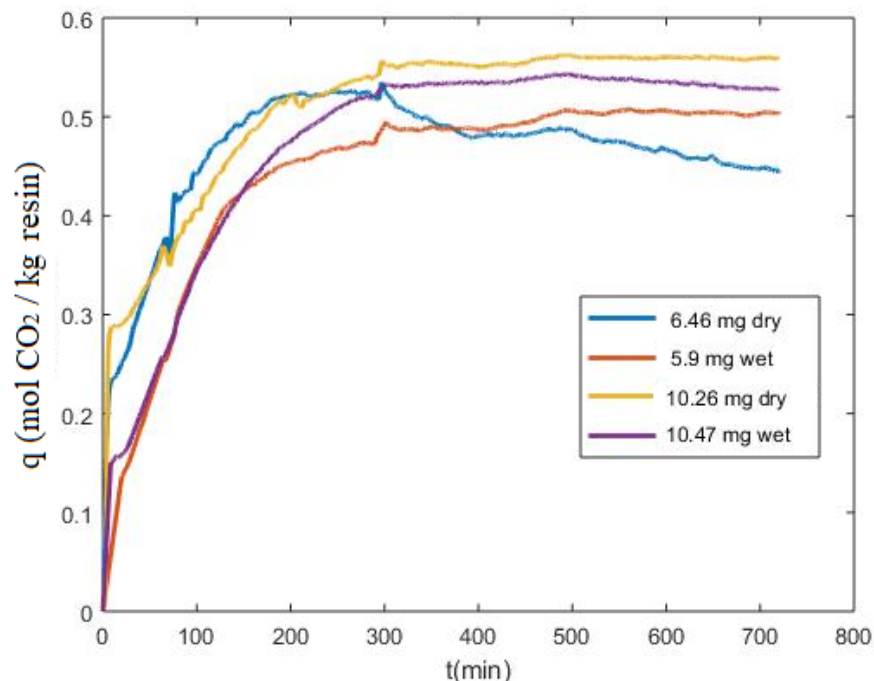


Figura 6. Capacidades de adsorción de la resina amínica medidas en TGA.

En la **Figura 6** la muestra “6.46 mg dry” permaneció en equilibrio con un valor constante de capacidad de adsorción de 0.5232 mol/kg durante 100 minutos. Produciéndose posteriormente un descenso en la capacidad de adsorción hasta llegar a 0.4432 mol/kg. Dicha disminución puede ser atribuida a una perturbación externa producida en la concentración de CO₂ del caudal de entrada a la TGA. Si la concentración de CO₂ en el caudal de entrada en el sistema el equilibrio de adsorción varía disminuyendo la capacidad de adsorción creando un nuevo equilibrio. Por tanto, se consideró como valor final de capacidad de equilibrio para la muestra “6.46 mg dry” el valor constante encontrado por 100 min previo a la perturbación. Eliminando la perturbación, el experimento seguiría el comportamiento similar al de la isoterma de capacidad de adsorción de CO₂ para la resina amónica.

Comparando los resultados de los análisis de la capacidad de adsorción obtenidos por TGA y la columna de adsorción, se observa que las muestras de TGA tardaron en alcanzar el equilibrio aproximadamente 10 veces más que en la columna de adsorción. La gran diferencia en el tiempo necesario para alcanzar la capacidad máxima de equilibrio puede atribuirse principalmente a la diferencia en el contacto entre las fases sólida y gas en los equipos. En el caso de la columna de adsorción, al atravesar el flujo de gas el lecho de sólido el contacto entre fases se ve favorecido; mientras que en el caso de la TGA, el diseño del crisol cilíndrico con abertura por la parte superior, se encuentra situado perpendicularmente al flujo de gas. La propia geometría del crisol y el elevado caudal favorece la creación de una película estanca de gas en el interior del crisol dificultando la transferencia de materia desde el flujo de gas a la superficie del sólido y viceversa. Dichas variaciones afectan al coeficiente de difusión global del sistema y a la constante cinética global del sistema.

4 MODELOS CINÉTICOS

Nota: Este capítulo se encuentra desarrollado en detalle en el apartado 3.3.2: *LDF models, del ANEXO I: TFM Expandido en Inglés*. En dicho capítulo se explican los modelos estudiados y las variables asociadas a los mismos.

Tras estudiar las tendencias publicadas en modelos de adsorción aplicables al caso de adsorción de CO₂ en un escenario compatible con DAC, los modelos elegidos fueron divididos en dos grupos: métodos teóricos y experimentales basados en LDF. Habitualmente este ajuste se hace con programas de cálculo que minimizan por mínimos cuadrados la función error definida como la diferencia entre la curva experimental y la generada por el modelo. Generando como resultado una constante cinética de adsorción global aparente, la cual es característica para las condiciones de ensayo, las propiedades del adsorbente y los parámetros de diseño del equipo. Por tanto, la constante cinética de adsorción global aparente no puede utilizarse para escalar el equipo ni para predecir el comportamiento del adsorbente en otras condiciones de trabajo. Por el contrario, los métodos teóricos generan una constante cinética de adsorción global teniendo en cuenta las resistencias a la transferencia de materia individuales de cada etapa de la difusión. Además, los métodos teóricos tienen separadas y cuantificadas las contribuciones de cada parámetro del proceso, propiedades del adsorbente y las condiciones de trabajo. Como consecuencia, ante un nuevo sistema o condiciones de trabajo, el modelo es capaz de generar una nueva constante que se ajuste al sistema y pueda predecir el comportamiento experimental bajo las nuevas condiciones de trabajo.

Los métodos experimentales basados en modelos de ajuste LDF seleccionados como objeto de estudio fueron los modelos de pseudo primer orden (LDF1) (Eq: 27 del *ANEXO II*), Pseudo segundo orden (LDF2) (Eq: 28 del *ANEXO II*), Avrami (Eq: 29 del *ANEXO II*) y Veneman-LDF1 (Eq: 30 del *ANEXO II*). Si el modelo de Veneman-LDF1 incorpora la fracción molar de CO₂ en este TFM será referido como Veneman-LDFf(XCO₂). Los modelos teóricos seleccionados fueron el de Farooq and Ruthven (Eq: 37 del *ANEXO II*) y el modelo de Perry (Eq: 32 del *ANEXO II*). En esta sección los distintos métodos seleccionados para modelar la cinética de adsorción de CO₂ serán comparados para las mismas condiciones de temperatura, concentración de CO₂ y presiones representativas de un proceso de DAC. Las predicciones de las constantes cinéticas de adsorción obtenidas de los

modelos cinéticos propuestos serán comparadas con los resultados experimentales y su validez será discutida. La caracterización del adsorbente para las condiciones experimentales es clave para determinar los parámetros característicos de los modelos cinéticos estudiados. Las constantes cinéticas globales obtenidas por los distintos modelos cinéticos basados en LDF serán comparados. Finalmente se determinará cual es el modelo cinético estudiado capaz de predecir con más exactitud el comportamiento de la resina amínica.

4.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

Determinar los coeficientes de transferencia de materia es un paso fundamental para ser capaz de cuantificar e identificar el mecanismo de transferencia de materia dominante en el proceso de adsorción del CO₂. Además, el coeficiente de difusión efectivo es un parámetro necesario para el cálculo de las constantes cinéticas de adsorción teóricas. Los coeficientes de difusión efectivos calculados en este apartado son análogos a “D” empleado en la ley de Fick Eq.1 presente en el ANEXO II: Ecuaciones empleadas. Las condiciones de operación para las que se calcularon los coeficientes están presentadas en la **Tabla 8** y los parámetros para el cálculo de los coeficientes de difusión para cada adsorbente están presentes en las *Tablas 1-8 del Appendix III* recogido en el ANEXO I: TFM expandido en inglés.

Tabla 8. Condiciones para la determinación de los coeficientes de difusión.

Presión (bar)	1.1
Temperatura (K)	298
Concentración CO ₂ (% v)	0.04
Concentración de N ₂ (%)	0.96
Caudal de gas en la columna de adsorción (L(STP)/min)	1
Caudal de gas en la TGA (mL(STP)/min)	50

Los diferentes coeficientes de difusión molecular efectiva CO₂/ N₂, difusión tipo Knudsen, coeficiente de difusión en flujo viscoso, difusión externa y el coeficiente de dispersión axial para los adsorbentes estudiados están presentes en las *Tablas 12-16 del ANEXO I: TFM expandido en inglés*. Para determinar cuál era la etapa dominante en la transferencia de materia se utilizaron los criterios de número de Knudsen, orden de magnitud de los coeficientes de difusión recomendados por Ruthven (1984) and Do (1998) y se consultaron estudios en los cuales se determinase experimentalmente la etapa limitante en

adsorbentes similares como el de Bos et al. (2018). Tras comparar los coeficientes de difusión posibles para cada adsorbente se concluyó que:

- I. El coeficiente de difusión efectivo para la resina amínica en el proceso de adsorción de CO₂ puede considerarse una combinación en paralelo de difusión tipo Knudsen y flujo viscoso con un valor de $2.75E-07$ m²/s para la columna de adsorción y en el caso de la TGA el valor experimental fue de $5.52E-08$ m²/s.
- II. La diferencia entre los valores viene asociada a la diferencia del contacto entre las fases en la TGA, estando más favorecida la difusión en la columna de adsorción.
- III. El mecanismo de difusión dominante para las zeolitas estudiadas es tipo Knudsen presentes las *Tablas 14-16 del ANEXO I: TFM expandido en inglés*. Para las zeolita 13X, zeolita 4 Å (pellets) y la resina amínica el valor de dispersión axial encontrado fue tan pequeño que permitía ser despreciado frente al coeficiente de transferencia interna, centrándose la resistencia a la transferencia en el interior de los poros de los sólidos Ruthven (1984) and Do (1998).
- IV. La zeolita 4 Å (polvo) mostró un valor de dispersión axial de 10.51 m²/s, cuatro ordenes de magnitud más elevado que el del resto de adsorbentes. La dispersión axial es dependiente del tamaño de partícula y al ser dispensada en formato polvo genera una gran dispersión axial al no haber tan a penas porosidad de lecho como se muestra en los manuales de Kunii and Levenspiel (1991) and Perry et al. (1999).
- V. Dado que un alto grado de dispersión por parte de la empresa no era lo deseado para el experimental a priori, la zeolita 4 Å (polvo) fue descartada para la fase experimental.

Si se desean conocer las deducciones paso a paso detalladamente, este capítulo se encuentra desarrollado en profundidad en el capítulo *5.3.1: Diffusivity coefficients determination* presente en el *ANEXO I: TFM expandido en inglés*.

4.2 Determinación de las constantes cinéticas globales de adsorción de CO₂ en la resina amínica basados en LDF. Columna de adsorción de lecho fijo

En este apartado están incluidos los resultados de las constantes cinéticas aparentes y teóricas globales para los distintos modelos de adsorción cinéticos estudiados aplicados a la

adsorción de CO₂ en la resina amínica. Las condiciones de operación representativas del proceso de DAC están presentadas en la *Tabla 4: Modelling conditions for the calculation of the adsorption kinetic model constants*, del *ANEXO I: TFM expandido en inglés*. En la cual las capacidades de equilibrio estudiadas son la proporcionada por la isoterma de adsorción (0.5445 mol/kg) y la obtenida experimentalmente en este TFM para el primer ciclo presentado en la **Figura 4** y en la **Tabla 6** (0.5562 mol/kg). Las técnicas de ajuste empleadas para determinar las constantes globales cinéticas aparentes utilizan la pendiente de la curva de adsorción. La herramienta de ajuste fue programada en *Matlab* siguiendo un código similar al de Elfvig et al. (2017), el cual solo calculaba el ajuste para un LDF de primer orden. No obstante, el código tras las modificaciones realizadas en este TFM es capaz de ser utilizado para predecir la capacidad de equilibrio, y ajustar la pendiente a la curva para TGA y columna de adsorción. El nuevo código es capaz de predecir el comportamiento del sistema de una manera más precisa al incluir los datos de la caracterización de los sólidos y los modelos de ajuste teóricos y aparentes incluidos en la *Tabla 20 y 21* del *ANEXO I: TFM expandido en inglés*.

Las constantes cinéticas globales teóricas necesitaron cuantificar la contribución de cada resistencia individual de materia, estando estas presentadas en *Tabla 17. Farooq and Ruthven Model results for fixed-bed* y *Table 18. Perry Model determination for fixed-bed* del *ANEXO I: TFM expandido en inglés*. La bondad de estos modelos teóricos es que permiten incluir los cambios en las condiciones de operación y por tanto generar nuevas constantes capaces de predecir otros sistemas. Por tanto, éstas últimas son de especial interés para el escalado de equipos. En la **Tabla 9** se recogen el valor de todas las constantes cinéticas globales obtenidas por los distintos modelos

Tabla 9. Comparativa de las constantes cinéticas de adsorción globales de CO₂ para la resina amínica. Columna de adsorción de lecho fijo.

		Valores de las constantes globales para capacidad de equilibrio de la isoterma	Valores de las constantes globales para capacidad de equilibrio de la isoterma	Ecuaciones utilizadas (<i>ANEXO II</i>)
Modelos de ajuste (Constante cinética)	Pseudo-Primer orden (LDF1)	1.40E-03	1.32E-03	(Eq. 27)
	Pseudo-Segundo orden (LDF2)	7.18E-03	6.21E-03	(Eq. 28)
	Avrami	1.49E-03; n=1.1	1.41E-03; n=1.1	(Eq. 29)

global aparente)	Veneman-LDF	1.94E-03	1.98E-03	Rens Veneman et al. (2015 & 2016)
	Veneman-LDF f(X _{CO2})	3.18E+00	3.00E+00	(Eq. 30)
Modelos Teóricos (Constante cinética global teórica)	Farooq and Ruthven-LDF	1.47E-03	1.44E-03	(Eq. 37)
	Perry's LDF	1.18E-03	1.16E-03	(Eq. 32)

La **Figura 7** tiene como objetivo facilitar la comparación de los modelos cinéticos utilizados. En la **Figura 7** las constantes de la **Tabla 9** han sido utilizados para predecir el comportamiento de la capacidad de adsorción obtenida de la isoterma de adsorción de CO₂ en la resina amínica, calculada por el programa basado en el estudio de Elfving et al. (2017) y del valor experimental obtenido en este TFM.

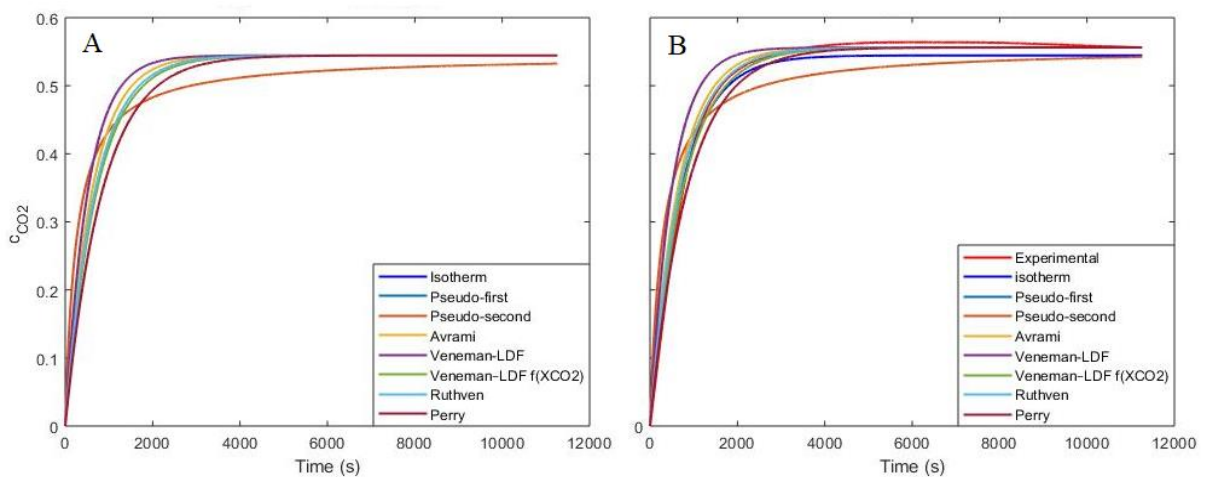


Figura 7. Comparación de las constantes cinéticas globales de Adsorción. El Gráfico A corresponde a los ajustes empleando la q_e calculada por la isoterma. El Gráfico B corresponde a los mismos modelos utilizando la q_e experimental.

Aparentemente, en ambas figuras de la **Figura 7** se observa que la forma de las curvas es similar, pero la velocidad con la que se alcanza la capacidad de equilibrio es diferente dependiendo del modelo e incluso se puede observar que el LDF de pseudo segundo orden (LDF2) predice en ambas un resultado de equilibrio inferior. En la **Figura 7A** las aproximaciones se pueden ordenar de mayor precisión en el ajuste a menor: Veneman LDF- f(X_{CO₂}) y pseudo-primer orden (LDF1) encajan totalmente con la forma de la isoterma, y después irían Farooq and Ruthven-LDF, Avrami, Veneman-LDF, Perry y LDF2. Por tanto, a priori se puede considerar que la adsorción de CO₂ en la resina para el

sistema estudiado se comporta como una LDF1; descartando la utilidad de los modelos basados en LDF2. En la **Figura 7B** las aproximaciones de más a menos certeras serían: Farooq and Ruthven-LDF, Veneman LDF-f(X_{CO_2}), LDF1 and Avrami, Perry's, Veneman-LDF y LDF2. Los resultados de la **Figura 7B** permiten observar que el comportamiento de adsorción de CO_2 en la resina amínica estudiada puede ser aproximado con métodos LDF1. Además, queda validado que el modelo teórico de Farooq and Ruthven-LDF es capaz de conseguir una buena predicción en las condiciones experimentales simuladas. Además, el modelo de Farooq and Ruthven-LDF comprueba que las mayores contribuciones a la resistencia a la transferencia de materia para un sistema de adsorción en un sólido de tamaño de poro similar al estudiado vienen originadas por la difusión en el poro. Adicionalmente el cálculo de las contribuciones de cada etapa presente en *Tabla 17. Farooq and Ruthven Model results for fixed-bed del ANEXO 1.TFM expandido en inglés*, mostró que el termino más relevante en la resistencia a la transferencia de materia es la difusión en los poros y en concreto en los macroporos. Por tanto, estos resultados junto con los obtenidos de los coeficientes de difusión validan el postulado de la etapa limitante a la transferencia de materia para la resina amínica es la difusión en el interior de los poros.

4.3 Determinación de las constantes cinéticas globales de adsorción de CO_2 en la resina amínica basados en LDF. TGA

Como se ha introducido en el capítulo 3.2.2, los perfiles de capacidad de equilibrio de adsorción para la resina amínica tardaban en la TGA diez veces más en alcanzar el equilibrio que en la columna de adsorción. Esas diferencias se traducen en un valor de la constante cinética de adsorción aproximadamente diez veces menor que en el caso de la columna de adsorción. Este tema generó gran controversia entre los especialistas en DAC en *VTT Jyväskylä* (Finlandia), dado que los estudios sobre constantes cinéticas de adsorción no acostumbran a comparar resultados entre varios equipos como es el caso de la TGA y la columna de adsorción, llegando a poder generarse el error de pensar que las constantes determinadas en un equipo pueden emplearse directamente para predecir el comportamiento de otra instalación usando el mismo adsorbente. En el capítulo 5.3.1; *Diffusivity coefficients determination del ANEXO I: TFM expandido en inglés*, se explica cómo se llegó a la conclusión de que las diferencias venían determinadas porque el coeficiente de difusión

global no era el mismo para ambos equipos. Además, se explica en mayor detalle cómo la geometría del crisol de la TGA empleado bajo las condiciones de un caudal a elevada velocidad puede generar estancamientos del gas en el interior del crisol e incluso contra difusión. Tras recalcular los coeficientes de difusión para la TGA recogidos en la *Tabla 13: Corrected amine-resin diffusion coefficients for the TGA experiments del ANEXO I: TFM expandido en inglés*, se comprobó que los métodos teóricos eran capaces de predecir el comportamiento de la curva de equilibrio de adsorción en la TGA. Los parámetros para los modelos teóricos están recogidos en la *Tabla 20 y 21 del ANEXO I: TFM expandido en inglés*.

En la **Tabla 10** se presentan los resultados de los modelos teóricos y de ajuste para las constantes cinéticas globales de adsorción de CO₂ en la resina amínica con los resultados experimentales de la TGA. Los modelos se aplicaron a los resultados con distintas masas y humedades dado que se consideró de interés en el proyecto comprobar las diferencias que podían originarse en las constantes cinéticas globales por las perturbaciones de dichos parámetros de ensayo.

Tabla 10. Comparativa de las constantes cinéticas de adsorción globales de CO₂ para la resina amínica. TGA.

Muestra	q _e	Constante cinética global aparente				Constante cinética global teórica	
		LDF1	LDF2	Avrami (n=1.1)	Veneman f(XCO ₂)	Farooq and Ruthven LDF	Perry's LDF
5.9 mg dry	Isot	3.18E-04	1.41E-03	3.41E-04	7.23E-01	3.03E-04	2.33E-04
	Exp	3.62E-04	1.77E-03	3.86E-04	8.23E-01	3.16E-04	2.48E-04
6 mg wet	Isot	1.48E-04	5.95E-04	1.62E-04	3.36E-01	1.82E-04	1.42E-04
	Exp	1.94E-04	9.56E-04	2.08E-04	4.41E-01	1.97E-04	1.54E-04
10.26 mg dry	Isot	2.92E-04	1.64E-03	3.12E-04	6.64E-01	3.03E-04	2.39E-04
	Exp	2.66E-04	1.34E-03	2.85E-04	6.04E-01	2.96E-04	2.33E-04
10.47 mg wet	Isot	1.74E-04	7.73E-04	1.86E-04	3.95E-01	1.82E-04	1.42E-04
	Exp	1.91E-04	9.38E-04	2.03E-04	4.34E-01	1.88E-04	1.47E-04
Ecuaciones empleadas	-	(Eq. 27)	(Eq. 28)	(Eq.29)	(Eq.30)	(Eq. 37)	(Eq. 32)

Note: Exp = Capacidad de adsorción en el equilibrio del experimento; Iso = Capacidad de adsorción en el equilibrio de la isoterma.

Comparando la **Tabla 9** y **Tabla 10** se observa que las constantes son diez veces menores en el caso de la TGA por los motivos anteriormente explicados al comienzo de este apartado.

Además, en la **Tabla 10** queda patente que los gases y humedad que contenían las muestras brutas de la resina amínica afectan al mecanismo de difusión y por tanto a la constante cinética global del sistema. Si se comparan los valores de las constantes se observa que son similares entre húmedos con distintas masas por un lado y por otro los secos con distintas masas.

En la **Figura 8** se representan los modelos comparados para la muestra *10.26 mg dry*. Se eligió la muestra *10.26 mg dry* dado que el resultado de capacidad de adsorción equilibrio obtenido era el más aproximado al valor de la isoterma y al del flujo pistón.

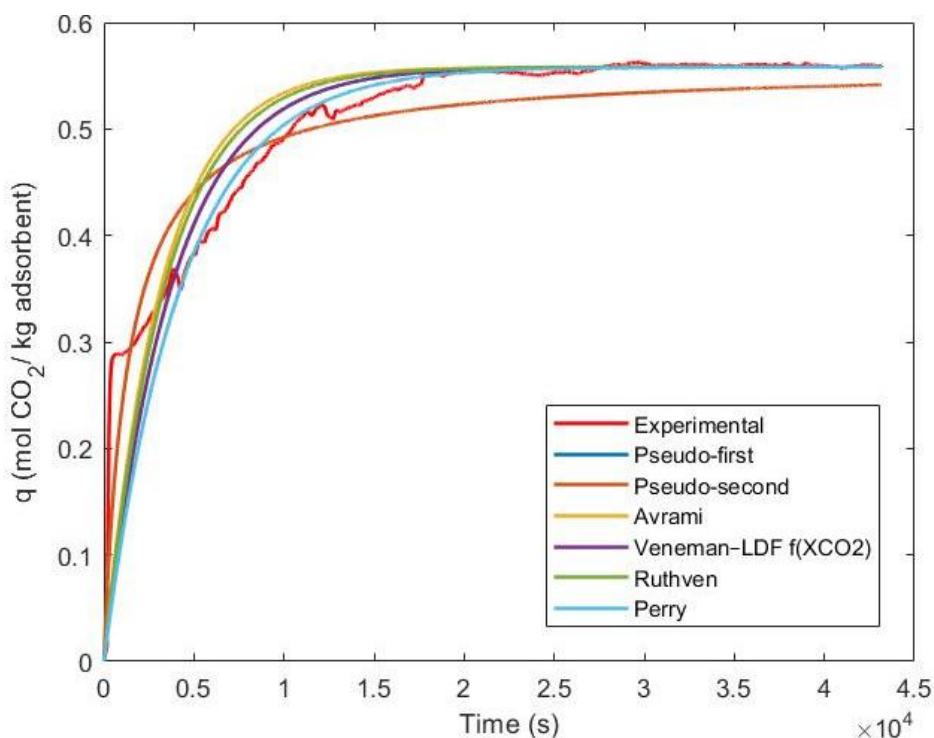


Figura 8. Comparativa de las constantes cinéticas globales de adsorción para la adsorción de CO_2 en la resina amínica. Las constantes han sido calculadas para q_e experimental.

En la **Figura 8** se observan que las aproximaciones proporcionadas por los modelos son de más a menos acertadas: Perry's, Veneman LDF- $f(X_{\text{CO}_2})$, Farooq and Ruthven-LDF, Avrami, LDF1 y LDF2. Se vuelve a apreciar que el LDF2 predice un valor de capacidad de equilibrio inferior al experimental. El resto de los modelos empiezan a converger en el mismo punto temporal a la curva experimental. También se aprecia que los métodos teóricos proporcionaron una buena aproximación al comportamiento experimental. Cabe destacar que el primer pico que se observa en la curva experimental para tiempos cercanos a 0 y

capacidad de 0.28 mol/kg aproximadamente, puede ser explicado por la forma de alimentar el CO₂ a la TGA. Al abrirse la alimentación del CO₂ de forma abrupta a la TGA, la balanza de ésta mide como variaciones en la masa del adsorbato las perturbaciones originadas por la apertura de la válvula. La balanza interna necesita unos minutos para estabilizarse, pero en ese tiempo al estar alimentándose con CO₂ el sistema, la resina va adsorbiendo CO₂ originando que cuando baja el pico de la perturbación, no retorna a la capacidad de adsorción de 0 sino que a la que ha ido acumulando.

5 CONCLUSIONES

Los modelos cinéticos basados en LFD son las aproximaciones más utilizadas para el cálculo de constantes cinéticas de adsorción de CO₂ en materiales porosos. Durante la búsqueda bibliográfica se comprobó que las constantes cinéticas de adsorción obtenidas mediante un ajuste de los modelos LDF a la curva experimental o la isoterma de adsorción generan constantes cinéticas globales aparentes. Las constantes aparentes engloban todos los mecanismos de transferencia de materia, condiciones de operación y parámetros característicos de la instalación. Por consiguiente, las constantes aparentes no pueden ser utilizadas para escalar equipos o prever el comportamiento del sistema ante una variación de las condiciones de trabajo. Por el contrario, las constantes cinéticas calculadas por los modelos teóricos estudiados son capaces de cuantificar la contribución de cada resistencia individual a la resistencia global de transferencia de materia, permitiendo adaptar el modelo ante cambios en el diseño del equipo de adsorción, tipo de material adsorbente, condiciones de operación, etc. Los modelos de ajuste más precisos para modelar la adsorción de CO₂ en la resina amínica han sido LDF1 (fuerza impulsora lineal de pseudo primer orden), Veneman LDF-f(X_{CO₂}) (modelo propuesto por Veneman basado en LDF1 incluyendo la dependencia del proceso de adsorción con la fracción molar de CO₂ en el sistema) y el modelo de Avrami. Los modelos de adsorción teóricos fueron validados para modelar la adsorción de CO₂ en la resina amínica. En concreto el modelo de Farooq and Ruthven mostró una buena precisión a la hora de simular la adsorción tanto en la TGA como en columna de adsorción de lecho fijo. Por tanto, queda validada la asunción de que la teoría Zero-D aplicada a la cinética de adsorción en el sólido, puede dar una buena aproximación al comportamiento real del sistema. Adicionalmente, los resultados del cálculo de las contribuciones a la resistencia global a la transferencia de materia por parte de las resistencias individuales de cada etapa de difusión, mostraron que la etapa limitante en el proceso de adsorción era la difusión en los poros. Además, dicha afirmación es consonante con los resultados del cálculo de los coeficientes de difusión y los manuales de adsorción consultados. Además, demostró que la resistencia a la difusión en los poros se centra en los macroporos de la resina amínica siendo la transferencia de materia una combinación de difusión tipo Knudsen y flujo viscoso. Los resultados positivos del uso de modelo de Farooq and Ruthven en sólidos porosos abre la puerta a poder calcular las constantes cinéticas de adsorción de CO₂ de otros sólidos como

las zeolitas estudiadas. Aunque no se ha podido incluir en este TFM por falta de tiempo para llevar a cabo más experimentación, se hizo una primera aproximación a la adsorción de CO₂ en la columna de adsorción, manteniendo todas las condiciones y parámetros salvo la concentración de entrada que se aumentó a 1000 ppm. El primer experimento mostró que el modelo de Farooq and Ruthven era capaz de generar una constante capaz de simular el proceso. No obstante, serían necesarios más ensayos para comprobar su validez. Además, los coeficientes de difusión calculados pueden emplearse si en un futuro se desea modelar el sistema de adsorción utilizando la ley de Fick sin simplificaciones.

Los resultados de coeficientes de difusión en las muestras de zeolitas 13 X y 4 Å (pellet) demostraron que la resistencia dominante a la transferencia de materia se centra en los poros internos de las zeolitas, y la transferencia de materia sigue un modelo de difusión tipo Knudsen. Por el contrario, la zeolita 4 Å (polvo) respondió con un alto valor teórico de dispersión axial. El elevado coeficiente de dispersión axial puede originar que la resistencia a la transferencia de materia limitante se centre en la difusión externa al sólido. Dicha suposición junto con las limitaciones y riesgos que podría correr la columna de adsorción y la TGA por el uso de un material particulado tan fino, llevo a descartar zeolita 4 Å (polvo) de la etapa experimental hasta poder caracterizarla en más profundidad. Además, dado que este TFM se llevó a cabo a escala de laboratorio con intención de implementar los adsorbentes en la columna de adsorción de lecho fijo de la planta piloto de VTT, un material particulado tan fino como la zeolita 4 Å (polvo) supondría una pérdida de carga muy elevada para la instalación.

Comparando las curvas de capacidad de adsorción parara la resina amínica obtenidas experimentalmente de la columna de adsorción y la TGA, se observa que la adsorción en la TGA es un proceso más lento que el de la columna de adsorción. Tras comparar las constantes cinéticas de adsorción teóricas, se comprobó que el coeficiente de difusión no era el mismo en la TGA que en la columna de adsorción. Tras recalcular los coeficientes de difusión para tener en cuenta las diferencias entre equipos a partir del experimental, se comprobó que el modelo teórico de Farooq and Ruthven era capaz de predecir los resultados experimentales de la TGA. Además, dado que ambos equipos mostraron resultados similares de capacidad de adsorción de equilibrio, puede concluirse que ambos son válidos para su determinación. No obstante, sería recomendable la sustitución del equipo de mezclado de

gases por uno que trabaje en el mismo rango de caudales que la TGA y que sea capaz de alternar entre una línea de N_2 y la de la mezcla de CO_2/N_2 para evitar problemas con la balanza interna de la TGA. Además, si el crisol utilizado fuese de tipo “cesta” la resistencia a la difusión externa de transferencia de materia se reduciría en gran medida y el gas atravesaría el lecho de partículas, asimilándose más a una columna de lecho fijo.

La caracterización de la fracción de volumen hueco en un lecho de partículas de la resina amínica mostro su dependencia con la temperatura. Por tanto, para un modelado más ajustado a la realidad se debería incluir la porosidad del lecho como una variable dependiente de la temperatura.

La resina amínica mostró estabilidad en la capacidad de adsorción tras cuatro ciclos de adsorción-desorción en la columna de adsorción, con un paso intermedio de regeneración a 100 °C y N_2 puro con las mismas condiciones de presión y caudal que en la adsorción-desorción. Al reducir la temperatura de desorción de los 100 °C que originan la desorción total a 60 °C se observó que a 60 °C se libera el 84% del CO_2 total desorbible (a 100 °C). Estos resultados abren la puerta a estudiar si la reducción en los costes operacionales de calentamiento aumentaría la rentabilidad económica de la tecnología de DAC. Los test llevados a cabo en la TGA para la resina amínica sin pre-regeneración (secado) en la mufla, mostraron coeficientes de difusión menores y por tanto, una mayor resistencia a la transferencia de materia. El aumento de la resistencia puede ser originado porque los poros se encuentran parcialmente cubiertos por los gases disueltos.

Se confirmó la información encontrada en bibliografía respecto a que la Zeolita 4Å (pellets) y Zeolita 13X tienen capacidad de separación de CO_2 de una corriente de N_2 . No obstante, las condiciones de regeneración propuestas para este TFM no son capaces de garantizar la correcta regeneración de las zeolitas, produciéndose una pérdida en la capacidad de adsorción notable tras el primer ciclo en el caso de la Zeolita 13X y menos pronunciado para la Zeolita 4Å (pellets). Por consiguiente, la zeolita 4Å (pellets), tendría relativa viabilidad en las condiciones de DAC estudiadas. No obstante, sería recomendable un estudio más exhaustivo con temperaturas de regeneración total similares a las de otros estudios (200°C). La gran hidrofilia mostrada por las zeolitas estudiadas podría situarlas como un material susceptible de ser usado para adsorber H_2O atmosférico por DAC.

6 BIBLIOGRAFÍA

- Armstrong, Mitchell R., Bohan Shan, Zhenfei Cheng, Dingke Wang, Jichang Liu, and Bin Mu. 2017. "Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on the Metal-Organic Framework CuBTCB." *Chemical Engineering Science* 167: 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.049>.
- Basu, Prabir, and Prabir Basu. 2018. "Analytical Techniques." *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, January, 479–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0.00023-6>.
- Bavec, M., M. Robačar, D. Stajniko, T. Vukmanić, and F. Bavec. 2017. *Sustainability of Vegetable Production Systems Evaluated by Ecological Footprint. Good Agricultural Practices for Greenhouse Vegetable Production in the South East European Countries. Principles for Sustainable Intensification of Smallholder Farms*.
- Ben-Mansour, R., M. Basha, and N. A.A. Qasem. 2017. "Multicomponent and Multi-Dimensional Modeling and Simulation of Adsorption-Based Carbon Dioxide Separation." *Computers and Chemical Engineering* 99: 255–70. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.01.040>.
- Ben-Mansour, R., M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A.A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui, and M. Ali. 2016. "Carbon Capture by Physical Adsorption: Materials, Experimental Investigations and Numerical Modeling and Simulations - A Review." *Applied Energy* 161: 225–55. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>.
- Bos, M.J., T. Kreuger, S.R.A. Kersten, and D.W.F. Brilman. 2018. "Study on Transport Phenomena and Intrinsic Kinetics for CO₂ Adsorption in Solid Amine Sorbent." *Chemical Engineering Journal*, November. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.072>.
- Buijs, Wim, and Stijn De Flart. 2017. "Direct Air Capture of CO₂ with an Amine Resin: A Molecular Modeling Study of the CO₂ Capturing Process." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56 (43): 12297–304. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02613>.
- C.D. Keeling, and T.P. Whorf. 2001. *Atmospheric CO₂ Records from Sites in the SIO Air*

- Sampling Network*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Dept. Energy.
- Choong, T. S Y, and D. M. Scott. 1998. “The Linear Driving Force Model for Cyclic Adsorption and Desorption: The Effect of External Fluid-Film Mass Transfer.” *Chemical Engineering Science* 53 (4): 847–51. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00345-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00345-X).
- Darunte, Lalit A, Krista S Walton, David S Sholl, and Christopher W Jones. 2016. “CO₂ Capture via Adsorption in Amine-Functionalized Sorbents.” *Current Opinion in Chemical Engineering* 12 (May): 82–90. <https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2016.03.002>.
- Do, Duong D. 1998. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Vol. 2. <https://doi.org/10.1142/p111>.
- Elfving, Jere. 2015. “CHARACTERIZATION OF AMINE-BASED CO₂ ADSORBENT FOR DIRECT AIR CAPTURE.” Lappeenranta University of Technology.
- Elfving, Jere, Cyril Bajamundi, and Juho Kauppinen. 2017. “Characterization and Performance of Direct Air Capture Sorbent.” *Energy Procedia* 114 (July): 6087–6101. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2017.03.1746>.
- Elfving, Jere, Cyril Bajamundi, Juho Kauppinen, and Tuomo Sainio. 2017. “Modelling of Equilibrium Working Capacity of PSA , TSA and TVSA Processes for CO₂ Adsorption under Direct Air Capture Conditions.” *Journal of CO₂ Utilization* 22 (April): 270–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.010>.
- European Commission. 2014. “2030 Climate & Energy Framework.” *Report*, no. 1: 1–5. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- Farooq, Shamsuzzaman, and Douglas M. Ruthven. 1990. “Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 2. Experimental Validation of the One-Dimensional Model.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29 (6): 1084–90. <https://doi.org/10.1021/ie00102a020>.

-
- Fasihi, Mahdi, E Olga, and Christian Breyer. 2019. "Techno-Economic Assessment of CO₂ Direct Air Capture Plants" 224. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.086>.
- Garshasbi, Vahid, Mansour Jahangiri, and Mansoor Anbia. 2017. "Equilibrium CO₂ Adsorption on Zeolite 13X Prepared from Natural Clays." *Applied Surface Science* 393: 225–33. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.161>.
- Jin, Chongwei, Shaoting Du, Yue Wang, Jason Condon, Xianyong Lin, and Yongsong Zhang. 2009. "Carbon Dioxide Enrichment by Composting in Greenhouses and Its Effect on Vegetable Production." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 172: 418–24. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700220>.
- Jung, Wonho, Junhyung Park, and Kwang Soon Lee. 2018. "Kinetic Modeling of CO₂ Adsorption on an Amine-Functionalized Solid Sorbent." *Chemical Engineering Science* 177 (February): 122–31. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.003>.
- Kaiser, Harry Mason, and 1956- Drennen Thomas E. 1993. *Agricultural Dimensions of Global Climate Change*. Delray Beach, Fla.: St. Lucie Press. <https://www.lib.berkeley.edu/nrlf-electronic-copy/b14921916>.
- Kimball, B.A., and S.B. Idso. 1983. "Increasing Atmospheric CO₂: Effects on Crop Yield, Water Use and Climate." *Agricultural Water Management* 7 (1–3): 55–72. [https://doi.org/10.1016/0378-3774\(83\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0378-3774(83)90075-6).
- Konduru, Naveen, Peter Lindner, and Nada Marie Assaf-anid. 2015. "Pyrolysis of Heavy Oil in the Presence of Supercritical Water: The Reaction Kinetics in Different Phases." *AIChE Journal* 61 (3): 857–66. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- Kunii, D., and O. Levenspiel. 1991. *Fluidization Engineering*. Edited by Howard Brenner. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-24190-0>.
- Marchi, B., S. Zanoni, and M. Pasetti. 2018. "Industrial Symbiosis for Greener Horticulture Practices: The CO₂ Enrichment from Energy Intensive Industrial Processes." *Procedia CIRP* 69 (January): 562–67. <https://doi.org/10.1016/J.PROCIR.2017.11.117>.
- Morin, Mathieu, Sébastien Pécate, Enrica Masi, and Mehrdji Hémati. 2017. "Kinetic Study

- and Modelling of Char Combustion in TGA in Isothermal Conditions.” *Fuel* 203: 522–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.134>.
- Muñoz, P., A. Antón, M. Nuñez, A. Paranjpe, J. Ariño, X. Castells, J. I. Montera, and J. Rieradevall. 2008. “Comparing the Environmental Impacts of Greenhouse versus Open-Field Tomato Production in the Mediterranean Region.” *Acta Horticulturae* 801 PART 2 (February 2019): 1591–96. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2008.801.197>.
- Nagy, Endre, and Endre Nagy. 2019. “Membrane Gas Separation.” *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*, January, 457–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813722-2.00018-2>.
- Nations, United. 2019. “No Title.” United Nations . Department of Economic and Social Affairs. 2019. <https://www.un.org/development/desa/publications/world-population-prospects-2019-highlights.html>.
- Parajuli, Ranjan, Greg Thoma, and Marty D. Matlock. 2019. “Environmental Sustainability of Fruit and Vegetable Production Supply Chains in the Face of Climate Change: A Review.” *Science of the Total Environment* 650: 2863–79. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.019>.
- Park, Yongha, Youngsan Ju, Dooyong Park, and Chang Ha Lee. 2016. “Adsorption Equilibria and Kinetics of Six Pure Gases on Pelletized Zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂.” *Chemical Engineering Journal* 292: 348–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.046>.
- Pérez, J A, and C T Ariso. 2008. *Problemas de Transferencia de Materia*. Textos Docentes. Prensas Universitarias de Zaragoza. <https://books.google.fi/books?id=4OkpQwAACAAJ>.
- Perry, S, Robert H Perry, Don W Green, and James O Maloney. 1999. *Chemical Engineers' Handbook Seventh*.
- Pessarakli, Mohammad. 2005. “Handbook of Photosynthesis, Second Edition.” *Reactions*.

- <https://doi.org/10.1201/9781420027877>.
- Poudel, Megha, and Bruce Dunn. 2017. "Greenhouse Carbon Dioxide Supplementation." *Oklahoma Cooperative Extension Service* HLA6723 (March): 1–6. <http://osufacts.okstate.edu>.
- Prior, S A, H A Torbert, G B Runion, and H H Rogers. 2003. "Implications of Elevated CO₂-Induced Changes in Agroecosystem Productivity." *Journal of Crop Production* 8 (1–2): 217–44. https://doi.org/10.1300/J144v08n01_09.
- Prior, Stephen, Stephen A Prior, G Brett Runion, S Christopher Marble, Hugo H Rogers, and Charles H Gilliam. 2011. "A Review of Elevated Atmospheric CO₂ Effects on Plant Growth and Water Relations: Implications for Horticulture." *HortScience* 46 (2): 158–62.
- Ruthven, Douglas M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*.
- . 2000. "Rectangular Isotherm Model for Adsorption Kinetics." *Adsorption* 6 (4): 287–91. <https://doi.org/10.1023/A:1026504730443>.
- Sanz-Pérez, Eloy S., Christopher R. Murdock, Stephanie A. Didas, and Christopher W. Jones. 2016. "Direct Capture of CO₂ from Ambient Air." *Chemical Reviews* 116 (19): 11840–76. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173>.
- Sarker, Ariful Islam, Adisorn Aroonwilas, and Amornvadee Veawab. 2017. "Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO₂ Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons." *Energy Procedia* 114 (November 2016): 2450–59. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1394>.
- Serna-Guerrero, Rodrigo, and Abdelhamid Sayari. 2010. "Modeling Adsorption of CO₂ on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. 2: Kinetics and Breakthrough Curves." *Chemical Engineering Journal* 161 (1–2): 182–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.042>.
- Sha, W., X. Wu, K.G. Keong, W. Sha, X. Wu, and K.G. Keong. 2011. "Modelling the Thermodynamics and Kinetics of Crystallisation of Nickel–Phosphorus (Ni–P)

- Deposits.” *Electroless Copper and Nickel–Phosphorus Plating*, January, 183–217.
<https://doi.org/10.1533/9780857090966.2.183>.
- Shafeeyan, Mohammad Saleh, Wan Mohd Ashri Wan Daud, and Ahmad Shamiri. 2014. “A Review of Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns for Carbon Dioxide Adsorption.” *Chemical Engineering Research and Design* 92 (5): 961–88.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>.
- Siriwardane, R. V., M. S. Shen, E. P. Fisher, and J. A. Poston. 2001. “Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon.” *Energy and Fuels* 15 (2): 279–84.
<https://doi.org/10.1021/ef000241s>.
- Valkovska, Dimitrina S., and Krassimir D. Danov. 2000. “Determination of Bulk and Surface Diffusion Coefficients from Experimental Data for Thin Liquid Film Drainage.” *Journal of Colloid and Interface Science* 223 (2): 314–16.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6657>.
- Veneman, R., T. Hilbers, D. W.F. Brilman, and S. R.A. Kersten. 2016. “CO₂ Capture in a Continuous Gas-Solid Trickle Flow Reactor.” *Chemical Engineering Journal* 289: 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.066>.
- Veneman, Rens, Natalia Frigka, Wenying Zhao, Zhenshan Li, Sascha Kersten, and Wim Brilman. 2015. “Adsorption of H₂O and CO₂ on Supported Amine Sorbents.” *International Journal of Greenhouse Gas Control* 41 (October): 268–75.
<https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.07.014>.
- Wang, Tao, Jie Huang, Xin He, Jiayang Wu, Mengxiang Fang, and Jun Cheng. 2014. “CO₂ Fertilization System Integrated with a Low-Cost Direct Air Capture Technology.” *Energy Procedia* 63 (January): 6842–51.
<https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.11.718>.
- Wang, Tao, Jun Liu, Hao Huang, Mengxiang Fang, and Zhongyang Luo. 2016. “Preparation and Kinetics of a Heterogeneous Sorbent for CO₂ Capture from the Atmosphere.” *Chemical Engineering Journal* 284 (January): 679–86.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.009>.

-
- Wang, Xia, Linlin Chen, and Qingjie Guo. 2015. "Development of Hybrid Amine-Functionalized MCM-41 Sorbents for CO₂ capture." *Chemical Engineering Journal* 260: 573–81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.107>.
- Wheeler, T.A., M.G. Anderson, S.A. Russell, J.E. Woodward, and B.G. Mullinix. 2015. "Application Pressure and Carrier Volume Affects the Concentration of Azoxystrobin on Peanut Foliage and in Soil." *Peanut Science* 42 (2): 128–37. <https://doi.org/10.3146/0095-3679-42.2.128>.
- Yang, J., and C.-H. Lee. 1998. "Adsorption Dynamics of a Layered Bed PSA for H₂ Recovery from Coke Oven Gas." *AIChE Journal* 44 (6): 1325–34. <https://doi.org/10.1002/aic.690440610>.
- Yang, Yun, and Shimin Liu. 2019. "Estimation and Modeling of Pressure-Dependent Gas Diffusion Coefficient for Coal: A Fractal Theory-Based Approach." *Fuel* 253 (October): 588–606. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.009>.
- Zamora, Francisco, Eduardo Sabio, Silvia Román, Carmen María González-García, and Beatriz Ledesma. 2010. "Modelling the Adsorption of P-Nitrophenol by the Boyd Method in Conjunction with the Finite Element Method." *Adsorption Science and Technology* 28 (8–9): 671–87. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.8-9.671>.
- Zarghampoor, M. H., M. Mozaffarian, M. Soleimani, and M. Takht Ravanchi. 2017. "Modeling of CO₂ Adsorption on Activated Carbon and 13X Zeolite via Vacuum Swing Adsorption." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 206 (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012004>.