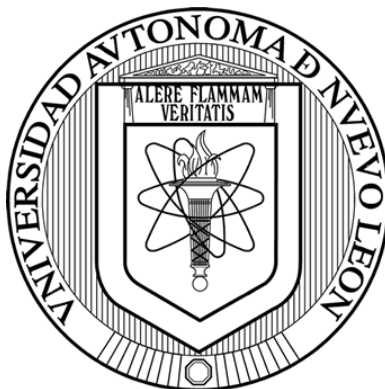


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**DISEÑO Y SÍNTESIS DE MONOLITOS DE CARBÓN MEDIANTE
MANUFACTURA ADITIVA PARA LA ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE
CARBONO.**

Número de folio: 02-103432-PST-19/262

Por:

MsC. JAIR FERNANDO RANGEL SEQUEDA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con
Orientación en Procesos Sustentables**

Monterrey, noviembre de 2022

**DISEÑO Y SÍNTESIS DE MONOLITOS DE CARBÓN MEDIANTE
MANUFACTURA ADITIVA PARA LA ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.**

Aprobación de tesis:

Dra. Margarita Loredo Cancino
Director

Dr. Vicente Ismael Águeda Maté
Codirector

Dr. David Alejandro de Haro del Río
Revisor

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán
Revisor

Dra. Daniela Xulú Martínez Vargas
Revisor

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera
Revisor

Dra. María Elena Cantú Cardenas
Sub-Director de Estudios de Postgrado

AGRADECIMIENTOS

El resultado de este proyecto doctoral es un esfuerzo colectivo, y en consecuencia, hay muchas personas y organizaciones a las que quisiera agradecer.

A mis asesores de tesis, Dra. Margarita Loredo y Dr. Ismael Águeda quienes confiaron en mi para el desarrollo de este proyecto, brindándome su guía, atención constante, sugerencias y dedicación en ayudar con todos los aspectos de mi investigación.

A mi comité tutorial, Dr. David de Haro, Dra. Nancy Dávila y Dra. Daniela Martínez, cuyas observaciones y recomendaciones hicieron de este un mejor proyecto de investigación.

A el grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) de la Universidad Complutense de Madrid por aceptarme y recibirme en la estancia de investigación.

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

A la UANL por los recursos otorgados a través del programa PAICYT mediante el proyecto IT1701-21 y 566-IT-2022.

A el Dr. Jacobo Ruiz y el laboratorio de pruebas e investigación cerámicas FCQ-UANL por las pruebas de resistencia a la compresión.

A mi madre Olinda Sequeda y hermanos Carlos y Daniel Rangel por el apoyo incondicional aun estando lejos de casa.

A mi segunda familia Josselyn, Laura y Samuel los cuales me hicieron sentir como en casa.

A mis compañeros de facultad Felipe, Gloria, y Reyes quienes hicieron una estancia y ambiente de trabajo más amena.

A mis colegas Ismael, Gonzalo y Rubén quienes me acogieron y brindaron su amistad en mi estancia de investigación en España.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS	X
NOMENCLATURA	XIV
1 INTRODUCCIÓN.....	18
2 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	22
2.1 Dióxido de carbono.....	22
2.1.1 Papel del CO ₂ en el cambio climático.....	22
2.1.2 Estrategias para la reducción de CO ₂	24
2.1.3 La adsorción como método de reducción de CO ₂	25
2.2 Síntesis de carbón activado para la adsorción de CO ₂	26
2.2.1 Efecto de las propiedades texturales del carbón activado en la adsorción de CO ₂	26
2.2.2 Efecto de la química superficial del carbón activado en la adsorción de CO ₂	27
2.2.3 Síntesis de carbones mediante activación química.	29
2.2.4 Metodología de superficie de respuesta en la optimización de las propiedades texturales y elementales de los carbones activados para la adsorción de CO ₂	32
2.3 Estructuración de carbón activado en polvos para la adsorción de CO ₂	34
2.3.1 Estructuración de materiales mediante manufactura aditiva (impresión 3D)	38
2.4 Fundamentos de adsorción	44
2.4.1 Modelos de isotermas de adsorción.	45
2.4.2 Termodinámica de la adsorción.....	48
2.4.3 Selectividad	49
2.4.4 Modelos matemáticos en lecho fijo.....	50
3 ANÁLISIS CRÍTICO, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	61

3.1	Justificación.....	61
3.2	Aportación científica	61
3.3	Hipótesis.....	62
3.4	Objetivos	62
3.4.1	Objetivo general.....	62
3.4.2	Objetivos específicos:.....	62
4	MATERIALES Y MÉTODOS	64
4.1	Precusores	64
4.2	Producción de carbón activado dopado con nitrógeno.....	64
4.2.1	Síntesis de carbón activado dopado con nitrógeno.	64
4.2.2	Caracterización de CA dopado con nitrógeno	65
4.2.3	Diseño experimental	66
4.2.4	Optimización multivariabes para los CA dopados con nitrógeno	68
4.3	Fabricación de monolitos mediante impresión 3D.....	68
4.3.1	Preparación de mezclas CA-aglomerante	69
4.3.2	Volumen de extrusión para la impresión 3D de monolitos.....	69
4.3.3	Estructuración de pastas CA-aglomerante.	70
4.3.4	Caracterización de monolitos de CA.....	70
4.4	Adsorción de gases.....	71
4.4.1	Isotermas de adsorción y desorción de CO ₂ y N ₂	71
4.4.2	Pruebas de adsorción en lecho fijo.....	72
4.5	Simulación de curvas de ruptura en lecho fijo	74
4.5.1	Volumen muerto.	74
4.5.2	Modelado de las curvas de ruptura de CO ₂ y N ₂	75
5	RESULTADOS	77
5.1	Propiedades de los precursores.....	77
5.2	Síntesis de carbón activado dopado con nitrógeno.....	78
5.2.1	Análisis estadístico	78
5.2.2	Rendimiento CA dopado con nitrógeno	84
5.2.3	Propiedades texturales	86

5.2.4	Análisis elemental de los CA dopados con nitrógeno.	91
5.3	Optimización de CA dopados con nitrógeno.	92
5.4	Punto óptimo de carbones dopados con nitrógeno	94
5.4.1	Propiedades texturales y química superficial del punto óptimo de CA dopado con nitrógeno.....	94
5.5	Impresión 3D de monolitos de CA.....	99
5.5.1	Mezcla CA/CMC	99
5.5.2	Volumen de extrusión.	100
5.5.3	Propiedades morfológicas de los monolitos de CA.....	101
5.5.4	Propiedades fisicoquímicas de los CA.....	104
5.5.5	Propiedades mecánicas de los monolitos de CA.....	109
5.6	Adsorción de CO ₂	113
5.6.1	Adsorción volumétrica.	113
5.6.2	Adsorción en lecho fijo.....	118
6	CONCLUSIONES.....	135
6.1	Síntesis y caracterización de carbón activado dopado con nitrógeno	135
6.2	Estructuración de monolitos de carbón activado mediante impresión 3D	136
6.3	Adsorción de CO ₂ / N ₂ en carbones activados en polvo y en estructuras monolíticas	137
	TRABAJO A FUTURO	139
	REFERENCIAS.....	140

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Potencial de calentamiento global de gases de efecto invernadero. [24]	23
Tabla 2.2 Materiales para la adsorción de CO ₂	31
Tabla 2.3 RSM en carbones activados para la adsorción	33
Tabla 2.4 Características de monolitos con diferentes geometrías de canal [51]..	37
Tabla 2.5 :Resumen de los efectos fisicoquímicos, reológicos y mecánicos de los aditivos de pastas en adsorbentes impresos en 3D [55]	40
Tabla 2.6 Estructuración de sólidos porosos mediante metodología 3D	42
Tabla 4.1 Factores y niveles diseño experimental para la síntesis de AC dopados con nitrógeno.....	66
Tabla 4.2 Condiciones de impresión de monolitos.....	70
Tabla 5.1 Análisis elemental y próximo de la cáscara de nuez	77
Tabla 5.2 Matriz de diseño y respuestas experimentales para la síntesis de CA dopados con nitrógeno	79
Tabla 5.3 Análisis de varianza del rendimiento, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales	80
Tabla 5.4 Análisis de varianza del área superficial, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales	80
Tabla 5.5 Análisis de varianza del volumen de ultramicroporos, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales	81
Tabla 5.6 Análisis de varianza del contenido de nitrógeno, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales.....	81
Tabla 5.7 Análisis de varianza del rendimiento, determinado mediante un diseño central compuesto	82
Tabla 5.8 Análisis de varianza del área superficial, determinado mediante un diseño central compuesto	82

Tabla 5.9 Análisis de varianza del volumen de ultramicroporos, determinado mediante un diseño central compuesto	83
Tabla 5.10 Análisis de varianza del contenido de nitrógeno, determinado mediante un diseño central compuesto	83
Tabla 5.11 Estadística de ajuste de los modelos cuadráticos simplificados.....	84
Tabla 5.12 Área superficial de CA dopados con nitrógeno a partir de precursores lignocelulósicos reportados en la literatura.	86
Tabla 5.13. Composición elemental de los CA dopados con nitrógeno.	91
Tabla 5.14 Validación experimental de las respuestas predichas en el punto óptimo.	94
Tabla 5.15 Propiedades texturales de las réplicas del punto óptimo de CA dopado con nitrógeno.	96
Tabla 5.16 Deconvoluciones de espectros XPS de alta resolución para el punto óptimo de CA dopados con nitrógeno.....	98
Tabla 5.17 Propiedades texturales de CA en polvo y monolitos tratados térmicamente.	106
Tabla 5.18 Deconvoluciones de espectros XPS de alta resolución para el monolito de CA dopados con nitrógeno.	109
Tabla 5.19 Análisis de datos de varianza de la resistencia a la compresión de los monolitos de CA	111
Tabla 5.20 Parámetros de Langmuir en la adsorción de CO ₂ y N ₂ en CA _{OP1} y CA _{LS325}	115
Tabla 5.21 Constantes de Henry y selectividad de los CA _{OP1} y CA _{LS325}	116
Tabla 5.22 Comparativa de CA para la adsorción de CO ₂	117
Tabla 5.23 Parámetros de la isoterma de Langmuir en la adsorción de CO ₂ y N ₂ en monolitos de CA	121
Tabla 5.24 Constante de Henry y selectividad de CA en polvo y en forma de monolitos	122
Tabla 5.25 Ajuste de parámetros cinéticos en el sólido en la adsorción de CO ₂ del monolito AC_0.42_30	125

Tabla 5.26 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de CO ₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.	126
Tabla 5.27 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de N ₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.....	130
Tabla 5.28 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de CO ₂ para los monolitos de CA _{op1} impresos en 3D.	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Aumento de la temperatura media global en superficie, como función del total de las emisiones globales acumuladas de dióxido de carbono.[24]....	24
Figura 2.2. Tecnologías para la reducción de CO ₂	24
Figura 2.3. Métodos de modificación de materiales carbonosos [8].....	26
Figura 2.4 a) Efecto de la temperatura y b) relación de agente activante en las propiedades texturales de los CA dopados con nitrógeno.....	30
Figura 2.5 Monolitos fabricados para sistemas de adsorción a) tratamiento hidrotérmico, b) extrusión mecánica, c) replica inversa y d) impresión 3D .	36
Figura 2.6 Curvas de ruptura de CO ₂ para diferentes estructuras [50].	36
Figura 2.7 Comparación de a) caída de presión b) curvas de rotura de CO ₂ y c) productividad específica para estructuras en forma de pellets, láminas, espumas y monolitos [50].....	37
Figura 2.8 Geometría de canales monolíticos [51].....	37
Figura 2.9 Procesos de impresión de materiales mediante EFF [47].....	38
Figura 2.10 Sistemas de impresión basados en extrusión: (A) microextrusión neumática que incluye (A1) sin válvula y (A2) con válvula, (B) microextrusión mecánica que incluye (B1) pistón o (B2) atornillado y (C) microextrusión con solenoide [56].	41
Figura 2.11 Dinámica de adsorción en lecho fijo.....	51
Figura 2.12 Diagrama esquemático de varias resistencias al transporte de adsorbato en modelos de bidispersión [73]	56
Figura 4.1 Sistema de extrusión para impresión 3D de materiales carbonosos....	69
Figura 4.2 Esquema de conexión y válvulas "manifold" Micrometrics ASAP 2000 [78]	72
Figura 4.3 Montaje experimental cinéticas de adsorción en lecho fijo.....	73
Figura 4.4 Zonas de flujo de vacío [68].	74
Figura 5.1 Análisis termogravimétrico de la cáscara de nuez	78

Figura 5.2 Superficie de respuesta y gráfica de contorno de la interacción XY en el rendimiento de los CA dopados con nitrógeno	86
Figura 5.3 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ en los CA dopados con nitrógeno a diferentes temperaturas a)500°C b)600°C y c)700°C	88
Figura 5.4 Distribución de poro de los CA dopados con nitrógeno a diferentes temperaturas a)500°C b)600°C y c)700°C.....	90
Figura 5.5. Contenido de nitrógeno de CA dopados con nitrógeno.....	92
Figura 5.6. Gráficas de contorno de las respuestas a) deseabilidad, b) rendimiento c) área superficial d) volumen de ultramicroporos y e) contenido de nitrógeno.	93
Figura 5.7 a) Fisisorción de nitrógeno 77K, b) distribución de poro de punto óptimo de CA dopados con nitrógeno.	95
Figura 5.8 Deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución para el punto óptimo de CA dopado con nitrógeno a) C ^{1s} , b) N ^{1s} y c) O ^{1s}	97
Figura 5.9 Prueba de jeringa CA/CMC.....	100
Figura 5.10 Probetas a) Monolitos diseñados $\epsilon=0.3$ d=20 mm Dp=0.4 mm, 0.62 mm, 0.8 mm, Monolitos impresos Dp=0.62 mm b) 370 c) 411 d) 432 e) 452 f) 493 micropasos/mm	101
Figura 5.11 Calibración de micropasos del extrusor para la impresión de monolitos a) Diámetro monolito (d) b) grosor de pared (Dp).....	101
Figura 5.12 SEM de a) CA polvo b) monolitos de CA tratados térmicamente a 600°C.	102
Figura 5.13 a) Monolitos CA impresos a diferentes alturas 5-30 mm, diámetro = 10 mm, monolitos de diámetro=20 mm con diferente porcentaje de llenado y boquillas b) 0.82 mm c) 0.62 mm d) 0.42 mm.....	103
Figura 5.14 Dimensiones del monolito de CA en las diferentes etapas de fabricación a) diámetro, b) altura.....	104
Figura 5.15 Fisisorción de nitrógeno a 77K monolitos a) CA LS325 b) CA CN _{OP1} , distribución de poro de monolitos c) CA LS325 d) CA CN _{OP1}	105

Figura 5.16 Punto isoelectrico CA LS325 en polvo y monolitos tratados térmicamente.....	107
Figura 5.17 Deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución para el monolito de CA dopado con nitrógeno a) C ^{1s} , b) N ^{1s} y c) O ^{1s}	108
Figura 5.18 Resistencia a la compresión de monolitos tratados a diferentes temperaturas: a) 400 °C y b) 600 °C.....	110
Figura 5.19 a) gráfico de contorno y b) superficie de respuesta de resistencia a la compresión de CA impresos por 3D	112
Figura 5.20 Dureza de monolitos de CA impresos por 3D	112
Figura 5.21 Isotermas de adsorción CA _{OP1} a) CO ₂ b) N ₂ y CA _{LS325} c) CO ₂ d) N ₂	114
Figura 5.22 Curva de ruptura de He para el monolito AC_0.42_30.....	119
Figura 5.23 Isotermas de adsorción de los monolitos de CA a partir de curvas de ruptura a) CO ₂ b) N ₂	121
Figura 5.24 Isotermas de adsorción a) CO ₂ b) N ₂ de CA en polvo volumétricas (líneas continuas) y monolitos en lecho fijo (líneas punteadas).....	122
Figura 5.25 Curva de ruptura de CO ₂ del monolito CA_0.42_30.....	123
Figura 5.26 Dispersión de los parámetros k_{so} , E_{diff} , σ_{BM} y R_{ajs}^2 para los diferentes sets de datos experimentales en la adsorción de CO ₂ del monolito AC_0.42_30	125
Figura 5.27 Coeficiente de resistencia en el sólido en la adsorción de CO ₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.	126
Figura 5.28 Curvas de ruptura de CO ₂ simuladas de los monolitos de CA impresos por 3D ($P_{CO_2}=10000$ Pa, $T=25^\circ C$, a) 30 mL min^{-1} b) 90 mL min^{-1}).....	128
Figura 5.29 Análisis de sensibilidad modelo de simulación monolito CA_0.42_30 a) resistencia en los macroporos b) dispersión axial.	129
Figura 5.30 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de N ₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.	131
Figura 5.31 Monolitos de CA dopado con nitrógeno CA _{op1}	132
Figura 5.32 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de CO ₂ para los monolitos de CA _{op1} impresos en 3D.	133

Figura 5.33 Comparativa curvas de ruptura de CO₂ monolitos CA_{op1} y CA (T=40 °C, Q=30 mL min⁻¹)..... 134

NOMENCLATURA

$\%Y$	(%)	Rendimiento
b		Parámetro de heterogeneidad isoterma de Toth
c_{pg}	$(J mol^{-1} K^{-1})$	Calor específico a presión constante del gas
c_{ps}	$(J Kg^{-1} K^{-1})$	Calor específico a presión constante del sólido
c_{vg}	$(J mol^{-1} K^{-1})$	Calor específico a volumen constante del gas
C	$(mol m^{-3})$	Concentración del sistema
C_{p_i}	$(mol m^{-3})$	Concentración de la especie i en la partícula
\overline{C}_{p_i}	$(mol m^{-3})$	Concentración promedio de la especie i en la partícula
D_L	$(m^2 s^{-1})$	Coefficiente de dispersión axial
D_{mic}^e	$(m^2 s^{-1})$	Difusividad efectiva en el microporo
$D_{p_i}^e$	$(m^2 s^{-1})$	Difusividad efectiva en el poro
e_w	(m)	Grosor de pared del lecho
h_x	$(W m^{-2} K^{-1})$	Coefficiente de transferencia de calor interno por convección
K_o	(Pa^{-1})	Constante Langmuir
K_f	(Pa^{-1})	Constante de Freundlich
K_{H_i}	$(kg mol^{-1} Pa^{-1})$	Constante de Henry de la especie i
k_i^{int}	(s^{-1})	Coefficiente de resistencia a la transferencia de masa externo
k_i^{int}	(s^{-1})	Coefficiente de resistencia a la transferencia de masa interno
$k_i^{overall}$	(s^{-1})	Coefficiente de resistencia a la transferencia de masa global
$k_i^{P\&S}$	(s^{-1})	Coefficiente de resistencia a la transferencia de masa en el poro y el sólido
k_i^S	(s^{-1})	Coefficiente de resistencia a la transferencia de masa en el sólido
K_L	(Pa^{-1})	Constante de Langmuir dependiente de la temperatura
K_T	(Pa^{-1})	Constante de Tóth dependiente de la temperatura
L	(m)	Longitud del lecho fijo
N_i	$(mol m^{-3} s^{-1})$	Flujo molar volumétrico de la especie i
P	(Pa)	Presión del sistema
q	$(kg mol^{-1})$	Capacidad de adsorción
\overline{q}_l	$(kg mol^{-1})$	Capacidad de adsorción promedio en la partícula
q_i^*	$(kg mol^{-1})$	Equilibrio de la especie i en el sólido
q_{max}	$(kg mol^{-1})$	Capacidad máxima de adsorción
r		Coordenada axial

R_{adj}^2		Coeficiente de determinación ajustado
R	$(Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1})$	Constante universal de los gases
R_p	(m)	Radio promedio de la partícula
R_w	(m)	Radio interno del lecho
S_{BET}	$(m^2\ g^{-1})$	Área efectiva del adsorbente
S_{ij}	(mol_i/mol_j)	Selectividad
S_w	(m^2)	Área transversal del lecho
t	(s)	Tiempo
T	(K)	Temperatura del sistema
u	$(m\ s^{-1})$	Velocidad del gas en el lecho
$V_{ult-mic}$	$(cm^3\ g^{-1})$	Volumen de microporos menor a 1 nm en el adsorbente
X_i		Variables independientes
y_i	(mol/mol)	Fracción mol de la especie i
z		Coordenada paralela al lecho fijo
Símbolos griegos		
β_i		Coeficiente del efecto de interacción en el diseño de experimentos
ΔH_{ads_i}	$(J\ mol^{-1})$	Calor de adsorción de la especie i
ΔH°	$(J\ mol^{-1})$	Calor de adsorción isostérico
ΔG°	$(J\ mol^{-1}\ K^{-1})$	Delta de Gibbs
ΔS°	$(J\ mol^{-1}\ K^{-1})$	Delta de entropía
λ	$(W\ m^{-1}\ K^{-1})$	Coeficiente de dispersión de calor axial
μ_g	$(Pa\ s^{-1})$	Viscosidad del gas
ε		Error relativo
ε_λ		Fracción de vacío en el lecho
ε_p		Fracción de vacío de la partícula
ρ_g	$(kg\ m^{-3})$	Densidad del gas
ρ_p	$(kg\ m^{-3})$	Densidad del adsorbente

RESUMEN

Jair Fernando Rangel Sequeda
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de ciencias químicas

Noviembre, 2022

Título de estudio: Diseño y síntesis de monolitos de carbón mediante manufactura aditiva para la adsorción de dióxido de carbono

Carbones activados dopados con nitrógeno fueron obtenidos mediante una síntesis en un solo paso (pirólisis y activación) utilizando como precursores cascara de nuez y urea. Realizando una optimización multivariable en las respuestas, área superficial, volumen de microporo, contenido de nitrógeno y rendimiento. Las condiciones de síntesis óptimas fueron, relación de impregnación de agente activante de 1.4 gK₂CO₃/g, relación de impregnación urea/cáscara de nuez de 1.56 gUrea/gCáscaranuez, y temperatura de 591 °C, siendo las dos últimas las variables con mayor significancia en las propiedades de los carbones activados sintetizados.

Por otra parte, se diseñó, acoplo y calibro un microextrusor mecánico de pistón a una impresora 3D comercial para la impresión de materiales en polvo utilizando carboximetilcelulosa como agente aglomerante. Se diseñaron estructuras monolíticas en forma de rejilla con un ángulo de contacto de 90° variando el diámetro de pared (0.42 a 0.82 mm) y porcentaje de relleno 30 a 70%) y temperatura de tratamiento térmico (400 y 600°C). Los carbones activados estructurados fueron caracterizados mediante técnicas de análisis textural (TGA, fisisorción de nitrógeno, SEM), elemental (análisis elemental, XPS) y mecánico (resistencia a la compresión). Las propiedades texturales y elementales de los monolitos presentaron el mismo orden de magnitud a sus precursores en polvo. Respecto a la resistencia a la compresión el diámetro de pared y temperatura de tratamiento térmico fueron las más significativas.

Por último, los carbones activados dopados con nitrógeno fueron comparados frente a un carbón activado comercial. El carbón óptimo (CN_{op1}) sintetizado presentó una capacidad máxima de adsorción de CO_2 y selectividad frente al nitrógeno de, siendo superior a la del carbón comercial, la cual se atribuyó a una distribución de poro más selectiva y mayor densidad de especies básicas en el material. Al comprar el carbón activado en polvo y en forma monolítica la capacidad de adsorción máxima disminuyó asociada a la pérdida de volumen de poros por la presencia de compuestos orgánicos remanentes del aglomerante utilizado. Sin embargo, al comparar en la región de baja presión (concentración de corrientes de poscombustión $< 0.15 P/P_0$) los monolitos presentaron la misma tendencia y capacidad de adsorción. Por otra parte, las pruebas en lecho fijo y simulación de estas demostraron que la resistencia a la transferencia de masa es controlada por la difusión en los microporos. Respecto a los monolitos, la transferencia de masa tuvo un efecto inversamente proporcional al diámetro de pared y porcentaje de relleno y estando estos en el mismo orden de magnitud a estructuras convencionales como lo son los pellets con el mismo diámetro de pared.

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los desafíos ambientales más importantes al que se enfrenta nuestro planeta en los últimos años es el control de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente el dióxido de carbono. De acuerdo con el Presupuesto Mundial de Carbono en 2019 [1], las emisiones antropogénicas de CO₂ en 2019 fueron aproximadamente 42 millones de toneladas. El 61% de las GEI provienen de fuentes fijas, siendo el sector eléctrico e industrial el que presenta mayor contribución con el 28% y 22% respectivamente [2], contribuyendo en gran medida a la concentración global de CO₂ existente.

Desde la era preindustrial (siglo XVII), la concentración de CO₂ ha registrado un incremento del 45% y se estima que alcanzará una concentración de 720-1000 ppm a fines del siglo XXI si continúa la misma tendencia [3]. Esto potencialmente provocará un aumento en la temperatura promedio de la tierra y una mayor intensidad de eventos climáticos extremos como sequías, huracanes, olas de calor e inundaciones [4]. Ante esto, se estableció el Acuerdo de París como un compromiso global para reducir estas emisiones y en este marco, México se comprometió a reducir sus emisiones de GEI en un 22% para el 2030 [5].

El Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) ha recomendado la captura, el almacenamiento y utilización de carbono (CCSU, por sus siglas en inglés) como una estrategia para la reducción de CO₂ por fuentes fijas [6]. Sin embargo, la captura de CO₂ implica dificultades tecnológicas en el escalamiento industrial del proceso, representando dos tercios

del coste total de las tecnologías CCSU [7], lo que incentiva la investigación para mejorar las tecnologías existentes y/o desarrollar otras nuevas.

Existen diferentes estrategias para la captura de CO₂ según la etapa donde se esté generando: precombustión (reformado de gas de síntesis), durante la combustión (oxicombustión) o postcombustión (absorción química con aminas líquidas). A pesar de demostrarse que estas tecnologías son eficaces a escala industrial, dichos procesos aún presentan inconvenientes asociados al costo de operación, o en el caso de la absorción a problemas de corrosión y pérdidas de las aminas al ambiente [8].

La adsorción aparece como una tecnología prometedora para la captura de CO₂ debido a su flexibilidad de aplicación en diferentes rangos de presión y temperatura, así como su economía [7]. Este proceso se basa en las interacciones electrostáticas entre el adsorbato (CO₂) y un sólido adsorbente. La adsorción depende en gran medida de características del adsorbente tales como capacidad y velocidad de adsorción, facilidad de regeneración, selectividad, bajo costo y alta estabilidad química y térmica [9].

Zeolitas, sílices, armazones organometálicos (MOF, por sus siglas en inglés) y materiales carbonosos[10]–[12] han sido estudiados como adsorbentes en procesos de captura de CO₂. A pesar de que los MOF presentan alta capacidad de adsorción, estos presentan una síntesis compleja y baja estabilidad estructural; las zeolitas y sílices por su parte presentan estructura de poros bien desarrollada y tamaño de poro ajustable, pero presentan baja selectividad e inestabilidad bajo condiciones ácidas [7], [13].

Los materiales carbonosos presentan un amplio potencial en la utilización para la adsorción de CO₂ debido a características propias de estos materiales tales como: flexibilidad de síntesis, variedad de precursores, bajo costo, peso ligero, resistencia a condiciones ácidas y alcalinas, alta estabilidad térmica/fotoeléctrica y variedad de grupos funcionales en la superficie, las cuales les han otorgado a estos materiales capacidad de adsorción y selectividad

prometedoras [14]–[16]. Sin embargo, muchos no son utilizados debido al pequeño tamaño de las partículas (95% menor a 150 μm [17]) limitando su aplicación por las altas pérdidas de presión en los sistemas de adsorción que causan elevados consumos energéticos para la captura.

La estructuración de materiales se presenta como una solución viable para la aplicación industrial de adsorbentes carbonosos en fuentes fijas. Se han propuesto estrategias como la impregnación de adsorbentes a estructuras inertes por lavado o tratamiento hidrotérmico. Sin embargo, los materiales tratados de esta manera presentan bajo contenido del material adsorbente y problemas de adhesión en el recubrimiento [18]. Así mismo, se han planteado estrategias de estructuras compactas como la extrusión por método mecánico, replicación inversa, conversión de gel seco, entre otras [19], siendo el mayor problema la inclusión de un sistema aglomerante.

Los materiales estructurados son interesantes principalmente por sus propiedades mecánicas, en contraposición a sus características químicas y morfológicas. Sin embargo, la mayoría de estos métodos no son versátiles al momento del diseño de las estructuras debido al uso de moldes o boquillas mecanizadas con estructuras fijas y limitadas, por lo cual, un cambio en el diseño implica nuevos moldes, tiempo y dinero.

La tecnología de manufactura aditiva, también conocida como impresión en tres dimensiones (3D), recientemente ha ganado atención en la preparación de geometrías robustas y complejas que promueven la mejora de propiedades de transporte de materia y de energía, reduciendo el tamaño de los equipos [20]. Esta técnica permite hacer cambios en el diseño de forma rápida, facilitando los estudios a escala laboratorio de los aglutinantes que influyen en la porosidad y la resistencia mecánica [19]. Además, la variación del tamaño de la boquilla y la densidad de relleno podrían mejorar el sistema de empaquetamiento monolítico al controlar el tamaño del canal, el grosor de la pared y la densidad de celdas por pulgada cuadrada (cpsi), sin incurrir en gastos económicos y tiempo asociados a la fabricación de nuevos moldes [21].

Pocos trabajos se centran en la estructuración de geometrías monolíticas ordenadas de carbón activado (CA) y el estudio del efecto de los aglomerantes en las características texturales y elementales del material una vez extruido para la utilización en procesos de adsorción. Por lo anterior, en esta investigación se propone utilizar la metodología de manufactura aditiva para la extrusión rápida de estructuras monolíticas de CA, y estudiar las propiedades mecánicas y de transferencia de masa de los monolitos extruidos utilizando diferentes arquitecturas. Así mismo, se evaluará el cambio en las propiedades texturales y fisicoquímicas, así como en la capacidad de adsorción y selectividad de los monolitos con respecto al material en polvo.

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es una molécula triatómica con un peso molecular de 44u. Es un gas incoloro a temperatura y presión ambiente. Presenta una estructura lineal en la que cada enlace carbono-oxígeno tiene una longitud de 1,16 Å y está compuesto por un enlace σ y un enlace π . Presenta un diámetro cinético de 3.30 Å, presenta momento dipolar nulo y momento cuadrupolar 0.00134 cm^2 [22].

2.1.1 Papel del CO_2 en el cambio climático.

Diferentes organizaciones como el IPCC y la Administración Nacional de Aeronáutica (NASA por sus siglas en inglés), han encontrado una fuerte relación entre el cambio climático y el aumento en las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI) debido a las interacciones infrarrojas activas que presentan estos gases [22]. La atmósfera de la Tierra es transparente a la luz visible que proviene del sol, incidiendo sobre su superficie y siendo reemitida como radiación infrarroja. Los principales componentes de la atmósfera terrestre (oxígeno y nitrógeno) son transparentes a la radiación infrarroja. Sin embargo, el dióxido de carbono y otros gases atmosféricos como el vapor de agua, metano y óxido nitroso adsorben parte de dicha radiación, atrapándola dentro de la atmósfera de la Tierra [23].

Si bien el CO_2 presenta un menor potencial de calentamiento global en comparación con otros GEI como se muestra en la tabla 2.1, también ocupa el primer puesto en las emisiones de gases de forma antropogénica. Estas emisiones son causadas en gran parte por la combustión de combustibles fósiles

y gas natural [2], [24], teniendo un aumento significativo en su concentración en la atmosfera en los últimos 50 años, pasando de 280 a 418 ppm, y repercutiendo en forma proporcional en la temperatura media de la superficie terrestre como se muestra en la Figura 2.1.

Tabla 2.1 Potencial de calentamiento global de gases de efecto invernadero. [24]

Gas de Efecto Invernadero	Potencial de calentamiento Global	Concentración (ppm)	Permanencia en la atmosfera (años)
Dióxido de Carbono CO_2	1	400	5 a 200
Metano CH_4	25	0.180	12
Dióxido de nitrógeno N_2O	298	0.324	114
Hidrofluorocarbonos HFCs	124 – 14800	0.132	260

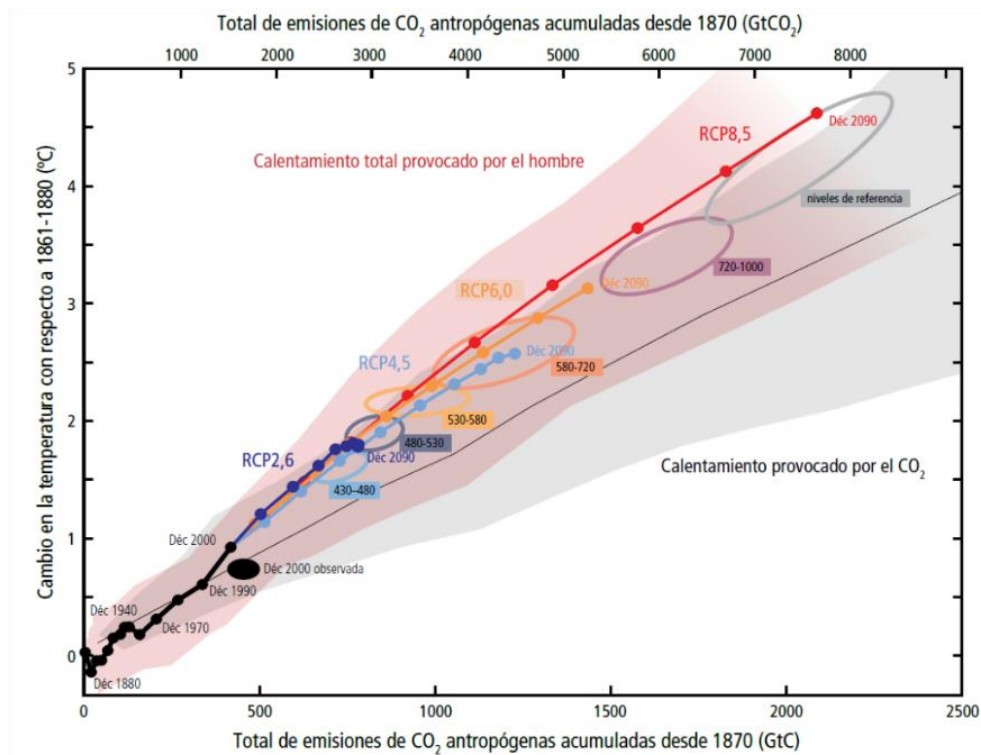


Figura 2.1 Aumento de la temperatura media global en superficie, como función del total de las emisiones globales acumuladas de dióxido de carbono.[24]

El aumento en la concentración del CO₂ provocaría riesgos claves para los sistemas físicos, biológicos y humanos. Algunas de las consecuencias del cambio climático son: alteración de los medios de subsistencia debido a variaciones meteorológicas, elevación del nivel del mar e inundaciones costeras, períodos de calor extremo, acidificación de océanos, pérdida de ecosistemas, inseguridad alimentaria e hídrica, problemas de salud y propagación de vectores como mosquitos, entre otras [24], [25].

2.1.2 Estrategias para la reducción de CO₂

A pesar de todos los esfuerzos dirigidos para la disminución de las emisiones de CO₂, aún son descargadas miles de millones de toneladas al medio ambiente, por lo cual, el IPCC ha propuesto las tecnologías de captura y utilización de carbono como una herramienta necesaria para frenar las emisiones de grandes fuentes estacionarias, como las centrales termoeléctricas, plantas de cemento, refinерías, plantas de industria del acero y hierro, entre otras.

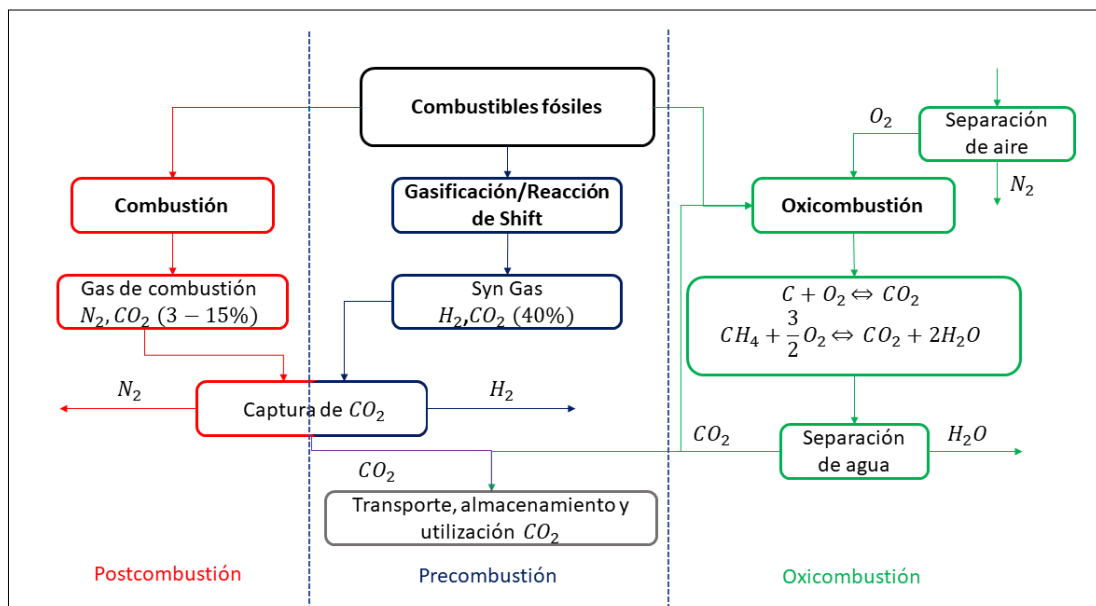


Figura 2.2. Tecnologías para la reducción de CO₂

La Figura 2.2 presenta diferentes tecnologías para la disminución de las emisiones de CO₂. En el caso de la oxidación se presentan corrientes con alta concentración de CO₂ en los gases de salida lo cual es conveniente para su posterior uso. Sin embargo, también presenta altos costos debido al empleo de O₂ purificado, así como la necesidad de reciclaje de CO₂ enfriado para mantener las temperaturas dentro de los límites de operación de la combustión, lo que produce una disminución en la eficiencia del proceso [26].

Para las etapas de precombustión y postcombustión es necesario un sistema de captura de CO₂. Los sistemas de precombustión generan gases de salida con mayor presión parcial en comparación a los de la postcombustión, lo que facilita el diseño del sistema de captura. La captura de CO₂ en la precombustión solo puede ser aplicada en plantas nuevas, así mismo, requieren sistemas de apoyo de costo elevado [26]. En la postcombustión, la absorción con aminas ha demostrado ser eficaz a escala industrial, sin embargo, presenta problemas de corrosión a los equipos y pérdidas de las aminas al ambiente [8].

2.1.3 La adsorción como método de reducción de CO₂

Uno de los métodos más utilizados actualmente para la captura del CO₂ es la adsorción, la cual se basa en la interacción intramolecular entre la superficie del material adsorbente y el adsorbato (CO₂). La adsorción es considerada como uno de los métodos aplicables a la postcombustión con menor requerimiento energético y mayor versatilidad al ser utilizada en diferentes rangos de presión y temperatura [7]. Sin embargo, este método depende en mayor parte del material adsorbente, por lo cual es indispensable el desarrollo de materiales que presenten alta capacidad y velocidad de adsorción, selectividad, fácil regeneración, bajo costo y alta estabilidad química y térmica [9].

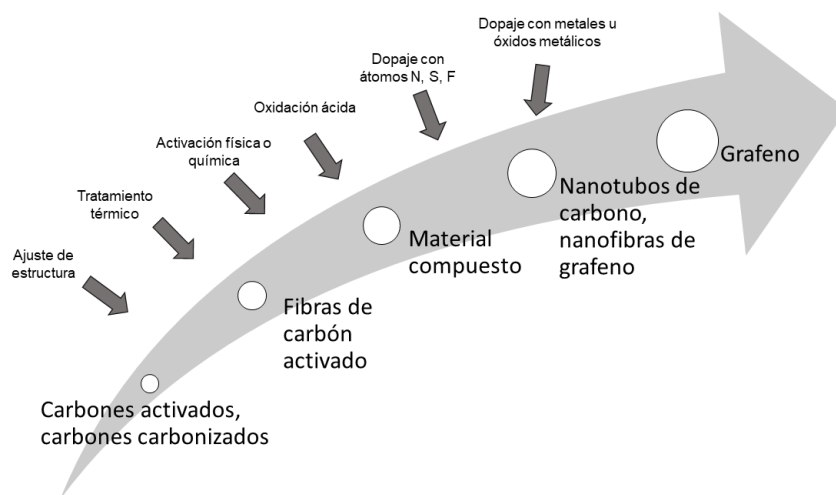


Figura 2.3. Métodos de modificación de materiales carbonosos [8]

Los materiales carbonosos han sobresalido como adsorbentes debido su variedad de precursores, flexibilidad de síntesis, bajo costo y sencillez. La figura 2.3 presenta diferentes métodos de síntesis, así como como modificaciones que se le pueden realizar a los materiales carbonosos.

2.2 Síntesis de carbón activado para la adsorción de CO₂

En el desarrollo de materiales adsorbentes, es clave obtener sólidos cuya estructura morfológica y química superficial presenten alta capacidad de adsorción sin perder selectividad, esto debido a la naturaleza multicomponente de las corrientes de poscombustión (N₂, CO₂). Así mismo, alto calor de adsorción versus fácil regeneración y características intrínsecas de materiales adsorbentes como: cinética rápida, alta estabilidad y ciclabilidad, bajo costo, etc.

2.2.1 Efecto de las propiedades texturales del carbón activado en la adsorción de CO₂.

Teniendo en cuenta que la adsorción es un fenómeno superficial, es de suma importancia el control del área de contacto por unidad de masa del adsorbente, así como su distribución y forma. Las propiedades texturales más

relevantes para materiales adsorbentes en la adsorción de CO₂ son área específica, volumen y diámetro de microporos [27]–[31].

El área específica de un material adsorbente corresponde al área interna de los poros y al área externa de las partículas del adsorbente. El carbón activado posee una estructura porosa formada por macroporos (diámetro > 50 nm), mesoporos (diámetro entre 50 nm y 2 nm), y microporos (diámetro < 2 nm), donde la mayor parte del área específica se encuentra en los microporos. Estudios como los de *Singh et al., 2017* [15] mostraron que la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica en carbones activados presenta un comportamiento directamente proporcional al aumento del área específica de estos.

Las características texturales del material como diámetro y volumen de los microporos también afectan tanto a la capacidad de adsorción como a su selectividad debido al principio de exclusión. Estudios teóricos en la determinación del tamaño de poro ideal en estructuras de tipo laminar como el propuesto por *Heuchel et al.* [32], han demostrado que los diámetros entre 0.57 y 0.72 nm son ideales para la adsorción y almacenamiento de CO₂.

Este rango de tamaños presenta el potencial mínimo de energía en el sistema. Así mismo, presentan un amplio espacio para el movimiento de la molécula de dióxido de carbono y su interacción con los grupos funcionales superficiales, así como una resistencia mayor de moléculas más grandes como el nitrógeno. Este rango ideal de microporos ha sido corroborado experimentalmente tanto para carbones activados funcionalizados con diferentes heteroátomos [28] así como de tipo prístino [33].

2.2.2 Efecto de la química superficial del carbón activado en la adsorción de CO₂.

El dopaje heteroatómico es un método utilizado con frecuencia para modificar las propiedades químicas de los carbones simples. Revisiones

bibliográficas como la de *Saha et al.* [34] en 2019 han recopilado estudios en carbones activados en los cuales la inclusión de heteroátomos como el oxígeno, azufre, fósforo y nitrógeno a la matriz de carbono resulta en una mayor capacidad de adsorción y selectividad frente a su homólogo prístino. Esto es asociado principalmente con el aumento de las interacciones electrostáticas con gases de tipo ácidos como lo es el CO₂.

Los grupos funcionales de oxígeno han sido los más estudiados debido a su formación natural en la superficie del carbón cuando simplemente se exponen a la atmósfera. Su naturaleza/cantidad puede modificarse aún más mediante tratamientos oxidativos, ya sea en fase gaseosa o líquida.

A diferencia de otros heteroátomos, en el dopaje con azufre este sobresale del plano de grafeno, creando así una superficie irregular debido a que es más grande que el carbono u otros dopantes como el nitrógeno. Además, el azufre tiene energías de adsorción altas (cerca de los 59 kJ/mol) lo cual podría generar problemas al momento de la regeneración y ciclabilidad. Así mismo, es necesario sintetizarlos a partir de polímeros que contienen azufre, algunos siendo productos químicos de alto valor, los cuales representan un gran reto en el escalado para sintetizar en grandes cantidades [35].

En los últimos años se ha demostrado que los carbones activados que contienen nitrógeno en su estructura superficial mejoran enormemente la adsorción de CO₂ sobre gases no ácidos o no polares, como N₂ o CH₄ [36]. La incorporación de nitrógeno genera mayor basicidad en la matriz de carbono ayudando a atraer el gas ácido CO₂ con mayor eficiencia. Estudios teóricos como los de *Lim et al., 2016* [37] han mostrado que los grupos nitrogenados piridínicos y pirrólicos presentan menor distancia de unión de enlace y una diferencia de energía de adsorción mayor frente al N₂, obteniendo una alta selectividad.

En contraste con el dopaje con sulfuro, la síntesis de carbones activados dopados con nitrógeno presenta flexibilidad en su producción, utilizando recursos abundantes como lo son precursores lignocelulósicos los cuales tienen

altos contenidos de carbono, oxígeno y nitrógeno, así como una buena interacción con compuestos nitrogenados económicos como la urea, generando matrices carbonosas fácilmente escalables. Así mismo, estudios teóricos y experimentales como los realizados por *Ma et al.* [38] han demostrado una sinergia para la captura de CO₂ y selectividad al combinar diferentes grupos funcionales de tipo oxigenado y nitrogenado, los cuales pueden ser generados por este tipo de precursores.

2.2.3 Síntesis de carbones mediante activación química.

Si bien, el control de las propiedades nombradas anteriormente es importante para una adsorción de CO₂ eficaz, tener un bajo costo y facilidad de síntesis es idóneo para garantizar la utilización del adsorbente en un proceso industrial. Un buen ejemplo de ello son los estudios realizados mediante el uso de materias primas lignocelulósicas provenientes de residuos agroindustriales como se muestra en la Tabla 2.2. Estos estudios han reportado capacidades de adsorción comparables con aquellas reportadas para adsorbentes sintetizados a partir de reactivos puros (MCKC-3, 4.8 mmolCO₂/g) [28], zeolitas (NaX, 5.39 mmolCO₂/g) [39] y armazones organometálicos MOF (Mg-MOF-74, 6.25 mmolCO₂/g) [40].

Analizando dichos estudios, la etapa crítica en la síntesis de carbón activado mediante activación química se centra en el control de las propiedades texturales y elementales al momento de la etapa de activación. Altas relaciones de impregnación y temperatura fomentan un aumento en el área superficial y el diámetro de los microporos, pero reducen la cantidad de nitrógeno final en el material como se observa en la Figura 2.4. [41].

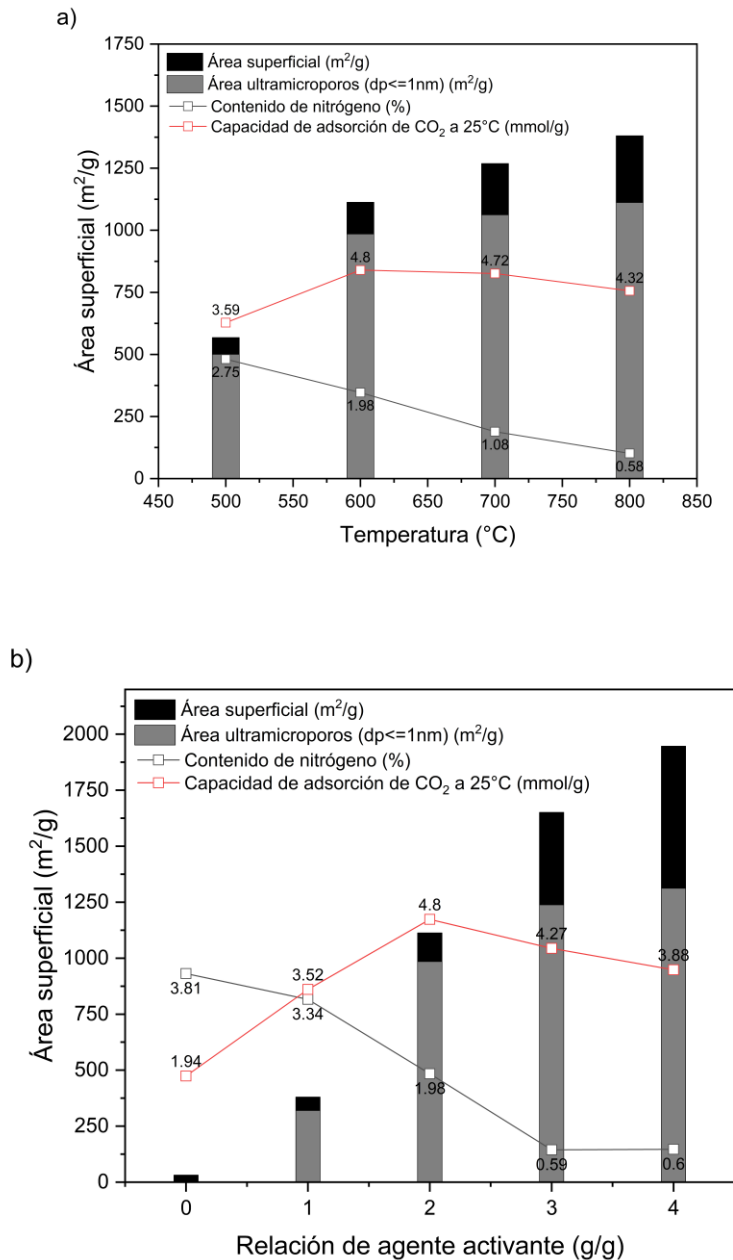


Figura 2.4 a) Efecto de la temperatura y b) relación de agente activante en las propiedades texturales de los CA dopados con nitrógeno

Rehman et al. en 2018, observaron el cambio en la estructura porosa del material cuando se utilizaban diferentes agentes activantes. El activante KOH promueve una mayor degradación de materia orgánica, favoreciendo materiales con estructura jerárquica de mesoporos y macroporos. En contraste, el K_2CO_3 favoreció la formación de microporos y degradó menos el contenido de nitrógeno total del material proporcionando mayor capacidad de adsorción de CO_2 [28].

Tabla 2.2 Materiales para la adsorción de CO₂

Material	Precursor	Temperatura de pirólisis (°C)	Tiempo (h)	Proceso de activación	Área (m ² /g)	% Dopante	Capacidad de adsorción (mmol/g)*	Ref.
NWS	Cáscara de nuez/urea	600	2	No	11	N.R.	N.R.	[16]
KNWS-2-600-120	Cáscara de nuez/urea	600	2	KOH 1:2 600°C-1 h	1315	N.R.	7.42	
UC-15	Bagazo de caña/urea	600	0.5	No	32	3.81%N	1.74	[41]
UC-15-2-600	Bagazo de caña/urea	600	0.5	KOH 1:2 600°C-0.5 h	1113	1.98%N	4.8	
CN	Cáscara de coco/urea	500	2	No	21	4.47%N	1.44	[42]
CN-600-3	Cáscara de coco/urea	500	2	K ₂ CO ₃ 1:3 600°C-1h	1082	2.74%N	5.08	
AMB	Caña de castilla	500	2	ZnCl ₂ in situ	3298	0.8 %N	32.2**	[43]

N.R. No reporta

* Temperatura 25°C, Presión 1 bar

**Temperatura 0°C, Presión 30 bar

Por otra parte, estrategias de pirólisis y activación en un solo paso han sido empleadas en la síntesis de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂. Estudios como el de *Singh et al.* [43] han demostrado la formación de materiales con alta capacidad de adsorción utilizando mezclas de activantes sin el uso de una impregnación en solución acuosa previo al proceso de carbonización. El uso de esta metodología representa ventajas debido a síntesis más rápidas y sencillas, lo que se traduce en menor consumo de tiempo, energía y reactivos durante la etapa de activación química, sin comprometer las propiedades texturales del producto.

2.2.4 Metodología de superficie de respuesta en la optimización de las propiedades texturales y elementales de los carbones activados para la adsorción de CO₂.

Como se planteó en las secciones anteriores (2.1.2 y 2.1.3) la adsorción de CO₂ depende fundamentalmente de las propiedades texturales y elementales de los materiales una vez sintetizados. Con el fin de mejorar y optimizar procesos, la metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) se presenta como una solución viable para elección de las mejores condiciones de síntesis que optimicen las variables de respuesta en el rango seleccionado.

A fin de estimar los parámetros del modelo de manera efectiva, debemos aplicar un diseño experimental apropiado para recopilar los datos necesarios. Algunas de las características más importantes de un diseño adecuado son [44]:

- Proporciona una distribución razonable de puntos de datos
- No requiere de un gran número de experimentos
- Permite estudiar la adecuación del modelo (falta de ajuste)
- Proporciona estimadores precisos de los coeficientes del modelo
- Proporciona una estimación interna del error
- Permite realizar experimentos en bloques
- No requiere de demasiados niveles de las variables independientes

Tabla 2.3 RSM en carbones activados para la adsorción

Precursor	Método de síntesis	RSM	Variables	Rango	Mejor condición	Respuestas	Capacidad de adsorción (mol Kg ⁻¹)*	Ref
Cáscara de piña	Activación química con H ₂ PO ₃	DCC con $\alpha=1.64$	Tiempo de activación (min)	90-150	170	Rendimiento	1.91	[45]
			Temperatura de activación (°C)	450-650	488	Numero de yodo		
			Relación de impregnación H ₂ PO ₃ (g/g)	1-2	2.2	Capacidad de adsorción de CO ₂		
Cáscara de coco verde	Impregnación con aminas	DCC con $\alpha=2$	Tiempo de activación (min)	30-50	41.6	Adsorción de azul de metileno	NR	[46]
			Temperatura de activación (°C)	400-600	554			
			Relación de impregnación de amina (g/g)	0.3-0.5	0.33			
Cáscara de nuez y urea	Activación química con KOH	DF 2 ³ con puntos centrales	Tiempo de activación (min)	60-120	120	Capacidad de adsorción CO ₂	7.42	[16]
			Temperatura de activación (°C)	600-900	600			
			Relación de impregnación KOH (g/g)	2-6	2			

*DCC= Diseño factorial central compuesto DF=Diseño factorial

Diferentes autores han utilizado la metodología RSM para la optimización de las condiciones de síntesis de los carbones activados para la adsorción de CO₂ como se muestra en Tabla 2.3. Pocos estudios se centran en la optimización de las características texturales y elementales que influyen en la adsorción de CO₂. Si bien, estas metodologías han sido aplicadas en la síntesis de materiales para adsorción de CO₂, solo se centran en la capacidad en la región de estudio, lo cual genera modelos de caja negra que no permiten entender el porqué de la mejora en la capacidad de adsorción.

Teniendo en cuenta los estudios reportados en la tabla 2.2 y 2.3 las variables que influyen en mayor medida en las propiedades texturales y elementales del material son: tiempo de activación, temperatura de activación, relación de impregnación de agente activante y relación de impregnación de los precursores. Los valores óptimos de estas variables rondan en los rangos de 41.6 a 120 min, 488 a 600 °C, 1 a 2 g/g y 1 a 3 g/g respectivamente, siendo estos posibles rangos de inicio para un diseño factorial central compuesto.

2.3 Estructuración de carbón activado en polvos para la adsorción de CO₂.

Si bien los CA dopados con nitrógeno presentan características prometedoras para la adsorción de CO₂, también presentan una desventaja como la mayoría de los materiales que se sintetizan actualmente: un tamaño de partícula en el orden de las micras (95% menor a 150 μm [17]). Esto representa un problema fundamental al integrar dichos materiales en un lecho fijo para realizar eficientemente la separación.

La aglomeración y estructuración de materiales se presenta como una alternativa para la solución de este problema. Los materiales adsorbentes estructurados pueden ayudar a controlar los factores cinéticos y de ingeniería asociados con los procesos de separación incluyendo la caída de presión, los efectos de la entalpía de adsorción, integración de calor externo (para la

adsorción por oscilación de temperatura o TSA), el rendimiento, la estabilidad mecánica, la optimización de las rutas de flujo de gas hacia los sitios de reacción, transferencia de masa y energía, entre otras [47], [48] .

La literatura reporta diferentes métodos de extrusión de materiales, los cuales se pueden clasificar en dos grupos [49]. El primero es la impregnación de materiales a estructuras inertes sea por lavado o tratamiento hidrotérmico. Sin embargo, estos arreglos presentan bajo contenido del material adsorbente y problemas de adhesión de este en el recubrimiento [18]. El segundo grupo, la estructuración activa, soluciona dicha problemática, pero es necesaria la inclusión de un sistema aglomerante, el cual puede cambiar las propiedades texturales y química superficial del material adsorbente. Los principales métodos de estructuración activa son: extrusión mecánica, replicación inversa, conversión de gel seco y manufactura aditiva [19]. Algunos de los monolitos terminados por los métodos anteriores son mostrados en la Figura 2.5.

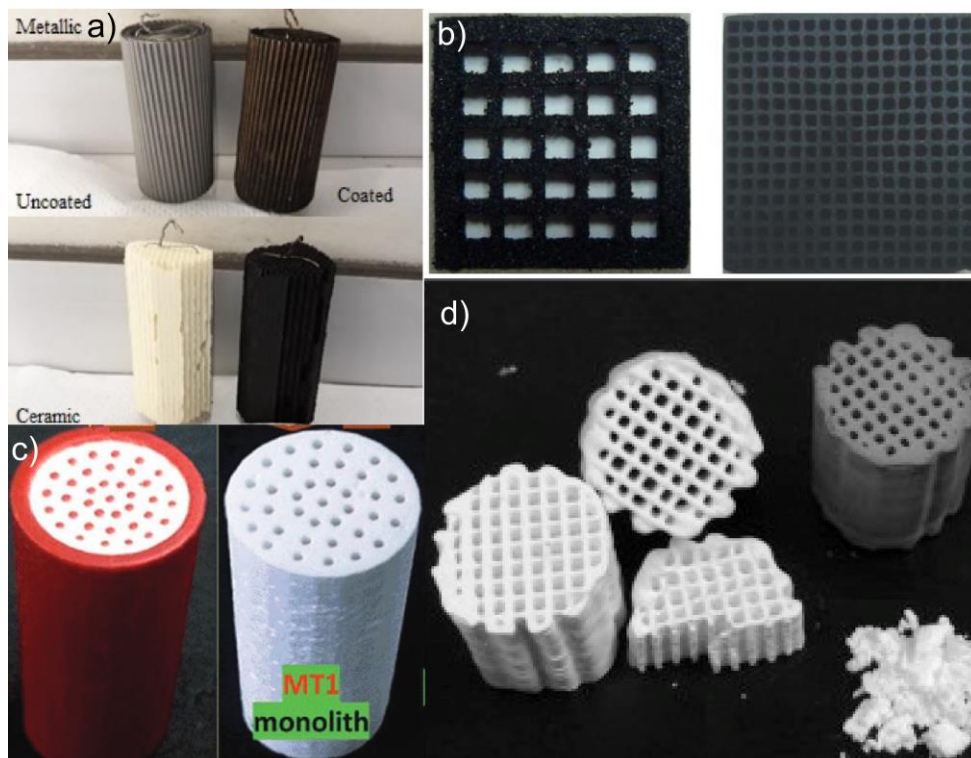


Figura 2.5 Monolitos fabricados para sistemas de adsorción a) tratamiento hidrotérmico, b) extrusión mecánica, c) replica inversa y d) impresión 3D

Cabe mencionar que en la metodología de estructuración activa se desconoce la combinación exacta de parámetros estructurales y geométricos que produce un rendimiento óptimo de los materiales una vez extruidos. Estudios como los de *Rezaei et al.* en 2009 [50], formulan una metodología de comparación basada en una variedad de modelos analíticos y numéricos y la utilizan para examinar el rendimiento de diferentes configuraciones de adsorbentes evaluando estructuras monolíticas, laminadas y de espuma, comparando contra un lecho empacado granulado tradicional. Ellos demuestran que los sistemas laminados son estructuras potencialmente muy prometedoras, siempre que tengan pequeños espacios (<0.2 mm) y anchos de lámina (0.2 mm). Los monolitos pueden considerarse candidatos exitosos si se utilizan densidades celulares apropiadas (> 1000 cpsi) y las espumas presentaron propiedades comparables a las camas compactas como se muestra en la Figura 2.6 [50].

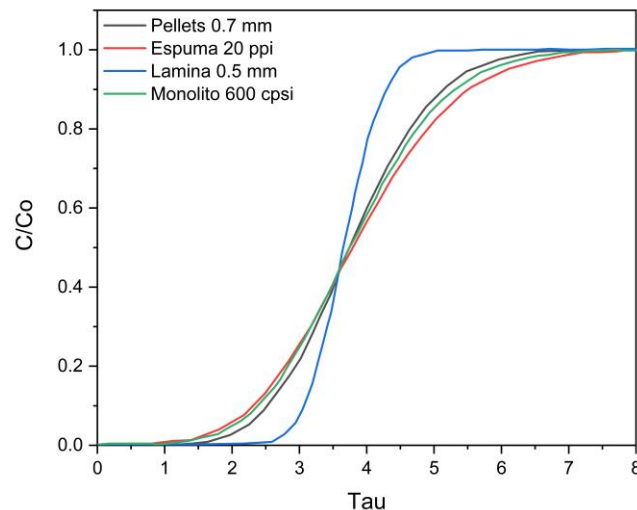


Figura 2.6 Curvas de ruptura de CO₂ para diferentes estructuras [50].

De manera similar, el tipo de geometría juega un factor importante en el rendimiento que presente la estructura. Estudios teóricos han evaluado diferentes geometrías (Figura 2.8) con base cilíndrica equivalentes en términos

de volumen y área superficial interna. Teniendo en cuenta la transferencia de masa del canal y los gradientes de presión, los resultados indicaron que los canales hexagonales regulares ofrecen el mejor desempeño general seguidos de los canales cuadrados, con la minimización del grosor de la pared como objetivo clave del diseño [51].

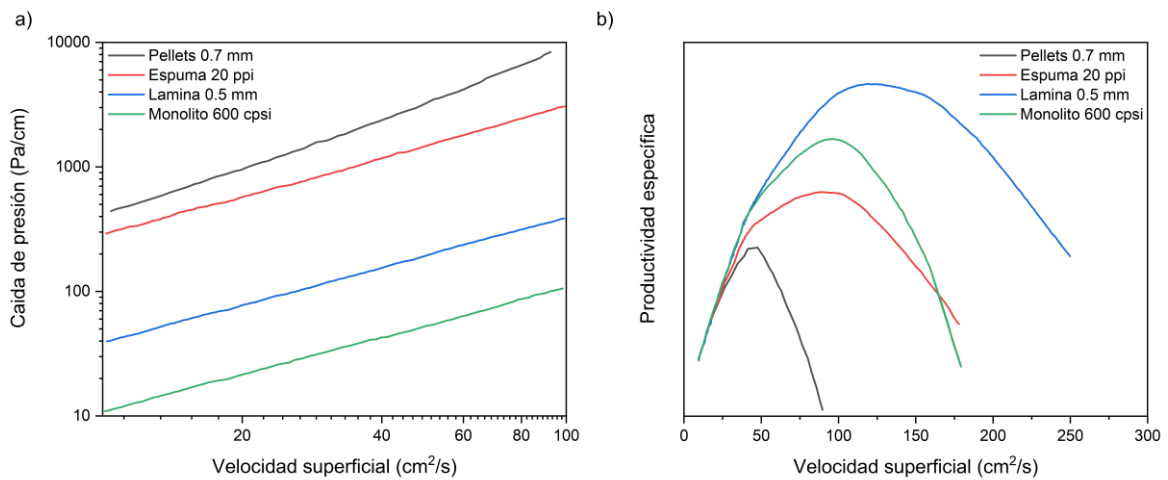


Figura 2.7 Comparación de a) caída de presión b) curvas de rotura de CO₂ y c) productividad específica para estructuras en forma de pellets, láminas, espumas y monolitos [50]

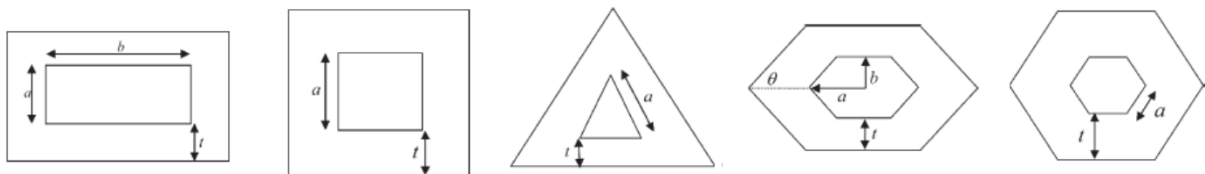


Figura 2.8 Geometría de canales monolíticos [51]

Tabla 2.4 Características de monolitos con diferentes geometrías de canal [51]

Geometría del canal	Díámetro hidráulico	Coficiente de transferencia interna	Coficiente de transferencia externa	Caída de presión
	d_h, mm	K_m, mm^{-2}	$\frac{K_d}{D}, mm^{-1}$	K_p, m^{-2}
Círculo	2	41.51	1.83	2.55
Cuadrado	1.52	38.94	1.96	5.36
Triángulo equilátero	1.11	35.51	2.24	13.45
Hexágono regular	1.79	40.54	1.92	3.36

Rectángulo $\alpha=0.5$	1.35	38.94	2.51	8.36
Rectángulo $\alpha=0.25$	0.97	38.94	4.57	26.26
Hexágono $\theta=60^\circ$ $\gamma=0.333$	1.31	40.54	3.23	10
Hexágono $\theta=75^\circ$ $\gamma=0.333$	1.25	40.11	3.51	11.86
Hexágono $\theta=75^\circ$ $\gamma=1.5$	1.6	40.11	2.18	4.9

2.3.1 Estructuración de materiales mediante manufactura aditiva (impresión 3D)

La manufactura aditiva también conocida como impresión tridimensional (3D), ha ganado gran atención en los últimos años debido a su capacidad de crear morfologías macroscópicas complejas y cambio de diseños de forma inmediata sin incurrir en costos extras por fabricación de nuevos moldes [20]. Si bien existen muchas tecnologías de impresión 3D para la estructuración de materiales, la más utilizada es la denominada formación libre de extrusión (EFF), la cual crea objetos por deposición mediante una boquilla (Figura 2.9) [52].

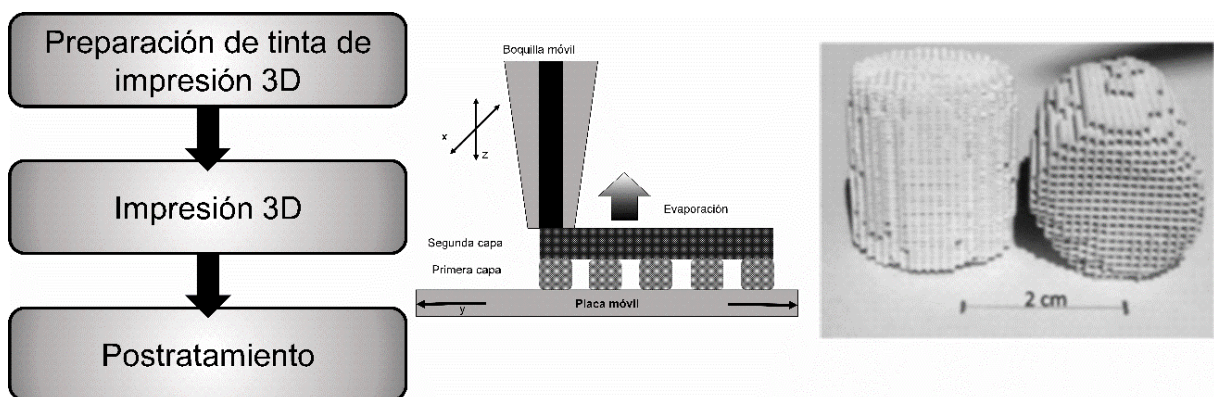


Figura 2.9 Procesos de impresión de materiales mediante EFF [47]

Algunos de los beneficios potenciales de la manufactura aditiva se pueden resumir a continuación [53]:

- Traducción directa de diseño a componente

- Generación de piezas con mayor personalización sin herramientas adicionales ni costos de fabricación
- Diseño funcional que permite la fabricación de características internas complejas
- Fabricación de componentes flexibles y livianos con estructuras huecas o enrejadas
- Capacidad de fabricación directa de componentes hasta su forma final o casi final con un procesamiento mínimo o sin procesamiento adicional
- Potencial para acercarse al enfoque “Cero residuos” al maximizar la utilización del material
- Una gran reducción en el desarrollo general del producto y el tiempo de fabricación que conduce a una transferencia más rápida al mercado
- Huella operativa más pequeña hacia la fabricación de una gran variedad de piezas
- Fabricación bajo demanda
- Excelente escalabilidad

Como se mencionó anteriormente, los parámetros fundamentales para la extrusión de materiales con alto rendimiento en la adsorción de CO₂ son la minimización del grosor de pared y el aumento del área superficial de contacto, lo cual puede ser controlado eficazmente mediante la impresión 3D. Para la creación de este tipo de configuraciones con materiales sólidos en polvo mediante EFF es necesario el control de tres aspectos fundamentales con el fin de obtener geometrías estables y definidas: reología, tipo de extrusor y parámetros de impresión.

La reología de las pastas depende de manera directa del material adsorbente (densidad y tamaño de partícula) y el agente aglomerante (naturaleza del aglomerante) y el solvente utilizado. Una formulación correcta se obtiene cuando la solución viscosa permite depositar la pasta de manera suave,

pero que también resulte en una estructura robusta que conserve las propiedades del sólido precursor [54].

La Tabla 2.5 resume las características de diferentes aglomerantes utilizados en la impresión de materiales en polvo mediante impresión 3D como el efecto en diferentes propiedades finales de pasta obtenida.

Tabla 2.5 :Resumen de los efectos fisicoquímicos, reológicos y mecánicos de los aditivos de pastas en adsorbentes impresos en 3D [55]

Aditivo	Concentración (%w)	Resistencia mecánica	Comportamiento del solvente	Reología	Desactivación del adsorbente
Agente aglomerante (sílice , arcillas)	0	Baja	Expulsión	Fluido	Bajo
	0-15	Alta	Retención	Compacto	Varía
	Mayor a 15	Muy alta	Expulsión	Compacto	Alto
Agente co-aglomerante (polímeros)	0	Varía	Retención	Compacto	Bajo
	0-5	Alta	Varía	Ligero endurecimiento	Ligeramente alto
	Mayor a 5	Muy alta	Expulsión	Alto endurecimiento	Alto
Plastificante (celulosa polímeros)	0	Alta	Expulsión	Ligera dispersión	Bajo
	0-3	Alta	Retención	Pequeña dispersión	Bajo
	Mayor a 3	Agrietamiento	Retención	Impredecible	Alto
Agua		Alto	Secado lento	Dependiente del material	Dependiente del material
Solvente orgánico		Bajo	Secado rápido	Generalmente compacto y duro	Bajo
Combinación agua-orgánico		Medio	Varía	Generalmente compacto y ligero	Bajo

Para sólidos porosos inorgánicos, muy a menudo se utilizan aglutinantes a base de arcilla o sílice. Dichos materiales aglutinantes requieren un tratamiento a alta temperatura para obtener una estructura fuerte y sólida. Alternativamente, los aglutinantes poliméricos permiten obtener estructuras rígidas sin la necesidad de un tratamiento a alta temperatura [54]. Esto es interesante cuando el material poroso en sí mismo no resiste un tratamiento térmico tan agresivo como es el caso de los materiales carbonosos dopados con nitrógeno.

Con respecto al sistema de extrusión en impresión 3D de pastas, la dosificación de fluidos puede ser impulsado por (1) sistema neumático, (2) mecánico (impulsado por pistón o tornillo) o (3) basado en solenoide, como se muestra en la Figura 2.10

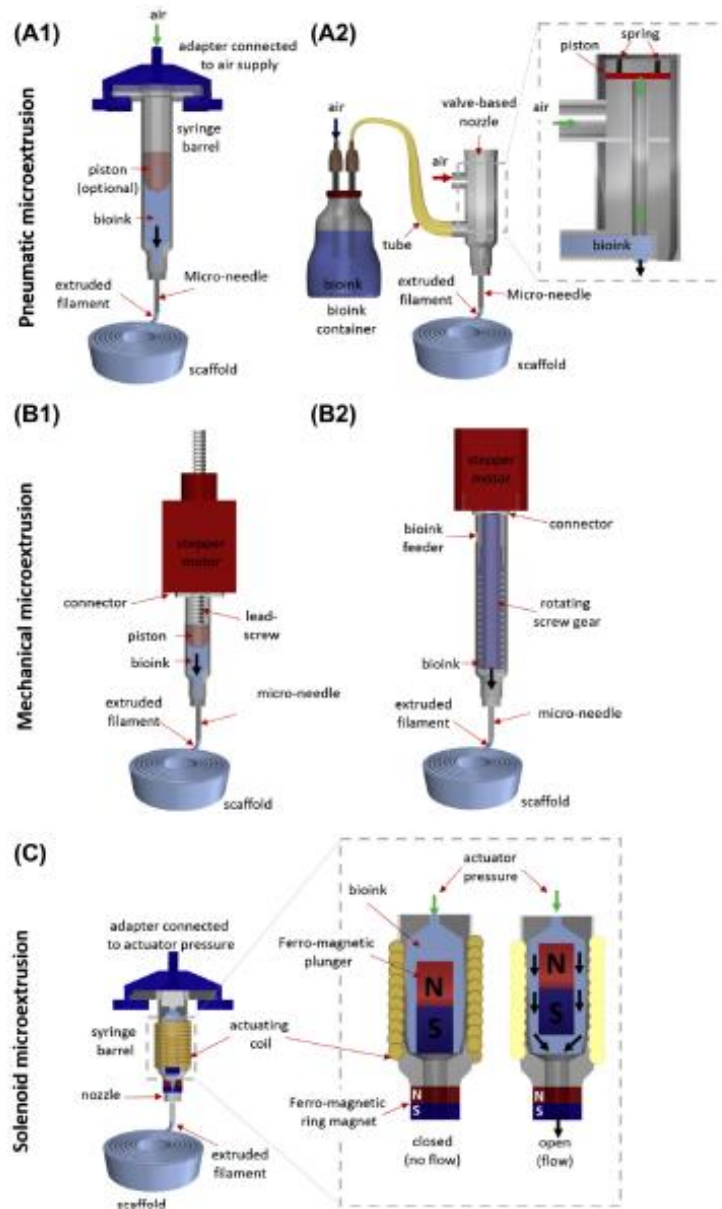


Figura 2.10 Sistemas de impresión basados en extrusión: (A) microextrusión neumática que incluye (A1) sin válvula y (A2) con válvula, (B) microextrusión mecánica que incluye (B1) pistón o (B2) atornillado y (C) microextrusión con solenoide [56].

Microextrusores neumáticos son recomendados para pastas cuya viscosidad sea baja como hidrogeles con propiedades por adelgazamiento por cizallamiento. Los sistemas neumáticos no generan una extrusión uniforme de pastas semisólidas o sólidas y requieren otro medio líquido o gel para administrar el pasta a través de la punta de la boquilla. La configuración impulsada por pistón generalmente proporciona más directa control sobre el flujo de pasta a través de la boquilla. La configuración de tornillo puede dar más control espacial y es beneficioso para dispensar biotintas con viscosidades más altas. Sin embargo, la configuración de tornillo puede generar caídas de presión mayores a lo largo de la boquilla, que potencialmente puede dañar la estructura impresa. Los sistemas accionados mecánicamente proporcionan una mejor capacidad de impresión para materiales de pastas semisólidos o sólidos. [56]

La microextrusión basada en solenoide permite dispensar un rango de los microlitros las pastas [57] y es conveniente para la impresión de pastas de baja viscosidad con entrecruzamiento basado en irradiación iónica o ultravioleta (UV). Aunque se puede obtener una alta precisión, hay una serie de factores que afectan la precisión y la reproducibilidad de la microextrusión basada en solenoides tales como: el lapso de tiempo entre el tiempo de actuación (donde se energiza la bobina) y el momento en que se abre la válvula, naturaleza del sellado entre el émbolo y el asiento de la válvula resultando en la compresión de sellado y retrasos de tiempo, y la necesidad de alta presión de actuación para dispensar tintas altamente viscosa. [56]

Con respecto a las condiciones de impresión, la Tabla 2.6 resumen y discuten algunos trabajos realizados en la estructuración de sólidos porosos mediante metodología 3D para su aplicación en adsorción.

Tabla 2.6 Estructuración de sólidos porosos mediante metodología 3D

Material	Aglomerantes	Mezcla de aglomerante	Condiciones de impresión	Aplicación	Ref.
Zeolita SAPO-34	Ácido poliacrílico 0.6%	48%p/p	V=4 mm/s ØB= 330 µm	Separación de gases	[54]

	Metilcelulosa 2-3%	48% p/p +4%grafito	Ts=25 °C ts=48 h V=NR ØB= 400- 900 µm	Separación de gases	[58]
ZSM-5	Bentonita 17.5% Ludox (sílice coloidal) 17.5%	35 %p/p	Ts=20 °C 80%HR ts=24 h V=N.R.	Síntesis de carbón mediante plantilla dura	[59]
SiO ₂	Almidón 19% Agar- Agar 6% Melamina 19%.	90% p/p	Ts=Liofilización n ts=24 h		
Zeolita ZSM-5	Bentonita Sílice Metilcelulosa 0.5% Litopix P-1 (Solución aluminofosfato) 1%	37-65% p/p	V=1.58 mm/s ØB= 900 µm Ts=20°C 80%HR ts=N.R.	Separación de gases	[60]
Zeolita 13X Carbón Activado MCS-30	Carboximetilcelulosa (CMC) 3.5%	60% p/p	V=N.R. ØB= 840 µm Ts=20°C ts=48h	Adsorción de CO ₂	[61]

V: Velocidad de impresión, ØB: Diámetro de boquilla, Ts: Temperatura de secado, ts: Tiempo de secado, N.R.: No reporta

Lefevere et al.[60] en 2017, estudiaron la importancia del sistema aglutinante y condiciones de impresión en las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del material extruido. Observaron que el comportamiento de extrusión de la pasta depende principalmente de la reología y el tamaño de partícula de los polvos. Para tener estructuras definidas, el tamaño de partícula debe ser un orden de magnitud menor al tamaño de la boquilla. Así mismo, se requiere un efecto de dilución por cizallamiento de la pasta para un buen comportamiento de flujo durante la extrusión. Además, es necesaria una viscosidad suficientemente alta para evitar el colapso de la estructura durante y después de la extrusión.

Regufe et al. [62] lograron crear un monolito de zeolita 13x en forma de rendija para la adsorción de CO₂, usando CMC como aglomerante. La capacidad

de adsorción en el monolito impreso en 3D fue de 3.49 mmol/g, lo que representa una reducción de aproximadamente el 15% con respecto a su homólogo en polvo. La reducción fue atribuida a la pérdida de área superficial en el material provocada por una alta compresión de las partículas al momento de la extrusión y/o a que el aglutinante pudo bloquear parcialmente los microporos. Sin embargo, el monolito impreso en 3D logró tener capacidad de adsorción 3 veces mayor al de un monolito extruido por métodos tradicionales con el mismo material, cuya diferencia primordial se debe a la cantidad de aglomerante, así como la presión de extrusión [61].

El desempeño de los monolitos impresos en 3D también ha sido estudiado en la separación de mezclas multicomponentes de gases. *Couck et al.* [58] reportaron que la presencia de aglutinante (bentonita) en el monolito redujo la capacidad de adsorción del material en un 35% para N_2 y CH_4 en comparación con la zeolita ZSM-5 sin estructurar; esta reducción se relacionó con la cantidad de aglutinante presente utilizado. Por otra parte, la reducción de CO_2 adsorbido fue de solo del 10%, lo cual fue atribuido a que la bentonita también podía adsorber cantidades significativas de CO_2 , mejorando la selectividad.

2.4 Fundamentos de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en donde las fuerzas intermoleculares que existen en la superficie de un sólido (adsorbente) provocan la atracción o repulsión de las moléculas de soluto (adsorbato) que se encuentran en la interfase ya sea gas-sólido o líquido-sólido. De esta forma las moléculas que tienen cierta afinidad por el sólido son acumuladas en su superficie y separadas selectivamente de la corriente de interés [63].

La adsorción se puede categorizar según el tipo de interacción entre el sólido y el adsorbato. La fisisorción se caracteriza por ser un fenómeno reversible, que resulta de las fuerzas intermoleculares de atracción débiles tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, puentes de hidrogeno, entre otras, que

interaccionan entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato. Las moléculas no se adsorben en un sitio específico sobre la superficie y pueden migrar libremente en la interfase [63]. Esta adsorción ocurre a bajas temperaturas y se caracteriza por ser exotérmica con un calor de adsorción muy similar al calor latente de condensación (4.18 a 62.80 KJ/mol).

Por otra parte, la quimisorción presenta energía de adsorción con orden de magnitud similar a las exhibidas en las reacciones químicas (41.87 a 418.7 kJ/mol), asociada a la formación de enlaces químicos entre la superficie adsorbente y las moléculas de adsorbato al intercambiar y compartir electrones, y puede considerarse como la formación de un compuesto superficial. Es de carácter irreversible; además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente.

2.4.1 Modelos de isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción se definen como la relación matemática entre la cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente a temperatura constante. Los modelos matemáticos de adsorción en fase gas más reportados en la literatura son las isotermas de Henry, Freundlich, Langmuir y Toth, entre otras [64] [65].

2.4.1.1 Modelo de Henry

Es el modelo de isoterma de Henry se considera como el más simple, ya que la cantidad de adsorbato de superficie se representa como proporcional a la presión parcial del gas adsorbente. K_H representa la relación entre la fase libre y la superficie. Por lo general, la isoterma de Henry se considera válido para coberturas superficiales bajas y cuando la energía de adsorción es independiente de la cobertura en la superficie del material.

$$q = K_H P \quad (\text{Ec. 2.1})$$

2.4.1.2 Modelo de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich se considera típicamente como otro modelo simple que se puede utilizar para representar el equilibrio de adsorción. Los parámetros del modelo tienen una interpretación simple: K_F está relacionado con la afinidad entre adsorbato-adsorbente y n con la heterogeneidad de los centros activos de la superficie del adsorbente. Sin embargo, este modelo se deriva empíricamente y no representaría ninguna descripción fundamental de los fenómenos de adsorción.

$$q = K_F P^{-n} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

2.4.1.3 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se basa en la hipótesis de reacción en la cual existe un equilibrio dinámico entre las moléculas gaseosas adsorbidas y las moléculas gaseosas libres, considerando los siguientes cuatro supuestos: (a) existe un número fijo de sitios en los que tiene lugar la adsorción, (b) todos los sitios son idénticos, (c) cada sitio solo acomoda una molécula de adsorbato, y (d) las moléculas de adsorbato no interactúan entre sí. Esta derivación del modelo de Langmuir conduce a la interpretación física de los parámetros: K_L es la constante de equilibrio dependiente de la temperatura entre el gas y las fases adsorbidas en Pa^{-1} , la cual representa la afinidad entre el adsorbato y adsorbente, q_{max} es la capacidad de adsorción en monocapa del material adsorbente en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y ΔH es el calor de adsorción en J mol^{-1}

$$q = \frac{q_{max} K_L P}{1 + K_L P} \quad K_L = K_o e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (\text{Ec.2. 3})$$

2.4.1.4 Modelo de Tóth

La isoterma de Tóth es un modelo de tres parámetros que se amplió a partir de la ecuación de Langmuir para considerar la heterogeneidad de las superficies adsorbentes. Se basa en la observación experimental de que los adsorbentes heterogéneos, de la misma superficie específica, tienden a tomar más adsorbato que un adsorbente homogéneo equivalente a la misma presión. Si bien la interpretación física exacta de b no es clara, se considera que el factor que engloba la heterogeneidad del adsorbente, así como las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Cuando b es igual a 1 la isoterma de Tóth se convierte en la isoterma de Langmuir. El parámetro K_T es una función de la presión de saturación de la monocapa en Pa^{-1} , mientras q_{max} tiene el mismo significado que en la ecuación de Langmuir. Debido a las similitudes entre las ecuaciones de Langmuir y Tóth, el modelo de Tóth a menudo se utiliza para correlacionar los datos de equilibrio de adsorción cuando el modelo de Langmuir no produce los resultados satisfactoriamente.

$$q = \frac{q_{max}K_L P}{(1+(K_L P)^b)^{-b}} \quad (\text{Ec 2.4})$$

La mayoría de los modelos propuestos, se centran en estudiar los mecanismos de adsorción en gases puros. Sin embargo, en la realidad, la mayoría de las aplicaciones industriales de materiales adsorbentes se aplican mezclas de gases multicomponentes, y por lo tanto, complejos fenómenos de co-adsorción. Para lo anterior, es necesario describir modelos de isothermas multicomponentes.

2.4.1.5 Modelo de Langmuir extendida

Emplea los parámetros de la isoterma de Langmuir de los compuestos puros para la predicción de la mezcla. La diferencia reside en la fuerza impulsora, la cual tiene en cuenta la capacidad adsorbida de todos los compuestos. En el

equilibrio, para n compuestos la ecuación genérica de la isoterma de Langmuir se expresa como:

$$\theta_i = \frac{K_{L_i} P_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_{L_i} P_i} \quad (\text{Ec.2.5.1})$$

El modelo anterior es válido solo si se supone que la capacidad de adsorción máxima para cada uno de los compuestos es el mismo. En adsorción multicomponente este requisito nunca se cumple, ocasionando resultados que puedan desviarse a los puntos experimentales. En la práctica, se introduce el parámetro η el cual intenta reproducir el efecto de las interacciones energéticas en presencia de diferentes adsorbatos. Lo cual hace que la representación sea adecuada a experimentos cuando la relación de cobertura θ_i es moderada.

$$\theta_i = \frac{K_{L_i} \eta_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_{L_i} \eta_i P_i} \quad (\text{Ec.2.5.2})$$

2.4.2 Termodinámica de la adsorción

La aplicación más importante de la termodinámica en la adsorción es la de calcular los equilibrios de fase entre un adsorbente y un adsorbato presente en fase gaseosa o líquida, empleando para ello las isotermas de adsorción, usualmente el modelo de Langmuir. Los parámetros termodinámicos solo pueden ser estimados en sistemas de adsorción que se encuentren en el equilibrio [66].

Propiedades termodinámicas como la energía libre de Gibbs (ΔG°) indican el grado de espontaneidad que presenta el proceso, y un valor más negativo refleja una adsorción energéticamente más favorable. La entalpía (ΔH°) indica la cantidad de energía que intercambia el sistema y la entropía (ΔS°) señala el grado del desorden molecular en el sistema, dándonos información de los procesos termodinámicos presentes.

La energía libre de Gibbs (ΔG°) para los procesos de adsorción se puede relacionar de manera conveniente con la constante de equilibrio de la isoterma de adsorción en la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (\text{Ec.2.6})$$

Es posible correlacionar las propiedades de entalpía y entropía para la adsorción con el equilibrio de adsorción utilizando la ecuación propuesta por van't Hoff.

$$\frac{d \ln K_L}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{Ec.2.7})$$

Asumiendo que el calor de adsorción no varía con la temperatura y considerando las relaciones entre las propiedades termodinámicas $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, la ecuación de van't Hoff también se representa de la siguiente manera:

$$\ln K_L = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Ec.2.8})$$

Donde R es la constante universal de los gases $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, T es la temperatura en K y K_L es la constante de Langmuir del gas puro.

2.4.3 Selectividad

La selectividad termodinámica de la adsorción (S_{ij}) del componente i de una mezcla de gases sobre otro componente j es una función de la presión de la fase gaseosa en equilibrio (P), la temperatura (T) y la fracción molar (y_i) del componente i. Tradicionalmente se define por [67]:

$$S_{ij} = \frac{n_i y_i}{n_j y_j} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde la variable n_i es la cantidad de equilibrio específica del componente i adsorbido (mol kg^{-1}) de la mezcla de gases en P , T e y_i . Por lo tanto, la selectividad es una variable derivada que puede estimarse midiendo n_i (P , T , y_i), y representa la competitividad de la adsorción entre los componentes de una mezcla de gases. La co-adsorción del componente j con respecto a la del componente i es baja cuando S_{ij} es grande [67].

La selectividad de la adsorción desempeña un papel crucial y complejo en la determinación del desempeño de un proceso de separación de gas por adsorción. La variación de la selectividad con P , T e y_i en las condiciones de operación de un proceso de separación por adsorción real complica su papel en la determinación del rendimiento general del proceso. Los efectos, en general, pueden ser no intuitivos. El valor límite de la selectividad del gas binario (S_{ij}) a la temperatura T en la región de la ley de Henry ($P \rightarrow 0$) viene dado por la ecuación 2.10 [67]:

$$K_{H,i} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = q_{max} K_L \quad S_{ij} = \frac{K_{H,i}}{K_{H,j}} \quad (\text{Ec.2.10})$$

Donde: $K_{H,i}$ es la constante de Henry de la especie i .

2.4.4 Modelos matemáticos en lecho fijo.

En un proceso de separación de mezclas de fluidos mediante adsorción, el conocimiento de las propiedades adsorbentes es necesario y esencial. La formulación de modelos matemáticos que involucren equilibrios de masa, energía y momento, así como su simulación, permiten estimar los parámetros de operación que minimicen el sobredimensionamiento innecesario del proceso o cambios en las concentraciones de salida por variaciones debido a cambios en las condiciones del proceso [68].

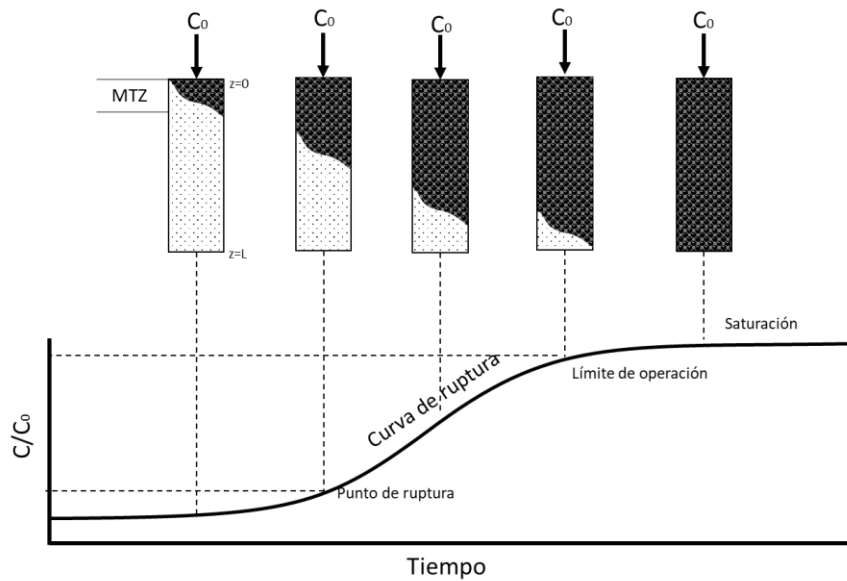


Figura 2.11 Dinámica de adsorción en lecho fijo

Durante el proceso de adsorción en lecho fijo, se desarrolla un frente de concentración del adsorbato dentro del lecho que avanza con el tiempo (Figura 2.11). El perfil de concentración en el lecho es dependiente del equilibrio de adsorción, donde las limitaciones cinéticas (resistencias internas o externas) pueden modificar la forma como longitud que presente. A esta extensión del frente dentro del lecho se denomina zona de transferencia de materia (MZZ).

Diferentes modelos han sido propuestos en la simulación de las curvas de adsorción en lecho fijo para mezclas puras y multicomponente: modelos locales de adsorción [69], modelos aproximados de transferencia de masa de resistencia en el lecho [68]–[71] y modelos rigurosos de transferencia de masa en el lecho y las partículas [69], [72]. Los modelos nombrados parten del balance de masa en el lecho fijo (Ecuación 2.11) teniendo en cuenta diferentes consideraciones, tales como [69]:

- La fase gaseosa se comporta como el gas ideal
- Los gradientes de masa y velocidad son insignificantes en la dirección radial del lecho.
- El lecho es tubular y la dispersión axial se considera en la fase de gas.

- Las partículas son esféricas y se empaquetan uniformemente en el lecho fijo.
- La presión de la fase gaseosa es constante
- En los sistemas de componentes múltiples la velocidad varía según el balance de masa total a lo largo del lecho
- Las isothermas de adsorción aplicables para sistemas de uno o varios componentes (Henry, Langmuir y Freundlich) se pueden usar para la opción de un solo componente y Langmuir extendido se usa para mezclas de múltiples componentes.

Balance de masa global

$$\varepsilon_\lambda \frac{\partial}{\partial t} (C) = -\frac{\partial}{\partial z} (uC) + -(1 - \varepsilon_\lambda) \sum_{i=1}^n N_i \quad (\text{Ec.2.11})$$

Balance de masa por componente para el volumen vacío del lecho.

$$\varepsilon_\lambda \frac{\partial}{\partial t} (Cy_i) = -\frac{\partial}{\partial z} (uCy_i) + D_{L_i} \varepsilon_\lambda \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - (1 - \varepsilon_\lambda) N_i \quad (\text{Ec.2.12})$$

Condiciones iniciales y de frontera

$$y_i(0, z) = 0 \quad (\text{Ec.2.13-1})$$

$$Cy_i(t, 0^+) = Cy_i(t, 0^-) + \frac{D_L}{v} \frac{\partial}{\partial z} (Cy_i) \quad (\text{Ec.2.13-2})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} (Cy_i(t, L)) = 0 \quad (\text{Ec.2.13-3})$$

Donde ε_λ es la fracción de vacío en el lecho, C es la concentración en la fase gas en mol m⁻³, y_i es la fracción del compuesto de interés i en la fase gas, t es el tiempo en s, u es la velocidad en la fase gas en m s⁻¹, z es la dimensión paralela al flujo de gas en m, L es el largo de la columna en m, D_L es el coeficiente de dispersión axial en m² s⁻¹ y N_i es el volumen de flujo molar del componente i , entre la fase gaseosa y la partícula adsorbente en mol m⁻³ s⁻¹.

Según el tipo de modelo a utilizar, el volumen de flujo molar del componente i , entre la fase gaseosa y la partícula adsorbente (N_i) se puede representar de diferentes formas.

2.4.4.1 Modelos locales de adsorción.

Para los modelos locales de adsorción el flujo molar se puede considerar de dos formas: mediante la teoría de equilibrio local, en la cual se expresa por la existencia de equilibrio entre las fases (Ecuación 2.14) o mediante la teoría local cinética donde se expresa por la velocidad cinética de la isoterma de Langmuir entre la concentración sólida y fluida (Ecuación 2.15).

$$N_i = \rho_P \frac{\partial}{\partial t} (q_i(C_i)) = \rho_P \frac{\partial q_i}{\partial C_i} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{Ec.2.14})$$

$$N_i = \rho_P q_{max} \frac{\partial}{\partial t} (\theta_i) = \rho_P q_{max} \left(K_{La_i} \left(1 - \frac{q_{L_i}(C_i)}{q_{max_i}} \right) C_i - \frac{K_{La_i}}{K_{L_i}} \left(\frac{q_{L_i}(C_i)}{q_{max_i}} \right) \right) \quad (\text{Ec.2.15})$$

Donde: ρ_P es la densidad del sólido adsorbente en kg m^{-3} , $q_i(C_i)$ en mol kg^{-1} es la ecuación de la isoterma de equilibrio seleccionada evaluada a la concentración del gas, $C_i = C y_i$ es la concentración del compuesto i en el gas mol m^{-3} , K_{La_i} es la constante de adsorción de la isoterma $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ $q_{L_i}(C_i)$ es la ecuación de la isoterma de Langmuir evaluada a la concentración del gas en mol kg^{-1} , K_L es la constante de Langmuir en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ y q_{max_i} es la capacidad máxima de adsorción de la isoterma de Langmuir en mol kg^{-1} .

2.4.4.2 Modelos aproximados

Con respecto a los modelos aproximados, la resistencia a la transferencia de masa se describe mediante un coeficiente de resistencia concentrada y la fuerza impulsora se puede expresar como la diferencia entre las concentraciones de fluido o fase sólida. En los métodos de aproximación, solo la formulación del

lecho se describe mediante la ecuación diferencial parcial y la concentración sólida promedio aparece en la ecuación diferencial ordinaria [69]. La selección de un modelo aproximado óptimo para la simulación en lecho fijo depende de las características del material adsorbente y las condiciones de operación.

Mecanismos de difusión en poros son usualmente característicos para materiales macroporosos o mesoporosos. El flujo N_i se puede expresar de dos formas, la primera de ellas cuando la fuerza motriz de adsorción se da en la fase fluida, lo cual implica que el componente se acumula en las fases de poro y sólido con el equilibrio local entre ellos (Ecuación 2.16). La otra forma es cuando la fuerza motriz de adsorción se da en la fase sólida en la cual solo se da una acumulación en dicha fase (Ecuación 2.17).

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} (\overline{C_{p_i}}) + \rho_p \frac{\partial}{\partial t} (\overline{q_i}) = k_i^x (C_i - \overline{C_{p_i}}) \quad (\text{Ec.2.16})$$

$$N_i = \rho_p \frac{\partial}{\partial t} (\overline{q_i}) = k_i^x (q_i^* - \overline{q_i}) \quad (\text{Ec.2.17})$$

donde, ε_p es la fracción hueca de la partícula, $\overline{C_{p_i}}$ es la concentración promedio del compuesto i en el poro en mol m⁻³, $\overline{q_i}$ es la concentración promedio del sólido en mol kg⁻¹, q_i^* es el equilibrio de la concentración del sólido del componente i evaluado en la concentración promedio en el poro en mol kg⁻¹ y k_i^x es el coeficiente de masa concentrada en s⁻¹ donde x es el tipo de resistencia según la ecuación 2.18 (resistencia de masa interna k_i^{int} , externa k_i^{ext} o global $k_i^{overall}$.)

$$\frac{1}{k_i^{overall}} = \frac{R_p}{3k_{f_i}} + \frac{R_p^2}{15 \varepsilon_p D_{p_i}^e} = \frac{1}{k^{ext}} + \frac{1}{k^{int}} \quad (\text{Ec.2.18})$$

Donde R_p es el radio promedio de la partícula adsorbente en m, k_{f_i} es el coeficiente de transferencia de masa externa del componente i en m s⁻¹ y $D_{p_i}^e$ es la difusividad efectiva en el poro en m² s⁻¹.

Para materiales adsorbentes con poros muy pequeños se considera el mecanismo de difusión en la superficie. Dado que el radio de poro es muy pequeño, se supone que todos los adsorbatos se adsorben en la superficie del adsorbente, lo cual se representa mediante la ecuación 2.19. Esto es similar a cuando la fuerza impulsora se da en la fase sólida, pero existe una resistencia a la transferencia en el sólido k_i^S en s^{-1} , la cual depende de la difusión efectiva en los microporos D_{mic}^e en $m^2 s^{-1}$

$$N_i = \rho_P \frac{\partial}{\partial t} (\bar{q}_l) = \rho_P k_i^S (q_i^* - \bar{q}_l) \quad (\text{Ec.2.19})$$

$$k_i^S = \frac{15 D_{mic}^e}{R_p^2} \quad (\text{Ec.2.20})$$

En ciertos materiales el mecanismo de poro y superficie compiten de manera conjunta. El mecanismo dominante dependerá de las propiedades del adsorbato y adsorbente y de las condiciones operativas, como la temperatura y la concentración. El mecanismo de difusión paralela en poro y superficie se representa por la ecuación 2.21 donde $k_i^{P\&S}$ es el coeficiente de transferencia en el poro y sólido en s^{-1} .

$$N_i = \rho_P \frac{\partial}{\partial t} (\bar{q}_l) = \rho_P k_i^{P\&S} (q_i^* - \bar{q}_l) \quad (\text{Ec.2.21})$$

$$k_i^{P\&S} = k_i^S + k_i^{int} \quad (\text{Ec.2.22})$$

El caso donde la difusión de macroporos y microporos controlan la transferencia de masa simultáneamente también es conocido como transferencia por bidispersión. Los modelos de doble capa como el utilizado por *Brea et al.*[68] presentan buen ajuste a los datos experimentales. En este modelo, el flujo se comporta según la ecuación 2.23 donde la fuerza impulsora de adsorción en los macroporos es similar a la fase fluida y la fuerza impulsora en los microporos del sólido es controlada por su coeficiente de transferencia de resistencia esquematizado en la Figura 2.12.

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} (\overline{C_{p_i}}) + \rho_p \frac{\partial}{\partial t} (\overline{q_i}) = k_i^{overall} (C_i - \overline{C_{p_i}}) \quad (\text{Ec.2.23})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{q_i}) = k_i^S (q_i^* - \overline{q_i}) \quad (\text{Ec.2.24})$$

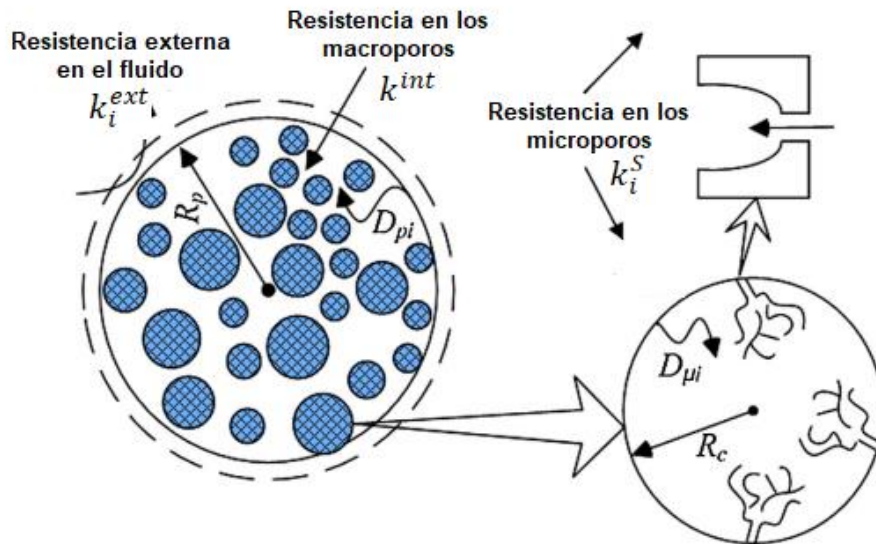


Figura 2.12 Diagrama esquemático de varias resistencias al transporte de adsorbato en modelos de bidispersión [73]

- **Modelos rigurosos**

En los modelos rigurosos, la formulación del lecho y las partículas es realizada mediante una ecuación diferencial parcial cuyo algoritmo de solución debe ser resuelto en simultáneo. En estos modelos la resistencia a la transferencia de masa se introduce en las condiciones de frontera del sistema.

Para modelos de difusión en el poro la ecuación 2.16 es remplazada por la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$N_i = \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} (C_{p_i}) + \rho_p \frac{\partial}{\partial t} (q_i) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \varepsilon_p D_{p_i}^e \frac{\partial}{\partial r} (C_{p_i}) \right) \quad (\text{Ec.2.25})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (q_i) = \frac{\partial q_i}{\partial C_{p_i}} \frac{\partial C_{p_i}}{\partial t} \quad (\text{Ec.2.26})$$

Cuyas condiciones de frontera son:

$$\frac{\partial}{\partial r} (C_{p_i})_{r=0} = 0 \quad (\text{Ec.2.27-1})$$

$$\frac{1}{R_p^2 \varepsilon_p D_{p_i}^e} \frac{\partial}{\partial r} (C_{p_i})_{r=R_p} = k_i^x (C_i - C_{p_i r=R_p}) \quad (\text{Ec.2.27-2})$$

Para modelos de difusión en la superficie la ecuación 2.19 cambia a:

$$N_i = \rho_p \frac{\partial}{\partial t} (q_i) = \rho_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{mic_i}^e \frac{\partial}{\partial r} (q_i) \right) \quad (\text{Ec.2.28})$$

Cuyas condiciones de frontera son:

$$\frac{\partial}{\partial r} (q_i)_{r=0} = 0 \quad (\text{Ec.2.29-1})$$

$$\frac{3\rho_p D_{mic_i}^e}{R_p^2} \frac{\partial}{\partial r} (q_i)_{r=R_p} = k_i^{ext} (q_i^* - q_{i r=R_p}) \quad (\text{Ec.2.29-2})$$

Para modelos bidisperos es necesario resolver tres balances de masa en simultáneo donde el flux sigue siendo igual al modelo aproximado (Ecuación 2.23), pero los balances cambian de la siguiente manera:

Para el balance en los macroporos.

$$\varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} (C_{p_i}) + \rho_p (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial}{\partial t} (\bar{q}_i) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{p_i}^e \frac{\partial}{\partial r} (C_{p_i}) \right) \quad (\text{Ec.2.30})$$

Condiciones de frontera:

$$\frac{\partial}{\partial r} (C_{p_i})_{r=0} = 0 \quad (\text{Ec.2.31-1})$$

$$\frac{3\varepsilon_p D_{p_i}^e}{R_p^2} \frac{\partial}{\partial r} (C_{p_i})_{r=R_p} = k_i^{ext} (C_i - C_{p_i r=R_p}) \quad (\text{Ec.2.31-2})$$

Balance en los microporos o cristales

$$\frac{\partial}{\partial t}(q_i) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{mic_i}^e \frac{\partial}{\partial r} (q_i) \right) \quad (\text{Ec.2.32})$$

Con condiciones de frontera:

$$\frac{\partial}{\partial r} (q_i)_{r=0} = 0 \quad (\text{Ec.2.33-1})$$

$$q_{i_{r=R_c}} = q^*(C_{p_i}) \quad (\text{Ec.2.33-2})$$

Para concentración promedio en los macro y microporos se utilizan las ecuaciones 34 y 35 respectivamente.

$$\bar{C}_{p_i} = 3 \int_0^{R_p} r^2 C_{p_i} dr \quad (\text{Ec.2.34})$$

$$\bar{q}_i = 3 \int_0^{R_c} r^2 q_i dr \quad (\text{Ec.2.35})$$

2.4.4.3 Modelos variando la temperatura y presión

Si bien los modelos en los que se involucra únicamente la variación en la transferencia de masa presentan aproximaciones confiables a los datos experimentales en la adsorción en lecho fijo, en la realidad, dicha operación presenta cambios internos en la temperatura y presión debido al calor de adsorción y distribución del adsorbente, lo cual afecta directamente a la transferencia de masa.

Revisiones de literatura como la de *Habib et al.* [71] y estudios en lecho fijo como el de *Brea et al.*[68] proponen las ecuaciones 2.36 a 2.39 como las gobernantes en la transmisión de energía en la adsorción de CO₂ en lecho fijo.

Balance de energía en el gas:

$$\varepsilon\lambda \frac{\partial}{\partial t}(c_{vg}CT_g) = \lambda \frac{\partial^2}{\partial z^2}(T_g) - \frac{\partial}{\partial z}(uC c_{pg}T_g) + \frac{3(1-\varepsilon\lambda)}{R_p} h_{sg}(T_s - T_g) - \frac{2}{R_w} h_w(T_g - T_w) \quad (\text{Ec.2.36})$$

Balance de energía en las partículas adsorbentes

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_P c_{ps}T_s + \varepsilon_p c_{vg}T_s \sum_{i=1}^n C_{p_i}) = \rho_P \sum_{i=1}^n (\Delta H_{ads_i} \frac{\partial q_i}{\partial t}) - \frac{3}{R_p} h_{sg}(T_s - T_g) \quad (\text{Ec.2.37})$$

Balance de energía en la pared del lecho

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_P c_{ps}T_w) = \frac{2\pi R_w}{S_w} h_w(T_g - T_w) - \frac{2\pi(R_w+e_w)}{S_w} u(T_w - T_{ext}) \quad (\text{Ec.2.38})$$

Condiciones iniciales y de frontera

$$T_g(t, 0^+) = T_g(t, 0^-) + \frac{\lambda}{uc c_{ps}} \frac{\partial}{\partial z}(T_g) \quad (\text{Ec.2.39-1})$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(T_g(t, L)) = 0 \quad (\text{Ec.2.39-2})$$

$$T_x(0, z) = T_{g_entrada} \quad (\text{Ec.2.39-3})$$

Donde: T_x es la temperatura en K, los subíndices g, s, w y ext se refieren al gas, sólido, pared del lecho y ambiente, respectivamente, λ es el coeficiente de dispersión de calor axial en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, c_{px} es el calor específico a presión constante en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, c_{vx} es el calor específico a volumen constante en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, h_x es el coeficiente interno de transferencia de calor por convección en $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$, ΔH_{ads_i} es el calor isostérico promedio en J mol^{-1} , R_w es el radio interior del lecho en m, S_w es el área transversal del lecho en m^2 y e_w es el grosor de pared del lecho en m.

Con respecto al cambio de presión, este puede ser estimado de diferentes maneras según el tipo de configuración que se tenga al interior del lecho [50]. Para pellets se utiliza la ecuación de Ergun (Ecuación 2.40), mientras que para monolitos y estructuras laminadas se usa la ecuación Hagen–Poiseuille (Ecuación 2.41).

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon_\lambda)^2}{\varepsilon_\lambda^3} \frac{\mu_g}{d_p^2} u + 1.75 \frac{(1-\varepsilon_\lambda)}{\varepsilon_\lambda^3} \frac{\rho_p}{d_p^2} u^2 \quad (\text{Ec.2.40})$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{32\mu_g}{d_p^2 \varepsilon_\lambda} u \quad (\text{Ec.2.41})$$

CAPÍTULO III

3 ANÁLISIS CRÍTICO, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación.

De acuerdo con la revisión de la literatura, los estudios relacionados con la adsorción de CO₂ en materiales carbonosos solo se centran en mejorar las propiedades texturales y elementales del material que fomenten una mayor capacidad de adsorción y selectividad, sin tener en cuenta la estructuración para una aplicabilidad a escala industrial. Existen vacíos respecto al estudio de metodologías que permitan crear estructuras monolíticas del material con geometrías ordenadas que mejoren los procesos de transferencia de masa y resistencia mecánica, sin afectar significativamente a sus propiedades fisicoquímicas. Así mismo, pocos autores han utilizado la tecnología de estructuración 3D con materiales de tipo carbonoso que sean aplicables a la adsorción de CO₂.

3.2 Aportación científica

El presente proyecto plantea utilizar la manufactura aditiva, uno de los procesos industriales más revolucionarios de los últimos años, para estudiar desde el punto de vista científico y tecnológico el diseño, síntesis y aplicación de estructuras geométricas complejas en la adsorción de CO₂ en corrientes gaseosas.

Así, se propone la obtención de carbón activado dopado con nitrógeno para la adsorción de CO₂ mediante una síntesis de un solo paso utilizando un precursor lignocelulósico residual, así como el prototipado y extrusión de diferentes estructuras monolíticas mediante impresión 3D que permitan optimizar

las propiedades mecánicas y de transferencia de masa, sin afectar significativamente las propiedades texturales y fisicoquímicas respecto a las del carbón activado en polvo.

3.3 Hipótesis

La estructura geométrica de los monolitos de carbón activado obtenida mediante manufactura aditiva le otorgará propiedades mecánicas y mejorará la transferencia de masa sin afectar significativamente la capacidad de adsorción y selectividad hacia el CO₂ con respecto al carbón activado en polvo.

3.4 Objetivos

3.4.1 Objetivo general.

Diseñar, sintetizar y estructurar monolitos de carbón activado dopado con nitrógeno con geometrías ordenadas mediante la tecnología de manufactura aditiva para su aplicación en la adsorción de CO₂.

3.4.2 Objetivos específicos:

1. Diseñar, sintetizar y caracterizar un carbón activado mediante activación química.
2. Establecer las condiciones de extrusión del carbón activado utilizando carboximetilcelulosa como aglomerante.
3. Extruir estructuras ordenadas de carbón activado en forma monolítica mediante manufactura aditiva variando el grosor de pared, porcentaje de relleno y temperatura de tratamiento térmico.

4. Estudiar el efecto de la geometría y aglomerante en las propiedades mecánicas, superficiales y composición elemental del monolito.
5. Determinar la capacidad de adsorción y selectividad de las estructuras monolíticas y polvos en la adsorción de CO₂.
6. Validar un modelo de transferencia de masa de bidispersión para el proceso de adsorción en lecho fijo utilizando los datos experimentales de adsorción.

CAPÍTULO IV

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Precursores

Se utilizó cáscara de nuez como precursor del carbón activado; este material es un subproducto de la industria alimentaria, el cual se obtuvo de una empresa local. El precursor fue lavado con agua destilada varias veces hasta obtener una solución incolora. Posteriormente fue secada a 105°C y almacenada hasta su utilización.

Todos los productos químicos utilizados fueron de grado reactivo analítico. Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), ácido clorhídrico (HCl) y el carbonato de potasio (K_2CO_3) fueron proporcionados por DEQ. Como aglomerantes fue utilizado carboximetilcelulosa de alta viscosidad (CMC) proporcionada por Sigma Aldrich.

El CO_2 y N_2 para las pruebas de adsorción fueron proporcionados por Praxair con una concentración de 99.999%

4.2 Producción de carbón activado dopado con nitrógeno

4.2.1 Síntesis de carbón activado dopado con nitrógeno.

La síntesis del CA dopado con nitrógeno se realizó mediante activación química *in-situ*, combinando las metodologías de *Han et al.* [41] y *Singh et al.* [43]. La cáscara de nuez se trituró y tamizó hasta obtener tamaño de partícula promedio de 275 μm . Posteriormente, se impregnó con una solución saturada de urea a diferentes relaciones en peso de urea/cáscara de nuez (1, 2 y 3) y se calentó a 80°C hasta formar una pasta uniforme. La pasta resultante se secó a

105°C por 12 horas en un horno por convección (Shel lab FX14-2). A continuación, se realizaron diferentes mezclas sólido-sólido variando la relación en peso de agente activante K₂CO₃/cáscara de nuez impregnada con urea (1, 1.5 y 2) y se colocaron 15 gr de muestra en una nave de pirólisis. La muestra fue calentada en atmósfera de nitrógeno utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta la temperatura de activación (500 °C, 600 °C ó 700 °C). Una vez alcanzada la temperatura de activación se dejó constante durante 2 horas y posteriormente la muestra se dejó enfriar en atmosfera inerte hasta temperatura ambiente. Los experimentos de carbonización se llevaron a cabo por duplicado para determinar la repetibilidad de cada una de las series experimentales. Luego, los CA resultantes se lavaron con solución de HCl al 5% y posteriormente fueron enjuagados con agua destilada hasta que el pH del filtrado fuera neutro. Finalmente, el CA filtrado se secó a 105°C por 12 horas. Los materiales obtenidos se denotaron CN_X_Y_Z, donde X es la relación de impregnación de urea, Y la relación de impregnación de K₂CO₃ y Z la temperatura de activación.

Los CA dopados con nitrógeno fueron caracterizados de acuerdo con lo descrito en la sección 4.2.2 y se calculó el porcentaje de rendimiento (%Y) mediante la ecuación 4.1.

$$\%Y = \frac{M_{CN_X_Y_Z}}{M_{CN_X}} * 100 \quad (\text{Ec.4.1})$$

Donde, $M_{CN_X_Y_Z}$ es la masa del CA filtrado y M_{CN_X} es la masa de la mezcla urea/cáscara de nuez.

4.2.2 Caracterización de CA dopado con nitrógeno

Las propiedades texturales fueron determinadas mediante la adsorción y desorción de nitrógeno a -197 °C utilizando un equipo volumétrico de baja presión Micrometrics TriStar II Plus. Las muestras fueron desgasificadas a 120°C durante 12 horas. El área superficial efectiva (S_{BET}) fue calculada utilizando el método Brunauer– Emmett–Teller (BET) en el rango de presión relativa (P/P_0)

de 0.05 a 0.25 [74]. El volumen de microporo menor a 0.8 nm ($V_{ult-mic}$) y distribución de poros se determinaron utilizando el método de teoría funcional de la densidad no lineal (NLDFT, por sus siglas en inglés) mediante el software SAIEUS de Micromeritics®. El contenido de C, H, O y N fue determinado mediante un analizador elemental CHNS/O (Thermo Scientific FLASH 2000).

Los materiales sintetizados a condiciones óptimas según el diseño de experimentos (Sección 4.2.3) fueron caracterizados adicionalmente por: microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico de escaneo de emisiones de campo (FESEM, JOEL JSM-6701F), con un voltaje de aceleración de 5 kV y magnificaciones de 20Kx y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro de fotoelectrones con fuente de rayos X Thermo Scientific ESCALAB250xi.

4.2.3 Diseño experimental

Las condiciones óptimas en la síntesis de los CA dopados con nitrógeno a partir de cáscara de nuez se determinaron usando un diseño factorial 2^3 seguido de un diseño central compuesto. Cuatro respuestas (rendimiento $\%Ren$, área superficial S_{BET} , volumen de microporos menor a 0.8 nm $V_{ult-mic}$ y contenido de nitrógeno $\%N$) fueron optimizadas simultáneamente mediante el estudio de los factores X: relación cáscara de nuez/urea, Y: relación de impregnación/agente activante y Z: temperatura de activación a los niveles que se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Factores y niveles diseño experimental para la síntesis de AC dopados con nitrógeno.

Variable independiente	Código del factor	Código del nivel		
		-1	0	1
		Nivel		
Relación de impregnación urea/cáscara de nuez (NC_X) [w/w]	X	1	2	3

Relación de impregnación K ₂ CO ₃ /NC_X[w/w]	Y	1	1.5	2
Temperatura de activación [°C]	Z	500	600	700

Se ajustó el modelo de regresión lineal (Ec. 4.2) para representar los datos experimentales obtenidos en el diseño factorial 2³.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^l \beta_i X_i + \sum_{i=1}^l \sum_{j>i}^l \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^l \sum_{j>i}^l \sum_{k>j}^l \beta_{ijk} X_i X_j X_k + \varepsilon \quad (\text{Ec.4.2})$$

Donde Y es la variable o respuesta independiente, β_0 es un coeficiente constante, β_i , β_{ij} , β_{ijk} son los coeficientes para los efectos de interacción lineal, doble y triple, respectivamente, X_i , X_j , X_k son las variables o factores independientes, y ε es el error aleatorio.

Para probar la curvatura de la superficie de respuesta se agregaron puntos centrales y axiales a los datos existentes para construir el modelo cuadrático representado en la ecuación 4.3.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^l \beta_i X_i + \sum_{i=1}^l \sum_{j>i}^l \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^l \sum_{j>i}^l \sum_{k>j}^l \beta_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i=1}^l \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (\text{Ec.4.3})$$

Donde β_{ii} son los coeficientes para el efecto cuadrático.

Se utilizó un análisis de varianza para medir la magnitud de los efectos de los factores en las variables de respuesta estudiadas. El coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2) se utilizó como una medida de la proporción de la variabilidad observada total descrita por el modelo. Se usaron modelos cuadráticos para construir las superficies de las variables de respuesta y para encontrar el valor máximo de las respuestas mediante el software Design expert (versión 11.0.0, Stat-Ease, Inc., EE. UU).

4.2.4 Optimización multivariables para los CA dopados con nitrógeno

Se utilizó el enfoque de función de deseabilidad para la optimización multivariable de las respuestas estudiadas. Las respuestas fueron normalizadas utilizando una función lineal de exponentes, es decir “s=1” (Ec.4.4). La función de deseabilidad se estableció como la media geométrica (Ec.4.5) de las respuestas normalizadas con un peso ponderado igual (r=1) para cada una de ellas.

$$d_i(x) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{si } y_i(x) \leq y_{i,min} \\ \left(\frac{y_i(x) - y_{i,min}}{y_{i,max} - y_{i,min}} \right)^s & \text{si } y_{i,min} < y_i(x) < y_{i,max} \\ 1 & \text{si } y_i(x) \geq y_{i,max} \end{array} \right\} \quad (\text{Ec.4.4})$$

$$D = \left(\prod d_i^{r_i} \right)^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad (\text{Ec.4.5})$$

La optimización numérica se realizó mediante el software Design expert (versión 11.0.0, Stat-Ease, Inc., EE. UU), para todas las variables se tomaron 50 puntos de diseño en el rango de estudio, como objetivo se fijó la mayor deseabilidad cuando se maximizaran todas las respuestas.

4.3 Fabricación de monolitos mediante impresión 3D

La impresión de monolitos se realizó mediante la formación libre de extrusión (EFF), utilizando una impresora 3D de modelado por deposición fundida FDM para el control del movimiento cartesiano (Biqu B1, Bigtreetech), acoplado a un micro extrusor mecánico de tipo tornillo. El micro extrusor se basó en los sistemas planteados por *Mantelli et al. 2021* y *Pusch et al. 2018* [75], [76] como se muestra en la figura 4.1. El sistema de extrusión se basó en el principio de tornillo sin fin con tuercas bloqueadas acoplado a un sistema de engranajes paralelos con relación de dientes 12 a 1.

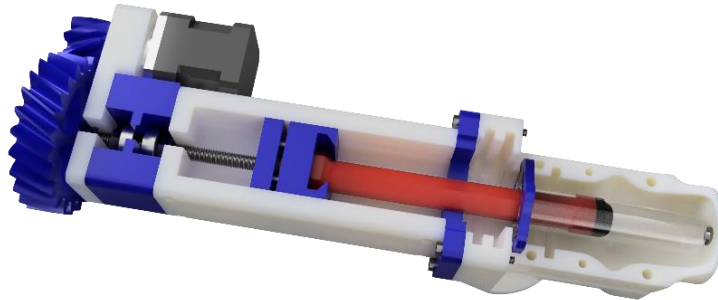


Figura 4.1 Sistema de extrusión para impresión 3D de materiales carbonosos

4.3.1 Preparación de mezclas CA-aglomerante

Los CA dopados con nitrógeno seleccionados en la sección 4.2.3 fueron triturados mediante un molino vibratorio (Benchmill 50, Rock Lab) durante 5 minutos. Se tamizó con malla 400 dando como resultado tamaño de partículas menores a 45 μm . Posteriormente, el CA fue mezclados mecánicamente con soluciones de CMC con concentración en el rango de 1% al 5% w/w y relaciones másicas de 1 a 3.5. El rango óptimo de operación se determinó mediante una prueba de jeringa utilizando el microextrusor planteado anteriormente.

4.3.2 Volumen de extrusión para la impresión 3D de monolitos.

El volumen de extrusión se determinó variando el número de pasos del motor utilizado. Para todas las boquillas, se diseñaron cilindros de 20 mm de diámetro y 3 mm de alto con un 50% de porcentaje de relleno. El número de pasos óptimos se estableció cuando el diámetro del monolito y grosor de pared de la estructura es menor al 1% con respecto al cilindro simulado. Una vez determinado el punto óptimo, se varió el diámetro del monolito entre 3 y 20 mm

y la altura entre 5 y 50 mm, con el fin de determinar la resolución (capacidad de reconocer dos líneas separadas) y máxima capacidad de trabajo del extrusor.

4.3.3 Estructuración de pastas CA-aglomerante.

Los prototipos de los monolitos se modelaron y triangularon en coordenadas cartesianas mediante el software Autodesk Fusion 360 variando el grosor de pared y porcentaje de vacío mostrado en la tabla 7. La pasta se imprimió en estructuras cilíndricas capa a capa con ángulo de contacto entre capas de 90°, la altura de capa se estableció como el 50% de la boquilla utilizada. Los modelos de monolitos fueron procesados a código de capa por capa mediante el software Ultimaker Cura 4.7. Una vez impresas las estructuras monolíticas se dejaron secar a las condiciones ambientales por 12h, y posteriormente fueron tratadas térmicamente a 400 y 600°C en atmósfera de nitrógeno por dos horas, con el fin de eliminar el material volátil del aglutinante usado. Los monolitos terminados se denominaron ACm_A_B_C, donde A es el diámetro de la boquilla, B el factor de relleno del monolito y C es la temperatura del tratamiento térmico.

Tabla 4.2 Condiciones de impresión de monolitos.

Nivel	Diámetro de boquilla ØN (mm)	Factor de relleno (%)
-1	0.42	30
0	0.62	50
1	0.82	70

4.3.4 Caracterización de monolitos de CA.

Los monolitos ACm fueron caracterizados con las mismas técnicas y condiciones expuestas anteriormente para los CA (fisorción de nitrógeno, SEM, XPS) y la determinación de punto isoeléctrico mediante un método de titulación

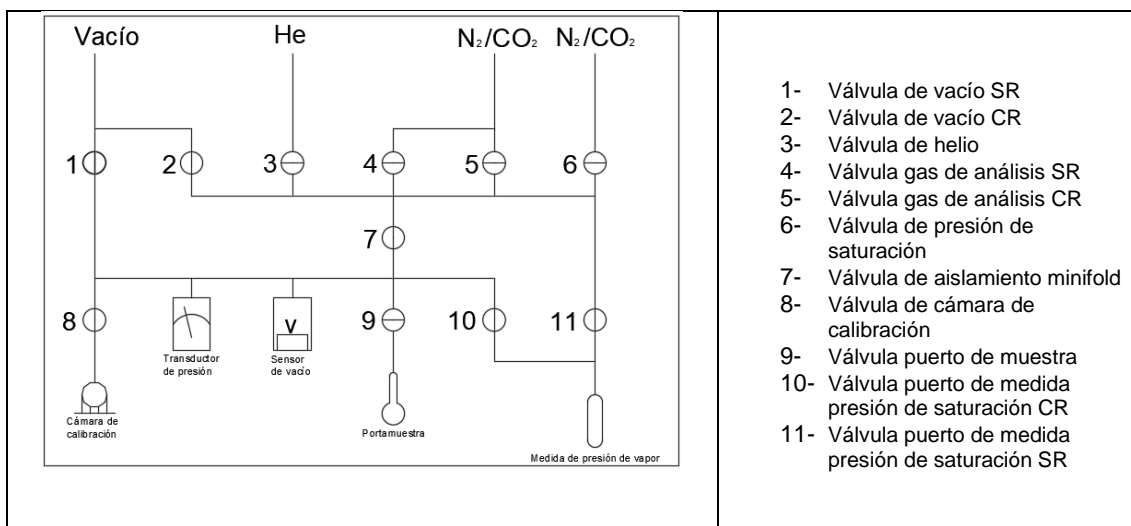
ácido/base informado por *García-Reyes et al.*[77]. Adicionalmente, se midieron las propiedades mecánicas. La resistencia a la compresión se determinó utilizando la norma ASTM C695-15, a estructuras cilíndricas de 10 mm de diámetro y 10 mm de altura, usando una prensa hidráulica Astron modelo 5980, acoplada a una celda de resistencia de 25 KN. La dureza de los monolitos se midió mediante la norma ASTM C3802-16, medida con una malla número 100.

4.4 Adsorción de gases.

Los CA y monolitos seleccionados se midieron en la adsorción monocomponente al CO₂ y N₂ por medio de adsorción volumétrica (isotermas de adsorción) y en lecho fijo (curvas de ruptura).

4.4.1 Isotermas de adsorción y desorción de CO₂ y N₂

Las isotermas de adsorción/desorción se obtuvieron usando un equipo volumétrico *Micrometrics ASAP 2000* de baja presión acoplado a un baño de agua para controlar la temperatura del sistema, en el cual hizo fluir gases puros (CO₂ y N₂) a diferentes temperaturas (25, 40, 65 °C). Antes de cada análisis, las muestras fueron desgasificadas a 150 °C en la cámara de análisis durante 12h.



- 1- Válvula de vacío SR
- 2- Válvula de vacío CR
- 3- Válvula de helio
- 4- Válvula gas de análisis SR
- 5- Válvula gas de análisis CR
- 6- Válvula de presión de saturación
- 7- Válvula de aislamiento manifold
- 8- Válvula de cámara de calibración
- 9- Válvula puerto de muestra
- 10- Válvula puerto de medida presión de saturación CR
- 11- Válvula puerto de medida presión de saturación SR

Figura 4.2 Esquema de conexión y válvulas "manifold" Micrometrics ASAP 2000 [78]

Los parámetros de la isoterma de Langmuir dependientes de la temperatura fueron ajustadas a los datos experimentales obtenidos con el fin de determinar su capacidad máxima adsorción y calor de adsorción (Ec.2.3). El valor límite de la selectividad de gases binarios usando la ley de Henry (Ec.2.10).

4.4.2 Pruebas de adsorción en lecho fijo

Las pruebas de adsorción en lecho fijo se realizaron en un lecho empacado acoplado a un cromatógrafo de gases (Varian 3380) con detector TCD (Figura 4.3). El lecho empacado utilizado, se conformó por dos zonas. La primera una zona inerte constituida por lana de vidrio a los extremos y un centro de bolas de vidrio de 2 mm, esto con el fin de minimizar el volumen muerto de la instalación y una mejor dispersión de la mezcla de gases a estudiar. Seguido de una zona activa constituida por la estructura adsorbente a estudiar cuyas dimensiones y cantidad de material adsorbente se presentan en el anexo 1.

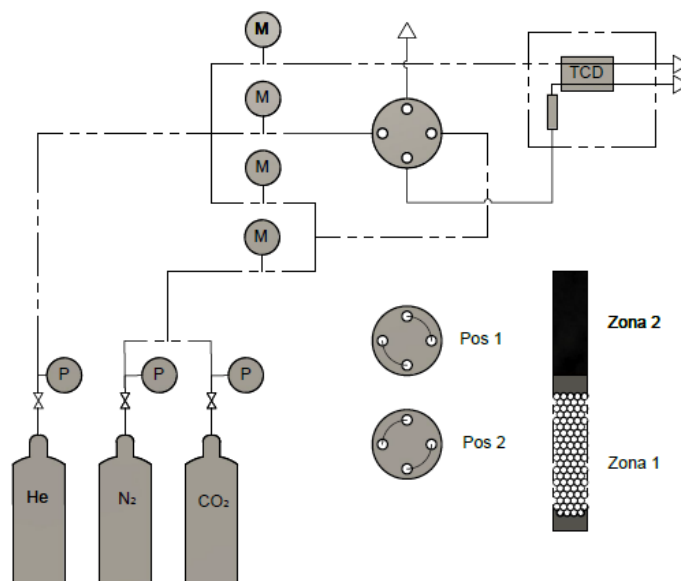


Figura 4.3 Montaje experimental cinéticas de adsorción en lecho fijo

El lecho fue activado a 120°C durante toda la noche utilizando un flujo de 30 mLmin^{-1} de He. Para la medición de la cinética de adsorción se programó la temperatura del equipo a las condiciones de las isotermas de adsorción ($25, 40, 65^{\circ}\text{C}$). Los gases estudiados (CO_2 y N_2), se ajustaron a un flujo de 5 mL min^{-1} y se diluyó con helio hasta alcanzar caudales totales de $30, 60$ y 90 mL min^{-1} . El gas de referencia del sensor TCD se ajustó a 30 mL min^{-1} , temperatura de 200°C y temperatura de filamento de 250°C .

Para un experimento típico, se hizo fluir He durante 5 minutos con la válvula de dos vías en posición 1, con el fin de obtener la línea base para la medición. A continuación, se cambió la válvula a la posición 2 ingresando la mezcla de gases al lecho hasta que la señal en el detector fue estable. Para la desorción, se situó el sistema en posición 1 y se dejó fluir He de nuevo, hasta que la señal del sensor fuera de nuevo constante.

4.4.2.1 Procesamiento de datos.

Las señales obtenidas del sensor TCD para todas las curvas de ruptura fueron procesadas utilizando el software Origin (OriginLab 2021). Para ello, se

tomó la señal estable inferior como 0 y la señal estable superior como 1, obteniendo así la relación C/C_0 para cada experimentación. El suavizado de la señal se tomó en un rango de 1×10^{-3} para todos los gases. Cada curva de ruptura fue interpolada linealmente en 60 puntos con el fin de alimentar los datos al modelo de simulación.

4.5 Simulación de curvas de ruptura en lecho fijo

4.5.1 Volumen muerto.

A escala de laboratorio, las simulaciones de curvas de ruptura requieren la determinación de la dispersión y el tiempo de retención debido al volumen vacío en la instalación. Dicho volumen representa una fracción importante del volumen total del sistema. Se necesitan curvas de avance experimentales de un compuesto no adsorbente, Se utilizó He diluido en N_2 a las mismas condiciones de adsorción de CO_2 y N_2 las cuales se modelaron con un patrón de flujo de volumen vacío.

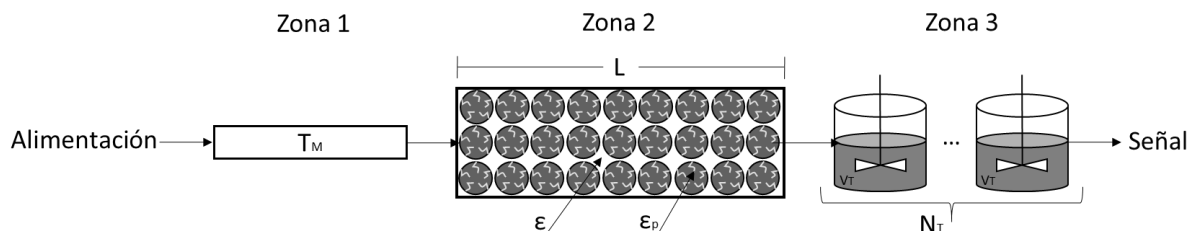


Figura 4.4 Zonas de flujo de vacío [68].

Se consideró un patrón de flujo como se muestra en la figura 4.4. Se supone que el volumen vacío se divide en tres partes diferentes: una parte del volumen vacío en un tubo de flujo pistón seguido del volumen vacío correspondiente en la porosidad de las partículas y la porosidad del lecho y conectado a una serie de tanques perfectamente mezclados en serie que suman dispersión y tiempo de retardo. Para todas las curvas de ruptura de He, se varió

el volumen de un tanque (V_t) el tiempo de retardo T_D , hasta tener una representación de la curva experimental.

4.5.2 Modelado de las curvas de ruptura de CO_2 y N_2

Los datos experimentales de la adsorción de lecho fijo de las mezclas CO_2/He y N_2/He fueron ajustadas usando el modelo descrito por *Brea, et al.* [79] con algunas modificaciones enfocadas a lechos monolíticos. La transferencia de masa fue descrita utilizando las ecuaciones Ec.2.11 a la 2.13. Las cuales, considera: La fase gaseosa se comporta como el gas ideal, los gradientes de masa y velocidad son insignificantes en la dirección radial del lecho, el lecho es tubular y la dispersión axial se considera en la fase de gas y es modelada por la correlación de *De Ligny* [80] $D_L = 0.73D_m + \frac{u R_p/\varepsilon}{1 + \frac{9.49 \varepsilon D_m}{2 u R_p}}$, donde u es la velocidad normal al lecho y D_m es la difusividad molecular del gas, en los sistemas de componentes múltiples la velocidad varía según el balance de masa total a lo largo del lecho y la isoterma de adsorción esta representada por la isoterma de Langmuir dependiente de la temperatura. Teniendo en cuenta, que las estructuras monolíticas evaluadas presentan macroporos y microporos se seleccionó el modelo de transferencia de masa por transferencia bidispersa (Ec.2.23).

Los coeficientes resistencia a la transferencia de masa global del sistema se describe por la Ec.2.18 el cual consta de dos resistencias conectadas en serie. La primera la resistencia externa la cual fue modelada utilizando el coeficiente masico de la ley lineal de Fick $k^{ext} = a_s k_{fi}$, donde a_s es el área expuesta de la estructura monolítica en m^2/m^3 calculada a partir de las estructuras diseñadas en el software fusión 360 (AutoCad) y k_{fi} es el coeficiente en la fase fluida el cual fue calculado utilizando la correlación de *Dwivedi and Upadhyay* [81] $k_{fi} = \frac{u}{\varepsilon Sc^{2/3}} \left(\frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}} \right)$, donde Sc es el numero de Smich y Re es el numero de Reynolds .La resistencia en la interna en los macroporos se modelo utilizando la correlación de *Glueckauf* [82] asumiendo una estructura de bastones en forma

de cilindros $k^{int} = \frac{8 D_{mic}^e}{R_p^2}$ donde D_{mic}^e es la difusividad efectiva en los macroporos

calculada mediante la correlación de *Bosanquet* [83] $D_{mic}^e = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right)^{-1}$.

La resistencia en los microporos se modeló utilizando un coeficiente dependiente de la temperatura empleando la ecuación de Arrhenius $k_s = k_{s0} e^{\frac{-E_{diff}}{RT}}$. Donde el factor pre exponencial k_{s0} y la energía de adsorción E_{diff} fueron variados con el fin de minimizar el coeficiente de determinación ajustado a los datos experimentales alimentados al modelo.

La transferencia de energía fue modelada utilizando las ecuaciones 2.36 a la 2.39 y la pérdida de carga mediante la ecuación 2.40.

Las ecuaciones diferenciales parciales se discretizaron mediante el método de colocación ortogonal por elemento finito, con polinomios de Hermite de tercer orden. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante se resolvió utilizando el paquete ODEPACK con programación en Fortran. Diferentes sets de ajustes se realizaron simultáneamente. 3 conjuntos variando los flujos a temperatura constante (25 °C, 40 °C y 65 °C), 3 conjuntos variando la temperatura a flujo constante (30 mL min⁻¹, 60 mL min⁻¹ y 90 mL min⁻¹) y un conjunto con las nueve curvas experimentales obtenidas. Para determinar la calidad de ajuste al modelo planteado, se determinó la desviación con respecto a la masa absorbida predicha por las isothermas de adsorción y la desviación del modelo con respecto a los valores experimentales mediante el coeficiente de determinación ajustado.

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS

5.1 Propiedades de los precursores.

La cáscara de nuez, subproducto primario que representa aproximadamente 45% del peso total de la producción de nuez, fue elegida precursor de carbón activado. Factores como el bajo contenido de humedad y de cenizas, así como alto contenido de carbono y carbono fijo son relevantes para la obtención de materiales carbonosos adsorbentes de buena calidad. Los valores de estas propiedades para la cáscara de nuez son presentados en la Tabla 5.1. Dichos valores son similares a los que se reportan para otros precursores lignocelulósicos probados en la fabricación de carbones activados empleados en la adsorción en gases [15], [30]: carbono fijo en el rango de 9 al 22%, ceniza menor al 14% y material volátil del 69% al 82% [84].

Tabla 5.1 Análisis elemental y próximo de la cáscara de nuez

Análisis	Contenido	Porcentaje en peso
Elemental	C	47.6
	H	1.49
	O	48.07
	N	2.84
Próximo	Humedad	7.06
	Cenizas	1.04
	Carbono volátil	65.1
	Carbono fijo	26.8

La Figura 5.1 presenta el análisis termogravimétrico de la cáscara de nuez, el cual reveló 3 eventos térmicos importantes en el rango de temperaturas de 30 a 800 °C. El primero de ellos se presenta entre 30 y 120 °C y es característico de la pérdida de humedad del material. Esto es seguido por dos

eventos solapados entre sí en el rango de temperaturas de 180 y 380 °C con una pérdida de peso aproximada del 60 %, asociado a la degradación de la hemicelulosa y celulosa, y lignina, respectivamente. Por último, se presenta una caída de peso progresiva asociada a la degradación de lignina y remanentes de compuestos volátiles presentes en el material. Por lo tanto, se recomienda la selección de temperaturas superiores a estos eventos térmicos para la pirólisis del precursor y consecuente formación de carbones activados.

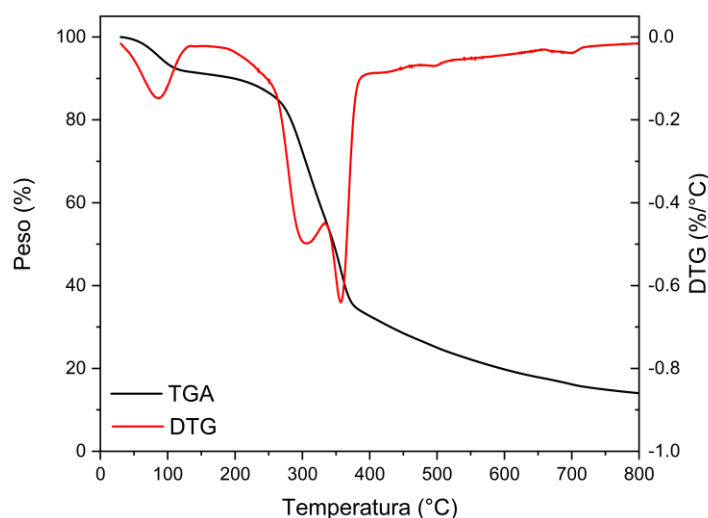


Figura 5.1 Análisis termogravimétrico de la cáscara de nuez

5.2 Síntesis de carbón activado dopado con nitrógeno.

5.2.1 Análisis estadístico

La Tabla 5.2 presenta las condiciones experimentales y valores de las respuestas estudiadas en la síntesis de CA dopado con nitrógeno a partir de cáscara de nuez y urea.

Tabla 5.2 Matriz de diseño y respuestas experimentales para la síntesis de CA dopados con nitrógeno

Corrida	Nivel del factor			Rendimiento (%)	Área superficial (m ² g ⁻¹) *	Volumen de microporo menor 0.8nm (cm ³ g ⁻¹) *	Contenido de N (%)
	X	Y	Z				
1	1	1	500	20.8			
2	1	1	500	21.2	511	0.126	3.42
3	3	1	500	10.7			
4	3	1	500	11.6	482	0.083	5.32
5	1	2	500	18.5			
6	1	2	500	18.5	432	0.096	3.09
7	3	2	500	13.7			
8	3	2	500	14.3	464	0.095	3.92
9	1	1	700	15.3			
10	1	1	700	16.4	1170	0.279	0.92
11	3	1	700	6.2			
12	3	1	700	4.7	1111	0.058	1.64
13	1	2	700	15.2			
14	1	2	700	14.2	978	0.247	1.12
15	3	2	700	8.6			
16	3	2	700	8.0	1019	0.087	0.98
17	1	1.5	600	17.4			
18	1	1.5	600	16.4	826	0.218	2.17
19	3	1.5	600	11.5			
20	3	1.5	600	8.7	1117	0.140	3.97
21	2	1	600	11.5			
22	2	1	600	13.4	1424	0.179	4.51
23	2	2	600	12.2			
24	2	2	600	12.2	1229	0.171	4.03
25	2	1.5	500	14.5			
26	2	1.5	500	14.7	1014	0.150	4.45
27	2	1.5	700	7.9			
28	2	1.5	700	8.1	2202	0.141	1.24
29	2	1.5	600	10.8			
30	2	1.5	600	11.3	1642	0.215	4.27
31	2	1.5	600	11.5			
32	2	1.5	600	12.3	1495	0.204	4.24
							4.16

X: Relación de impregnación urea/cáscara de nuez "NC_X" (w/w)

Y: Relación de impregnación "K₂CO₃/NC_X" (w/w)

Z: Temperatura de activación (°C)

* Las incertidumbres en el análisis de fisisorción de nitrógeno a las presiones relativas evaluadas son insignificantes [85], por ello se omiten las réplicas de los puntos factoriales y axiales.

El análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) con un nivel de confianza del 95% para las respuestas estudiadas se presentan en las tablas 5.3 a la 5.6. El valor p (probabilidad en contra de la hipótesis nula) de la curvatura para todas las respuestas fue menor a 0.05, lo que significa que hay un punto de inflexión en la región estudiada para todas las respuestas. Por lo tanto, el modelo lineal no es apropiado para representar el espacio de diseño, y por esta razón, es necesario el utilizar un diseño central compuesto con el fin de ajustar modelos que predigan el comportamiento en el área estudiada.

Tabla 5.3 Análisis de varianza del rendimiento, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	347.02	3	115.7	61.5	<0.0001	
Curvatura	14.73	1	14.7	7.8	0.0135	Significativo
Residual	28.23	15	1.9			
Falta de ajuste	24.08	4	6.0	16.0	<0.0001	Significativo
Error puro	4.15	11	0.4			
Total	389.98	19				

Tabla 5.4 Análisis de varianza del área superficial, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	7.32×10^5	3	2.44×10^5	65.3	0.0002	
Curvatura	1.02×10^6	1	11.02×10^6	272.7	<0.0001	Significativo
Residual	1.87×10^4	5	3732			
Falta de ajuste	7857	4	1964	0.18	0.9211	No Significativo
Error puro	1.08×10^4	1	1.08×10^4			
Total	1.77×10^6	9				

Tabla 5.5 Análisis de varianza del volumen de ultramicroporos, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	0.0366	3	0.0122	4.84	0.0394	
Curvatura	0.0149	1	0.0149	5.91	0.0454	Significativo
Residual	0.0177	7	0.0025			
Falta de ajuste	0.0175	4	0.0044	89.96	0.0019	Significativo
Error puro	0.0001	3	4.87x10-5			
Total	0.0692	11				

Tabla 5.6 Análisis de varianza del contenido de nitrógeno, determinado mediante un diseño factorial con puntos centrales

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	17.348	3	5.783	32.03	0.0002	
Curvatura	7.504	1	7.504	41.57	0.0004	Significativo
Residual	1.264	7	0.181			
Falta de ajuste	1.257	4	0.314	134.66	0.0010	Significativo
Error puro	0.007	3	0.002			
Total	26.116	11				

Aplicando los modelos cuadráticos y descartando los términos no significativos, los datos del ANOVA para los modelos cuadráticos simplificados y jerárquicos de las respuestas evaluadas se presentan en las tablas 5.7 a la 5.10. De acuerdo con los datos del ANOVA, los factores individuales más significativos para todas las respuestas fueron la relación de impregnación de urea/cáscara de nuez (X) y la temperatura de activación (Z), la interacción doble más importante fue entre las relaciones de impregnación de urea y la relación de impregnación del agente activante (XY) para el rendimiento, y la interacción de la relación de impregnación de urea y la temperatura (XZ) para el volumen de ultramicroporos. Con respecto a los términos cuadráticos, la variable que más afectó a las respuestas fue la relación de impregnación de urea (X^2) siendo no significativa

únicamente en el volumen de ultramicroporos, seguido por la temperatura de activación (Z^2) la cual afectó al volumen de ultramicroporos y contenido de nitrógeno. Si bien la relación de impregnación de agente activante (Y) no fue un factor significativo en forma individual para todas las respuestas, este se incluye en los modelos de rendimiento y área superficial debido al principio de jerarquía ya que en estos son significativos la interacción XY y el término Y^2 , respectivamente.

Tabla 5.7 Análisis de varianza del rendimiento, determinado mediante un diseño central compuesto

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	482.2	5	96.4	137.5	<0.0001	Significativo
X	287.7	1	287.7	410.1	<0.0001	
Y	0.7	1	0.7	1.0	0.3235	
Z	145.0	1	145.0	206.7	<0.0001	
XY	21.6	1	21.6	30.9	<0.0001	
X^2	27.1	1	27.1	38.6	<0.0001	
Residual	18.2	26	0.7			
Falta de ajuste	7.7	9	0.9	1.4	0.2697	No significativo
Error puro	10.5	17	0.6			
Total	500.4	31				

Tabla 5.8 Análisis de varianza del área superficial, determinado mediante un diseño central compuesto

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	3258697	5	651739	32.4	<0.0001	Significativo
X	7618	1	7618	0.4	0.5522	
Y	33178	1	33178	1.6	0.2281	
Z	1279493	1	1279493	63.6	<0.0001	
X^2	998407	1	998407	49.6	<0.0001	
Y^2	153034	1	153034	7.6	0.0202	
Residual	201264	10	20126			
Falta de ajuste	190459	9	21162	2.0	0.5070	No significativo
Error puro	10805	1	10805			

Total	3459961	15
-------	---------	----

Tabla 5.9 Análisis de varianza del volumen de ultramicroporos, determinado mediante un diseño central compuesto

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	0.0564	4	0.0141	26.4	<0.0001	Significativo
X	0.0253	1	0.0253	47.5	<0.0001	
Z	0.0069	1	0.0069	12.9	0.0043	
XZ	0.0142	1	0.0142	26.6	0.0003	
Z ²	0.0100	1	0.0100	18.8	0.0012	
Residual	0.0059	11	0.0005			
Falta de ajuste	0.0031	4	0.0008	2.0	0.1993	No significativo
Error puro	0.0027	7	0.0004			
Total	0.0622	15				

Tabla 5.10 Análisis de varianza del contenido de nitrógeno, determinado mediante un diseño central compuesto

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	32.625	4	8.1562	34.84	<0.0001	Significativo
X	2.607	1	2.6067	11.13	0.0054	
Z	20.439	1	20.4393	87.31	<0.0001	
X ²	1.597	1	1.5973	6.82	0.0215	
Z ²	2.770	1	2.7702	11.83	0.0044	
Residual	3.043	13	0.2341			
Falta de ajuste	3.036	10	0.3036	125.43	0.0010	Significativo
Error puro	0.007	3	0.0024			
Total	35.668	17				

X: Relación de impregnación urea/cáscara de nuez "NC_X" (w/w)

Y: Relación de impregnación "K₂CO₃/NC_X" (w/w)

Z: Temperatura de activación (°C)

Para todas las respuestas, los modelos cuadráticos simplificados son presentados en las ecuaciones 5.1 a la 5.4. El signo positivo delante de los

términos representa el efecto sinérgico con la respuesta mientras que el signo negativo indica un efecto antagónico. La calidad de los modelos desarrollados se evaluó con base en el valor de los coeficientes de determinación ajustado (r^2_{adj}) y el coeficiente de determinación de predicción (r^2_{pre}), los cuales se muestran en la tabla 5.11. Para todos los modelos el valor de r^2_{adj} fue mayor a 0.87 lo que indica que solo el 13% de los datos experimentales se encuentran fuera de la variabilidad observada para las respuestas en el espacio del diseño estudiado. Con respecto r^2_{pre} todos los modelos presentaron valores superiores a 0.8, lo cual es razonable con respecto a r^2_{adj} ya que su diferencia es inferior a 0.2, así mismo, este valor se encuentra en el rango adecuado para la optimización multivariable mediante superficie de respuesta utilizando el método de función de deseabilidad [86], brindando una buena predicción en la optimización de todas las respuestas en el espacio de diseño estudiado.

Tabla 5.11 Estadística de ajuste de los modelos cuadráticos simplificados

	r^2_{aju}	r^2_{pre}	Adeq precisión
Rendimiento (%rendimiento)	0.96	0.95	42.18
Área superficial (S_{BET})	0.91	0.86	18.56
Volumen de ultramicroporos ($V_{ult-mic}$)	0.87	0.81	14.32
Contenido de nitrógeno (%N)	0.89	0.81	16.03

$$Rendimiento = 49.45 - 14.88X - 4.276Y - 0.0269Z + 2.326XY + 1.9X^2 \quad (Ec.5.1)$$

$$S_{BET} = -4841 + 2361X + 2626Y - 3.577Z - 583.4X^2 - 913.6Y^2 \quad (Ec.5.2)$$

$$V_{ult-mic} = -2.23 + 0.0202X + 7.3x10^{-3}Z - 4.21x10^{-4}XZ - 5.16x10^{-6}Z^2 \quad (Ec.5.3)$$

$$\%N = -25.21 + 3.38X + 0.099Z - 0.718X^2 - 9.45x10^{-5}Z^2 \quad (Ec.5.4)$$

5.2.2 Rendimiento CA dopado con nitrógeno

El rendimiento para los CA dopados con nitrógeno sintetizados varió del 4.73% al 21.22% como se muestra en la tabla 5.2. El aumento de la temperatura

y relación de urea generó un efecto inversamente proporcional al rendimiento asociado a la mayor volatilización de materia orgánica de los precursores utilizados. Respecto a la relación de impregnación de urea, a medida que se aumentó, el rendimiento disminuyó. Este efecto es debido una menor proporción de carbono fijo en la urea en comparación a la cáscara de nuez.

En cuanto a las interacciones de las variables estudiadas, se observó un punto de inflexión en el plano de estudio en la interacción relación de impregnación de urea/relación de impregnación con el agente activante (Figura 5.2). Relaciones de impregnación de urea menores a 1.8 causan una disminución del rendimiento cuando se aumenta la relación de impregnación del agente activante; caso contrario ocurrió a relaciones altas de urea, donde el efecto se invierte. Esta tendencia está asociada a las reacciones de oxidación del agente activante en la materia orgánica de los precursores, lo que sugiere que las reacciones de oxidación son más efectivas en la urea, causando una mayor degradación del carbono presente.

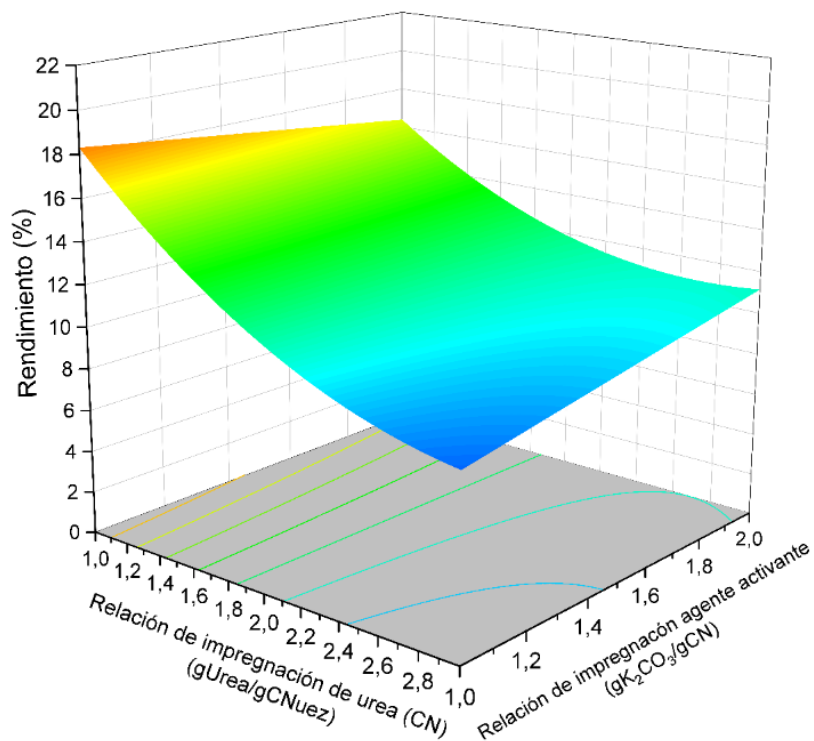


Figura 5.2 Superficie de respuesta y gráfica de contorno de la interacción XY en el rendimiento de los CA dopados con nitrógeno

5.2.3 Propiedades texturales

5.2.3.1 Área superficial.

La figura 5.3 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ en los CA dopados con nitrógeno producidos a las diferentes condiciones de síntesis. Todos los materiales sintetizados presentaron patrones similares de adsorción-desorción correspondientes a la isoterma Tipo I según la clasificación de la IUPAC, con un fuerte aumento en el volumen de adsorción a presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0.2$) característico de materiales microporosos (diámetro de poro menor a 2 nm) [87].

El área superficial calculada mediante el modelo BET varió de 432 a 2204 m^2g^{-1} . El CA dopado con nitrógeno que presentó mayor área superficial fue el CN_2_1.5_700, estando en el mismo orden de magnitud a los reportados para otros CA lignocelulósicos producidos en condiciones de síntesis similares a las reportadas en este trabajo (tabla 5.12).

Tabla 5.12 Área superficial de CA dopados con nitrógeno a partir de precursores lignocelulósicos reportados en la literatura.

Material	Precursor	Área superficial (m^2g^{-1})	Ref
KNWS-2-600-120	Cáscara de nuez/Urea	1315	[16]
UC-15-2-600	Bagazo de caña/Urea	1113	[41]
CN-600-3	Cáscara de coco/Urea	1082	[88]
CN_2_1.5_700	Cáscara de nuez/Urea	2204	Este trabajo

Como se notó en el análisis estadístico, existe un efecto importante de la temperatura y la relación de impregnación de urea en las propiedades texturales del CA dopado con nitrógeno. La temperatura presentó un efecto directamente

proporcional al área superficial, relacionado con la mayor liberación de material volátil para la formación de microporos [89].

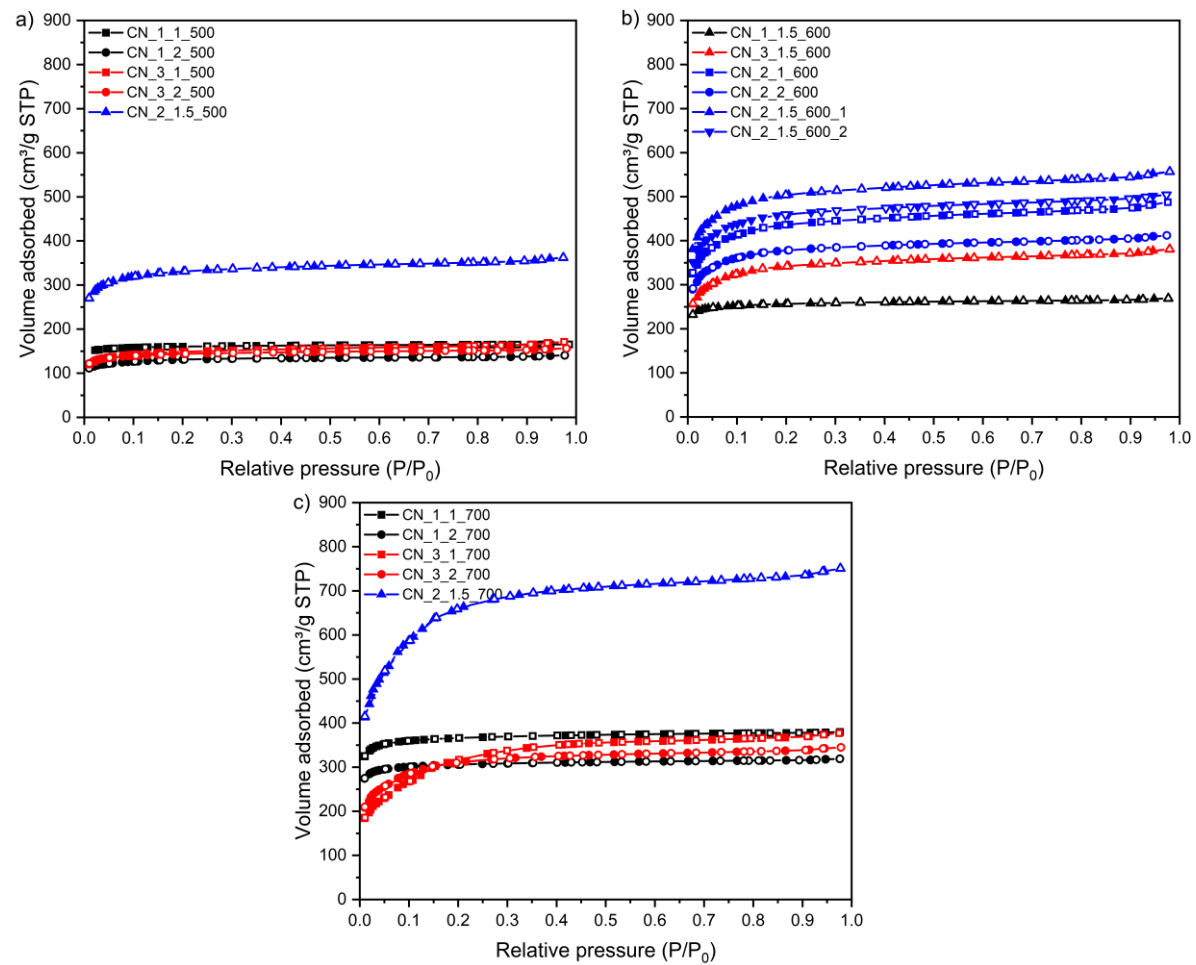


Figura 5.3 Isotherma de adsorción/desorción de N₂ en los CA dopados con nitrógeno a diferentes temperaturas a)500°C b)600°C y c)700°C

Respecto a la relación de impregnación de urea se obtuvo una tendencia cuadrática con un valor máximo de área superficial cuando la relación de impregnación de urea toma valores cercanos a dos, y decayó al aumentar dicha relación. Esto sugiere que la introducción de una cantidad de precursor de nitrógeno (urea) superior a este valor da como resultado la formación de carbono con paredes de poro débiles debido a la poca carga de carbono en comparación a la cáscara de nuez, fomentando el colapso de estas y generando poros más grandes, lo que conlleva a un descenso en área superficial [16].

5.2.3.2 Distribución de poros.

La Figura 5.4 muestra la distribución de poro de los materiales sintetizados mediante el modelo NLDFT. El volumen de ultramicroporos varió en el rango de 0.083 a 0.279 cm³g⁻¹. El aumento de la temperatura produjo un desplazamiento en la distribución de poros hacia la derecha, es decir hacia valores promedio de poros más anchos. El aumento de 500 a 700 °C en la temperatura de pirólisis provocó un aumento en el diámetro medio de 7 a 12 Å, lo cual afecta de manera directa el volumen de ultramicroporos presente en el material. El aumento de la relación de impregnación de urea también fomentó un aumento en el tamaño de poros debido a la mayor degradación térmica del carbono presente, lo cual concuerda con los resultados reportados para el rendimiento.

El agente activante no alteró significativamente las propiedades texturales en el rango de estudio (1 – 2 w/w) como se evidenció en el análisis estadístico. Sin embargo, al comparar uno de los materiales obtenidos (CN_2_1_600) con otro producido a las mismas condiciones, pero en ausencia de agente activante (CN_2_0_600) se observó una drástica disminución en el área superficial y volumen de ultramicroporos pasando de 1424 a 10 m²g⁻¹ y 0.316 a 0.001 cm³g⁻¹, respectivamente. Este efecto es similar a lo ocurrido en el estudio de *Rouzitlab et al.* [16] en 2018, quienes emplearon el mismo precursor y KOH, llegando a la conclusión de que no se puede prescindir del agente activante si se desea desarrollar porosidad en el material.

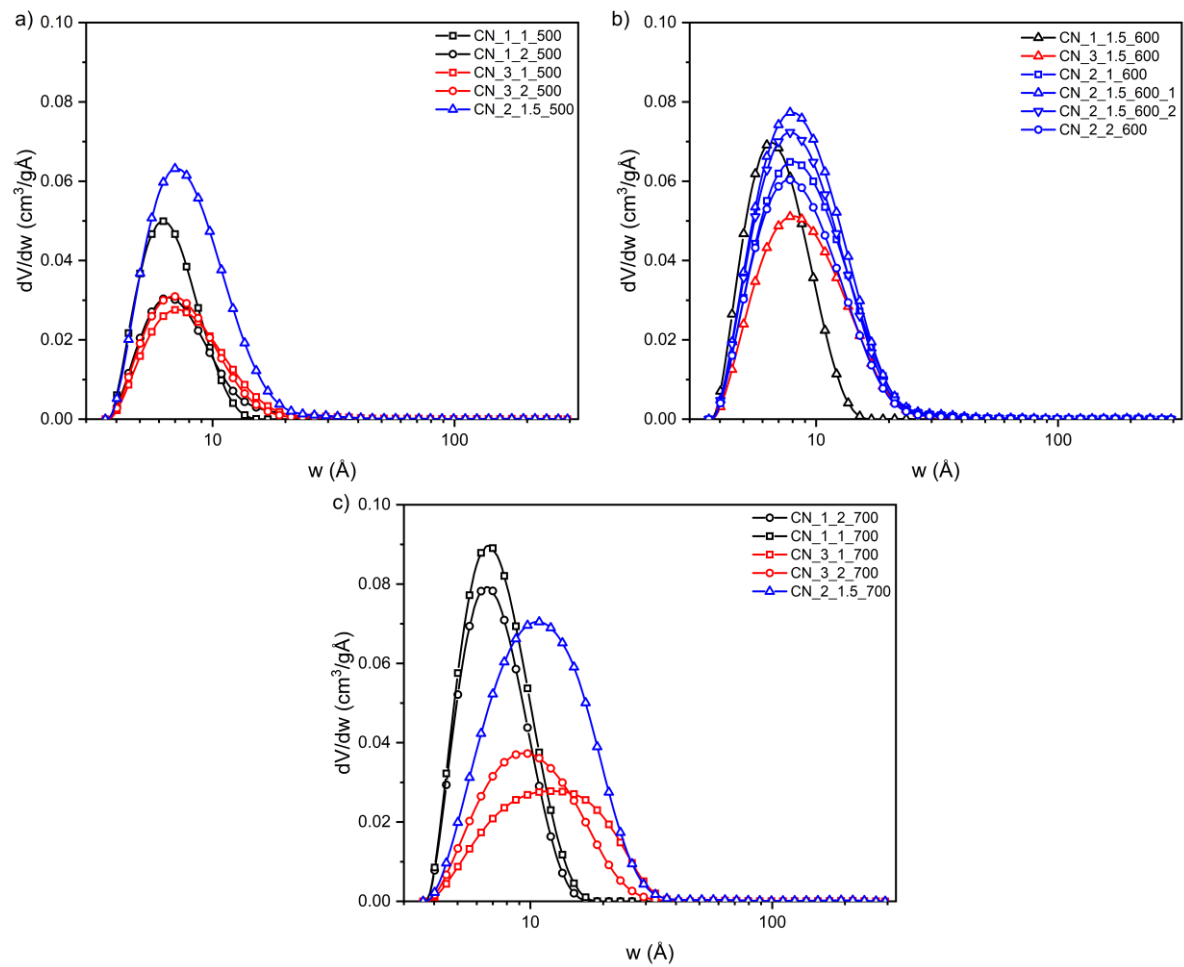


Figura 5.4 Distribución de poro de los CA dopados con nitrógeno a diferentes temperaturas a)500°C b)600°C y c)700°C.

5.2.4 Análisis elemental de los CA dopados con nitrógeno.

La Tabla 5.13 presenta el análisis elemental para los CA dopados con nitrógeno. Todos los CA sintetizados presentaron un contenido de carbono de 50 a 90% y un contenido de H menor al 5%, indicativo de un buen rendimiento en la pirólisis. Respecto al contenido de nitrógeno este varió en el rango de 0.92% a 5.32% (Figura 5.5), siendo la temperatura la variable con mayor influencia debido a la degradación térmica de los compuestos nitrogenados presentes.

Tabla 5.13. Composición elemental de los CA dopados con nitrógeno.

Material			C	N	H	O	N/C
X	Y	Z					
1	2	700	80.77	1.12	3.22	14.58	0.014
1	1	700	76.29	0.92	1.40	21.26	0.012
1	1	500	70.69	3.42	2.70	22.80	0.048
3	1	700	88.04	1.64	1.01	9.16	0.019
1	2	500	74.34	3.09	2.58	19.64	0.042
3	2	500	64.18	3.92	2.97	28.44	0.061
3	1	500	62.47	5.32	2.60	28.40	0.085
3	2	700	79.55	0.98	1.14	18.22	0.012
2	1.5	600	60.97	4.27	1.99	32.29	0.070
2	1.5	600	69.91	4.25	4.89	19.59	0.061
2	1.5	600	59.52	4.24	4.28	31.37	0.071
2	1.5	600	62.50	4.16	4.22	28.68	0.067
2	1	600	59.67	4.51	3.24	32.30	0.076
2	1.5	700	91.25	1.24	0.86	6.58	0.014
2	2	600	67.67	4.03	2.68	25.21	0.060
3	1.5	600	59.94	3.97	4.35	31.22	0.066
1	1.5	600	75.13	2.17	2.44	20.03	0.029
2	1.5	500	63.89	4.45	1.94	29.31	0.070

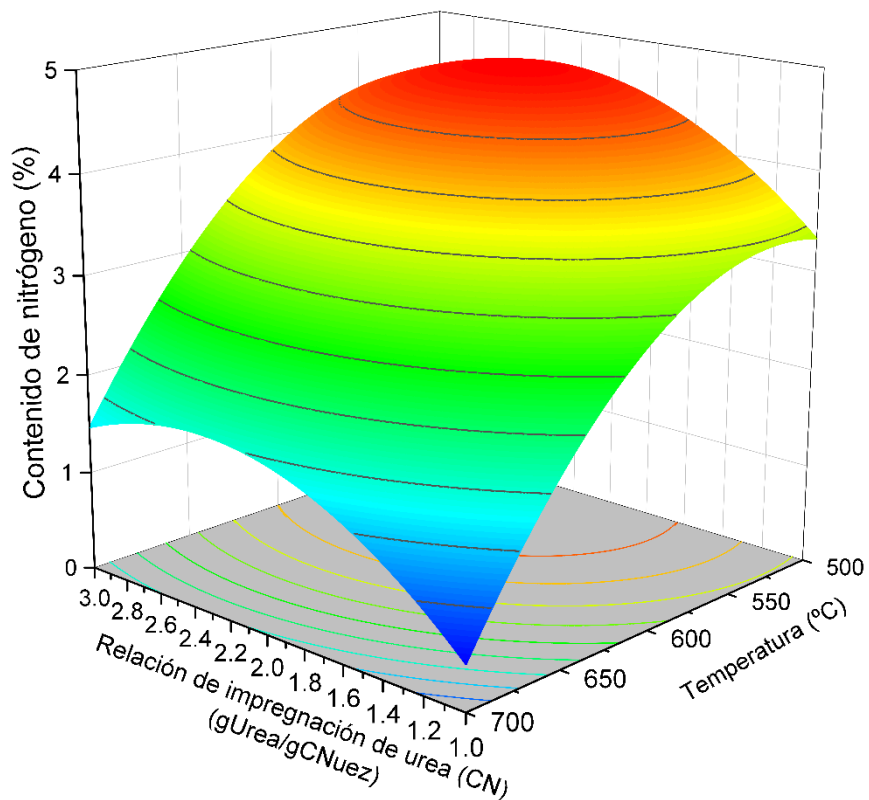


Figura 5.5. Contenido de nitrógeno de CA dopados con nitrógeno

La relación C/N no varió con respecto al aumento de la cantidad de agente activante, indicándonos que solo afecta a las propiedades texturales del material y no a su química superficial.

5.3 Optimización de CA dopados con nitrógeno.

Las ecuaciones 5.1 a 5.4 fueron utilizadas para optimizar las respuestas estudiadas mediante el enfoque de función de deseabilidad descrito en las ecuaciones 4.4 y 4.5. El punto óptimo en el rango de estudio se encontró en una relación de impregnación urea/cáscara de nuez de 1.56 gUrea/gcáscaranuez, relación de impregnación de agente activante de 1.4 gK₂CO₃/gCN y temperatura de 591 °C. Estas condiciones presentaron una deseabilidad del 61% como se muestra en la figura 5.6.

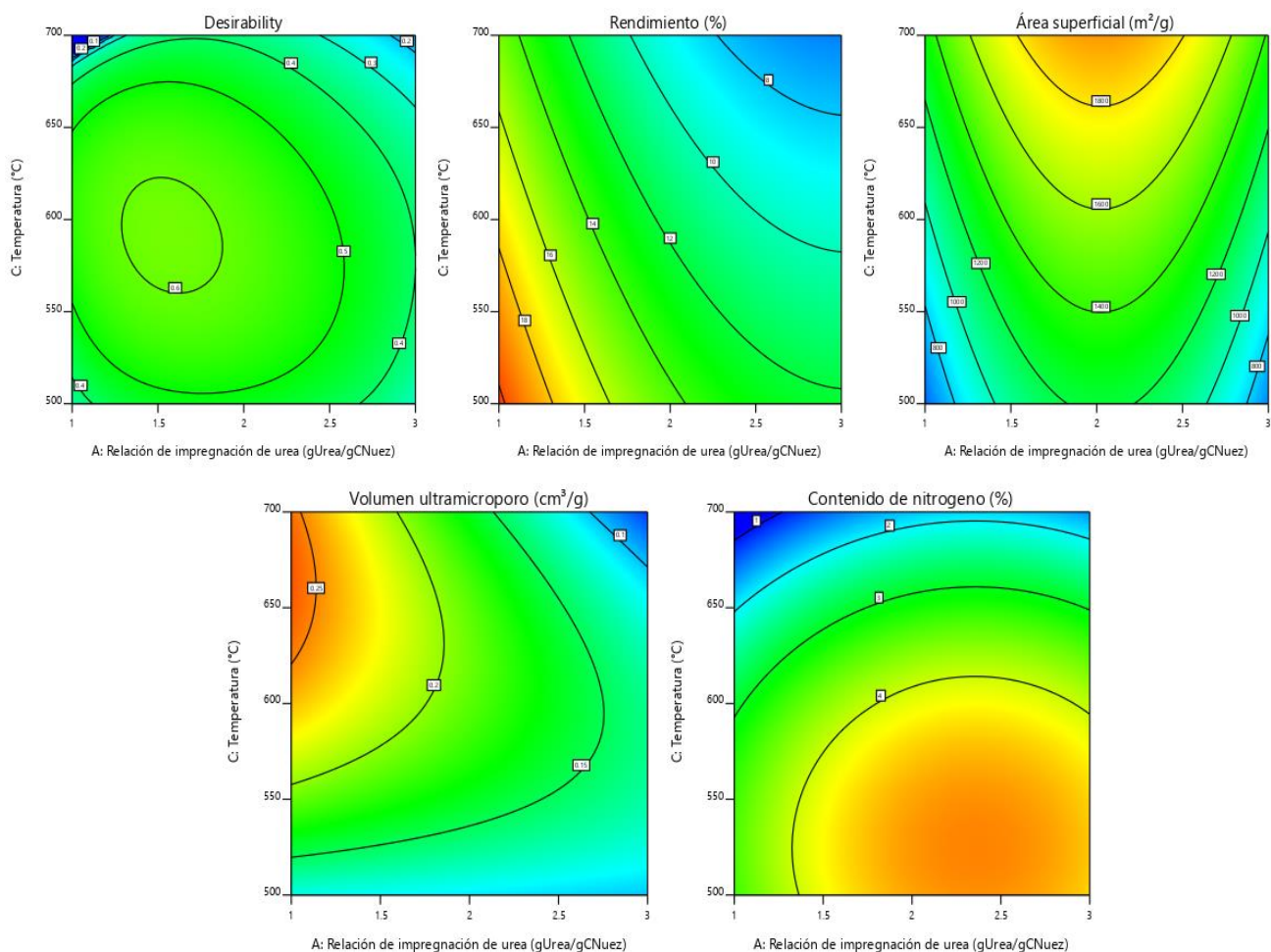


Figura 5.6. Gráficas de contorno de las respuestas a) deseabilidad, b) rendimiento c) área superficial d) volumen de ultramicroporos y e) contenido de nitrógeno.

Dos réplicas del punto óptimo fueron realizadas con el fin de validar los modelos propuestos, y la tabla 5.14 presenta la validación experimental de las respuestas predichas. Dichas muestras mostraron en promedio un rendimiento de 13.8%, área superficial de $895 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volumen de ultramicroporos de $0.22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y un contenido de nitrógeno de 4.11%. Para todas las respuestas excepto el área superficial los valores experimentales obtenidos se encontraron dentro del intervalo de confianza del 95% del punto óptimo propuesto.

Tabla 5.14 Validación experimental de las respuestas predichas en el punto óptimo.

Respuesta	Media predicha	Observado	Desviación estándar	SE predicho	95% PI bajo	Media observada	95% PI alto	
Rendimiento	14.01	14.4	13.2	0.84	0.63	12.7	13.8	15.3
Área superficial	1425	888.	903.	141	117.52	1163	895	1686
Volumen ultramicroporos	0.21	0.22	0.22	0.02	0.02	0.16	0.22	0.25
Contenido de nitrógeno	3.88	4.32	3.89	0.48	0.39	3.04	4.11	4.72

Con respecto al área superficial el valor experimental fue inferior al valor predicho, el cual se asoció a términos de escalabilidad en horno de pirolisis. Esto se debe a la cantidad de material sintetizado en el punto óptimo, ya que fue 20 veces superior a la introducida en los puntos de diseño. Lo cual, al utilizar un horno de pirolisis de manera horizontal y con un diámetro de reactor relativamente grande (50 mm), puede ocasionar un gradiente de temperatura debido a la lenta transferencia de calor dentro del reactor por la resistencia del precursor carbonoso lo cual no aseguraría la temperatura homogénea de este[90]. Por lo anterior, se recomienda para próximos estudios, tener en cuenta el escalamiento del proceso, como la orientación del horno para una mejor distribución de la temperatura en el precursor carbonoso.

5.4 Punto óptimo de carbones dopados con nitrógeno

5.4.1 Propiedades texturales y química superficial del punto óptimo de CA dopado con nitrógeno.

La figura 5.7, presenta la fisisorción de nitrógeno a 77 K y distribución de poro de las réplicas del punto óptimo obtenido. Para las dos réplicas, la isoterma de adsorción-desorción presentó un comportamiento de tipo I según la clasificación de la IUPAC, siendo consistente con las muestras obtenidas para los puntos evaluados en el diseño experimental (Figura 5.3).

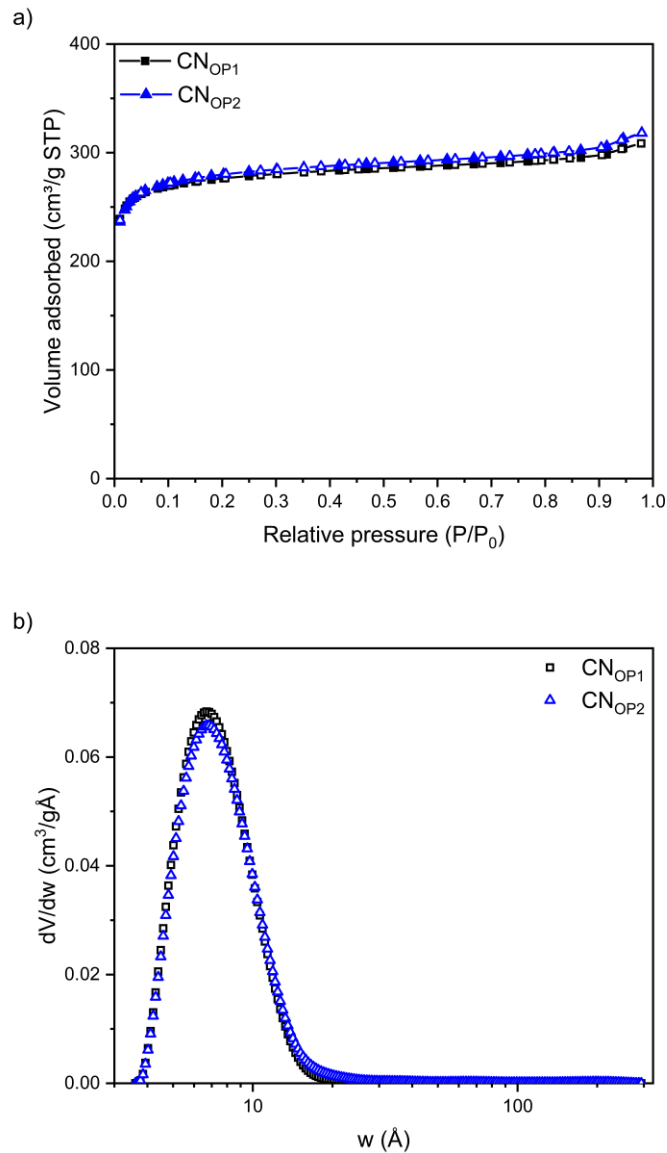


Figura 5.7 a) Fisisorción de nitrógeno 77K, b) distribución de poro de punto óptimo de CA dopados con nitrógeno.

Las propiedades texturales son presentadas en la Tabla 5.15. El diámetro medio para las muestras de CA fue de 6.7 Å y un porcentaje de microporosidad del 89.7%, del cual el 52.5% son microporos menores a 8 Å. La obtención de un material con alto porcentaje de ultra microporosidad y curvas adsorción-desorción reversibles ha demostrado ser conveniente para la adsorción de CO₂ [31], [32].

Tabla 5.15 Propiedades texturales de las réplicas del punto óptimo de CA dopado con nitrógeno.

Material	Área superficial	Diámetro promedio	Volumen total	Volumen de microporos	
	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_{av} (Å)	V_t (cm^3g^{-1})	<20 Å V_{mic} (cm^3g^{-1})(% V_t)	<0.8 Å $V_{ult-mic}$ (cm^3g^{-1})
CN _{OP1}	888	6.68	0.431	0.406 (94.2%)	0.223
CN _{OP2}	903	6.69	0.443	0.408 (92.1%)	0.214

La química superficial del material fue analizada mediante XPS. La composición elemental fue de 82% de carbono, 4.3% de nitrógeno y 12.5% de oxígeno. Esta composición es coherente con los datos reportados en el análisis CHON del material. Valores similares con las dos técnicas analíticas indica una homogeneidad de la química superficial en todo el material, esto debido a que el análisis XPS determina composición de barridos puntuales en la superficie y el análisis CHON determina una composición en todo el volumen.

La fracción de los grupos funcionales presentes fue calculada mediante la deconvolución de los barridos de alta resolución cercanos a los picos C^{1s} , N^{1s} y O^{1s} (Figura 5.8) utilizando la metodología propuesta por *Ayiania, et al.* en 2020 [91]. Los porcentajes de los grupos funcionales presentes se muestran en la Tabla 5.16. Respecto al carbono, el grupo predominante fue el enlace C-C primario, característico de los anillos aromáticos de las capas gráficas, seguido de los grupos con enlaces, C-O/ C_{sp^3} -N, característicos de grupos ésteres, lactona y nitrógeno cuaternario. En menor proporción se encontraron los grupos con enlace C=O/N- C_{sp^2} -O/N-C(O)-C pertenecientes a grupos piridona, grupos amida/carbonilo, C_{sp^2} -N característico de grupos piridínico y pirrólico, y por último enlaces de tipo C(O)-O/N-C(N)-N/N-C(O)-N, característicos de grupos carbonilos, ésteres, lactona y otros carbonos unidos con 2 ó 3 heteroátomos. La relación C/(O+N) de los espectros de alta resolución tuvo una desviación de -5% con respecto al espectro total, lo cual indica un buen ajuste de la distribución de grupos funcionales presentes en el material carbonoso [91].

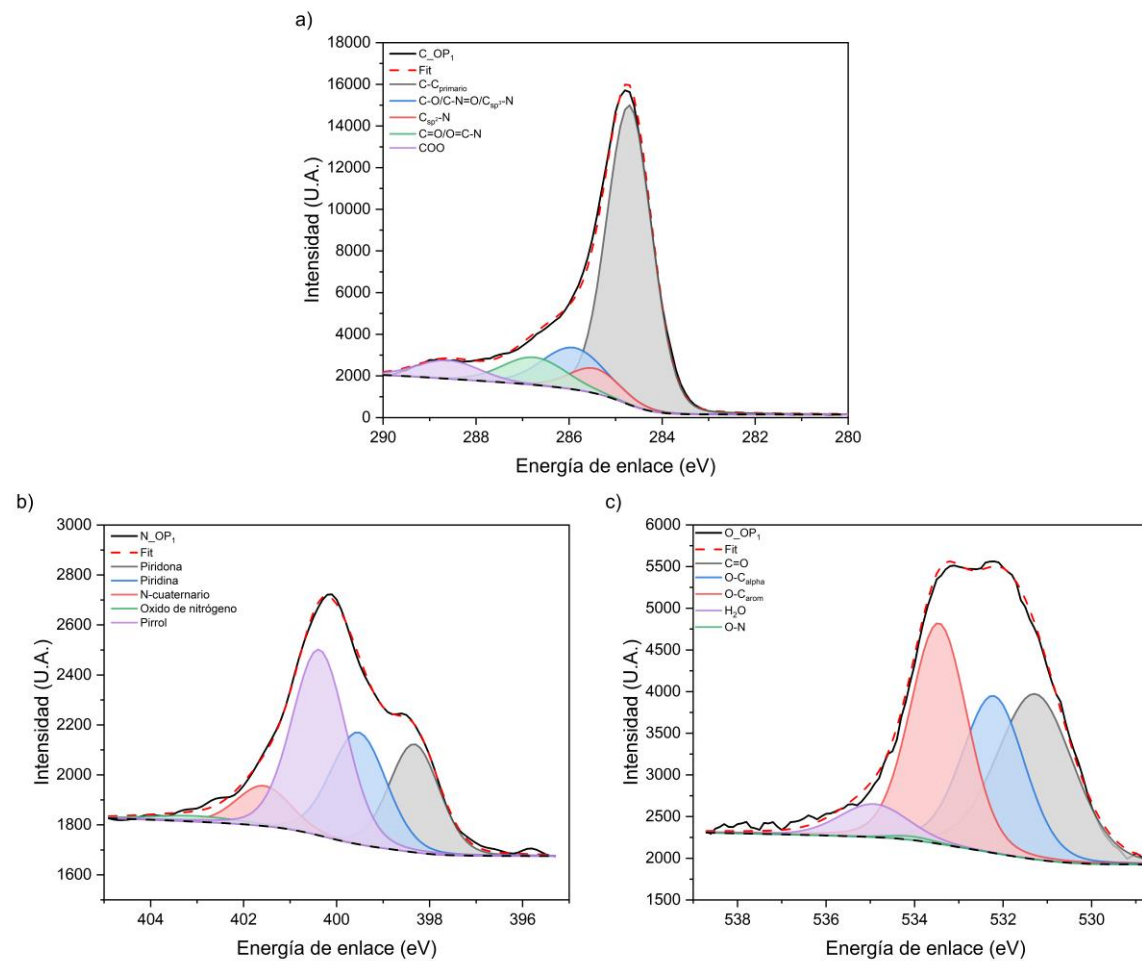


Figura 5.8 Deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución para el punto óptimo de CA dopado con nitrógeno a) C^{1s}, b) N^{1s} y c) O^{1s}

Tabla 5.16 Deconvoluciones de espectros XPS de alta resolución para el punto óptimo de CA dopados con nitrógeno.

Espectro	Banda	Estado químico	Posición (eV)	FWHM	Altura	Área	% estado químico
C ^{1s}	1	C-C _{primario}	284.7	1.14	14387	18240	66.3
	2	C _{sp²} -N	285.4	1.3	1193	1729	6.28
	3	C-O/ C-N=O/ C _{sp³} -N	285.9	1.6	2008	3583	13.02
	4	C=O/O=C-N	286.75	1.6	1328	2369	8.61
	5	COO	288.6	1.6	891	1590	5.78
N ^{1s}	1	Piridona	398.33	1.27	434	621	22.17
	2	Piridina	399.53	1.41	448	711	25.4
	3	Pirrol	400.37	1.37	744	1162	41.51
	4	N-cuaternario	401.57	1.36	161	248	8.87
	5	Óxido de N	403.05	2.27	23	57	2.04
O ^{1s}	1	C=O	531.28	2.02	1985	4575	33.7
	2	O-C _{alifático}	532.22	1.65	1887	3561	26.23
	3	O-C _{aromático}	533.45	1.51	2650	4564	33.62
	4	O-N	534.06	1.15	42	55	0.41
	5	H ₂ O	534.92	1.81	398	820	6.04
C/(O+N) total							2.05
C/(O+N) deconvolución							1.97 (-5.1%)

El espectro de alta resolución de N presentó 5 tipos de enlaces, siendo el grupo funcional pirrólico el predominante y seguido de los grupos piridina, piridona y nitrógeno cuaternario; el porcentaje de grupos óxido nitroso fue insignificante. Más del 50% de los grupos funcionales presentes en el material sintetizado (piridina/piridona, nitrógeno cuaternario) han demostrado teóricamente una mayor capacidad de adsorción al CO₂ y selectividad frente al N₂ [37].

5.5 Impresión 3D de monolitos de CA.

5.5.1 Mezcla CA/CMC

Uno de los pasos fundamentales para la impresión 3D es una correcta formulación de pastas a ciertas condiciones de impresión y método de inyección. La utilización de dichas pastas está limitada por su viscosidad y sistema de extrusión utilizado. Una pasta óptima debe tener viscosidad lo suficientemente baja para mantener su fluidez en todo el sistema de extrusión hasta la boquilla, pero al mismo tiempo lo suficientemente alta para mantener la forma en el cordón impreso después de la extrusión [92].

La Figura 5.9 presenta la prueba de jeringa de la mezcla CA/CMC con el fin de determinar el rango de extrusión óptima a diferentes concentraciones de solución y relación de carga. Las pastas formuladas con soluciones CMC de 1% a 5% w/w presentaron tres zonas, las cuales se describen a continuación. En la primera de ellas (relación CA/CMC menor a 0.55) la viscosidad de la mezcla es menor a la requerida por el sistema extrusión, y su textura líquida genera bastones asimétricos y achatados. Esto es seguido de una zona homogénea con propiedades reológicas óptimas característica de bastones rígidos y simétricos (CA/CMC entre 0.55 y 0.6). Finalmente, a relaciones másicas con valor mayor a 0.6 se presenta una mezcla heterogénea debido al exceso de material sólido.

A medida que se aumentó la concentración de CMC el rango de la zona de trabajo aumentó de forma exponencial, esto se debe a que una mayor concentración de CMC genera mayor viscosidad de la solución aglomerante, admitiendo mayor cargas de CA en las pastas con una viscosidad en la cual pueda fluir a lo largo de todo el sistema extrusión. Este efecto es similar al reportado por *Tian et al.* [93] utilizando nanotubos de carbono.

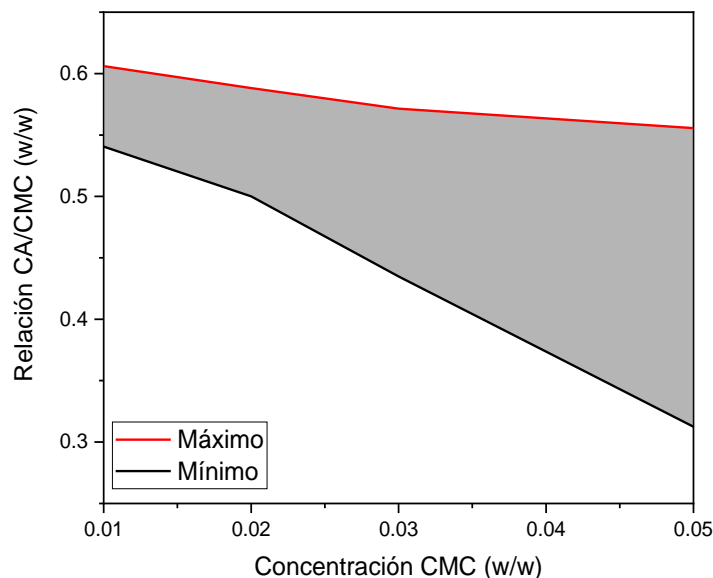


Figura 5.9 Prueba de jeringa CA/CMC

5.5.2 Volumen de extrusión.

Al mismo tiempo de tener una reología óptima, es necesario una deposición correcta de material capa a capa a las condiciones de impresión. Las Figuras 5.10 y 5.11 se presenta las probetas y curvas de calibración del sistema propuesto en el rango óptimo de las mezclas CA/CMC.

Para todas las boquillas, el punto óptimo se determinó cuando la variación el diámetro del monolito y diámetro de pared es menor al 5% con respecto a la estructura simulada, así como la obtención de bastones continuos. El aumento del diámetro de boquilla fue proporcional a los micropasos necesarios para una óptima impresión, lo cual se asocia a la naturaleza no newtoniana (fluido pseudoplástico) de la mezcla CMC/CA. Disminuir el área de salida de la boquilla provoca el aumento de la velocidad de deformación y por ende una disminución en la viscosidad de la mezcla, siendo requerido menos pasos del motor para mantener la fuerza de empuje constante.

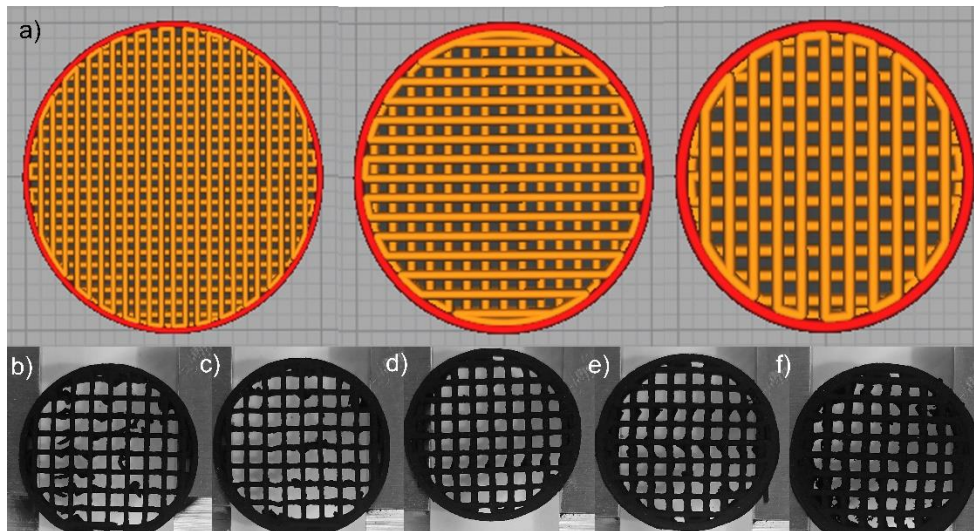


Figura 5.10 Probetas a) Monolitos diseñados $\epsilon=0.3$ $d=20$ mm $D_p=0.4$ mm, 0.62 mm, 0.8 mm, Monolitos impresos $D_p=0.62$ mm b) 370 c) 411 d) 432 e) 452 f) 493 micropasos/mm

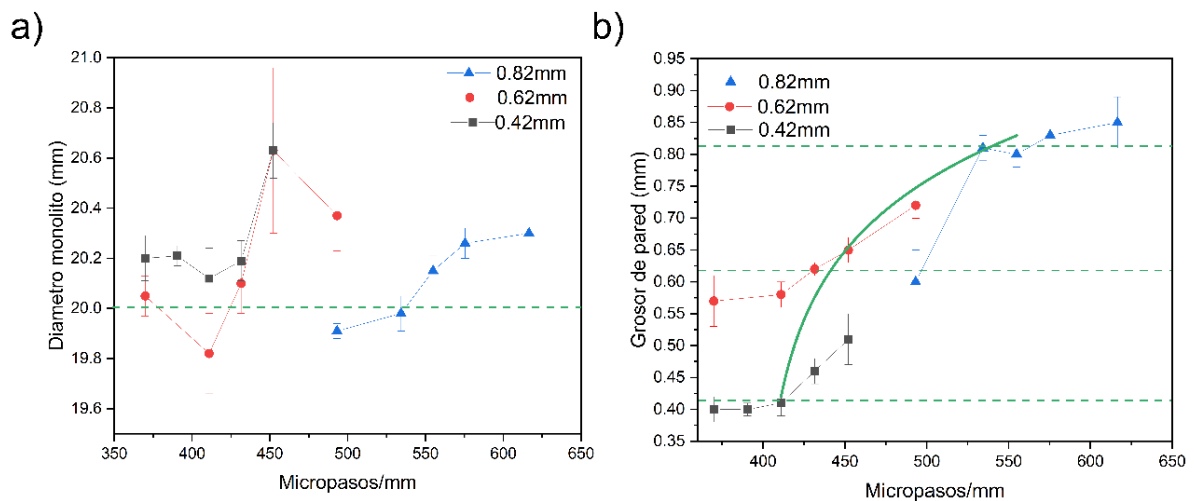


Figura 5.11 Calibración de micropasos del extrusor para la impresión de monolitos a) Diámetro monolito (d) b) grosor de pared (D_p)

5.5.3 Propiedades morfológicas de los monolitos de CA

Los monolitos fabricados presentaron microestructura similar a su precursor en polvo (Figura 5.12), la cual conformó de partículas aglomeradas con ángulos agudos con un tamaño promedio de $1.5 \mu\text{m}$. La macroestructura para todos los diámetros de boquilla presentó capas con bastones simétricos con

un ángulo de contacto de 90° entre capas. A medida que disminuyó el tamaño de la boquilla (Figura 5.13) la definición capa a capa en los monolitos fue mejorada. Lo anterior se asocia a un mayor grado de secado cuando se deposita menor cantidad de material. Con respecto a la altura de los monolitos Fig. 2 (c), a medida que aumentó, el diámetro inferior del monolito incrementaba, formando estructuras con una vista frontal con tendencia hiperbólica. Este efecto se debe a la fuerza de compresión que realiza la masa de las capas superiores a la base, por lo que es necesario mejorar el proceso de secado en las capas iniciales o aumentar la viscosidad de salida de la pasta.

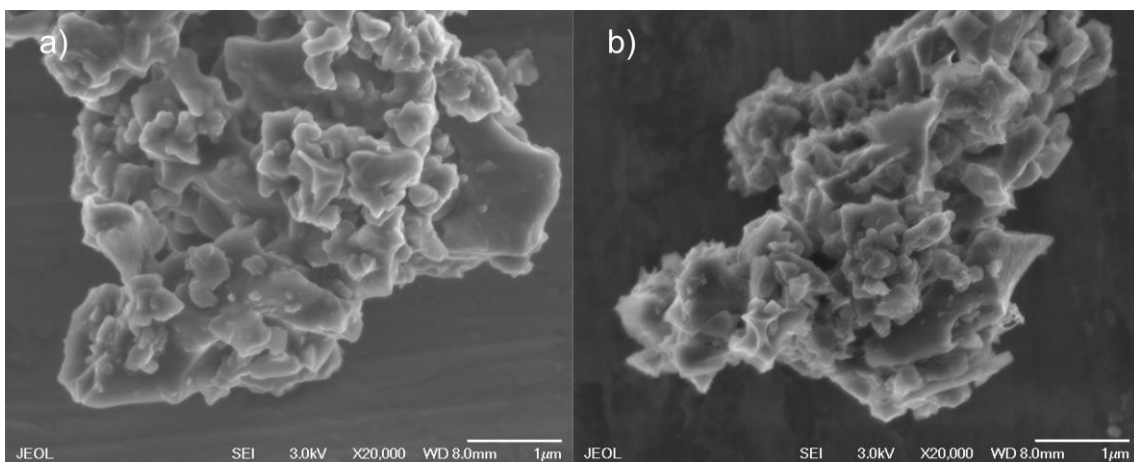


Figura 5.12 SEM de a) CA polvo b) monolitos de CA tratados térmicamente a 600°C .

Así mismo, se establecieron cuatro aspectos con el fin de categorizar los efectos de las diferentes condiciones de impresión. Los aspectos evaluados fueron: diferencia de diámetro a lo largo del monolito, empalme entre capas, defectos en capas exteriores como inferiores. Siendo estos, los que influyen en mayor medida a la definición de impresión y las propiedades mecánicas que puedan tener los monolitos. Las mejores condiciones se obtuvieron con una velocidad de impresión de 5 mm/s , altura de capa del 0.6 veces el diámetro de boquilla, potencia de ventilación de 40% y porcentaje de superposición lleno pared del 30%.

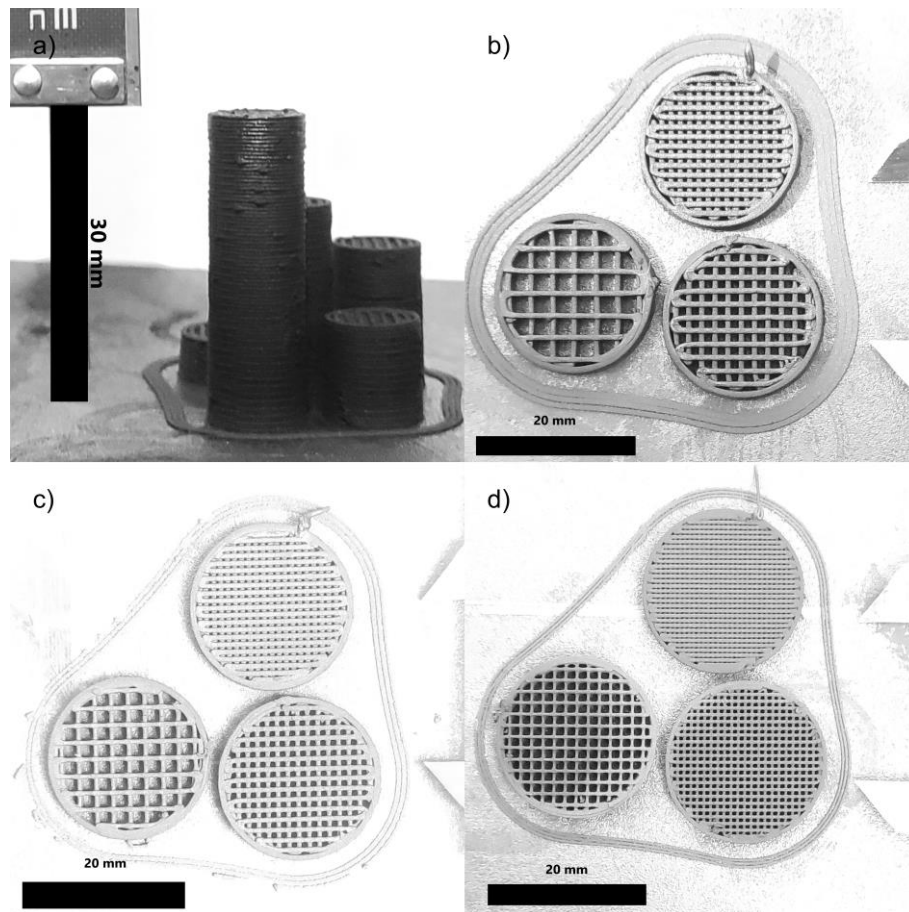


Figura 5.13 a) Monolitos CA impresos a diferentes alturas 5-30 mm, diámetro = 10 mm, monolitos de diámetro=20 mm con diferente porcentaje de llenado y boquillas b) 0.82 mm c) 0.62 mm d) 0.42 mm.

Teniendo en cuenta que la pasta recién impresas presentan un contenido de humedad alto, la figura 5.14, evalúa la compactación de las estructuras con respecto a los procesos de secado y tratamiento térmico efectuado. Así mismo, se establece los parámetros geométricos mínimos y máximos con calidades aceptables para la impresión de pastas de CA. Para todos los diámetros y alturas, las dimensiones disminuyeron de manera proporcional. La mayor compactación se dio en el secado a temperatura ambiente, disminuyendo un 5% en las dimensiones, seguido de una disminución de 3% al utilizar un tratamiento térmico a 600°C en comparación a la estructura simulada. Por lo anterior, es necesario realizar una sobreestimación de los parámetros de diseño al menos un 10%, con el fin de obtener monolitos con geometrías exactas para su utilización en lechos fijos con medidas estándar.

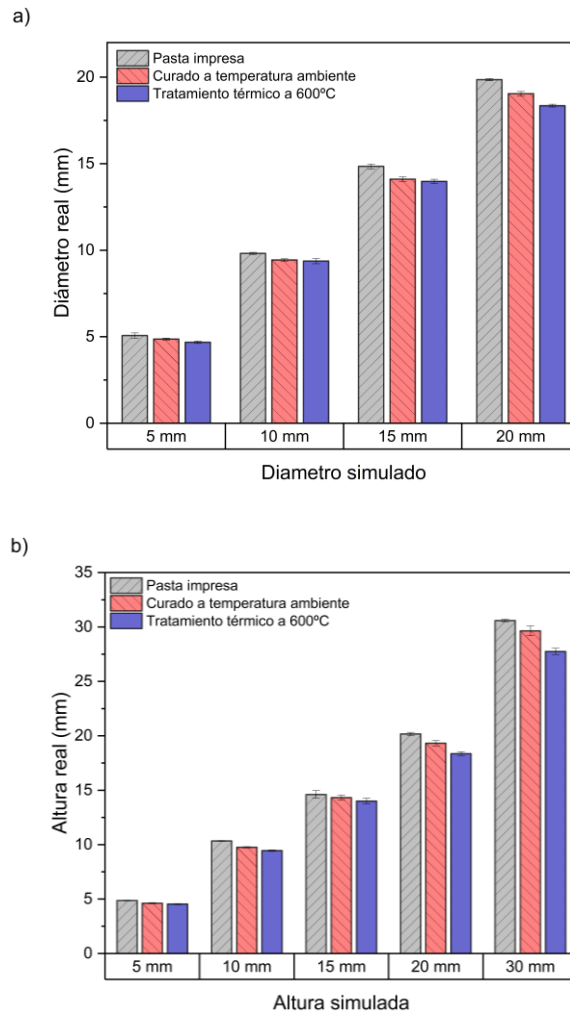


Figura 5.14 Dimensiones del monolito de CA en las diferentes etapas de fabricación a) diámetro, b) altura.

5.5.4 Propiedades fisicoquímicas de los CA.

Se realizaron dos tratamientos térmicos una vez obtenidos los monolitos con el fin de tener propiedades fisicoquímicas similares al CA precursor. Se seleccionaron las temperaturas de 400°C y 600°C con el fin de minimizar la cantidad de aglomerante presente en los monolitos. La fisorción de nitrógeno y las propiedades texturales de los CA tratados térmicamente se presenta en la Figura 5.15 y Tabla 5.16, respectivamente.

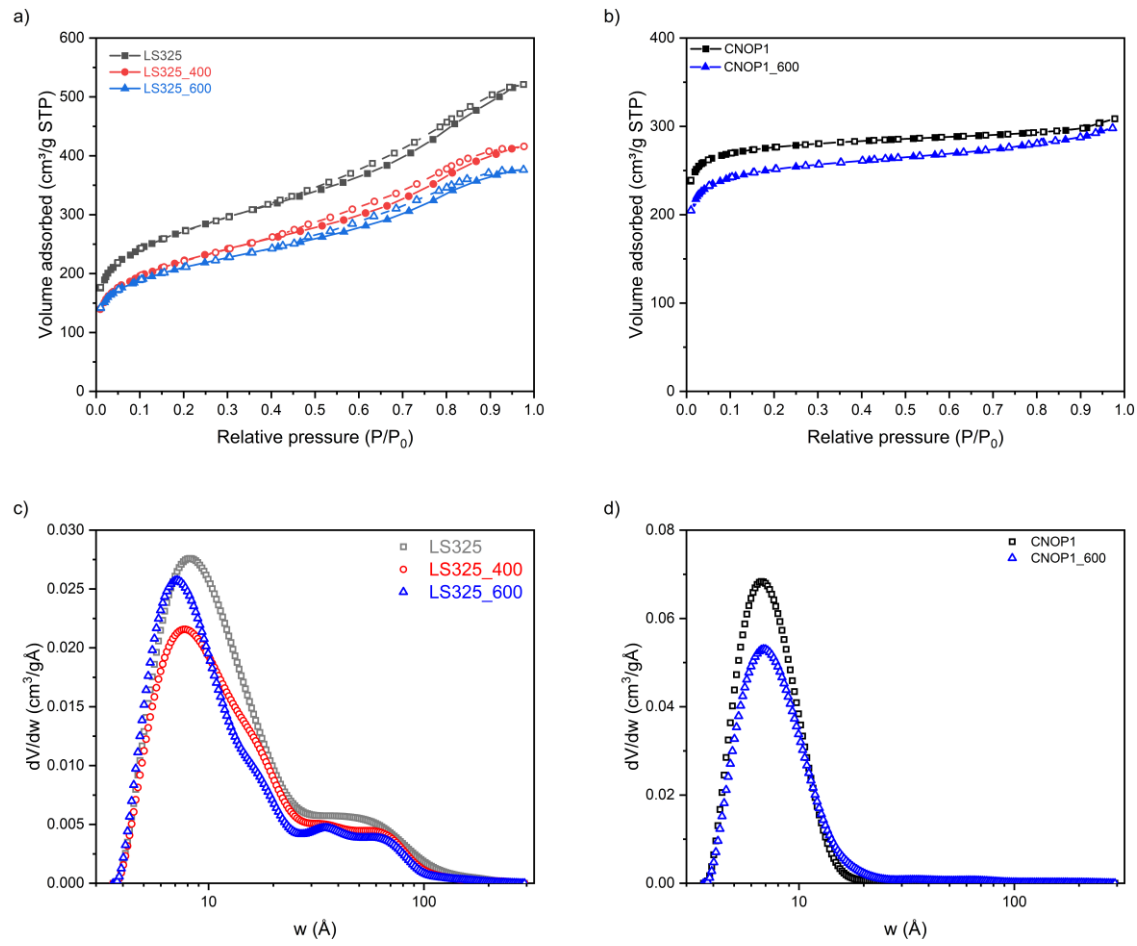


Figura 5.15 Fisorción de nitrógeno a 77K monolitos a) CA LS325 b) CA CN_{OP}1, distribución de poro de monolitos c) CA LS325 d) CA CN_{OP}1

Tabla 5.17 Propiedades texturales de CA en polvo y monolitos tratados térmicamente.

Material	Área superficial	Diámetro promedio	Volumen total	Volumen de microporos	
	S_{BET}	D_{av}	V_t	<20 Å V_{mic}	<0.8 Å $V_{ult-mic}$
	(m^2g^{-1})	(Å)	(cm^3g^{-1})	(cm^3g^{-1})(% V_t)	(cm^3g^{-1})
LS325	931	8.15	0.754	0.299(39.6%)	0.080
LS325_400	770	7.63	0.605	0.241(39.8%)	0.066
LS325_600	740	7.14	0.548	0.239(43.6%)	0.082
CN _{OP1}	896	6.69	0.437	0.407(93.1%)	0.219
CN _{OP1_600}	823	6.68	0.430	0.359(83.1%)	0.172

Para el CA comercial y el punto óptimo dopado con nitrógeno, las isotermas de adsorción fueron similares a su precursor en polvo. Para los dos materiales, a medida que se aumentó la temperatura de tratamiento térmico el diámetro de poro promedio de los materiales disminuyó. Para el CA LS325 el porcentaje microporos aumentó, sin embargo, para CA dopado con nitrógeno disminuyó. Lo anterior se debe a la distribución de poro del material de partida. Una mayor degradación térmica en materiales mayoritariamente mesoporosos fomenta la formación de nuevos poros pequeños y por ende el aumento de microporosidad. Caso contrario para materiales netamente microporosos en los cuales una degradación térmica ensancha los microporos existentes ocasionando un colapso entre ellos, disminuyendo así la proporción de microporos presentes.

Al comparar la pérdida de volumen de los microporos con la temperatura del tratamiento térmico, los monolitos a 600°C presentaron una menor pérdida de microporosidad respecto a su volumen total. Este efecto es conveniente para el uso de dichos monolitos en aplicaciones como la adsorción de CO₂, ya que requiere una mayor proporción de poros menores a 1 nm [30], [31].

La química superficial se evaluó a partir de la distribución de carga y el análisis XPS de los monolitos tratados térmicamente a 600°C. La Figura 5.16, muestra la distribución de carga del CA y de los monolitos a las diferentes temperaturas del tratamiento térmico. A medida que aumentó la temperatura, el

punto isoeléctrico del material pasó de 6.39 para el polvo de CA LS325 a 7.43 y 9.65 para los tratamientos térmicos de 400°C y 600°C, respectivamente. Esto indica que la estructuración del material con CMC y su tratamiento térmico provoca una reducción en la proporción de grupos funcionales ácidos y un aumento en el número de sitios básicos.

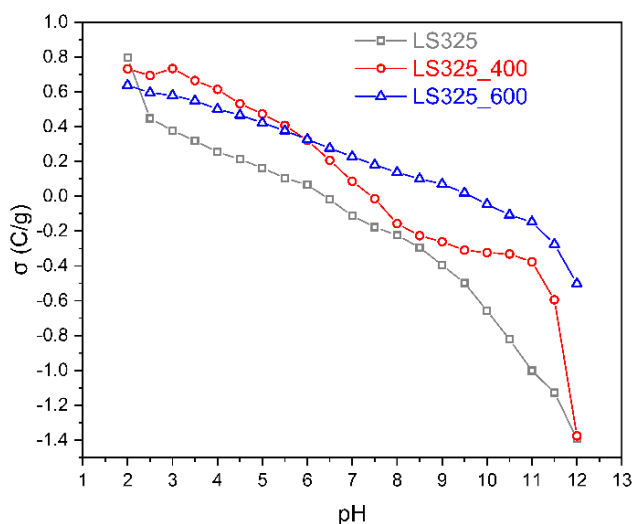


Figura 5.16 Punto isoeléctrico CA LS325 en polvo y monolitos tratados térmicamente.

Lo anterior se corrobora, con el aumento de la relación C:O y la disminución de la proporción de los grupos funcionales ácidos C-O, COO y O = C (tabla 5.18) en los espectros XPS de alta resolución Cs1 y Os1 (Fig. 5.17). La disminución de estos grupos oxigenados con el aumento de temperatura en el tratamiento térmico concuerda con lo reportado en la literatura por *Ayiania et al.* [91]. Así mismo, el espectro de alta resolución de nitrógeno reveló un aumento de los grupos funcionales piridona y nitrógeno cuaternario, siendo estos grupos funcionales teóricamente más activos para la adsorción de CO₂ [37].

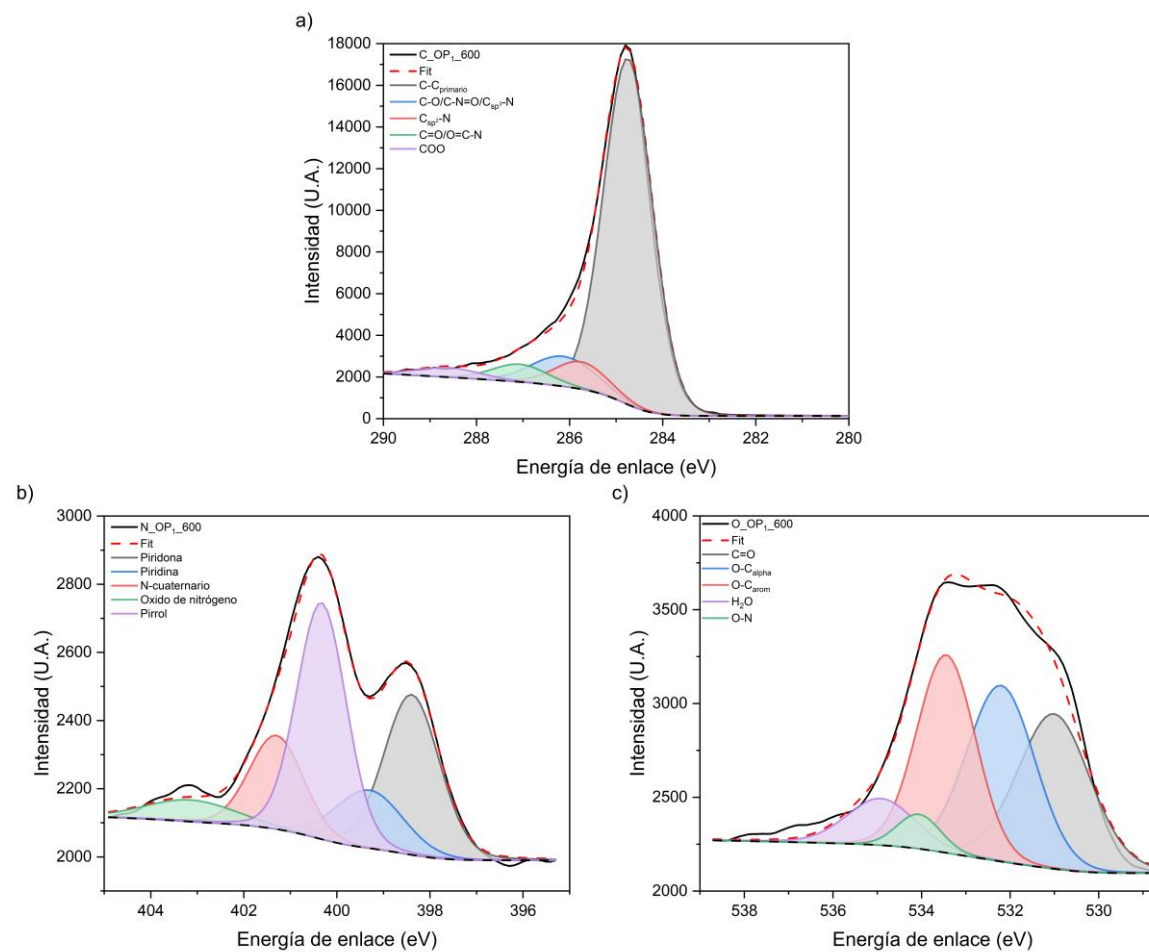


Figura 5.17 Deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución para el monolito de CA dopado con nitrógeno a) C^{1s} , b) N^{1s} y c) O^{1s}

Tabla 5.18 Deconvoluciones de espectros XPS de alta resolución para el monolito de CA dopados con nitrógeno.

Espectro	Banda	Estado químico	Posición (eV)	FWHM	Altura	Área	Área $\frac{CA_{polvo}}{CA_{monolito}}$	% estado Químico
C ^{1s}	1	C-C _{primario}	284.7	1.14	16628	22207	21.7	77.09
	2	C _{sp²} -N	285.4	1.3	1313	1995	15.4	6.93
	3	C-O/ C-N=O/ C _{sp³} -N	285.9	1.6	1445	2460	-31.3	8.54
	4	C=O/O=C-N	286.75	1.57	848	1324	-44.1	4.6
	5	COO	288.6	1.6	460	821	-48.4	2.85
N ^{1s}	1	Piridona	398.39	1.41	470	747	20.3	28.64
	2	Piridina	399.3	1.71	170	321	-54.9	12.29
	3	Pirrol	400.33	1.25	694	968	-16.7	37.11
	4	N-cuaternario	401.3	1.36	275	413	66.5	15.85
	5	Óxido de N	403.15	2.27	64	159	178.9	6.11
O ^{1s}	1	C=O	531.01	1.93	826	1822	-60.2	29.4
	2	O-C _{alifático}	532.2	1.8	939	1841	-48.3	29.72
	3	O-C _{aromático}	533.44	1.55	1056	1788	-60.8	28.85
	4	O-N	534.06	1.15	184	231	320.0	3.73
	5	H ₂ O	534.92	1.81	250	514	-37.3	8.3
C/(O+N) total								3.35
C/(O+N) de convolución								3.37
								1%

5.5.5 Propiedades mecánicas de los monolitos de CA

Si bien, es indispensable tener propiedades fisicoquímicas prometedoras en el monolito para un óptimo rendimiento en la adsorción, este debe ser estable estructuralmente con el fin de que las geometrías introducidas en los lechos no colapsen con el paso de ciclos de adsorción-desorción que realicen, especialmente en miras de aplicaciones en sistemas de adsorción por cambio de presión (PSA).

La figura 5.17, muestra la resistencia a la compresión de los materiales evaluados. Para todas las estructuras y tratamientos térmicos, se observaron dos regiones características. La primera, la región elástica que se prolonga hasta un 1% de deformación y una región plástica se divide en dos zonas. La primera,

una zona de fluencia perfecta hasta 2.3%, seguida de una zona de endurecimiento hasta la región de falla de 4.5 a 6%. Los monolitos evaluados presentaron resistencias a la compresión de 0.58 a 3.53 MPa, la cual se encuentra en el mismo orden de magnitud que la de otros monolitos de carbono utilizados en aplicaciones de separación de gases y catalizadores [94]–[96].

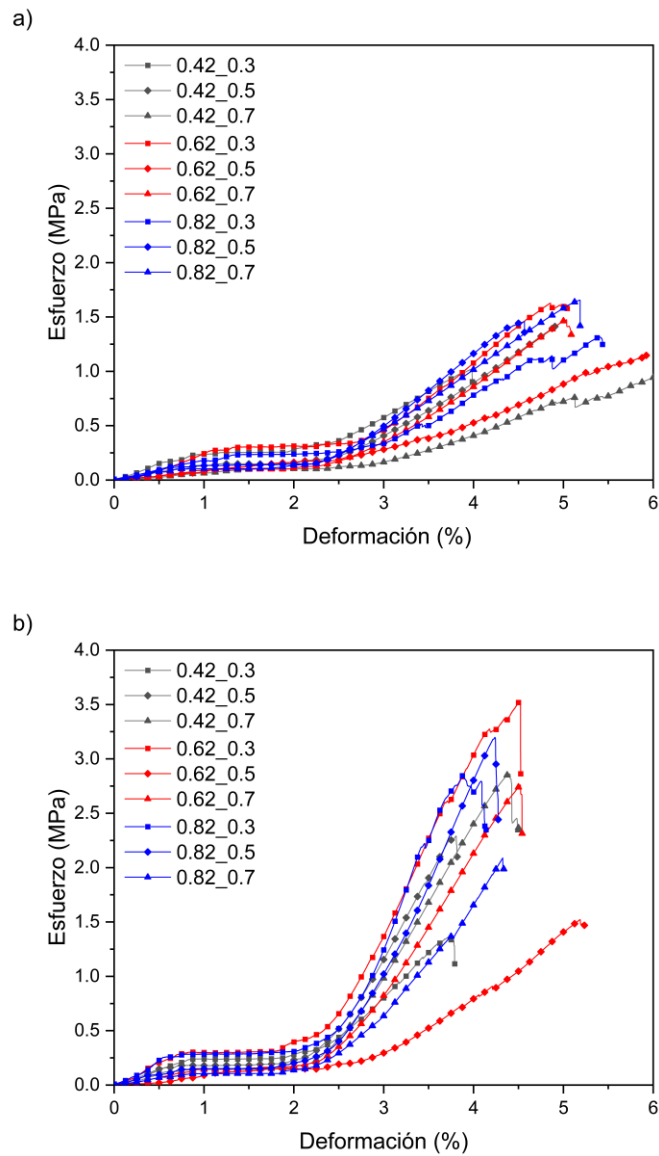


Figura 5.18 Resistencia a la compresión de monolitos tratados a diferentes temperaturas: a) 400 °C y b) 600 °C

El análisis estadístico (Tabla 5.19) reveló que la resistencia a la compresión depende del porcentaje de relleno de los monolitos y aumenta

proporcionalmente al diámetro de la pared y la temperatura del tratamiento térmico del monolito (Fig. 5.19).

Tabla 5.19 Análisis de datos de varianza de la resistencia a la compresión de los monolitos de CA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Valor F	Valor P	
Modelo	21.1	5	4.21	23.2	<0.0001	significativo
A-diámetro de pared	5.69	1	5.69	31.5	<0.0001	
B-% de relleno	0.462	1	0.462	2.55	0.1138	
C-Tratamiento térmico	12.66	1	12.6	69.9	<0.0001	
AB	0.736	1	0.736	4.07	0.0469	
ABC	1.57	1	1.57	8.70	0.0041	
Residual	15.0	83	0.181			
Falta de ajuste	2.47	12	0.206	1.16	0.3263	no significativo
Error puro	12.5	71	0.177			
Cor Total	36.1	88				

Esta tendencia en las estructuras indica que la resistencia del material está centrada en la pared exterior del monolito ya que debido a su fabricación de capas intercaladas con un ángulo de 90°, solo la pared exterior presenta continuidad, distribuyendo mejor la carga a medida que aumenta el espesor, lo que lleva a soportar un estrés más significativo. Además, en cuanto al aumento de temperatura del tratamiento térmico, como se vio en la figura 5.14 se produce una compactación considerable del material, lo que conduce a una mejor distribución de las fuerzas por todo el monolito.

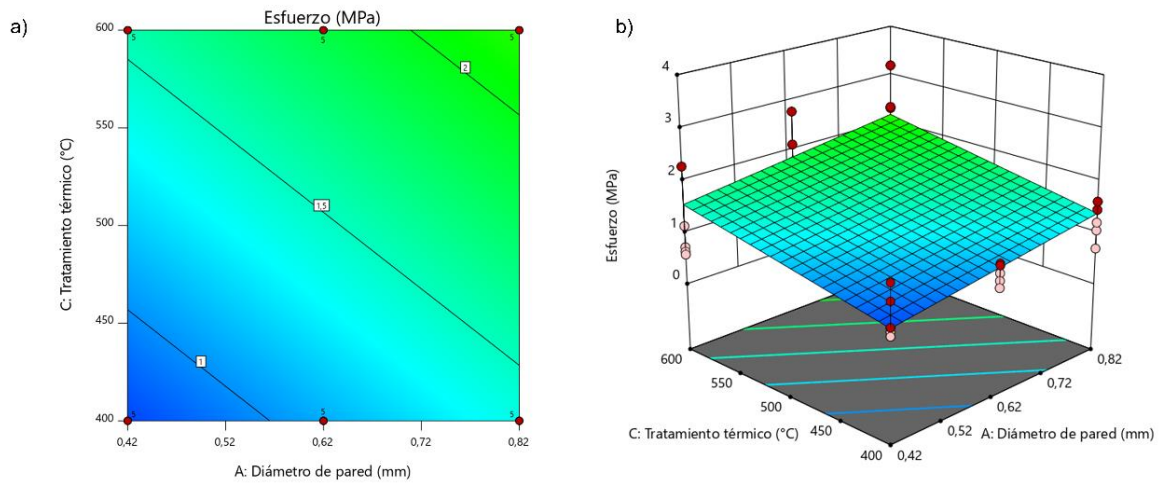


Figura 5.19 a) gráfico de contorno y b) superficie de respuesta de resistencia a la compresión de CA impresos por 3D

Otra propiedad de interés para la operación en sistemas de adsorción es la capacidad del monolito de soportar la erosión provocada por el paso continuo de un fluido. La figura 5.20, muestra la dureza de los monolitos a los diferentes tratamientos térmicos. El aumento en la temperatura provocó un aumento significativo de la dureza pasando de 2.3% a 51.8% con respecto a las dos temperaturas evaluadas, esto se debe a la compactación de las redes de carbono formadas.

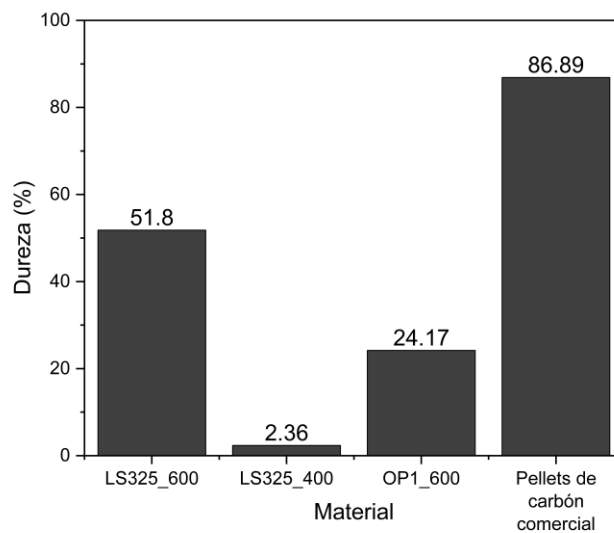


Figura 5.20 Dureza de monolitos de CA impresos por 3D

Al comparar con los monolitos carbón dopado con nitrógeno esta se vio reducida en un 50% lo cual se asocia a la carga de carbono de la materia prima precursora dando como consecuencia a un material más frágil. En comparación a los pellets comerciales, los monolitos mostraron una dureza inferior, sin embargo, estos son comparables a la dureza que presentada por carbones minerales de lignito y procedentes de madera de pino [17].

5.6 Adsorción de CO₂

5.6.1 Adsorción volumétrica.

Los equilibrios de adsorción desorción de CO₂ y N₂ para los materiales estudiados son mostrados en la Figura 5.21. Con el fin de comparar el desempeño del CA dopado con nitrógeno óptimo frente a un CA comercial, se obtuvieron los parámetros del modelo de Langmuir dependiente de la temperatura (Ec. 2.8) obtenidos mediante ajuste no-lineal. En la Tabla 5.20 se muestran los parámetros de ajuste.

Para los dos CA, la capacidad adsorción del CO₂ y N₂ presentó un efecto inversamente proporcional a la temperatura, lo cual sugiere, un proceso de adsorción por interacciones débiles (fisisorción). Los dos CA presentaron una capacidad de adsorción de CO₂ un orden de magnitud superior al N₂ a presiones parciales bajas. Lo anterior, se debe al alto momento cuadrupolar y la polarizabilidad de las moléculas de CO₂ en comparación al N₂ induciendo una interacción más fuerte con la estructura carbonosa [97].

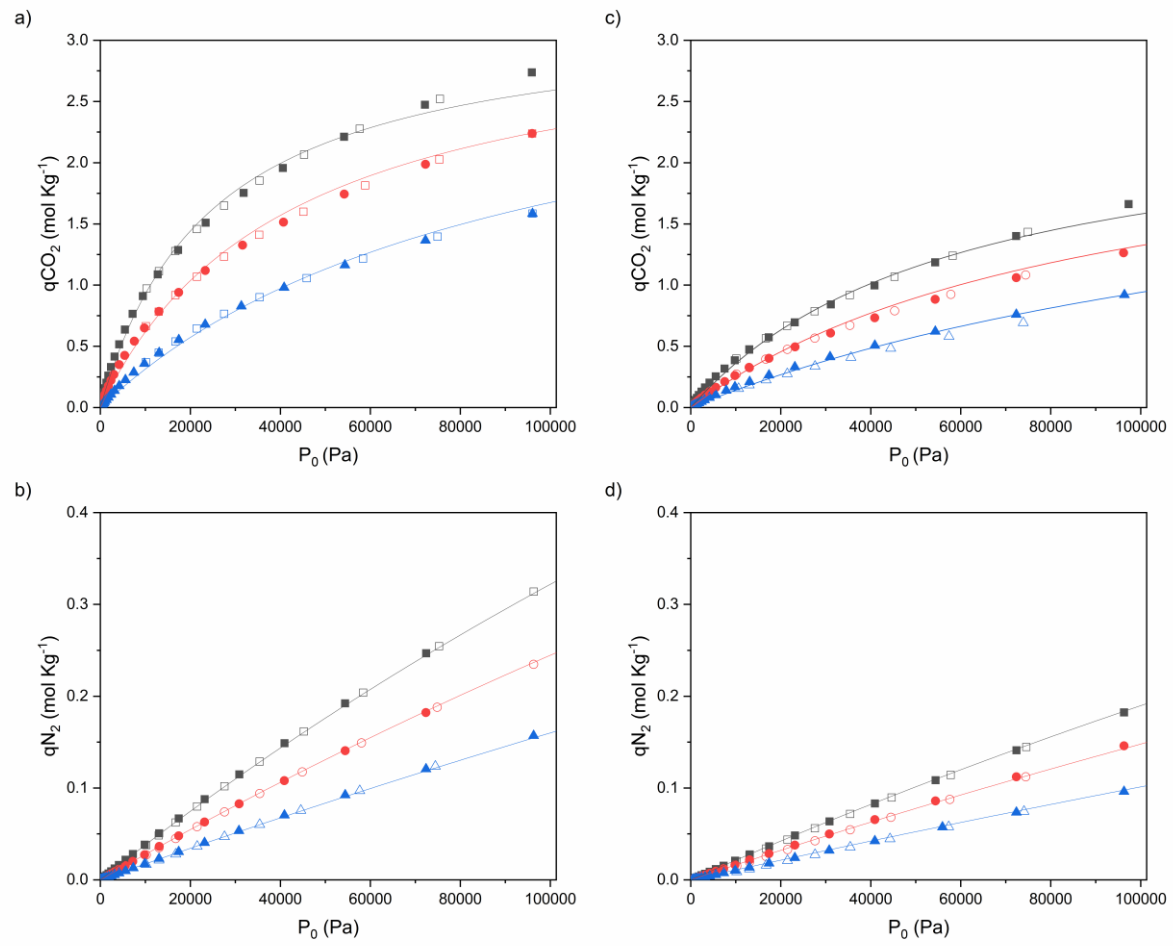


Figura 5.21 Isothermas de adsorción CA_{OP1} a) CO₂ b) N₂ y CA_{LS325} c) CO₂ d) N₂

Tabla 5.20 Parámetros de Langmuir en la adsorción de CO₂ y N₂ en CA_{OP1} y CA_{LS325}

Gas	Material	Parámetro	Valor ± SE	95% nivel de confianza		R ² _{adj}	MSE
				Límite inferior	Límite superior		
CO ₂	OP1	q _{max} (mol Kg ⁻¹)	3.23±0.05	3.12997	3.33077	0.999	0.04
		K _L X10 ⁻¹⁰ (Pa ⁻¹)	5.702±1.271	3.170	8.233		
		Δ _{ads} (J mol ⁻¹)	-27685±615	-28910	-26460		
	LS325	q _{max} (mol Kg ⁻¹)	2.527±0.067	2.393	2.663	0.996	0.02
		K _L X10 ⁻¹⁰ (Pa ⁻¹)	26.10±5.26	15.63	36.56		
		Δ _{ads} (J mol ⁻¹)	-21728±571	-22865	-20592		
N ₂	OP1	q _{max} (mol Kg ⁻¹)	1.768±0.059	3.12997	3.33077	0.999	6x10 ⁻⁴
		K _L X10 ⁻¹⁰ (Pa ⁻¹)	25.91±0.91	24.09	27.72		
		Δ _{ads} (J mol ⁻¹)	-16745±77.1	-28910	-26460		
	LS325	q _{max} (mol Kg ⁻¹)	1.503±0.093	1.317	1.689	0.996	3x10 ⁻⁴
		K _L X10 ⁻¹⁰ (Pa ⁻¹)	41.1±2.55	36.08	46.13		
		Δ _{ads} (J mol ⁻¹)	-14532±137	-14806	-14259		

El CA dopado con nitrógeno óptimo presentó una capacidad de adsorción en el equilibrio 27.5% mayor al CA comercial LS325. Como se presentó en la Tabla 5.17, las propiedades texturales de los CA evaluados exhibieron similar área superficial, sin embargo, la proporción de microporos fue menor para el CA LS325. Lo anterior, sugiere que el proceso de adsorción de CO₂ se ve influenciado en mayor medida a la distribución de poros que presente el CA. A presiones parciales bajas, el CA dopado con nitrógeno presentó un rendimiento de 2.3 veces mayor en comparación al LS325, este valor es similar a la relación entre el volumen de ultramicroporos de los CA, sugiriendo que la adsorción a

presiones bajas es controlada por la cantidad de poros menores a 0.8 nm en el material.

La entalpía de adsorción para el CO₂ fue superior para el CA dopado con nitrógeno en comparación a la presentada por el CA LS325, este aumento, se debe principalmente a la diferencia de los grupos funcionales presentes en la superficie de los monolitos como se observó en las propiedades fisicoquímicas de los dos CA. El CA dopado con nitrógeno presenta mayor diversidad de grupos funcionales básicos en comparación a CA no dopados, aportando una mayor afinidad en las interacciones electrostática entre el CO₂ con la superficie del sólido y por ende una mayor energía de adsorción [37]. Si bien, es conveniente tener una mayor afinidad y estabilidad en las interacciones electrostáticas, es recomendable que estas sean de carácter irreversible para la utilización en procesos de separación, siendo este requisito cumplido por parte del CA dopado con nitrógeno sintetizado.

A su vez, una de las características fundamentales de un adsorbente útil es la selectividad en presencia de otros gases. En los procesos de poscombustión, la selectividad límite medida mediante la Ley de Henry da una estimación justa debido a las bajas concentraciones de CO₂ que presentan estas corrientes. La tabla 5.21, se presenta la constante de Henry y selectividad del CA dopado con nitrógeno frente al CA comercial.

Tabla 5.21 Constantes de Henry y selectividad de los CA_{OP1} y CA_{LS325}

Temperatura °C	Constante de Henry mol Kg ⁻¹ Pa ⁻¹				Selectividad molCO ₂ molN ₂ ⁻¹	
	K _{HCO₂} x10 ⁻⁶		K _{HN₂} x10 ⁻⁶		K _{HCO₂} /K _{HN₂}	
	OP1	LS325	OP1	LS325	OP1	LS325
25	131.26	42.46	3.95	2.18	33.26	19.49
40	76.84	27.89	2.85	1.64	26.92	16.96
65	34.98	15.04	1.77	1.09	19.72	13.82

EL CA_{OP1} presentó una selectividad CO₂/ N₂ 70% mayor a temperatura ambiente en comparación al CA comercial. Esta diferencia se relaciona a dos efectos: el primero de ellos a la exclusión de la molécula de nitrógeno por la diferencia en la distribución de poro de los dos CA, ya que el dopado con nitrógeno al tener una proporción de ultramicroporos mayor solo permite la interacción con el CO₂. Dos, la presencia de grupos funcionales más afines al CO₂ como son los grupos nitrogenados (piridina, piridona, pirrol y N cuaternario) los cuales han demostrado una mayor interacción electroestática y por ende una mayor afinidad frente al N₂.

El CA_{OP1} dopado con nitrógeno ha mostrado capacidad de adsorción y selectividad comparables con CA y materiales adsorbentes reportados en la literatura sintetizados en condiciones de temperatura similares (Tabla 5.22). Por lo cual, la síntesis de CA dopado con nitrógeno con una síntesis pirólisis y activación en un solo paso se presenta como una alternativa viable para la utilización en procesos de separación en corrientes de poscombustión.

Tabla 5.22 Comparativa de CA para la adsorción de CO₂

Muestra	Precursor	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{ult-mic} cm ³ g ⁻¹	%N	CO ₂ adsorbido		S _{Henry}	Ref
					0.15 bar	1 bar		
TAC-0.5-600	Alquitrán de biomasa	660	0.22	3.53	0.74	2.94	65**	[98]
SRC-3K-600	Residuo de soja	3332	-	2.17	0.54	2.75	112,27**	[29]
R6_2T_10 PEI	Cáscara de arroz	710	0.212	-	1.9	4.3	-	[99]
CN-1-600	Dicloroetano-indol - formaldehído dimetilacetal	807	0.21	6.41	1.23	4.07	58,23*	[100]
STK	Almidón de maíz	1795	0.59	-	-	4.02	104,58**	[101]
PPI600	ftalimida de potasio	951	0.23	9.1	1.1	3.4	27	[102]
SU-MAC-600	Py-COOH	1500	0.27	4	0.82*	4.18	32	[103]
UC-15-3-600	Bagazo de caña	1651	0.655	0.49	-	4.27	-	[104]

CN _{OP1}	Cáscara nuez- urea	896	0.219	4.2	1.27	2.78	33,2	Este trabajo
-------------------	-----------------------	-----	-------	-----	------	------	------	-----------------

*adsorción de CO₂ 0.1bar **Selectividad IAST

5.6.2 Adsorción en lecho fijo.

Los experimentos de adsorción en lecho fijo se han realizado a 9 geometrías monolíticas estudiadas en la prueba de resistencia a la compresión con un tratamiento térmico a 600°C. Como material base, se empleó el CA comercial con el fin de determinar la estructura óptima y la influencia de los parámetros: diámetro de pared y porcentaje de vacío, en la resistencia a la transferencia de masa, seleccionando la estructura óptima para posteriormente replicarla con el CA dopado con nitrógeno óptimo y observar su comportamiento.

5.6.2.1 Volumen muerto.

El volumen muerto de la instalación se calculó utilizando las curvas de ruptura empleando He como trazador. Para todas las estructuras el volumen muerto calculado experimentalmente varió en el rango de 4.5 a 5.4 mL, siendo este dependiente de la altura del monolito evaluado. Con el fin de reproducir los datos experimentales a las diferentes condiciones probadas, se empleó el modelo de flujo pistón utilizando un tanque con un volumen que varió de 2.5 a 1.6 mL siendo este mayor cuando el caudal de flujo se encontraba en el nivel bajo (30 mL min⁻¹) y un tiempo de retraso en el rango de 5.2 a 1.6 s el cual varió inversamente proporcional al caudal de experimentación.

La Figura 5.22, presenta el ajuste del modelo planteado a las curvas de ruptura de He para el monolito AC_0.42_30. Los valores simulados presentaron una desviación con respecto a los datos experimentales y volumen muerto menor al 5%. Lo anterior, indica una buena aproximación al comportamiento de flujo y dispersión axial de los gases a estudiar dentro del sistema experimental. Los valores de concentración de He, caudal, temperatura, volumen de tanque,

tiempo de retraso y los gráficos de ruptura de He utilizados son reportados en el Anexo 1 para todas las estructuras.

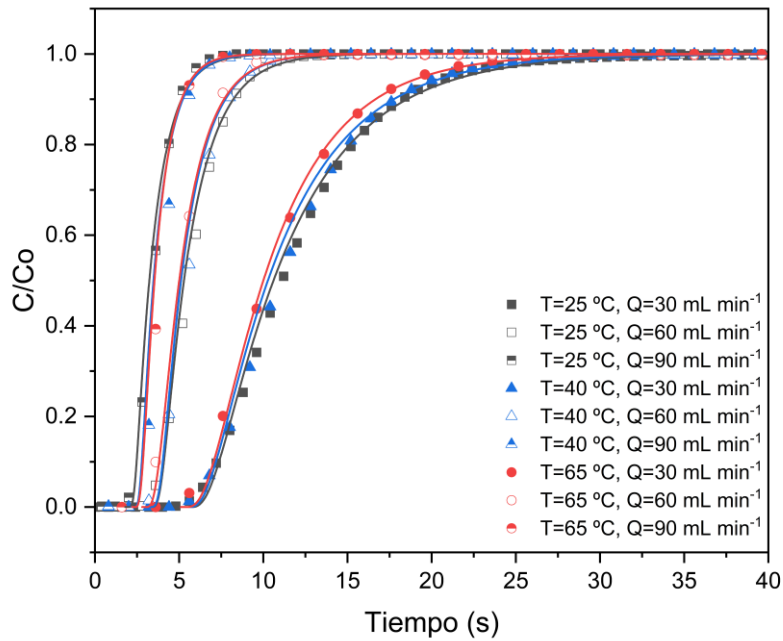


Figura 5.22 Curva de ruptura de He para el monolito AC_0.42_30

5.6.2.2 Curvas de ruptura de N₂ y CO₂ en monolitos AC

Para las curvas de ruptura de los gases estudiados (CO₂, N₂) fueron diluidos con He, considerado inerte con los materiales adsorbentes estudiados. Para todos los monolitos de CA, se determinó la capacidad de adsorción en el equilibrio utilizando la ecuación 5.5.

$$q_{eq} = \frac{Q_v C_o \left(\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt - t_m \right)}{W_{ads}} \quad (5.5)$$

Donde: Q_v , es el caudal experimental, C_o , concentración del gas estudiado, $\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt$ son los moles retenidos por el CA, t_m es el tiempo

muerto del sistema calculado de las curvas de ruptura de He y W_{ads} es la masa del monolito estudiado.

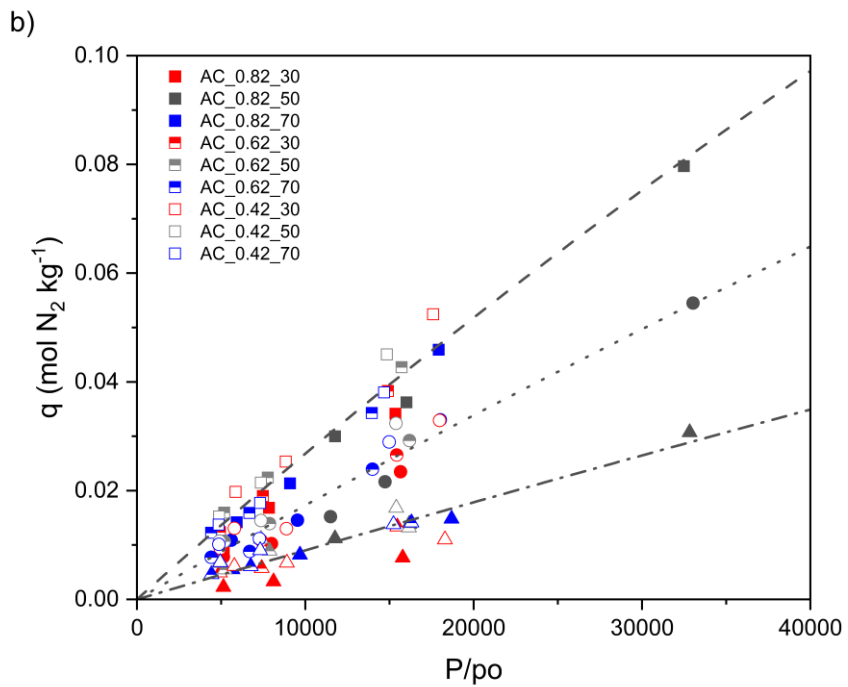
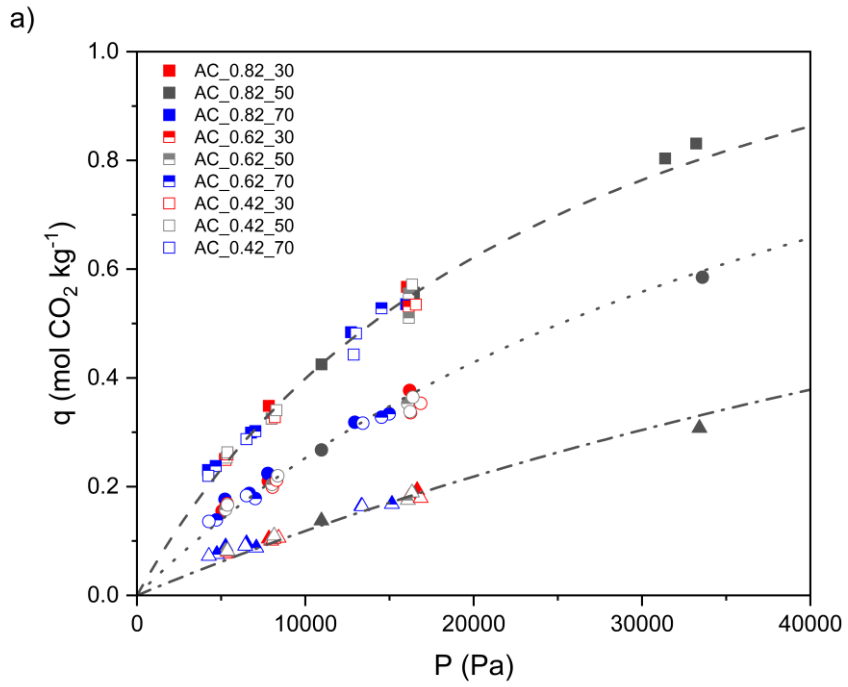


Figura 5.23 Isotermas de adsorción de los monolitos de CA a partir de curvas de ruptura a) CO₂ b) N₂

Con el fin de comparar el efecto de la aglomeración y tratamiento térmico en el CA, se ajustó los parámetros de isoterma de Langmuir dependiente de la temperatura a todos los valores de equilibrio experimental de los monolitos evaluados, ya que su capacidad de adsorción no cambió con las diferentes geometrías evaluadas. Los datos experimentales obtenidos y el ajuste de los parámetros de la isoterma de seleccionada son presentados en la Figura 5.23 y en la Tabla 5.23, respectivamente.

Tabla 5.23 Parámetros de la isoterma de Langmuir en la adsorción de CO₂ y N₂ en monolitos de CA

Material	Gas	Parámetro	Valor ± SE	95% nivel de confianza		R ² _{adj}	MSE
				Límite inferior	Límite superior		
LS325 600°C	CO ₂	q _{max} (mol Kg ⁻¹)	1.410±0.05	1.312	1.507	0.991	0.015
		K _L X10 ⁻¹⁰ (Pa ⁻¹)	1.744±0.358	1.033	2.455		
		Δ _{ads} (J mol ⁻¹)	-30564±599	-31756	-29373		
	N ₂	q _{max} (mol Kg ⁻¹)	0.782±0.431	-0.076	1.641	0.957	0.030
		K _L X10 ⁻¹⁰ (Pa ⁻¹)	2.958±1.822	-0.231	6.147		
		Δ _{ads} (J mol ⁻¹)	-23284±1169	-25612	-20956		

Los parámetros de la isoterma de Langmuir ajustados a los datos experimentales de los monolitos de CA LS325 disminuyeron para ambos gases en comparación al CA sin estructurar (Tabla 5.20). Sin embargo, al comparar las isotermas de adsorción (Figura 5.24), estas presentan una pequeña desviación en el rango de presiones donde fueron evaluadas las curvas de ruptura. Lo anterior, sugiere que la estructuración de los CA a presiones bajas no afecta la capacidad de adsorción en comparación al CA en polvo. Lo cual apoya la

hipótesis que la adsorción en este rango de presiones es controlada por la cantidad de ultramicroporos presente en el CA ya que estos no cambiaron significativamente, como se observó en la Tabla 5.17.

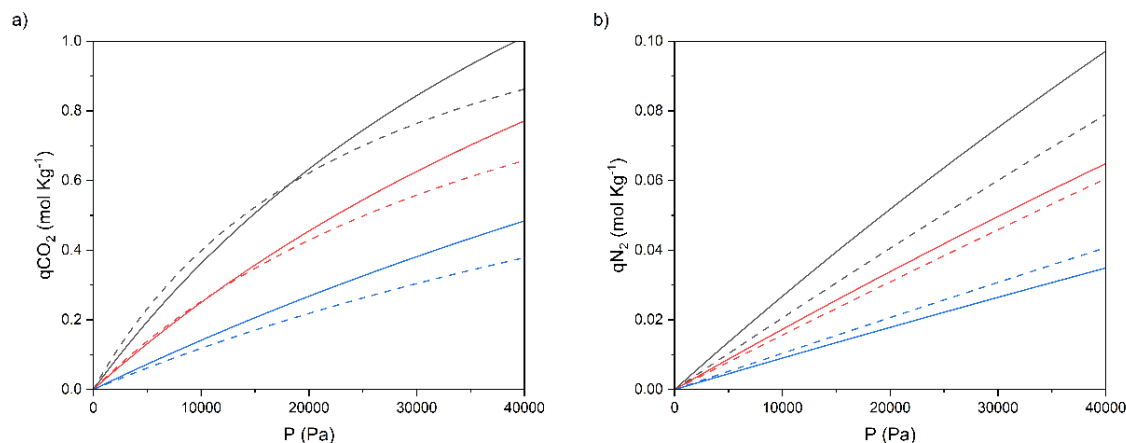


Figura 5.24 Isothermas de adsorción a) CO₂ b) N₂ de CA en polvo volumétricas (líneas continuas) y monolitos en lecho fijo (líneas punteadas)

Con respecto a la selectividad de los monolitos de CA, esta no cambió significativamente con respecto al CA en polvo como se puede ver en la tabla 5.24. Por lo cual, la estructuración de CA mediante impresión 3D y tratados térmicamente a 600°C no impacta significativamente en la capacidad de adsorción de gases y selectividad (CO₂ y N₂) en corrientes de poscombustión.

Tabla 5.24 Constante de Henry y selectividad de CA en polvo y en forma de monolitos

Temperatura °C	Constante de Henry mol Kg ⁻¹ Pa ⁻¹				Selectividad molCO ₂ molN ₂ ⁻¹	
	K _{HCO₂} × 10 ⁻⁶		K _{HN₂} × 10 ⁻⁶		K _{HCO₂} / K _{HN₂}	
	Monolito LS325	LS325	Monolito LS325	LS325	Monolito LS325	LS325
25	56.02	42.46	2.79	2.18	20.07	19.49
40	31.03	27.89	1.77	1.64	17.44	16.96
65	13.01	15.04	0.91	1.09	14.17	13.82

5.6.2.2.1 Curvas de ruptura CO₂

La figura 5.24, presenta los puntos experimentales de la curva ruptura de CO₂ del monolito CA_0.42_30. El tiempo de ruptura ($C/C_0=0.05$) para las diferentes condiciones de operación evaluadas disminuyó a medida que se aumentaba la temperatura y se aumentaba el flujo. Lo anterior, se ha relacionado directamente con la capacidad de adsorción y concentración de alimentación de CO₂, respectivamente. Todos los monolitos evaluados presentaron la misma tendencia (Anexo 1), en los cuales, el tiempo se desplazó proporcionalmente a la masa de CA presente en cada uno de los monolitos evaluados.

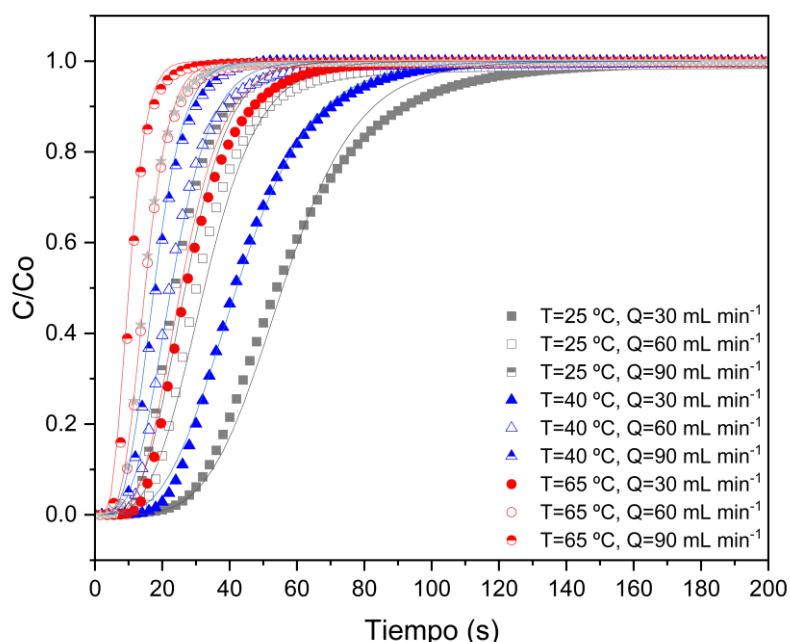


Figura 5.25 Curva de ruptura de CO₂ del monolito CA_0.42_30

La cinética de adsorción de CO₂ en lecho fijo para cada uno de los monolitos de CA fue evaluada utilizando el modelo planteado en la sección 4.5.2. Los valores de la difusividad molecular de las mezclas binarias a la temperatura y presión experimental fueron obtenidos del software Aspen Plus. Para todos los monolitos, se calculó el coeficiente de resistencia a la transferencia de masa en

el sólido (k_s) utilizando la Ecuación 5.6 y la desviación con respecto al balance de masa predicho por la isoterma de adsorción (σ_{BM}).

$$k_s = k_{s0} e^{\frac{-E_{diff}}{RT}} \quad (5.6)$$

La figura 5.25 y tabla 5.25, presenta los parámetros k_{s0} , E_{diff} , σ_{BM} y R_{ajis}^2 para los diferentes sets de curvas experimentales ajustadas en simultáneo del monolito CA_0.42_30. Para todos los monolitos evaluados, presentaron una desviación menor al 5% entre el parámetro promedio para los sets de datos individuales. Los sets evaluados se agruparon por: temperatura (25, 45, 65 °C), caudal (30, 60, 90 mL min⁻¹) y un ajuste global. De lo anterior, los parámetros promedio, fueron seleccionados para el ajuste a los datos experimentales de la curva de ruptura de CO₂.

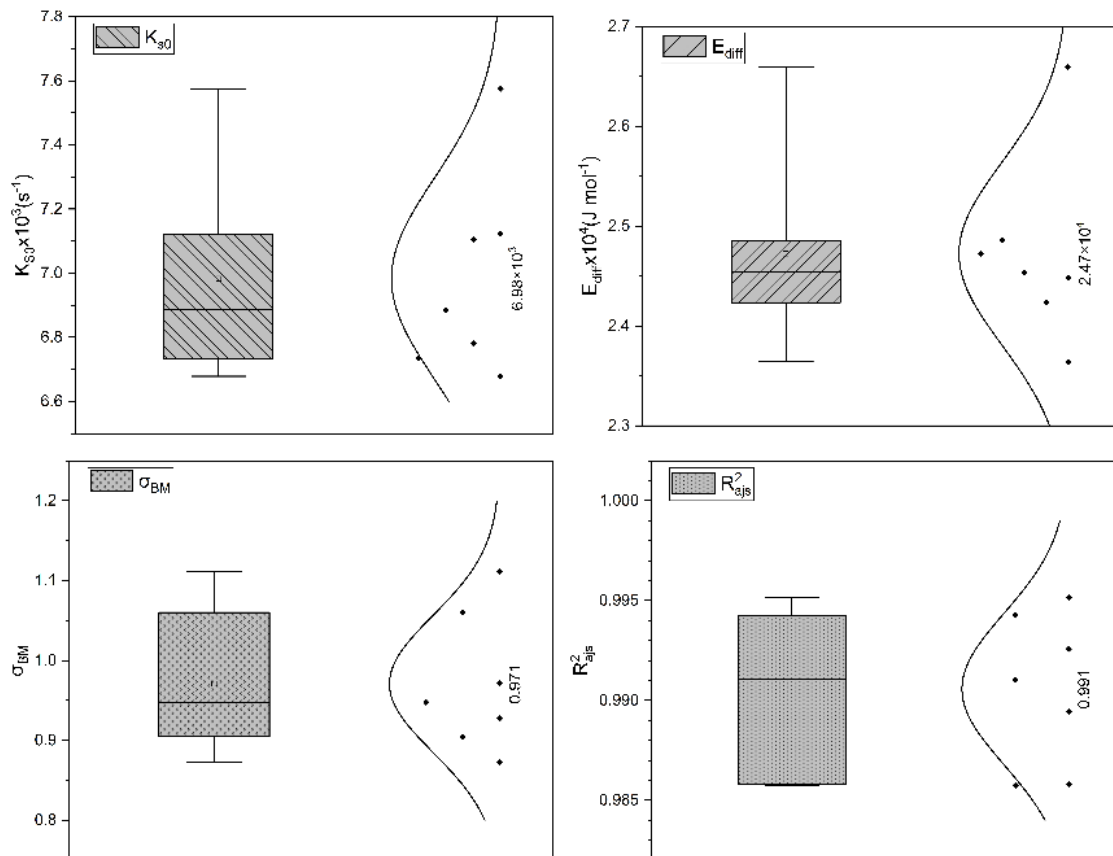


Figura 5.26 Dispersión de los parámetros k_{s0} , E_{diff} , σ_{BM} y R_{ajs}^2 para los diferentes sets de datos experimentales en la adsorción de CO₂ del monolito AC_0.42_30

Tabla 5.25 Ajuste de parámetros cinéticos en el sólido en la adsorción de CO₂ del monolito AC_0.42_30

	Set de datos						Estadísticos				
	T constante (C)			Q constante (ml min ⁻¹)			Ajuste global	\bar{x}	Σ	Intervalo de confianza 95%	
	25	40	65	30	60	90				Límite inferior	límite superior
k_{s0} (S ⁻¹)	6678	6781	6885	7575	7122	6734	7105	6983	314	6693	7273
E_{diff} (J mol ⁻¹)	24480	24233	24534	26593	24856	23638	24722	24722	915	23876	25569
σ_{BM}	0.87	0.97	1.11	0.93	0.90	1.06	0.95	0.97	0.09	0.89	1.05
R_{ajs}^2	0.993	0.989	0.995	0.994	0.986	0.991	0.986	0.991	0.004	0.987	0.994

Como se observó en la Figura 5.25, los parámetros cinéticos seleccionados reproducen de manera satisfactoria los datos experimentales obtenidos. Si bien, en algunos casos el tiempo de ruptura difiere entre las curvas experimentales y las simuladas, estos se asocian principalmente a la desviación con respecto a la isoterma calculada en los cuales algunos puntos se encuentran encima o debajo de ella y la determinación del caudal de alimentación ya que este fue un promedio medido a temperatura ambiente. Estos efectos de desplazamiento son más notorios cuando los caudales fueron de 90 ml/min y temperaturas de 65 °C.

La Figura 5.27 y la Tabla 5.26, resumen los parámetros cinéticos obtenidos para todos los monolitos de CA evaluados. El coeficiente de resistencia en el sólido vario inversamente proporcional con el diámetro de pared y directamente con el porcentaje de relleno del monolito. Al duplicar el diámetro de pared del monolito, la resistencia a la transferencia se triplico a porcentajes de relleno bajos y la relación fue disminuyendo a medida que se aumentaba el porcentaje de relleno. Lo anterior, concuerda con los resultados obtenidos teóricamente por Patton et.al. [51] y Rezaei et al.[50] quienes reportan que la

minimización del diámetro de pared es uno de los puntos claves para obtener una mejora en la transferencia de masa en el sólido.

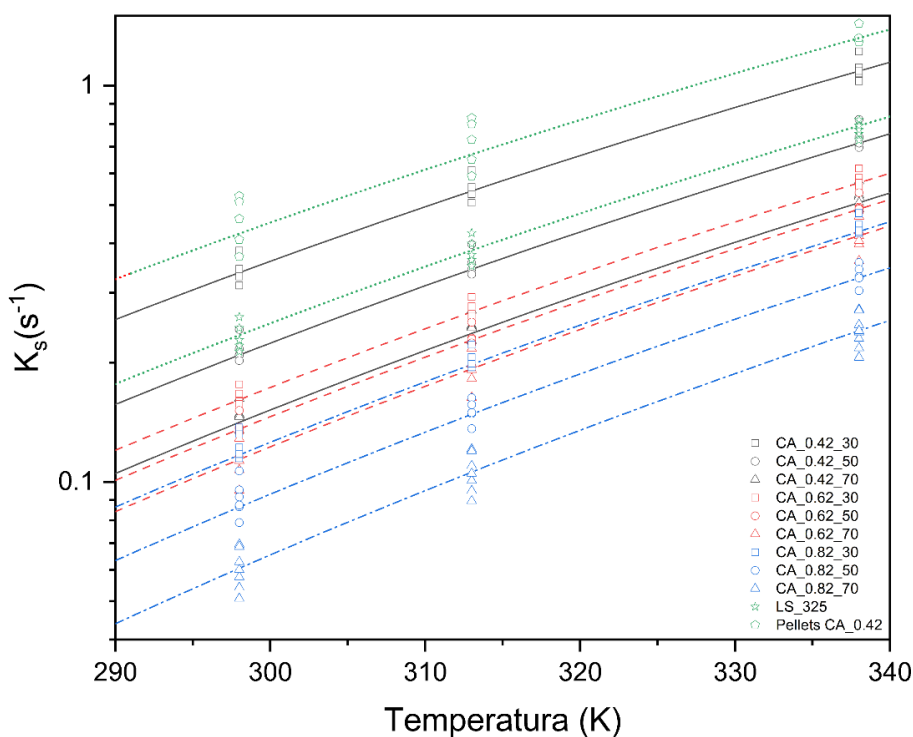


Figura 5.27 Coeficiente de resistencia en el sólido en la adsorción de CO₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.

Tabla 5.26 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de CO₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.

Material	K _{s0} (s ⁻¹)	E _{diff} (J mol ⁻¹)	K _s		
			25 °C	40 °C	65 °C
CA_0.42_30	6983	24722	0.324	0.523	1.055
CA_0.42_50	7130	25953	0.201	0.333	0.695
CA_0.42_70	7036	26799	0.141	0.237	0.508
CA_0.62_30	6887	26460	0.158	0.264	0.561
CA_0.62_50	6819	26884	0.132	0.222	0.477
CA_0.62_70	6845	27297	0.112	0.190	0.414
CA_0.82_30	6892	27246	0.115	0.196	0.424
CA_0.82_50	6767	27956	0.085	0.146	0.324
CA_0.82_70	7088	28929	0.060	0.105	0.240

El monolito CA_0.42_30 presento un coeficiente de resistencia a transferencia de masa del solido superior al CA en polvo (Figura 5.27). El aumento en el coeficiente cinético K_s da como resultado curvas de ruptura con una zona de transferencia de masa (MTZ) menor, es decir un rango más amplio entre el tiempo de adsorción del 5 al 95% de la concentración inicial como se muestra en la figura 5.28. La zona de transferencia se vio afectada por el diámetro de pared y el porcentaje de relleno del lecho. Si bien el aumento del porcentaje de relleno teóricamente mejora la transferencia de masa en la película, es decir K_f aumenta, se puede observar en los perfiles de ruptura simulados la tendencia obtenida revela que no se mejoró la cinética de adsorción global. Lo anterior sugiere que la transferencia de masa está limitada por la difusión dentro de las partículas; este efecto es similar al reportado por *Lawson et al.* [105] en monolitos fabricados por impresión 3D en zeolitas para la adsorción de CO_2 .

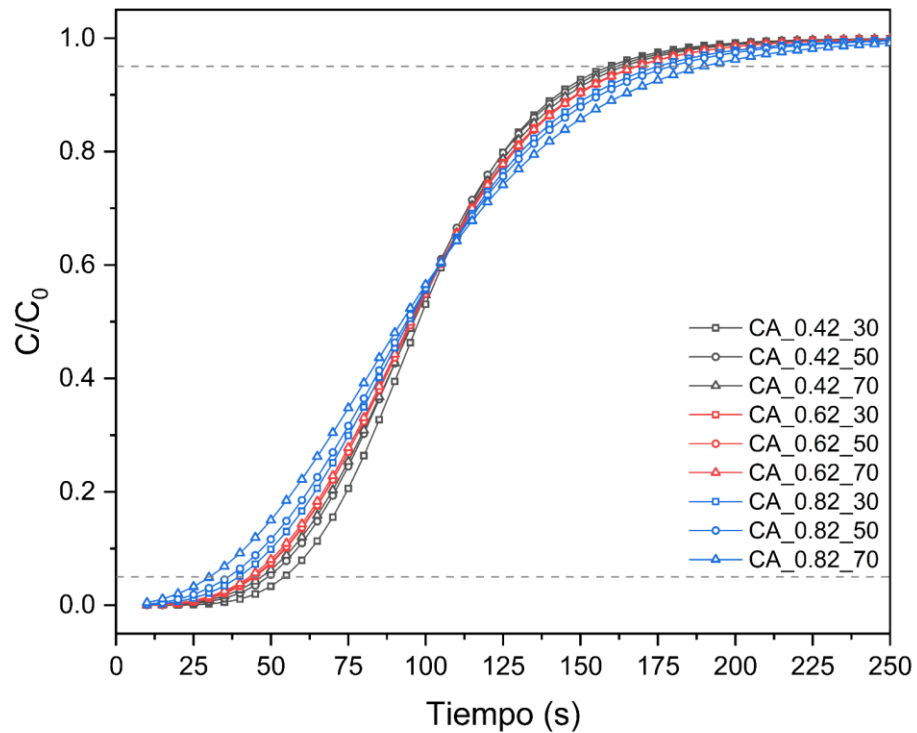
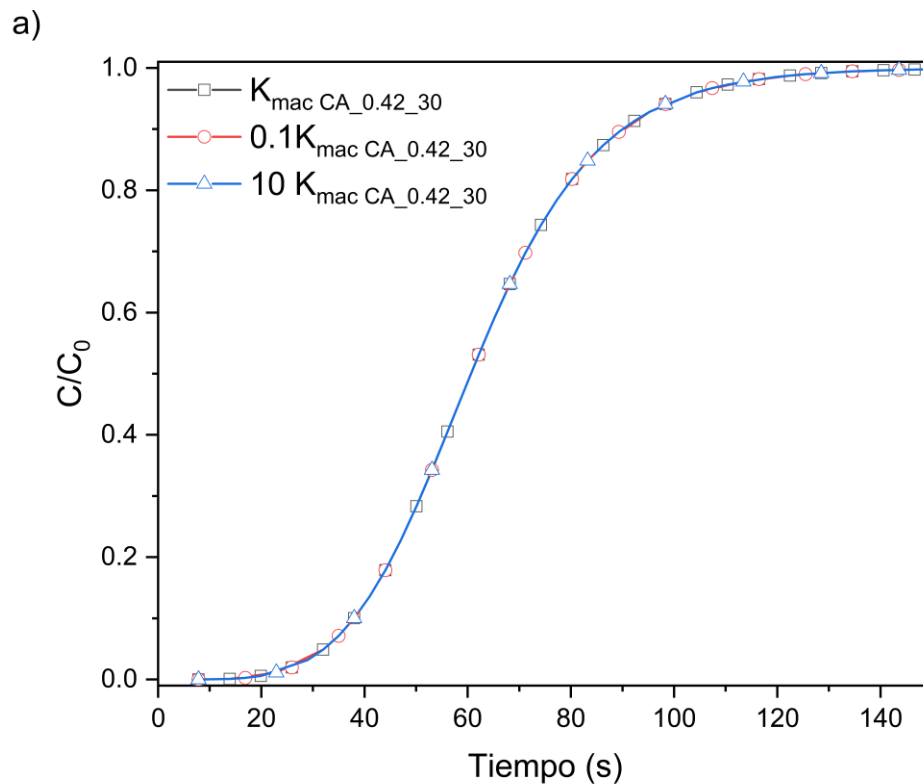


Figura 5.28 Curvas de ruptura de CO₂ simuladas de los monolitos de CA impresos por 3D (P_{CO₂}=10000 Pa, T=25°C, a) 30 mL min⁻¹ b) 90 mL min⁻¹)

La simulación anterior, indica que la minimización del porcentaje de relleno en monolitos impresos en 3D en forma de bastones entrecruzados a 90° capa a capa es importante para optimizar la cinética de separación. Alternativamente, si se pretenden utilizar monolitos de alta densidad celular (porcentaje de relleno alto), la velocidad de alimentación debe mantenerse baja para permitir suficiente tiempo para la difusión de moléculas y por ende una menor diferencia en la cinética de adsorción en comparación a monolitos de baja carga de relleno.

Así mismo, se realizó un análisis de sensibilidad en los parámetros resistencia global en los macroporos (K_{mac}) y dispersión axial (D_L) considerados en el modelo de simulación, cuyos resultados son mostrados en la Figura 5.29



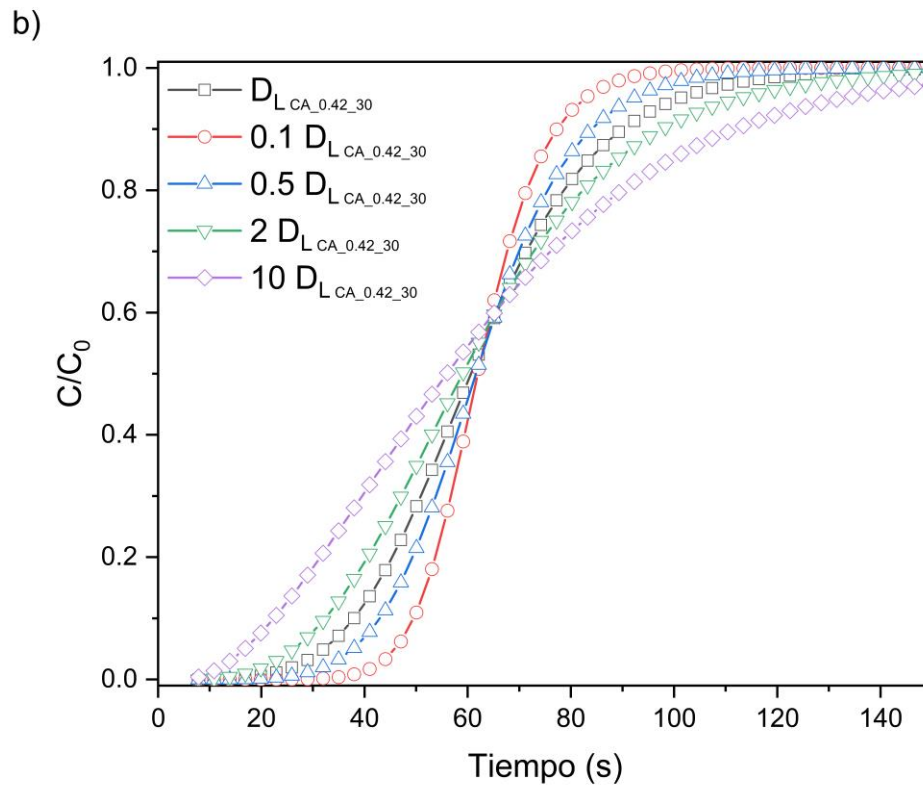


Figura 5.29 Análisis de sensibilidad modelo de simulación monolito CA_0.42_30 a) resistencia en los macroporos b) dispersión axial.

Como se observó, incrementar o disminuir un orden de magnitud la resistencia de los macroporos no repercutió la tendencia de la curva de ruptura, apoyando la hipótesis que la resistencia dominante en el sistema es la de los microporos comentada anteriormente. Caso contrario sucedió con la dispersión axial, ya que el cambio en la magnitud del parámetro es inversamente proporcional al comportamiento ideal de la curva y por ende en disminución en la zona de transferencia de masa del monolito. Lo anterior, abre la oportunidad al estudio de nuevas estructuras monolíticas con diferentes geometrías internas y tamaños de pared que fomenten un aumento en el parámetro de dispersión axial.

5.6.2.2.2 Curvas de ruptura N₂

La cinética de adsorción de N₂ para los monolitos de CA presentaron la misma tendencia a las reportadas anteriormente para el CO₂. La Tabla 5.27 resume los valores cinéticos obtenidos los cuales reproducen satisfactoriamente la tendencia de los puntos experimentales obtenidos (Anexo 1). El valor del coeficiente de resistencia en los microporos fue un orden de magnitud superior comprado con el obtenido para el CO₂ y fue constante con respecto a la temperatura como se muestra en la Figura 5.30. Si bien, un menor parámetro de transferencia de masa (K_{s0}) en la adsorción de N₂ en comparación al CO₂ no es conveniente para un proceso competitivo multicomponente, su baja energía de difusión (E_{diff}) confirma su baja afinidad hacia el CA, resultando en menos energía necesaria para que la molécula de N₂ salte de un sitio de adsorción a otro, y por ende un menor tiempo de residencia en el sitio de adsorción entre saltos de difusión consecutivos[106].

Tabla 5.27 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de N₂ para los monolitos de CA impresos en 3D.

Material	K_{s0} (s ⁻¹)	E_{diff} (J mol ⁻¹)	Ks		
			25 °C	40 °C	65 °C
CA_0.42_30	3.25	371	2.80	2.82	2.85
CA_0.42_50	3.10	331	2.71	2.73	2.75
CA_0.42_70	1.72	309	1.52	1.53	1.54
CA_0.62_30	2.03	335	1.77	1.78	1.80
CA_0.62_50	2.26	369	1.95	1.96	1.98
CA_0.62_70	1.66	267	1.49	1.50	1.51
CA_0.82_30	1.48	206	1.36	1.36	1.37
CA_0.82_50	1.33	286	1.18	1.19	1.20
CA_0.82_70	0.88	205	0.81	0.81	0.82

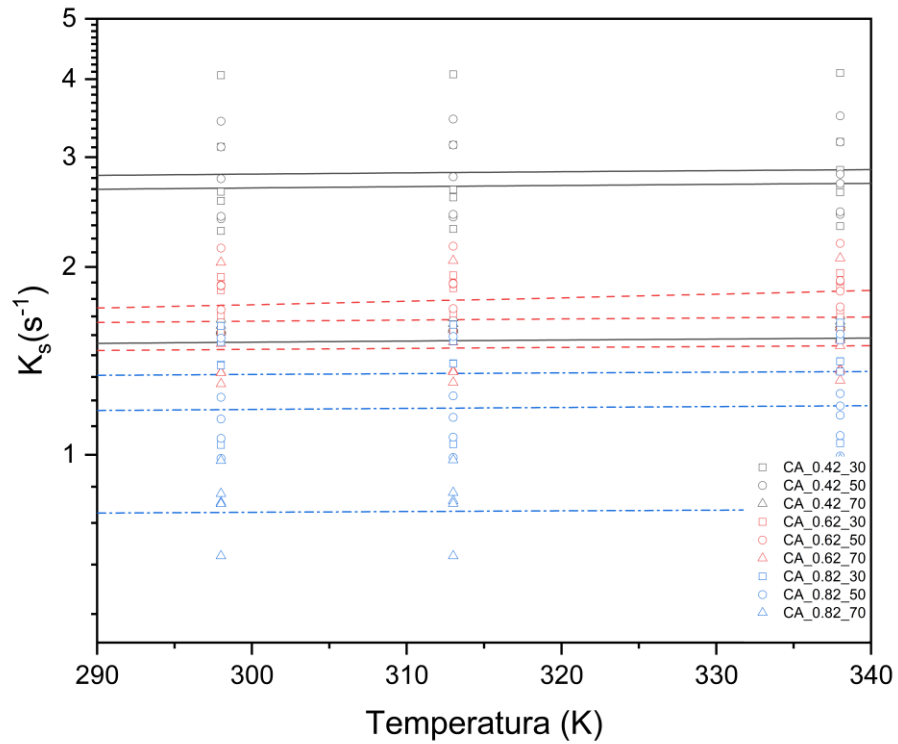


Figura 5.30 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de N_2 para los monolitos de CA impresos en 3D.

5.6.2.3 Curvas de ruptura de CO_2 en monolitos CA_{op1}

Teniendo en cuenta los parámetros cinéticos simulados de los monolitos de CA comercial, la estructura con mejor transferencia de masa en el sólido (diámetro de pared = 0.42 mm, porcentaje de relleno = 30) fue seleccionada para la producción de monolitos del carbón dopado con nitrógeno optimo sintetizado (CA_{op1}). La figura 5.31, presenta los monolitos fabricados utilizando similares parámetros de impresión y adsorción en lecho fijo.



Figura 5.31 Monolitos de CA dopado con nitrógeno CA_{op1}

Los parámetros cinéticos calculados para las estructuras son mostrados en la Tabla 5.28 Para todas las estructuras, el parámetro de resistencia en el sólido simulo satisfactoriamente los puntos experimentales obtenidos (Anexo 1). Al modificar el del ángulo de contacto entre capas para los monolitos de CA_{op1}, no presento efecto significativo en el parámetro de transferencia de masa en el sólido, sugiriendo que el control en la transferencia de masa en estructuras en forma de rejilla está controlado por el grosor de pared y el porcentaje de relleno.

Tabla 5.28 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de CO₂ para los monolitos de CA_{op1} impresos en 3D.

Material	K _{s0} (s ⁻¹)	E _{diff} (J mol ⁻¹)	K _s		
			25 °C	40 °C	65 °C
CA_0.42_30	6983	24722	0.324	0.523	1.055
CAop1_0.42_30	7801	26741	0.185	0.308	0.568
CAop1_0.42_30-30°	7611	27105	0.146	0.244	0.522
CAop1_0.42_pellets	7792	25948	0.220	0.364	0.761

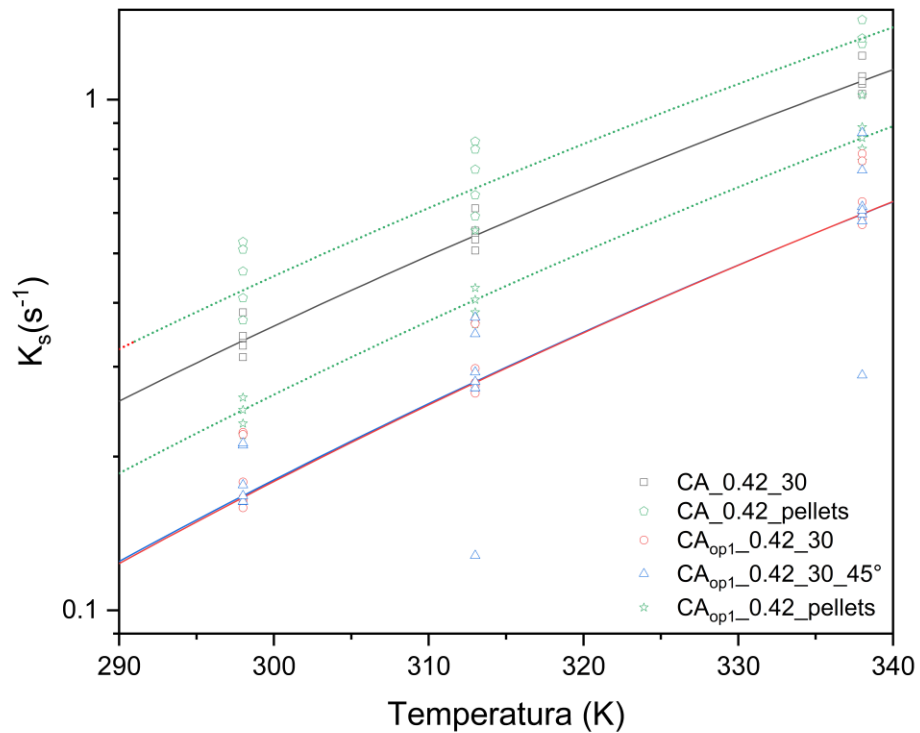


Figura 5.32 Parámetros cinéticos de la resistencia en el sólido en la adsorción de CO_2 para los monolitos de CA_{op1} impresos en 3D.

El parámetro K_s del CA_{op1} presentó una disminución, estando en el mismo orden de magnitud en comparación a los CA comercial, presentado una mayor restricción difusiva asociada a la distribución de poro del material. El CA_{op1} al tener una mayor proporción de microporos delgados en comparación al CA comercial da como resultado mayor energía de difusión generando tiempos de residencia entre saltos difusivos consecutivos dentro del poro más largos. Lo anterior, se ve reflejado en curvas de ruptura menos esbeltas en la región superior de concentraciones parciales (Figura 5.33) la cual está controlada por la difusión en los microporos.

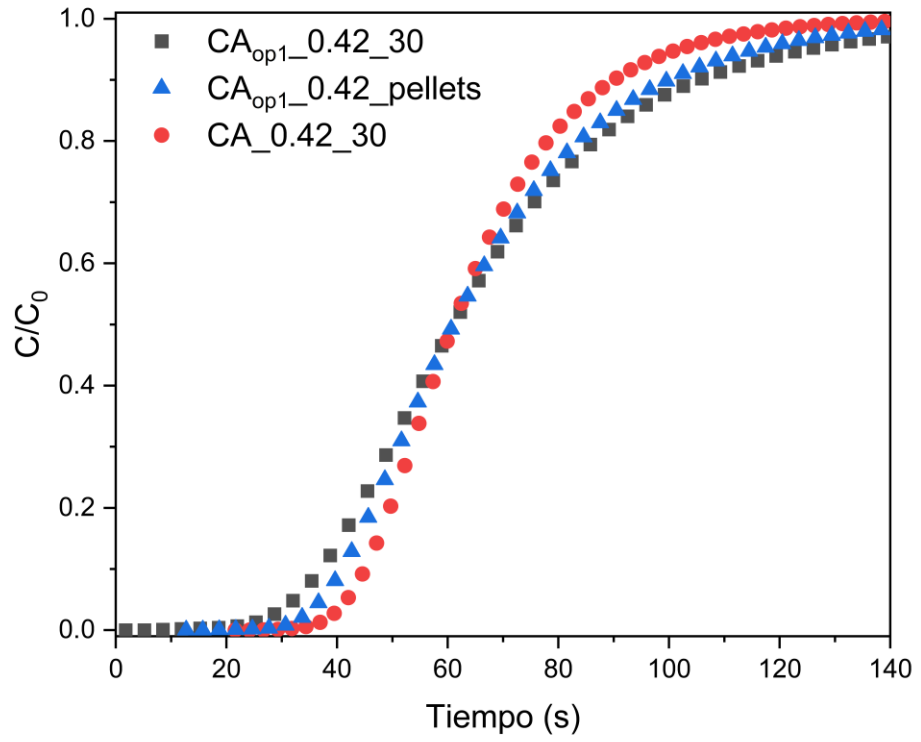


Figura 5.33 Comparativa curvas de ruptura de CO₂ monolitos CA_{op1} y CA (T=40 °C, Q=30 mL min⁻¹)

CAPITULO 6

6 CONCLUSIONES

6.1 Síntesis y caracterización de carbón activado dopado con nitrógeno

Se estableció una metodología de síntesis de carbones activados dopados con nitrógeno mediante activación química en un solo paso utilizando cáscara de nuez y urea como precursores de carbono y nitrógeno. Las propiedades fisicoquímicas y texturales resultantes son comparables con CA de origen lignocelulósico aplicados a la adsorción de CO₂.

Se propusieron modelos cuadráticos de predicción para cada una de las respuestas evaluadas en un diseño central compuesto: rendimiento, área superficial, volumen de microporo menor a 0.8 nm y contenido de nitrógeno. Los coeficientes de determinación ajustada (r_{adj}^2) para cada uno de los modelos fueron 0.96, 0.91, 0.87 y 0.82, respectivamente. La relación de impregnación de urea/cáscara de nuez y la temperatura fueron las variables predominantes en la variación de las propiedades obtenidas. El aumento del agente activante en el rango de estudio no tuvo efectos significativos en las respuestas evaluadas, sin embargo, su uso es imprescindible para el desarrollo de microporosidad en el CA.

Se determinaron las condiciones óptimas de síntesis del carbón dopado con nitrógeno en el rango estudiado mediante el método de función de deseabilidad. Las condiciones óptimas fueron: relación de impregnación urea/cáscara de nuez de 1.56 gUrea/gCáscaranuez, relación de impregnación de agente activante de 1.4 gK₂CO₃/gCN y temperatura de 591 °C. La reproducción experimental del punto óptimo dio como resultado CA con las siguientes características: rendimiento de 13.85%, área superficial de 895 m²g⁻¹, volumen de microporo con tamaño menor a 0.8 nm de 0.22 cm³g⁻¹ y contenido de nitrógeno de 4.11%.

Todas las respuestas, exceptuando el área superficial, predijeron correctamente el valor teórico dentro del intervalo de confianza del 95% del modelo de optimización propuesto. La infravaloración en el área superficial con respecto al modelo se atribuye al cambio de las condiciones de experimentación, especialmente en el escalamiento de la síntesis, así como al cambio en el método utilizado en la fisisorción de nitrógeno en la determinación del área superficial del punto óptimo.

6.2 Estructuración de monolitos de carbón activado mediante impresión 3D

Se diseñó, construyó, adaptó y optimizó un sistema de extrusión de bajo costo para la impresión 3D de materiales adsorbentes en polvo utilizando impresoras FMD comerciales.

Los monolitos de CA/CMC_3% presentaron desviaciones menores al 5% con respecto a las estructuras modeladas. Las condiciones óptimas de impresión se obtuvieron con relación másica 1:2.1 de CA y CMC_3%, velocidad de impresión de 5 mm s⁻¹, altura de capa de 0.6 veces el diámetro de boquilla, potencia de ventilación de 40% y porcentaje de superposición lleno pared del 30%. Se diseñaron y extruyeron estructuras monolíticas bien definidas con diámetros de pared de 0.82, 0.62 y 0.42 mm y porcentaje de relleno de 30, 50 y 70%. El rango de trabajo sin fallos se obtuvo para monolitos con diámetro de 10 a 50 mm y altura de 3 a 40 mm.

La evaporación del agua en la pasta CA/CMC_3% ocasionó una compresión en la geometría de la estructura en un 6% y 10% al secarlo al ambiente y con un tratamiento térmico a 600°C, respectivamente. Lo anterior conduce a la necesidad de incluir un sobredimensionamiento del 10 porcentaje para obtener estructuras exactas para la utilización en lechos de adsorción a escala de laboratorio con dimensiones estándar.

Los tratamientos térmicos realizados a los monolitos de CA impresos en 3D disminuyeron el área superficial de las partículas de CA hasta en un 21%, siendo este efecto más significativo para el CA en polvo con mayor distribución de poro hacia los mesoporosos. Para el CA netamente microporoso el tratamiento térmico ocasionó una reducción en el volumen de ultramicroporos, mientras para el CA mesoporoso este parámetro no varió significativamente. La relación de C:O en los CA fue inversamente proporcional al aumento de la temperatura del tratamiento térmico, aumentando la basicidad del material y a su vez favoreciendo la proporción de grupos nitrogenados de tipo piridona y nitrógeno cuaternario en los CA dopados con nitrógeno.

Los monolitos de CA presentaron un comportamiento plástico con un máximo de desplazamiento a la compresión de 6%. La resistencia a la compresión de los monolitos varió en el rango de 0.58 a 3.53 MPa, aumentando proporcionalmente con el diámetro de la pared y la temperatura del tratamiento térmico. La mayor proporción de la resistencia en la estructura se concentra en la pared de los monolitos debido a la construcción de estos. Los monolitos demostraron una dureza al desgaste en el mismo rango de carbones ligníticos y procedentes de maderas.

6.3 Adsorción de CO₂ / N₂ en carbones activados en polvo y en estructuras monolíticas

El carbón dopado con nitrógeno CN_{OP1} presentó una capacidad de adsorción de CO₂ de 1.27 mol CO₂ kg⁻¹ a 0.15 bar, capacidad máxima de 3.21 mol CO₂ kg⁻¹ y selectividad de 33 mol CO₂ por mol N₂. Los valores anteriores fueron superiores al CA comercial probado y se encuentran en el mismo orden de magnitud a CA sintetizados a condiciones similares.

Se demostró que la estructuración 3D en forma monolítica y el tratamiento térmico realizado al CA en polvo no afectó la capacidad de adsorción y selectividad del material en el rango de presiones parciales bajas (3000-15000 Pa).

El modelo matemático propuesto, represento los datos experimentales adecuadamente para todos los gases estudiados y estructuras. La desviación frente a los datos experimentales se atribuyó a dos factores: Primero al ajuste matemático de los parámetros de la isoterma de Langmuir, principalmente para el N₂ debido a la baja capacidad de adsorción del material. Dos, a la incertidumbre en la medición del caudal introducido al lecho, ya que esta, es medida fuera del lecho y por desplazamiento de burbuja.

La cinética de adsorción CO₂ en estructuras de CA monolíticas impresas en 3D fue fuertemente dependiente del diámetro de pared y porcentaje de relleno del monolito. Se demostró que la transferencia de masa en este tipo de estructuras es controlada por la resistencia en el sólido. La estructura monolítica con diámetro de pared de 0.42 mm y 30% de relleno un mejor coeficiente de resistencia en la fase solida (K_s) en comparación al material en polvo con tamaño de partícula menor a 50 micras.

TRABAJO A FUTURO

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, se propone las siguientes recomendaciones para complementar la investigación:

- Tener en cuenta la escalabilidad de la síntesis y el efecto de esta en las propiedades fisicoquímicas del CA dopado con nitrógeno obtenido.
- Utilizar diferentes tipos de aglomerantes para la creación de pastas de CA para impresión en 3D y el efecto de estos en las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de la estructura resultante.
- Simular diferentes estructuras imprimibles en 3D en programas de dinámica computacional como COMSOL y ver el efecto del diámetro de pared y porcentaje de relleno en cinética de adsorción de CO₂.
- Realizar pruebas experimentales en corrientes multicomponente para determinar los parámetros de competitividad del CO₂ en corrientes de poscombustión
- Diseñar un proceso PSA utilizado CA en forma monolítica

REFERENCIAS

- [1] P. Friedlingstein *et al.*, “Global carbon budget 2019,” *Earth Syst Sci Data*, vol. 11, no. 4, pp. 1783–1838, 2019, doi: 10.5194/essd-11-1783-2019.
- [2] United States Environmental Protection Agency, “EPA 430-R-19-001: Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2017,” 2019.
- [3] R. K. Pachauri *et al.*, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva, Switzerland: IPCC, 2014.
- [4] L. Al-ghussain, “Global Warming: Review on Driving Forces and Mitigation,” pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/ep.13041.
- [5] UNFCCC. Conference of the Parties (COP), “ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT - Conference of the Parties COP 21,” *Adoption of the Paris Agreement. Proposal by the President.*, vol. 21932, no. December, p. 32, 2015, doi: FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1.
- [6] B. Metz, O. Davidson, H. C. Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer, *IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. United Kingdom and New York: Cambridge University Press, 2005.
- [7] Y.-C. Chiang and R.-S. Juang, “Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review,” *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 71, pp. 214–234, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.12.014.
- [8] C. R. Murdock, S. A. Didas, and C. W. Jones, “Direct Capture of CO₂ from Ambient Air,” 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00173.
- [9] M. G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J. J. Pis, and C. Pevida, “Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: Comparison

- of different regeneration strategies,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, no. 1–2, pp. 41–47, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.07.030.
- [10] P. Murge, S. Dinda, and S. Roy, “Zeolite-Based Sorbent for CO₂ Capture: Preparation and Performance Evaluation,” *Langmuir*, 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b02259.
- [11] M. Ding, R. W. Flaig, H. L. Jiang, and O. M. Yaghi, “Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials,” *Chem Soc Rev*, vol. 48, no. 10, pp. 2783–2828, 2019, doi: 10.1039/c8cs00829a.
- [12] A. E. Creamer and B. Gao, “Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: A critical review,” *Environ Sci Technol*, vol. 50, no. 14, pp. 7276–7289, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b00627.
- [13] Y. Ma, Z. Wang, X. Xu, and J. Wang, “Review on porous nanomaterials for adsorption and photocatalytic conversion of CO₂,” *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, no. 12, pp. 1956–1969, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62955-3.
- [14] A. Rehman and S. Park, “Tunable nitrogen-doped microporous carbons: Delineating the role of optimum pore size for enhanced CO₂ adsorption,” *Chemical Engineering Journal*, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.063.
- [15] G. Singh, I. Y. Kim, K. S. Lakhi, P. Srivastava, R. Naidu, and A. Vinu, “Single step synthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO₂ adsorption capacity,” *Carbon N Y*, vol. 116, pp. 448–455, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.02.015.
- [16] Z. Rouzitalab, D. Mohammady Maklavany, A. Rashidi, and S. Jafarinejad, “Synthesis of N-doped nanoporous carbon from walnut shell for enhancing CO₂ adsorption capacity and separation,” *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 5, pp. 6653–6663, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.10.035.
- [17] D. O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca raton FL, 1999.

- [18] S. Utgenannt, F. Hansen, O. Klepel, S. Jarczewski, A. Wach, and P. Kustrowski, "Control of porosity and composition of carbon based catalysts prepared by template assisted routes," *Catal Today*, vol. 249, pp. 38–44, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.10.036.
- [19] J. Lefevere, L. Protasova, S. Mullens, and V. Meynen, "3D-printing of hierarchical porous ZSM-5: The importance of the binder system," *Mater Des*, vol. 134, pp. 331–341, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.08.044.
- [20] H. Thakkar, S. Lawson, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Development of 3D-printed polymer-zeolite composite monoliths for gas separation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, no. February, pp. 109–116, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.178.
- [21] H. Thakkar, S. Lawson, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Development of 3D-printed polymer-zeolite composite monoliths for gas separation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, no. February, pp. 109–116, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.178.
- [22] M. North, *What is CO₂? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry*. Elsevier B.V., 2015. doi: 10.1016/B978-0-444-62746-9.00001-3.
- [23] W. C. Troglor, "The Environmental Chemistry of Trace Atmospheric Gases," *J Chem Educ*, vol. 72, no. 11, pp. 973–976, 1995.
- [24] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change*. 2014. doi: 10.1017/cbo9781107415416.
- [25] C. Conde, *México y el cambio climático global.*, Primera ed. Mexico D.F., 2011.
- [26] D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology — The U . S . Department of Energy ' s Carbon Sequestration Program §," vol. 2, pp. 9–20, 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.

- [27] J. Singh, H. Bhunia, and S. Basu, "Synthesis of porous carbon monolith adsorbents for carbon dioxide capture : Breakthrough adsorption study," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 89, pp. 140–150, 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.04.031.
- [28] A. Rehman and S. J. Park, "Comparative study of activation methods to design nitrogen-doped ultra-microporous carbons as efficient contenders for CO₂ capture," *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, no. July, pp. 539–548, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.046.
- [29] D. Li, J. Yang, Y. Zhao, H. Yuan, and Y. Chen, "Ultra-highly porous carbon from Wasted soybean residue with tailored porosity and doped structure as renewable multi-purpose absorbent for efficient CO₂, toluene and water vapor capture," *J Clean Prod*, vol. 337, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130283.
- [30] H. Yuan, J. Chen, D. Li, H. Chen, and Y. Chen, "5 Ultramicropore-rich renewable porous carbon from biomass tar with excellent adsorption capacity and selectivity for CO₂ capture," *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, no. 2, pp. 171–178, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.04.206.
- [31] J. Sreńscek-Nazzal and K. Kiełbasa, "Advances in modification of commercial activated carbon for enhancement of CO₂ capture," *Appl Surf Sci*, vol. 494, no. June, pp. 137–151, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.108.
- [32] M. Heuchel, G. M. Davies, E. Buss, and N. A. Seaton, "Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment," *Langmuir*, vol. 15, no. 25, pp. 8695–8705, Dec. 1999, doi: 10.1021/la9904298.
- [33] V. Presser, J. McDonough, S.-H. Yeon, and Y. Gogotsi, "Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon," *Energy Environ Sci*, vol. 4, no. 8, p. 3059, 2011, doi: 10.1039/c1ee01176f.
- [34] D. Saha and M. J. Kienbaum, "Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: A

- critical review," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 287, no. March, pp. 29–55, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.051.
- [35] D. Saha, G. Orkoulas, J. Chen, and D. K. Hensley, "Adsorptive separation of CO₂ in sulfur-doped nanoporous carbons: Selectivity and breakthrough simulation," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 241, pp. 226–237, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.12.015.
- [36] D. Saha, S. E. van Bramer, G. Orkoulas, H. C. Ho, J. Chen, and D. K. Henley, "CO₂ capture in lignin-derived and nitrogen-doped hierarchical porous carbons," *Carbon N Y*, vol. 121, pp. 257–266, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.05.088.
- [37] G. Lim, K. B. Lee, and H. C. Ham, "Effect of N-Containing Functional Groups on CO₂ Adsorption of Carbonaceous Materials: A Density Functional Theory Approach," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 15, pp. 8087–8095, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12090.
- [38] X. Ma *et al.*, "Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of O-doping and N-doping in porous carbons for CO₂ capture," *Appl Surf Sci*, vol. 481, no. March, pp. 1139–1147, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.162.
- [39] B. Yan, S. Yu, C. Zeng, L. Yu, C. Wang, and L. Zhang, "Binderless zeolite NaX microspheres with enhanced CO₂ adsorption selectivity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 278, no. August 2018, pp. 267–274, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.12.002.
- [40] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, and S. Deng, "Adsorption of CO₂ and CH₄ and on a magnesium-based metal organic framework," *J Colloid Interface Sci*, vol. 353, no. 2, pp. 549–556, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.09.065.
- [41] J. Han, L. Zhang, B. Zhao, L. Qin, Y. Wang, and F. Xing, "The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption," *Ind Crops Prod*, vol. 128, no. July 2018, pp. 290–297, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.028.

- [42] L. Yue *et al.*, "CO₂ adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell," *J Colloid Interface Sci*, vol. 511, pp. 259–267, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.09.040.
- [43] G. Singh *et al.*, "Highly Efficient Method for the Synthesis of Activated Mesoporous Biocarbons with Extremely High Surface Area for High-Pressure CO₂ Adsorption," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 35, pp. 29782–29793, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b08797.
- [44] R. H. Myers, D. C. Montgomery, and C. M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley, 2009.
- [45] S. Khalili, B. Khoshandam, and M. Jahanshahi, "RSC Advances Optimization of production conditions for synthesis of chemically activated carbon produced from pine cone using response surface methodology for CO₂ adsorption," *RSC Adv*, vol. 5, pp. 94115–94129, 2015, doi: 10.1039/C5RA18986A.
- [46] D. Das and B. C. Meikap, "Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Optimization of process condition for the preparation of amine-impregnated activated carbon developed for CO₂ capture and applied to methylene blue adsorption by response surface methodology," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 0, no. 0, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1080/10934529.2017.1356204.
- [47] S. J. A. DeWitt, A. Sinha, J. Kalyanaraman, F. Zhang, M. J. Realff, and R. P. Lively, "Critical Comparison of Structured Contactors for Adsorption-Based Gas Separations," *Annu Rev Chem Biomol Eng*, vol. 9, no. 1, pp. 129–152, Jun. 2018, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060817-084120.
- [48] J. C. Ruiz-Morales *et al.*, "Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications," *Energy Environ Sci*, vol. 10, no. 4, pp. 846–859, 2017, doi: 10.1039/c6ee03526d.

- [49] Y. Ma, F. Zhang, and R. P. Lively, *Manufacturing Nanoporous Materials for and Challenges*. Elsevier Inc., 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-814681-1.00003-5.
- [50] F. Rezaei and P. Webley, "Optimum structured adsorbents for gas separation processes," *Chem Eng Sci*, vol. 64, no. 24, pp. 5182–5191, 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.08.029.
- [51] A. Patton, B. D. Crittenden, and S. P. Perera, "Use of the Linear Driving Force Approximation to Guide the Design of Monolithic Adsorbents," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 82, no. 8, pp. 999–1009, 2004, doi: <https://doi.org/10.1205/0263876041580749>.
- [52] J. C. Ruiz-Morales *et al.*, "Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications," *Energy Environ Sci*, vol. 10, no. 4, pp. 846–859, 2017, doi: 10.1039/c6ee03526d.
- [53] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O. Donoghue, and C. Charitidis, "Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities," *Materials Today*, vol. 21, no. 1, pp. 22–37, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [54] S. Couck *et al.*, "3D-printed SAPO-34 monoliths for gas separation," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 255, pp. 185–191, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.014.
- [55] S. Lawson, X. Li, H. Thakkar, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Recent Advances in 3D Printing of Structured Materials for Adsorption and Catalysis Applications," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 10. American Chemical Society, pp. 6246–6291, May 26, 2021. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00060.
- [56] I. T. Ozbolat, "Extrusion-Based Bioprinting," in *3D Bioprinting*, Elsevier, 2017, pp. 93–124. doi: 10.1016/b978-0-12-803010-3.00004-4.

- [57] D. A. Bruzewicz, M. Reches, and G. M. Whitesides, "Low-cost printing of poly(dimethylsiloxane) barriers to define microchannels in paper," *Anal Chem*, vol. 80, no. 9, pp. 3387–3392, May 2008, doi: 10.1021/ac702605a.
- [58] S. Couck *et al.*, "CO₂, CH₄ and N₂ separation with a 3DFD-printed ZSM-5 monolith," *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 719–726, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.09.046.
- [59] Z. Liu, X. Zhou, and C. jun Liu, "N-doped porous carbon material prepared via direct ink writing for the removal of methylene blue," *Diam Relat Mater*, vol. 95, no. April, pp. 121–126, 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.04.010.
- [60] J. Lefevere, L. Protasova, S. Mullens, and V. Meynen, "3D-printing of hierarchical porous ZSM-5: The importance of the binder system," *Mater Des*, vol. 134, pp. 331–341, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.08.044.
- [61] M. J. Regufe, A. F. P. Ferreira, J. M. Loureiro, A. Rodrigues, and A. M. Ribeiro, "Electrical conductive 3D-printed monolith adsorbent for CO₂ capture," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 278, no. October 2018, pp. 403–413, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.01.009.
- [62] M. J. Regufe, A. F. P. Ferreira, J. M. Loureiro, A. Rodrigues, and A. M. Ribeiro, "Electrical conductive 3D-printed monolith adsorbent for CO₂ capture," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 278, no. October 2018, pp. 403–413, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.01.009.
- [63] R. L. Ramos, "Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida,"
- [64] G. Limousin, "Sorption isotherms : A review on physical bases , modeling and measurement," vol. 22, pp. 249–275, 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [65] A. Ladshaw, S. Yiacoumi, C. Tsouris, and D. DePaoli, "Generalized gas-solid adsorption modeling: Single-component equilibria," *Fluid Phase Equilib*, vol. 388, pp. 169–181, 2015, doi: 10.1016/j.fluid.2015.01.003.
- [66] V. Bolis, *Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface . Concepts and Thermodynamics*. doi: 10.1007/978-3-642-11954-5.

- [67] C. Wu and S. Sircar, "Comments on binary and ternary gas adsorption selectivity," *Sep Purif Technol*, vol. 170, pp. 453–461, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.06.053.
- [68] P. Brea, J. A. Delgado, V. I. Águeda, and M. A. Uguina, "Modeling of breakthrough curves of N₂, CH₄, CO, CO₂ and a SMR type off-gas mixture on a fixed bed of BPL activated carbon," *Sep Purif Technol*, vol. 179, pp. 61–71, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.01.054.
- [69] M. Siahpoosh, S. Fatemi, and A. Vatani, "Mathematical Modeling of Single and Multi-Component Adsorption Fixed Beds to Rigorously Predict the Mass Transfer Zone and Breakthrough Curves," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, vol. 28, no. 3, pp. 25–44, 2009.
- [70] I.-S. Park, "Numerical analysis of fixed bed adsorption kinetics using orthogonal collocation," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 19, no. 6, pp. 1001–1006, 2002, doi: 10.1007/BF02707224.
- [71] M. A. Habib *et al.*, "Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review," *Appl Energy*, vol. 161, pp. 225–255, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.011.
- [72] I. Park, "Numerical Analysis of Fixed Bed Adsorption Kinetics Using Orthogonal Collocation," vol. 19, no. June, pp. 1001–1006, 2002.
- [73] M. S. Shafeeyan, W. M. A. Wan Daud, and A. Shamiri, "A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, no. 5. Institution of Chemical Engineers, pp. 961–988, 2014. doi: 10.1016/j.cherd.2013.08.018.
- [74] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J Am Chem Soc*, vol. 60, no. 2, 1936, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

- [75] K. Pusch, T. J. Hinton, and A. W. Feinberg, "HardwareX Large volume syringe pump extruder for desktop 3D printers," *HardwareX*, vol. 3, no. November 2017, pp. 49–61, 2018, doi: 10.1016/j.ohx.2018.02.001.
- [76] A. Mantelli, A. Romani, R. Suriano, M. Levi, and S. Turri, "Direct Ink Writing of Recycled Composites with Complex Shapes : Process Parameters and Ink Optimization," *Advances engineering materials*, 2021, doi: 10.1002/adem.202100116.
- [77] C. B. García-Reyes, J. J. Salazar-Rábago, M. Sánchez-Polo, M. Loredocancino, and R. Leyva-Ramos, "Ciprofloxacin, ranitidine, and chlorphenamine removal from aqueous solution by adsorption. Mechanistic and regeneration analysis," *Environ Technol Innov*, vol. 24, p. 102060, 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.102060.
- [78] CEDEX, "La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental," 2011.
- [79] M. A. Uguina, J. L. Sotelo, P. Brea, and C. A. Grande, "Adsorption and Diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation," 2014, doi: 10.1021/ie403744u.
- [80] C. L. de Ligny, "The contribution of eddy diffusion and of the macroscopic mobile phase velocity profile to plate height in chromatography : A literature investigation," *J Chromatogr A*, vol. 49, no. C, pp. 393–401, Jan. 1970, doi: 10.1016/S0021-9673(00)93651-3.
- [81] P. N. Dwivedi and S. N. Upadhyay, "Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 16, no. 2, pp. 157–165, Apr. 1977, doi: 10.1021/i260062a001.
- [82] E. Glueckauf, "Theory of chromatography: Part 10. - Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 51, pp. 1540–1551, 1955, doi: 10.1039/TF9555101540.

- [83] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*. Butterworths, 1987.
- [84] N. Mohamad Nor, L. C. Lau, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, "Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review," *J Environ Chem Eng*, vol. 1, no. 4, pp. 658–666, 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.09.017.
- [85] M. F. De Lange, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 200, pp. 199–215, 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.048.
- [86] H. G. Pulido, R. de la Vara Salazar, and M. Á. T. Castellanos, *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill, 2012.
- [87] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," vol. 87, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [88] L. Yue *et al.*, "Efficient CO₂ Adsorption on Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from d-Glucose," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 6, pp. 6955–6963, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01028.
- [89] L. Biomass, C. I. Contescu, S. P. Adhikari, N. C. Gallego, and N. D. Evans, "Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass," pp. 9–13, 2018, doi: 10.3390/c4030051.
- [90] W. Wijayanti, Musyaroh, M. N. Sasongko, R. Kusumastuti, and Sasmoko, "Modelling analysis of pyrolysis process with thermal effects by using Comsol Multiphysics," *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 28, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.csite.2021.101625.
- [91] M. Ayiania, M. Smith, A. J. R. Hensley, L. Scudiero, J. S. McEwen, and M. Garcia-Perez, "Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles," *Carbon N Y*, vol. 162, pp. 528–544, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.02.065.

- [92] X. Zhou and C. J. Liu, "Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives," *Adv Funct Mater*, vol. 27, no. 30, Aug. 2017, doi: 10.1002/adfm.201701134.
- [93] J. Tian, Z. He, T. Xu, X. Fang, and Z. Zhang, "Rheological Property and Thermal Conductivity of Multi-walled Carbon Nano-tubes-dispersed Non-Newtonian Nano-fluids Based on an Aqueous Solution of Carboxymethyl Cellulose," *A Journal of Thermal Energy Generation, Transport, Storage, and Conversion*, vol. 6152, no. April, 2016, doi: 10.1080/08916152.2014.1001919.
- [94] A. Arami-Niya, T. E. Rufford, and Z. Zhu, "Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂," *Carbon N Y*, vol. 103, pp. 115–124, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.02.098.
- [95] P. O. Ibeh, F. J. García-Mateos, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, "Activated carbon monoliths from lignocellulosic biomass waste for electrochemical applications," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 97, pp. 480–488, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2019.02.019.
- [96] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and D. F. Quinn, "Activated carbon monoliths for methane storage: Influence of binder," *Carbon N Y*, vol. 40, no. 15, pp. 2817–2825, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00194-X.
- [97] S. Hong, E. Jang, A. D. Dysart, V. G. Pol, and K. B. Lee, "CO₂ Capture in the Sustainable Wheat-Derived Activated Microporous Carbon Compartments," *Nature Publishing Group*, no. June, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1038/srep34590.
- [98] D. Li *et al.*, "Biomass-Tar-Enabled Nitrogen-Doped Highly Ultramicroporous Carbon as an Efficient Absorbent for CO₂ Capture," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 9, pp. 8927–8936, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01638.

- [99] X. Liu, C. Sun, H. Liu, W. H. Tan, W. Wang, and C. Snape, "Developing hierarchically ultra-micro/mesoporous biocarbons for highly selective carbon dioxide adsorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, pp. 199–208, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.062.
- [100] X. Ren *et al.*, "N-doped porous carbons with exceptionally high CO₂ selectivity for CO₂ capture," *Carbon N Y*, vol. 114, pp. 473–481, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2016.12.056.
- [101] G. Nazir, A. Rehman, and S. J. Park, "Role of heteroatoms (nitrogen and sulfur)-dual doped corn-starch based porous carbons for selective CO₂ adsorption and separation," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 51, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101641.
- [102] J. Shi, H. Cui, J. Xu, N. Yan, Y. Liu, and S. Zhang, "One-step synthesis of highly porous nitrogen doped carbon from the direct pyrolysis of potassium phthalimide for CO₂ adsorption," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 39, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101164.
- [103] J. W. F. To *et al.*, "Hierarchical N-Doped Carbon as CO₂ Adsorbent with High CO₂ Selectivity from Rationally Designed Polypyrrole Precursor," *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 3, pp. 1001–1009, Jan. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b11955.
- [104] J. Han, L. Zhang, B. Zhao, L. Qin, Y. Wang, and F. Xing, "The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption," *Ind Crops Prod*, vol. 128, pp. 290–297, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.028.
- [105] S. Lawson, B. Adebayo, C. Robinson, Q. Al-Naddaf, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "The effects of cell density and intrinsic porosity on structural properties and adsorption kinetics in 3D-printed zeolite monoliths," *Chem Eng Sci*, vol. 218, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115564.
- [106] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. 2003.

A. ANEXO 1

Tabla A.1 Condiciones experimentales monolito AC_0.42_30

			He (a)				
			Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.42_30		298	0.073	1.52	1.80	3.1
Masa del lecho	2.94E-04	Kg		0.048	2.32	1.60	1.8
Longitud del lecho	1.96E-02	m		0.153	0.76	2.30	5.2
Radio partícula	1.89E-04	m	313	0.073	1.60	1.70	3.1
Radio lecho	4.55E-03	m		0.048	2.42	1.70	2.15
Porosidad del lecho	0.56			0.152	0.83	2.20	5.1
			338	0.073	1.73	1.70	2.8
				0.048	2.62	1.70	2.2

N ₂ (c)			CO ₂ (b)				
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.174	0.78	0.052		0.164	0.76	0.535
298	0.088	1.53	0.025	298	0.081	1.53	0.328
	0.058	2.33	0.020		0.053	2.33	0.259
	0.177	0.80	0.033		0.166	0.78	0.353
313	0.088	1.61	0.013	313	0.082	1.59	0.212
	0.057	2.48	0.013		0.053	2.46	0.168
	0.181	0.85	0.011		0.166	0.85	0.179
338	0.087	1.75	0.007	338	0.083	1.69	0.106
	0.057	2.68	0.006		0.053	2.64	0.080

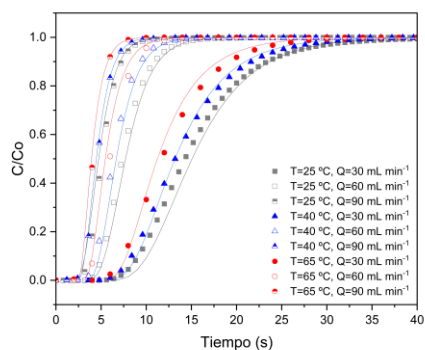
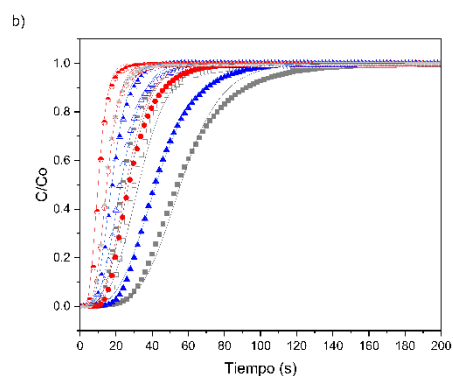
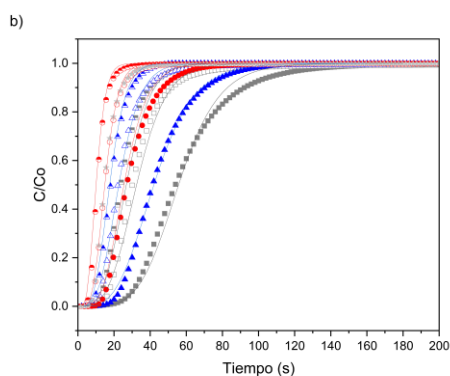


Tabla A.2 Condiciones experimentales monolito AC_0.42_50

			He(a)				
			Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.42_50		298	0.081	1.54	1.60	2.5
Masa del lecho	5.77E-04	Kg		0.052	2.40	1.50	1.7
Longitud del lecho	2.67E-02	m		0.158	0.83	2.30	5.2
Radio partícula	1.89E-03	m	313	0.080	1.62	1.60	2.5
Radio lecho	4.51E-03	m		0.051	2.53	1.60	1.7
Porosidad del lecho	0.36			0.158	0.89	2.10	5.2
			338	0.080	1.77	1.60	2.6
				0.052	2.72	1.60	1.7

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.146	0.78	0.045		0.161	0.78	0.572
298	0.073	1.57	0.021	298	0.082	1.55	0.340
	0.048	2.37	0.015		0.053	2.39	0.263
	0.152	0.79	0.032		0.162	0.82	0.364
313	0.073	1.65	0.015	313	0.083	1.61	0.220
	0.048	2.48	0.011		0.053	2.51	0.166
	0.152	0.85	0.017		0.161	0.89	0.189
338	0.073	1.78	0.011	338	0.080	1.78	0.110
	0.048	2.68	0.007		0.053	2.71	0.082

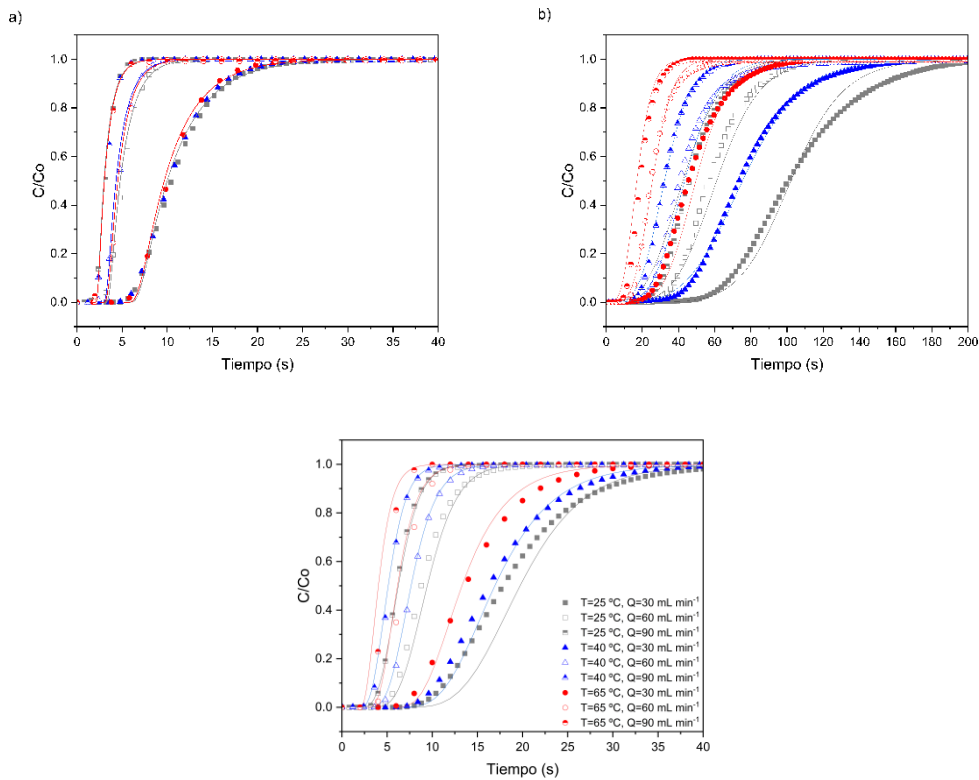


Tabla A.3 Condiciones experimentales monolito AC_0.42_70

			He (a)				
			Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.42_70		298	0.073	1.56	1.70	3.6
Masa del lecho	6.49E-04	Kg		0.048	2.36	1.50	2.7
Longitud del lecho	2.51E-02	m		0.147	0.81	2.30	5.7
Radio partícula	1.89E-04	m	313	0.074	1.61	1.60	3.4
Radio lecho	4.53E-03	m		0.048	2.48	1.50	2.7
Porosidad del lecho	0.24			0.150	0.86	2.30	5.6
			338	0.074	1.74	1.50	3.3
				0.048	2.67	1.50	2.8
			N ₂ (c)		CO ₂ (b)		
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.145	0.77	0.038		0.128	0.78	0.482
298	0.072	1.57	0.018	298	0.064	1.55	0.287
	0.048	2.34	0.014		0.042	2.38	0.220
	0.148	0.80	0.029		0.132	0.79	0.317
313	0.072	1.64	0.011	313	0.064	1.63	0.183
	0.048	2.45	0.010		0.042	2.49	0.136
	0.150	0.85	0.014		0.132	0.86	0.164
338	0.072	1.76	0.009	338	0.063	1.78	0.091
	0.048	2.63	0.007		0.042	2.68	0.072

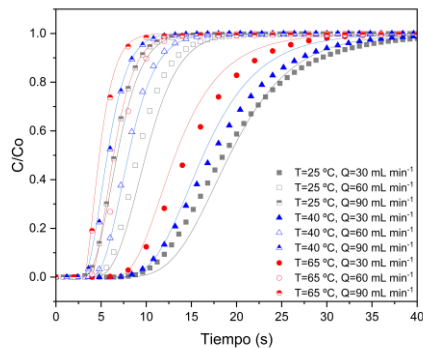
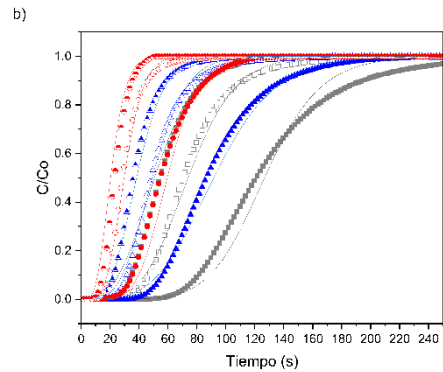
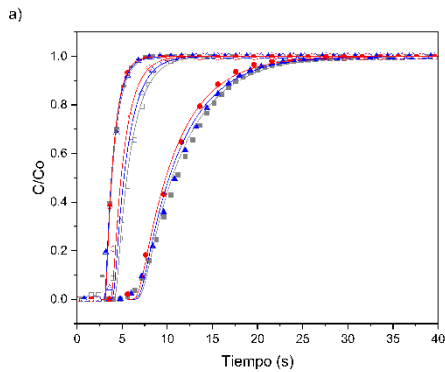


Tabla A.4 Condiciones experimentales monolito AC_0.62_30

			He (a)				
			Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.62_30		298	0.068	1.58	1.70	2.7
Masa del lecho	5.23E-04	Kg		0.044	2.40	1.70	2.1
Longitud del lecho	2.75E-02	m		0.138	0.81	2.10	4.8
Radio partícula	2.66E-04	m	313	0.068	1.65	1.90	2.7
Radio lecho	4.51E-03	m		0.045	2.49	1.70	2.1
Porosidad del lecho	0.44			0.138	0.88	2.10	4.6
			338	0.068	1.78	1.70	2.7
				0.045	2.70	1.60	2.1

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.147	0.79	0.038		0.158	0.79	0.528
298	0.073	1.59	0.019	298	0.079	1.57	0.325
	0.049	2.39	0.012		0.052	2.39	0.249
	0.152	0.80	0.027		0.160	0.81	0.353
313	0.073	1.68	0.011	313	0.079	1.64	0.199
	0.049	2.50	0.009		0.052	2.52	0.162
	0.153	0.86	0.013		0.160	0.88	0.180
338	0.074	1.78	0.006	338	0.079	1.79	0.100
	0.049	2.71	0.005		0.052	2.72	0.076

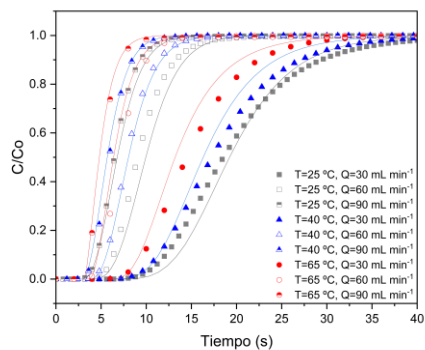
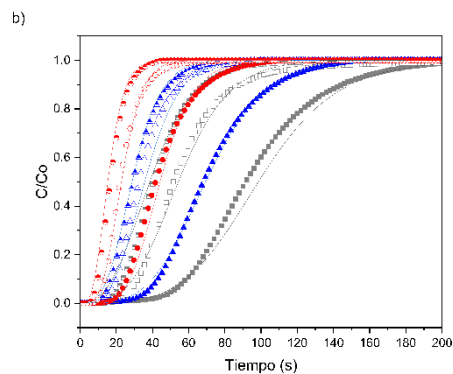
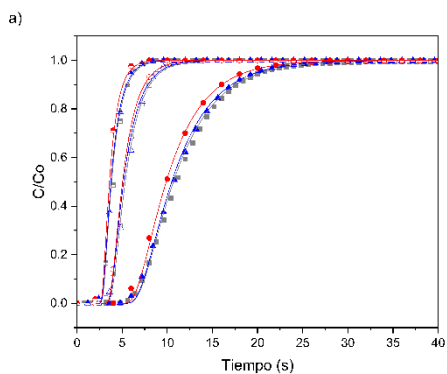


Tabla A.5 Condiciones experimentales monolito AC_0.62_50

		He (a)				
		Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.62_0.5	298	0.073	1.52	1.80	2.9
Masa del lecho	6.84E-04 Kg		0.047	2.36	1.60	2.1
Longitud del lecho	2.77E-02 m		0.147	0.79	2.20	5.3
Radio partícula	2.66E-04 m	313	0.073	1.60	1.70	3
Radio lecho	4.56E-03 m		0.047	2.46	1.60	2.1
Porosidad del lecho	0.29		0.146	0.86	2.20	5.3
		338	0.073	1.72	1.70	2.9
			0.047	2.66	1.60	2.1

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.155	0.76	0.043		0.159	0.76	0.555
298	0.078	1.53	0.022	298	0.079	1.54	0.325
	0.051	2.32	0.016		0.053	2.31	0.253
	0.160	0.78	0.029		0.159	0.80	0.353
313	0.078	1.60	0.014	313	0.079	1.61	0.204
	0.051	2.43	0.011		0.052	2.45	0.158
	0.159	0.84	0.013		0.159	0.87	0.175
338	0.077	1.75	0.009	338	0.079	1.74	0.103
	0.051	2.61	0.005		0.052	2.66	0.081

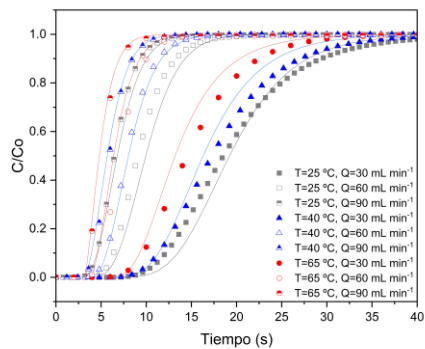
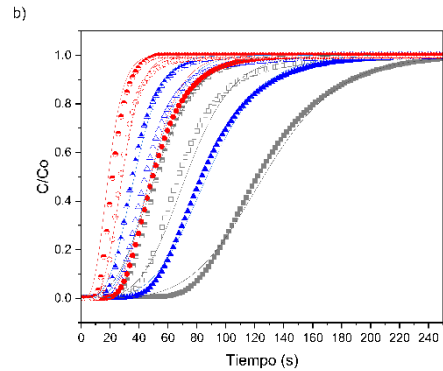
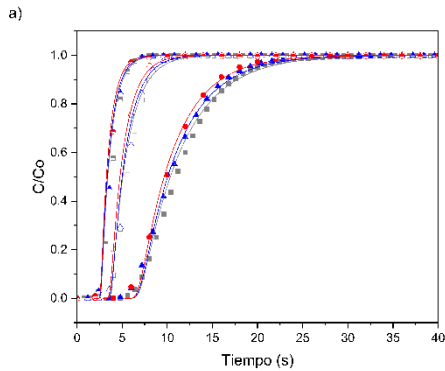


Tabla A.6 Condiciones experimentales monolito AC_0.62_70

		He(a)				
		Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.62_70	298	0.072	1.48	1.80	3.5
Masa del lecho	7.51E-04 Kg		0.046	2.32	1.60	2.3
Longitud del lecho	2.70E-02 m		0.141	0.79	2.20	5.2
Radio partícula	2.66E-04 m	313	0.072	1.57	1.70	3.5
Radio lecho	4.60E-03 m		0.046	2.42	1.60	2.3
Porosidad del lecho	0.21		0.142	0.85	2.20	5.2
		338	0.073	1.67	1.70	3.2
			0.046	2.61	1.60	2.3

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.138	0.73	0.034		0.143	0.74	0.528
298	0.067	1.50	0.016	298	0.069	1.54	0.302
	0.043	2.31	0.012		0.046	2.31	0.238
	0.138	0.76	0.024		0.148	0.76	0.334
313	0.066	1.60	0.009	313	0.069	1.61	0.178
	0.043	2.43	0.008		0.047	2.40	0.139
	0.139	0.82	0.012		0.149	0.81	0.168
338	0.066	1.73	0.006	338	0.070	1.73	0.088
	0.044	2.61	0.005		0.047	2.58	0.076

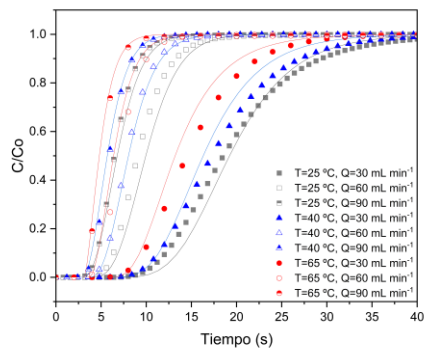
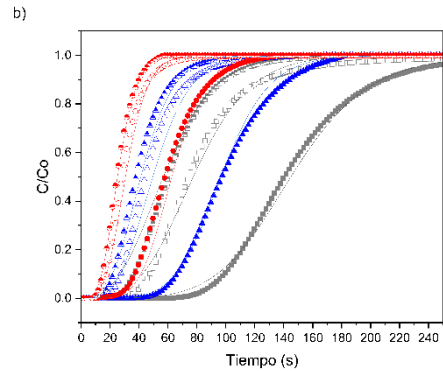
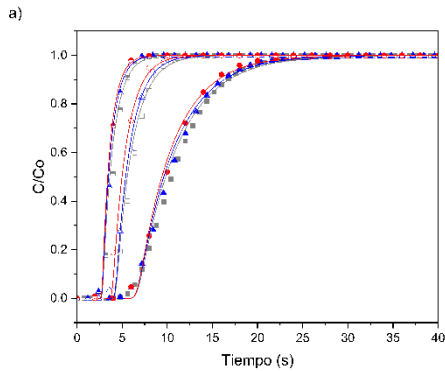


Tabla A.7 Condiciones experimentales monolito AC_0.82_30

		He(a)				
		Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m/s)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.82_30	298	0.082	1.47	1.50	2.4
Masa del lecho	6.04E-04 Kg		0.056	2.18	1.50	1.8
Longitud del lecho	2.75E-02 m		0.171	0.74	2.00	5
Radio partícula	3.64E-04 m	313	0.082	1.55	1.50	2.4
Radio lecho	4.67E-03 m		0.056	2.29	1.50	1.8
Porosidad del lecho	0.39		0.171	0.80	2.00	4.8
		338	0.082	1.67	1.50	2.4
			0.056	2.45	1.50	1.6

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	q_{ads} (mol Kg ⁻¹)
	0.151	0.74	0.034		0.158	0.71	0.568
298	0.080	1.40	0.017	298	0.077	1.46	0.349
	0.051	2.20	0.009		0.051	2.19	0.251
	0.155	0.76	0.023		0.160	0.74	0.377
313	0.079	1.49	0.010	313	0.077	1.54	0.210
	0.051	2.32	0.008		0.050	2.38	0.155
	0.156	0.82	0.008		0.164	0.78	0.193
338	0.077	1.64	0.003	338	0.077	1.66	0.104
	0.051	2.51	0.002		0.050	2.56	0.077

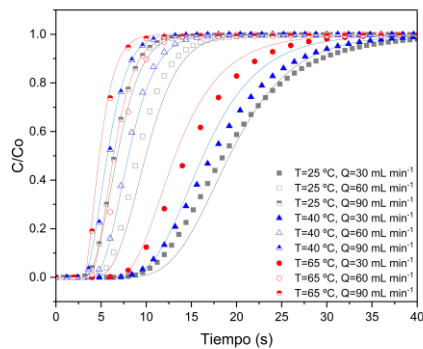
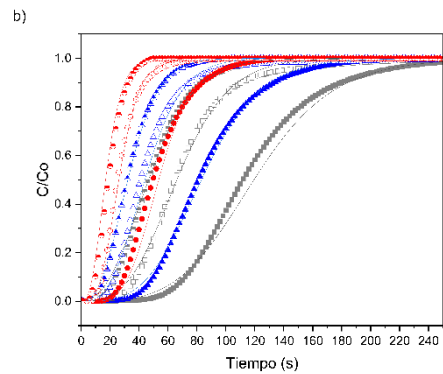
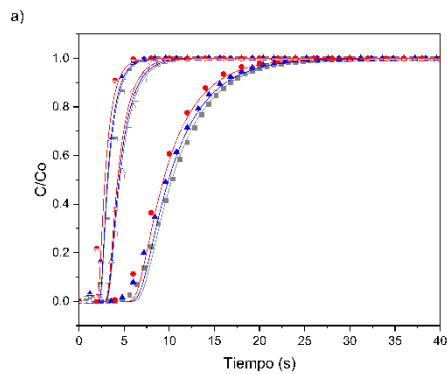


Tabla A.8 Condiciones experimentales monolito AC_0.82_50

			He(a)				
			Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.82_50		298	0.174	1.54	1.70	3
Masa del lecho	6.80E-04	Kg		0.123	2.28	1.50	1.7
Longitud del lecho	2.55E-02	m		0.313	1.03	2.10	4.5
Radio partícula	3.64E-04	m	313	0.164	1.63	1.70	3
Radio lecho	4.56E-03	m		0.096	2.34	1.50	1.6
Porosidad del lecho	0.23			0.293	1.11	2.00	4.4
			338	0.169	1.71	1.60	2.9
				0.125	2.58	1.50	1.6

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m/s)	q_{ads} (mol/Kg)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m/s)	q_{ads} (mol/Kg)
	0.321	0.76	0.081		0.328	0.76	0.848
298	0.160	1.53	0.037	298	0.162	1.53	0.568
	0.116	2.28	0.031		0.108	2.28	0.434
	0.326	0.77	0.056		0.331	0.80	0.597
313	0.145	1.58	0.022	313	0.162	1.61	3.630
	0.112	2.43	0.016		0.108	2.39	0.273
	0.324	0.83	0.031		0.330	0.86	0.314
338	0.158	1.73	0.014	338	0.162	1.73	0.189
	0.113	2.58	0.011		0.108	2.58	0.140

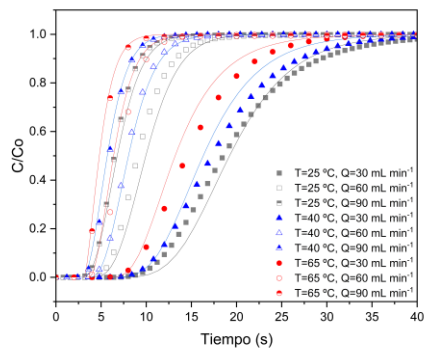
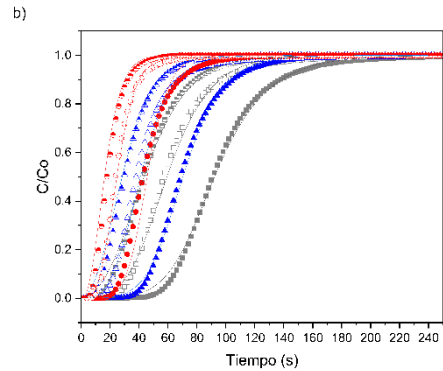
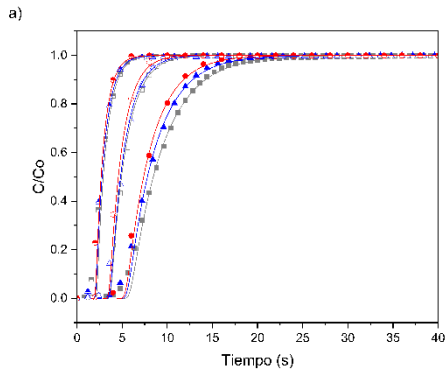


Tabla A.9 Condiciones experimentales monolito AC_0.82_70

			He(a)				
			Temperatura (K)	Y_{He}	$U_f \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$V_{tanque} \times 10^6$ (m ³)	$T_{retraso}$ (s)
Monolito	AC_0.82_70		298	0.081	1.45	1.60	2.9
Masa del lecho	8.54E-04	Kg		0.054	2.18	1.50	1.9
Longitud del lecho	2.78E-02	m		0.163	0.76	2.10	4.8
Radio partícula	3.64E-04	m	313	0.081	1.54	1.60	2.9
Radio lecho	4.66E-03	m		0.053	2.33	1.60	1.9
Porosidad del lecho	0.15			0.163	0.82	2.00	4.8
			338	0.082	1.64	1.60	2.9
				0.054	2.50	1.50	1.9

N ₂ (c)				CO ₂ (b)			
Temperatura (K)	Y_{N_2}	$U_f \times 10^2$ (m/s)	q_{ads} (mol/Kg)	Temperatura (K)	Y_{CO_2}	$U_f \times 10^2$ (m/s)	q_{ads} (mol/Kg)
	0.177	0.73	0.046		0.125	0.74	0.484
298	0.096	1.36	0.021	298	0.067	1.39	0.300
	0.058	2.22	0.014		0.042	2.23	0.231
	0.178	0.77	0.033		0.128	0.76	0.318
313	0.094	1.45	0.015	313	0.066	1.48	0.187
	0.055	2.47	0.011		0.042	2.30	0.145
	0.184	0.80	0.015		0.132	0.80	0.164
338	0.090	1.64	0.008	338	0.064	1.64	0.096
	0.056	2.63	0.006		0.043	2.47	0.074

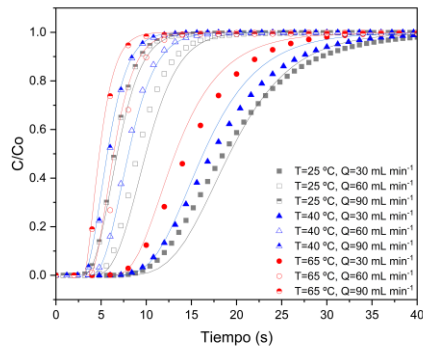
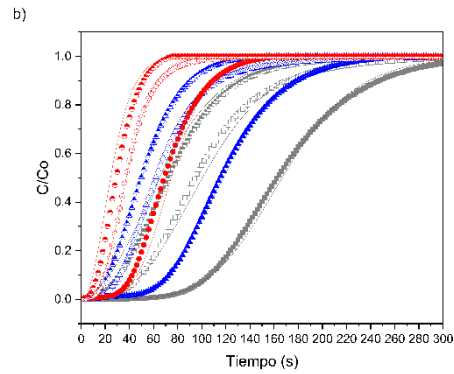
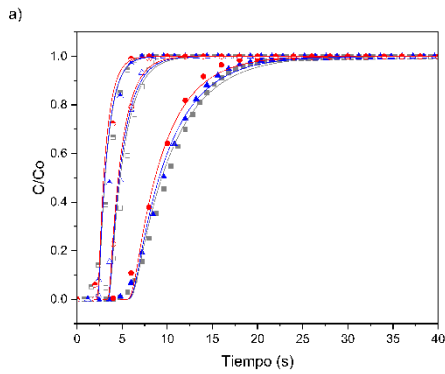


Tabla A.10 Condiciones experimentales monolito AC_{op1_0.42_30}

		He(a)				
		Temperatura (K)	Y _{He}	U _f x10 ² (m s ⁻¹)	V _{tanque} x10 ⁶ (m ³)	T _{retraso} (s)
Monolito	AC _{op1_0.42_30}	304	0.082	1.50	3.3	2.9
Masa del lecho	2.90E-04 Kg		0.057	2.16	1.50	1.9
Longitud del lecho	1.96E-02 m		0.17	0.75	2.10	4.8
Radio partícula	1.89E-04 m	313	0.082	1.55	1.60	2.9
Radio lecho	4.70E-03 m		0.058	2.20	1.60	1.9
Porosidad del lecho	0.59		0.169	0.81	2.00	4.8
		338	0.085	1.61	1.80	3.3
			0.057	2.41	1.40	2.1

N ₂ (c)			CO ₂ (b)				
Temperatura (K)	Y _{N2}	U _f x10 ² (m/s)	q _{ads} (mol/Kg)	Temperatura (K)	Y _{CO2}	U _f x10 ² (m/s)	q _{ads} (mol/Kg)
	0.168	0.68	0.058		0.181	0.73	0.915
304	0.094	1.35	0.036	304	0.089	1.49	0.604
	0.057	2.23	0.033		0.061	2.18	0.503
	0.178	0.66	0.046		0.175	0.78	0.697
313	0.094	1.39	0.024	313	0.089	1.53	0.444
	0.057	2.27	0.017		0.060	2.26	0.359
	0.182	0.70	0.024		0.176	0.84	0.366
338	0.090	1.57	0.004	338	0.090	1.64	0.226
	0.059	2.38	0.004		0.061	2.42	0.183

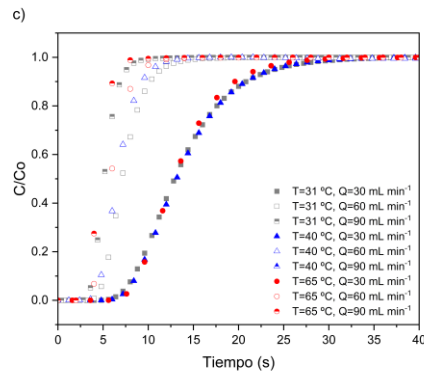
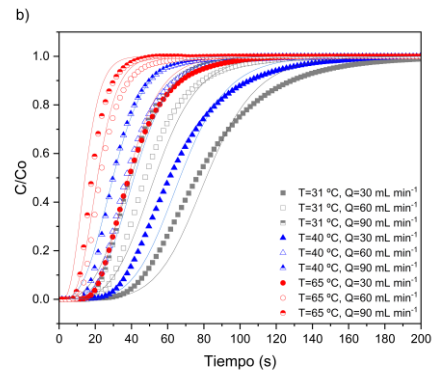
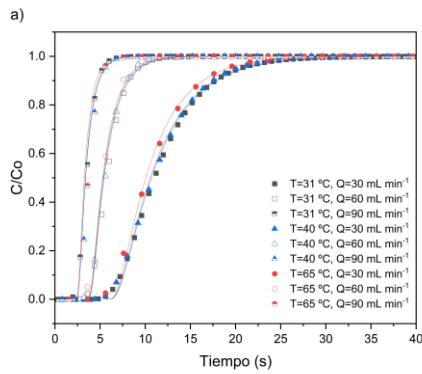


Tabla A.11 Condiciones experimentales monolito AC_{op1_0.42_30-45°}

		He(a)				
		Temperatura (K)	Y _{He}	U _f x10 ² (m s ⁻¹)	V _{tanque} x10 ⁶ (m ³)	T _{retraso} (s)
Monolito	AC _{op1_0.42_30_45°}	304	0.092	1.45	1.80	3.2
Masa del lecho	2.83E-04 Kg		0.063	2.11	1.50	2.6
Longitud del lecho	1.91E-02 m		0.187	0.74	2.30	5.8
Radio partícula	1.89E-04 m	313	0.092	1.49	1.80	3.2
Radio lecho	4.70E-03 m		0.063	2.19	1.50	2.6
Porosidad del lecho	0.59		0.187	0.80	2.30	5.8
		338	0.092	1.62	1.80	3.2
			0.062	2.38	1.50	2.6

N ₂ (c)			CO ₂ (b)				
Temperatura (K)	Y _{N2}	U _f x10 ² (m/s)	q _{ads} (mol/Kg)	Temperatura (K)	Y _{CO2}	U _f x10 ² (m/s)	q _{ads} (mol/Kg)
	0.160	0.74	0.042		0.193	0.70	0.866
304	0.080	1.48	0.023	304	0.093	1.46	0.586
	0.054	2.18	0.019		0.064	2.13	0.463
	0.157	0.77	0.038		0.191	0.73	0.669
313	0.080	1.51	0.010	313	0.093	1.50	0.415
	0.054	2.25	0.013		0.063	2.21	0.351
	0.156	0.84	0.014		0.187	0.81	0.369
338	0.081	1.62	0.004	338	0.093	1.62	0.206
	0.054	2.41	0.005		0.063	2.40	0.162

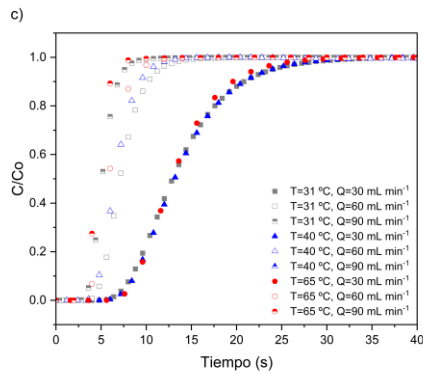
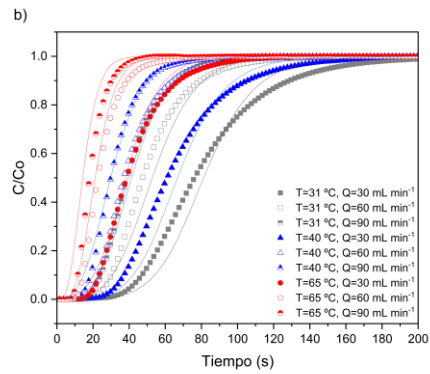
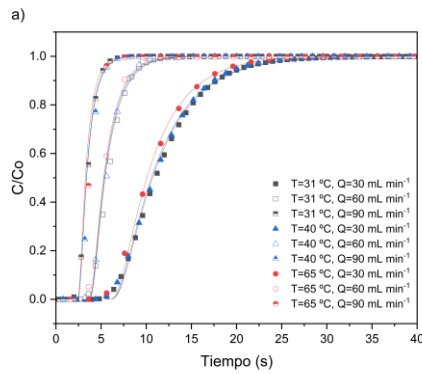


Tabla A.12 Condiciones experimentales monolito AC_{op1_0.42_pellets}

			He(a)				
			Temperatura (K)	Y _{He}	U _f x10 ² (m s ⁻¹)	V _{tanque} x10 ⁶ (m ³)	T _{retraso} (s)
Monolito	AC _{op1_0.42_30_45°}		304	0.094	1.26	1.40	2.9
Masa del lecho	2.58E-04	Kg		0.061	1.94	1.40	2.6
Longitud del lecho	2.00E-02	m		0.193	0.63	2.30	5.2
Radio partícula	1.89E-04	m	313	0.094	1.30	1.70	3.1
Radio lecho	5.00E-03	m		0.061	1.99	1.70	2.1
Porosidad del lecho	0.63			0.193	0.68	2.20	5.1
			338	0.093	1.41	1.70	2.8
				0.061	2.15	1.70	2.2

N ₂ (c)			CO ₂ (b)				
Temperatura (K)	Y _{N2}	U _f x10 ² (m/s)	q _{ads} (mol/Kg)	Temperatura (K)	Y _{CO2}	U _f x10 ² (m/s)	q _{ads} (mol/Kg)
	0.156	0.65	0.035		0.181	0.64	1.017
304	0.078	1.31	0.025	304	0.091	1.31	0.694
	0.053	1.93	0.020		0.062	1.93	0.578
	0.156	0.67	0.037		0.187	0.66	0.793
313	0.078	1.35	0.018	313	0.092	1.34	0.509
	0.053	1.99	1.403		0.061	2.03	0.413
	0.156	0.73	0.029		0.186	0.72	0.414
338	0.079	1.43	0.006	338	0.092	1.44	0.259
	0.053	2.15	0.011		0.061	2.18	0.211

