

UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

DISEÑO DE UN EQUIPO ESCALA LABORATORIO PARA LA CAPTURA DE CO_2 ATMOSFÉRICO MEDIANTE MATERIALES ADSORBENTES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

DANIEL GARCÍA CABAL

PROFESOR GUÍA: Francisco Gracia Caroca

MIEMBROS DE LA COMISIÓN: Mónica Soler Jaumá Rodrigo Espinoza González

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por: Proyecto Fondecyt 1201468

SANTIAGO DE CHILE 2022

DISEÑO DE UN EQUIPO ESCALA LABORATORIO PARA LA CAPTURA DE CO₂ ATMOSFÉRICO MEDIANTE MATERIALES ADSORBENTES

En 2013, la concentración de CO_2 en la atmósfera sobrepasó los 400 [ppm], y se estima que a día de hoy las actividades humanas han ocasionado un calentamiento de $1[{}^{\circ}C]$ con respecto a los niveles preindustriales. En base a la meta de limitar el calentamiento global a menos de 2 $[{}^{\circ}C]$ planteada en el Acuerdo de París, se deben remover aproximadamente 30 [Gt] de CO_2 cada año. Teniendo en cuenta lo anterior, la motivación para este trabajo surge a partir de la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan mitigar y reducir el impacto del CO_2 en el cambio climático.

Se diseña y construye un equipo a escala de laboratorio para la captura de CO_2 desde el aire atmosférico, mediante el uso de sustratos adsorbentes. Se llevan a cabo ensayos de adsorción y desorción para cuatro muestras de carbón activado, dos de las cuales fueron reactivadas mediante su impregnación con KOH, con la finalidad de aumentar su capacidad de adsorción de CO_2 . Mediante espectrometría de masa, se cuantifica la cantidad de CO_2 capturado por ciclo de adsorción-desorción para cada muestra, siendo la muestra de *pellets* impregnados la que presenta el mejor rendimiento, adsorbiendo $1, 1 \cdot 10^{-3} \left[\frac{gCO_2}{g_{adsorbente}}\right]$ de CO_2 . Este valor es de varios órdenes de magnitud menor en comparación con otros procesos de captura de características similares, no obstante, el proceso usa carbón activado comercial como sustrato adsorbente, el cual ha sido reportado como un adsorbente con rendimiento deficiente para aplicaciones de captura de CO_2 atmosférico. Adicionalmente, se estima la huella de carbono asociado al proceso a partir del factor de emisión de energía eléctrica proporcionado por la Comisión Nacional de Energía. A partir de estos resultados, se determina que el proceso no es rentable desde una perspectiva energética.

En base a los resultados anteriores, se propone como posible mejora la utilización de otros sustratos adsorbentes, tales como MOFs, sílicas mesoporosas o zeolitas, los cuales pueden ser funcionalizados con aminas, las cuales possen una alta selectividad y afinidad química con el CO_2 , mejorando la capacidad de captura de estos materiales. Además, se propone el uso de alternativas de bajo consumo energético para suministrar calor a durante la etapa de regeneración del adsorbente, así como también el uso de fuentes de energía con una menor huella de carbono asociada.

Se concluye que los objetivos propuestos fueron cumplidos, y si bien los resultados no fueron lo esperado, el equipo diseñado y el método de captura propuesto sirven como un punto de inicio a partir del cual implementar mejoras y modificaciones que permitan mejorar la eficacia del proceso.

Agradecimientos

Quisiera agradecer al profesor Francisco Gracia, por guiar mi trabajo y apoyarme durante todo este proceso. Agradecer también a mis compañeros de laboratorio, Gabriel, Gabriela, Martín y especialmente a Adriana. Muchas gracias a todos por brindarme su ayuda, sin ustedes nada de esto hubiera sido posible. Además, quiero agradecer a Juan Carlos y todo el equipo del Taller de Molina, quienes me brindaron su ayuda durante las primeras etapas del trabajo.

Quiero agradecer a toda mi familia, especialmente a mi mamá Mirtha que siempre ha estado ahí para mí en todo momento. Agradezco también a mi novia Daniela la cual me inspira a intentar ser una mejor versión de mí y con la cual he compartido momentos inolvidables.

Por último, agradecer a mis amigos Sebastián, Martín, Marcelo, José e Irwin, los cuales me han acompañado durante un largo tiempo y son una parte importante de mi vida.

¡Gracias a todos por su apoyo! Lo valoro enormemente.

Tabla de Contenido

1.	Intr	oducci	ón	1
	1.1.	Antece	edentes generales y motivación	1
	1.2.	Estado	del arte	3
	1.3.	Objeti	vos	9
2.	Mor	ntaje, o	operación y obtención de resultados	10
	2.1.	Diseño	del equipo	10
		2.1.1.	Diseño conceptual	10
		2.1.2.	Montaje experimental	11
		2.1.3.	Calibracion del Variac	16
		2.1.4.	Comportamiento térmico del equipo	17
		2.1.5.	Pruebas de fuga	18
		2.1.6.	Adsorbente	19
		2.1.7.	Impregnación con KOH	20
	2.2.	Espect	rometría de masa	21
	2.3.	Estima	ación de la masa de CO_2 desorbido $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	21
	2.4.	Operad	ción del equipo	22
		2.4.1.	Procedimiento Adsorción	22
		2.4.2.	Procedimiento Desorción	23
3.	Res	ultados	s y discusión	25
	3.1.	Consu	mo energético	25
		3.1.1.	Adsorción	25
		3.1.2.	Desorción	26
	3.2.	Huella	de carbono	27
	3.3.	Masa d	de CO_2 capturado $\ldots \ldots \ldots$	28
	3.4.	Conclu	siones	32
Bi	bliog	rafía		34

Índice de Tablas

1.1.	Resumen de las principales entidades comerciales dedicada a la tecnología DAC .[7][5][8] ′	7
3.1.	Consumo energético asociado a la etapa de adsorción para un tiempo de satu-		
	ración de 1 hora	26	
3.2.	Potencia consumida por los calefactores.	26	
3.3.	Consumo energético total de los calefactores durante el proceso de desorción		
	para cada una de las muestras, con un tiempo de saturación de 1 hora. $\ .\ .$.	27	
3.4.	Huella de carbono asociada al consumo energético por cada ciclo de adsorción-		
	desorción para cada muestra, con un tiempo de saturación de 1 hora. \ldots .	28	
3.5.	Masa de CO_2 desorbida en cada ciclo con un tiempo de saturación de 1 hora,		
	para 1 $[g]$ de muestra	29	
3.6.	Masa de CO_2 capturada por cada ciclo de adsorción-desorción para cada una de		
	las muestras y su respectiva huella de carbono asociada	29	

Índice de Ilustraciones

1.1.	Aumento de la concentración de CO_2 a través de las décadas.[2]	1
1.2.	Aumento de la temperatura en la superficie a lo largo de las décadas. $[2]$	2
1.3.	Capacidad de captura de las tecnologías DAC a nivel global, a lo largo de los	
	años.[8]	4
1.4.	Diagrama del proceso de captura de CO_2 mediante absorción en solución acuosa.	
	$[9][10][7] \ldots \ldots$	5
1.5.	Diagrama de proceso de captura de CO_2 mediante su adsorción en sólidos.[7][10]	6
1.6.	Sistema de adsorción electro-química propuesto por Voskian y Hatton. $\left[14\right]$	7
1.7.	Resumen de los métodos de captura de CO_2 atmosférico a nivel comercial y	
	algunas de sus aplicaciones. $[5]$	8
2.1.	Diseño conceptual planteado para el proceso	10
2.2.	Equipo ensamblado	11
2.3.	Vista lateral de una de las piezas del cilindro.	12
2.4.	<i>O-ring</i> usado para sellar la unión entre ambos flanges	13
2.5.	Porta muestras colocado sobre el lecho de esferas de vidrio	13
2.6.	Calefactores instalados en el equipo	14
2.7.	Variac monófasico para la regulación de voltaje	14
2.8.	Vacuómetro instalado en el equipo.	15
2.9.	Bomba de vacío acoplada al equipo	15
2.10.	Conexiones instaladas en el equipo.	16
2.11.	Curva de calibración para el Variac	17
2.12.	Temperatura medida para 30 experimentos.	18
2.13.	Compresor usado para llevar a cabo las pruebas de fuga	19
2.14.	Espectrómetro $OMNI \ Star^{TM}$ modelo GSD 320, disponible en el Laboratorio	
	de Catálisis.	21
2.15.	Curva de calibración para el volumen de CO_2	22
2.16.	Configuración del equipo para la etapa de adsorción.	23
2.17.	Configuración del equipo para la etapa de desorción	24
3.1.	Ejemplo de cálculo del área bajo la curva en <i>Origin</i>	28
3.2.	Equipo piloto diseñado por Sadiq et al. [11]	30
3.3.	Factores de de emisión para distintas fuentes de energía.[22]	32

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes generales y motivación

La acumulación de CO_2 en la atmósfera, ocasionada principalmente por emisiones antropogénicas ha sido una de las principales causas del cambio climático que se ha gestado durante las últimas décadas. En 2013, los niveles de CO_2 en la atmósfera sobrepasaron los 400 [*ppm*], un aumento de 120 [*ppm*] respecto a los niveles preindustriales [1].



Figura 1.1: Aumento de la concentración de CO_2 a través de las décadas.[2]

A día de hoy, se estima que las actividades humanas han ocasionado un calentamiento global de de aproximadamente 1 [°C] con respecto a los niveles preindustriales. Se proyecta la posibilidad de que este aumento llegue a ser de 1,5 [°C] entre 2030 y 2052, si es que el panorama actual no cambia en los años venideros [3].



Figura 1.2: Aumento de la temperatura en la superficie a lo largo de las décadas.[2]

El 4 de noviembre de 2016 se hace vigente el Acuerdo de París, con el objetivo de limitar el calentamiento global a menos de 2 [°C], en comparación con los niveles preindustriales [4]. A partir de este tratado internacional de carácter vinculante, 196 países han acordado plantear estrategias de desarrollo a largo plazo que minimicen las emisiones de gases de efecto invernadero, incluyendo el CO_2 . Se estima que para cumplir este objetivo, se deben remover desde la atmósfera aproximadamente 30 [Gt] de CO_2 por año [5].

En 2019, el Panel Intergubernamental del Cambio Climático, comúnmente denominado *IPCC* por sus siglas en inglés, presentó un informe especial acerca de los impactos que produciría un calentamiento de 1,5 [°C], es decir, un aumento global de la temperatura de 0,5 [°C], con respecto a la situación actual [3]. Entre algunos de los efectos más significativos destaca el incremento de temperaturas extremas en muchas regiones, riesgos de sequía debido a déficit de precipitación y aumento del nivel del mar e inundaciones [3]. No obstante, este escenario resulta ser menos crítico, en comparación a un aumento de 2 [°C] [3].

En base a lo anterior, a lo largo de los últimos años ha existido una imperante necesidad del desarrollo de nuevas tecnologías como herramientas que permitan mitigar las emisiones y reducir los niveles de CO_2 en la atmósfera. En este contexto, se han desarrollado procesos que permitan capturar CO_2 directamente desde el aire, y producir un flujo de CO_2 concentrado, el cual pueda ser almacenado o utilizado en otros procesos industriales. Este método de captura es denominado en la literatura como DAC (*Direct Air Capture*) y se enmcarca dentro del grupo de *NETs* (*Negative Emisions Technologies*), tecnologías dedicadas a la remoción de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono. La motivación para este trabajo surge, tal como se menciona anteriormente, a partir de la imperante necesidad de desarrollar tecnologías que permitan mitigar y reducir el impacto del CO_2 en el cambio climático. Además, se busca aportar a la investigación de tecnologías de captura de CO_2 atmosférico mediante el uso de materiales adsorbentes, en un marco de desarrollo sustentable.

En en base a esto, se diseña y construye un equipo a escala laboratorio para la captura de CO_2 directamente desde el aire, a partir de materiales adsorbentes. Mediante ensayos experimentales, se busca cuantificar de manera preliminar la cantidad de CO_2 capturado para distintas muestras adsorbentes y estimar a nivel de ingeniería conceptual el consumo energético asociado a la operación del equipo, a fin de evaluar la viabilidad del proceso como una alternativa para la remoción de CO_2 desde la atmósfera. Además, se busca comparar el desempeño del equipo con otros de características similares, presentes en literatura.

1.2. Estado del arte

Durante la última década ha habido un incremento significativo en la implementación de plantas dedicadas a la captura de CO_2 desde el aire, tal como se observa en la Figura [1.3]. Actualmente, la tecnología DAC captura del orden de 0,01 [Mt] toneladas de CO_2 al año, con 19 plantas operando alrededor del mundo [5]. Según proyecciones, se espera que la capacidad de captura a nivel global alcance las 85 [Mt] toneladas para el año 2030 [6].

No obstante, las tecnologías DAC no poseen actualmente la escala para alcanzar las metas planteadas por el Acuerdo de París, por lo tanto, estas tecnologías se deben complementar con otras NETs y métodos de mitigación de emisiones, con el fin de disminuir significativamente el impacto del CO_2 en el cambio climático [7].



DAC global operating capacity, 2010-2021

Figura 1.3: Capacidad de captura de las tecnologías DACa nivel global, a lo largo de los años.[8]

Actualmente, se usan a nivel comercial principalmente dos métodos de DAC. Por un lado, tenemos la captura mediante solución acuosa, abreviado en literatura como Liquid DAC (L-DAC), la cual se ilustra en la Figura (1.4). El proceso consta de dos ciclos que funcionan en paralelo. En el primer ciclo, denominado absorción, el aire atmosférico entra en contacto con una solución acuosa de KOH, la cual es rociada mediante un aspersor. El CO_2 reacciona con el KOH y forma una solución de carbonato de potasio (K_2CO_3) , tal como se muestra en la ecuación (1.1). La absorción química del CO_2 en la solución ocurre a presión atmosférica y temperatura ambiente, minimizando el costo energético de esta etapa. La solución de K_2CO_3 pasa al segundo ciclo del proceso, denominado regeneración, donde es mezclada con hidróxido de calcio $(Ca(OH)_2)$ en un reactor de lecho fluidizado. Tal como se describe en la ecuación (1.2), se forma $CaCO_3$ y se regenera el KOH, el cual es recirculado a la etapa de absorción. Por otra parte, el $CaCO_3$ pasa a la etapa de calcinación, donde es calentado hasta aproximadamente 900 [°C], liberando CO_2 y formando óxido de calcio (CaO)(ecuación (1.3)), el cual es hidratado en el slaker para formar nuevamente $Ca(OH)_2$ (ecuación (1.4)). El costo energético aproximado para este proceso de captura es de 2400 $\left[\frac{kWh}{tonCO_2}\right] \ [5].$



Figura 1.4: Diagrama del proceso de captura de CO_2 mediante absorción en solución acuosa. [9][10][7]

$$Contactor: 2KOH + CO_2 \to K_2CO_3 + H_2O \tag{1.1}$$

$$Reactor: K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \to 2KOH + CaCO_3 \tag{1.2}$$

$$Calcinador: CaCO_3 + Calor \to CaO + CO_2 \tag{1.3}$$

$$Slaker: CaO + H_2O \to Ca(OH)_2$$
 (1.4)

Por otro lado, se tiene la captura de CO_2 atmosférico mediante su adsorción en sólidos de alta porosidad, abreviada en literatura como Solid DAC (S-DAC). El proceso de divide en dos etapas que ocurren de manera secuencial, tal como se muestra en la Figura (1.5). Durante la etapa de adsorción, el aire atmosférico ingresa al sistema y el CO_2 se adsorbe a la superficie del sólido. Esta adsorción puede ser de carácter físico o químico, en función del sustrato con el que se trabaja. Una vez el sólido se encuentra saturado de CO_2 , se cierra la entrada de aire y se procede a la etapa de desorción. En esta etapa, el aire residual al interior del sistema es purgado, usualmente con el uso de una bomba de vacío, y el sólido es calentado hasta alcanzar la temperatura de desorción, a la cual el CO_2 es liberado. Los adsorbentes utilizados para este tipo de método de captura corresponden a sólidos con alta porosidad y área superficial, cuyos sitios de adsorción suelen ser funcionalizados con aminas, las cuales presentan una alta selectividad hacia el CO_2 . Lo anterior facilita la captura desde el aire atmosférico, el cual posee una baja concentración de CO_2 , cercana a los 400 [ppm]. Algunos de los materiales adsorbentes utilizados en este tipo de captura corresponden a carbón activado, sílicas, zeolitas y redes metal-orgánicas. En la S-DAC la temperatura de desorción suele estar en el rango de los 80-100 [°C], requiriendo menor energía (aproximadamente 1600 $\left[\frac{kWh}{tonCO_2}\right]$) en comparación a la L-DAC, en la cual la etapa de calcinación requiere temperaturas cercanas a los 900 [°C] [11][10][5].



Figura 1.5: Diagrama de proceso de captura de CO_2 mediante su adsorción en sólidos.[7][10]

Si bien los métodos mencionados anteriormente son los de mayor aplicación a nivel comercial, algunos autores han propuesto otras alternativas de DAC. Agee, Orton y Rogers proponen un proceso de remoción de CO_2 desde el aire mediante su deposición. Para esto, se enfría una muestra de aire usando nitrógeno líquido hasta alcanzar los 135 [K] a una presión de 1 [bar], condiciones a las cuales el CO_2 precipita como sólido. Posteriormente, el CO_2 puede ser almacenado bajo tierra, o bien, sublimado para producir CO_2 gaseoso de alta pureza [12][13]. Por otro lado, Voskian y Hatton proponen un proceso de captura electroquímica de CO_2 , en el cual un electrodo recubierto de un nanocompuesto de antraquinona captura el CO_2 al cargarse, a partir de la carboxilación de las quinonas reducidas, y posteriormente libera el CO_2 al descargarse, una vez se invierte la polaridad. Comparativamente, este método presenta una mayor eficiencia energética que las tecnologías de captura convencionales, basado en que el proceso opera a condiciones casi isotérmicas y no requiere grandes suministros de calor para la liberación del CO_2 capturado, en contraste con los 900 [°C] requeridos para la calcinación en las tecnologías L-DAC o las temperaturas cercanas a los 100 [°C] necesarias para la regeneración del adsorbentes en tecnologías S-DAC [14].



Figura 1.6: Sistema de adsorción electro-química propuesto por Voskian y Hatton. [14]

Actualmente, existen a nivel global tres grandes entidades comerciales, dedicadas a la captura de CO_2 atmosférico: Global Thermostat, Climeworks y Carbon Engineering. En la Tabla [1.1] se presenta que tipo de tecnología usan y cual es su capacidad de captura aproximada.

Tabla 1.1: Resumen de las principales entidades comerciales dedicada a la tecnología DAC.[7][5][8]

Compañia	Tecnología de captura	Capacidad de captura de CO_2 $[\frac{t}{a\tilde{n}o}]$
Global Thermostat	S-DAC	$\sim \! 1500$
Climeworks	S-DAC	~6000
Carbon Engineering	L-DAC	~ 350

A partir de lo presentado en la Tabla [1.1], se tiene que las tecnologías S-DAC predominan por sobre las tecnologías L-DAC, debido principalmente a que las tecnologías S-DACrequieren un menor consumo energético, lo cual facilita rentabilizar el proceso. Además, al tratarse de un proceso más simple en comparación a la captura L-DAC, su implementación tanto a pequeña como gran escala resulta menos compleja, desde una perspectiva técnica.

En el ámbito nacional, la empresa *HIF Global* se encuentra en el proceso de construcción de la planta *Haru Oni*, ubicada en Punta Arenas, en la Región de Magallanes. La planta tiene como objetivo obtener hidrógeno verde del agua mediante energía eólica y posteriormente combinarlo con CO_2 capturado desde la atmósfera para producir combustibles carbono neutrales. El equipamiento para la captura de CO_2 atmósferico es suministrado por *Global Thermostat* y posee una capacidad de aproximadamente 2000 [$\frac{t}{dna}$] de CO_2 [5].

El CO_2 capturado mediante estas tecnología puede posteriormente ser usado de manera

directa, por ejemplo, para el suministro de invernaderos o la carbonatación de bebidas, o bien de manera indirecta, como materia prima para la síntesis de otros compuestos, construcción de materiales, o la generación de combustible [8][5].

Unos de los usos más extendidos consiste en usar una corriente de CO_2 para mejorar la eficiencia de la extracción del petróleo. Este método denominado EOR (Enhaced Oil recovery) por sus siglas en inglés permite incrementar la presión total del reservorio, forzando el petróleo hacia los pozos de extracción. Además, una fracción del flujo de CO_2 inyectado queda secuestrado bajo tierra, siendo este un método que también contribuye al secuestro de CO_2 , aunque en menor medida, en comparación con la captura y almacenaje de manera directa [8][5].

En gran parte de aplicaciones mencionadas, generalmente el CO_2 termina nuevamente siendo emitido hacia la atmósfera, es por ello que, para reducir los niveles de CO_2 en la atmósfera, es necesario su captura y almacenamiento de forma permanente. Este puede ser almacenado de forma geológica en formaciones rocosas porosas tales como el basalto, en reservorios de petróleo o gas agotados, o bien en acuíferos salinos, siendo estos últimos lo que se poseen la mayor capacidad de almacenaje. Actualmente existen varios proyectos de almacenaje de CO_2 a nivel mundial con una capacidad de almacenamiento total cercana a los 10 [*Mt*] de CO_2 al año [8][5].



Figura 1.7: Resumen de los métodos de captura de CO_2 atmosférico a nivel comercial y algunas de sus aplicaciones.[5]

1.3. Objetivos

- Estudiar diferentes alternativas propuestas en literatura científica y técnica para la captura de CO_2 atmosférico.
- Diseño, construcción y puesta en marcha de equipo a escala laboratorio para la captura de CO_2 atmosférico.
- Determinar la masa de CO_2 capturado por gramo de adsorbente para cada ciclo de adsorción-desorción.
- Estimar la huella de carbono asociada a la operación del equipo, como indicador de eficiencia energética.
- Comparar el desempeño del proceso con otros de características similares propuestos en literatura y plantear mejoras en base a los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Montaje, operación y obtención de resultados

2.1. Diseño del equipo

2.1.1. Diseño conceptual

El diseño conceptual del equipo se basó principalmente en lo estudiado acerca de las tecnologías S-DAC en literatura científica y técnica consultada. El concepto tenía como base el diseño de un equipo de tamaño reducido, con un bajo consumo energético y de fácil operación. De acuerdo a lo revisado en literatura y a las posibilidades de construcción en el Laboratorio de Catálisis y Energía, se diseña un proceso de captura de CO_2 ambiental utilizando adsorbentes sólidos, de acuerdo al diagrama presentado a continuación:



Figura 2.1: Diseño conceptual planteado para el proceso.

El aire ambiental ingresa al sistema con la ayuda de una pequeña bomba de vacío con una presión negativa de aproximadamente 80 [kPa]. Posteriormente, el aire pasa a través de un cilindro de acero de 500 $[cm^3]$, en el cual se encuentra depositada la muestra de sustrato adsorbente. A la salida del cilindro, se encuentra instalado un vacuómetro, mediante el cual se puede medir la presión al interior de cilindro al cerrar ambas válvulas. La bomba de vacío cumple además la función extraer el aire residual al interior de cilindro, una vez la muestra se encuentre saturada de CO_2 , y también, permite extraer el CO_2 liberado durante la etapa de desorción.

2.1.2. Montaje experimental

En la presente sección se describen las partes del equipo construido, explicando el funcionamiento y propósito de cada uno de sus componentes.

El ensamblaje e instalación del equipo, así como todos los procedimientos necesarios para la obtención de los resultados de este trabajo, se realizan en colaboración con el Laboratorio de Catálisis, a cargo del profesor Francisco Gracia Caroca. Además, el trabajo previo requerido para el armado del equipo, tal como cortes y soldaduras, se llevan a cabo en el Laboratorio de Manufactura perteneciente al Departamento de Ingeniería Mecánica. Ambos laboratorios pertenecen a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.



Figura 2.2: Equipo ensamblado.

Para la construcción del cuerpo del equipo se utiliza un cilindro de toma de muestras de acero *Swagelok* con dos conexiones NPT hembra de 1/4 de pulgada. EL cilindro tiene un volumen total de 500 [cm^3], un diámetro aproximado de 2 pulgadas, 13,8 pulgadas de largo

aproximado y soporta una presión absoluta de 500 [psi].

El cilindro fue cortado en dos piezas, a las cuales se soldaron flanges de acero inoxidable, permitiendo unir ambas partes usando pernos tipo espárrago y tuercas de 5/8 de pulgada. Además, los pernos cumplen la función de dar soporte al equipo y fueron soldados a una base metálica para mayor estabilidad.



Figura 2.3: Vista lateral de una de las piezas del cilindro.

Para lograr un cierre hermético entre ambas piezas, se colocó en uno de los flanges un *O-ring* de silicona termoresistente. Adicionalmente se usó masilla refractaria de alta temperatura para sellar las uniones entre las piezas del cilindro y los flanges, siendo estas las principales fuentes de posibles fugas.



Figura 2.4: O-ring usado para sellar la unión entre ambos flanges.

Debido al gran volumen del equipo en comparación con la cantidad de muestra, se rellenó aproximadamente dos tercios del volumen total del cilindro con esferas de vidrio de 4 [mm] de diámetro, con la finalidad de minimizar el volumen muerto, reduciendo los tiempos de operación.

Para la confección del porta muestras se utiliza una malla de acero de una apertura aproximada de 50 $[\mu m]$. El porta muestras es soportado sobre el lecho de esferas de vidrio. Esta configuración permite colocar y retirar las muestras de manera sencilla y segura.



Figura 2.5: Porta muestras colocado sobre el lecho de esferas de vidrio.

Para suministar la energía calórica requerida durante la etapa de desorción se usaron dos calefactores de boquilla conectados en paralelo, los cuales poseen un diámetro de aproxima-

damente 2 pulgadas y una potencia máxima de 280 [W].

Para medir la temperatura se usa una termocupla, la cual se ubica en contacto directo con la sección del cilindro en la cual se encuentra ubicada la muestra, permitiendo monitorear la temperatura aproximada a la cual se encuentra la misma durante todo el proceso de desorción.



Figura 2.6: Calefactores instalados en el equipo.

El control de temperatura del equipo durante la etapa de desorción se realiza mediante el manejo del voltaje suministrado a los calefactores. Para esto, se usa un variac monofásico, con una tensión de salida de corriente alterna entre 0 [V] y 250 [V].



Figura 2.7: Variac monófasico para la regulación de voltaje.

Un vacuómetro con conexión NPT macho de 1/4 de pulgada permite medir la presión al interior del equipo al cerrar las válvulas. Debido a que se opera mayoritariamente a presión ambiente, el vacuómetro permite realizar pruebas de fuga y monitorear el funcionamiento de la bomba de vacío.



Figura 2.8: Vacuómetro instalado en el equipo.

La aplicación de un pequeño vacío fuerza la circulación del aire ambiente a través del equipo, disminuyendo el tiempo de saturación de la muestra. Para este propósito, se usa una bomba de vacío con una presión máxima de succión de aproximadamente 80 [kPa], un flujo de operación promedio de 12 $\left[\frac{L}{min}\right]$ y una potencia de aproximadamente 20 [W].



Figura 2.9: Bomba de vacío acoplada al equipo.

Las especificaciones de las conexiones del equipo se detallan a continuación:



Figura 2.10: Conexiones instaladas en el equipo.

- 1. Adaptor de NPT macho de 1/4 de pulgada a manguera, la cual permite la conexión con el espectrómetro de masa.
- 2. Válvula de bola con una conexión NPT hembra de 1/4 de pulgada y una conexión NPT macho de 1/4 de pulgada.
- 3. Conector tipo T con una conexión NPT macho de 1/4 de pulgada y dos adaptadores a tubo *Swagelok* de 1/4 de pulgada.
- 4. Válvula de bola de doble paso tipo T, con tres conexiones a tubo Swagelok de 1/4 de pulgada.
- 5. Conector tipo T con una conexión NPT macho de 1/4 de pulgada y dos adaptadores a tubo *Swagelok* de 1/4 de pulgada.
- 6. Adaptador de tubo Swagelok de 1/4 de pulgada a NPT hembra de 1/4 de pulgada.
- 7. Válvula de bola, con dos conexiones NPT hembra de 1/4 de pulgada.
- 8. Adaptor de NPT macho de 1/4 de pulgada a manguera, permitiendo la conexión con la bomba de vacío.

2.1.3. Calibracion del Variac

Con la finalidad de controlar la temperatura durante la etapa de desorción, se realiza una curva de calibración para el variac, permitiendo determinar la temperatura que alcanza el equipo en función del voltaje suministrado a los calefactores. Para la construcción de la curva, se incrementa el voltaje del variac en intervalos de 25 [V] y para cada valor se registra la temperatura de estado estacionario que se alcanza. En la Figura [2.11] se presentan los resultados.



Figura 2.11: Curva de calibración para el Variac.

Se busca trabajar con temperaturas cercanas a los 200 [°C], ya que al tratarse de una fisisorción, la interacción entre el soluto y el sorbente es de carácter débil, y esta temperatura es suficiente para desorber completamente el CO_2 de la muestra, por lo tanto, 100 [V] será el voltaje a suministrar para cada uno de los experimentos.

2.1.4. Comportamiento térmico del equipo

Con el fin de evaluar la estabilidad térmica del equipo y la reproducibilidad de las condiciones adecuadas para la etapa de desorción, se registró la temperatura alcanzada por el equipo a lo largo de 30 experimentos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura [2.12].



Figura 2.12: Temperatura medida para 30 experimentos.

Se obtuvo una media de temperatura de aproximadamente 212 [°C] con una desviación estándar de aproximadamente 3,5 [°C] y un error relativo cercano al 1,6%. En base a los resultados, se tiene que el equipo resulta ser estable térmicamente.

2.1.5. Pruebas de fuga

Previo a la validación del funcionamiento del equipo se llevaron a cabo pruebas de fugas. Para esto, se inyecta aire al equipo mediante un compresor *Schulz* modelo MSV 6/30 de 1 [*hp*] de potencia y se cierran todas las válvulas. Mediante el vacuómetro se monitorea la presión al interior del reactor y en caso de que la presión caiga, será indicativo de la presencia de fugas. Utilizando este método, se comprobaron todas las conexiones y se detectó una única fuente de fuga en la soldadura entre los flanges y las piezas del cilindro, la cual fue sellada aplicando masilla refractaria de alta temperatura en ambas uniones. El resto de las conexiones del equipo no presentaron indicios de fuga.



Figura 2.13: Compresor usado para llevar a cabo las pruebas de fuga.

2.1.6. Adsorbente

El término carbón activado se utiliza para describir un grupo de materiales sintéticos con un alto contenido de carbono, los cuales poseen una estructura de microporos bien desarrollada y una elevada área superficial. Este tipo de materiales poseen un extendido uso como adsorbentes, siendo usados mayoritariamente para el tratamiento de aguas y de efluentes gaseosos.

La adsorción de CO_2 en carbón activado es de carácter físico (fisisorción), es decir las moléculas de CO_2 se adsorben a la superficie del material como resultado de interacciones moleculares débiles, tales como fuerzas de Van Der Waals o fuerzas de dispersión de London. Por otro lado, en la adsorción de carácter químico (quimisorción), las moléculas son adsorbidas a la superficie debido a la formación de un enlace químico, generado a partir de una reaccion superficial. En base a lo anterior, la quimisorción implica una energía de enlace mayor en comparación a la fisisorción, siendo además más selectiva hacia ciertos solutos, como por ejemplo el CO_2 .

Tomando en cuenta lo antes mencionado, varias investigacions sugieren que materiales fisisorbentes tales como el carbón activado o las zeolitas presentan un desempeño deficiente para la captura de CO_2 desde el aire, siendo los materiales quimisorbentes una mejor alternativa [15][16]. No obstante, la motivación para elegir carbón activado como material adsorbente para este trabajo surge debido a su versatilidad, su amplia disponibilidad en el mercado y su bajo costo. Adicionalmente, estudios recientes muestran como la reactivación química del carbón comercial mediante su impregnación con KOH, permite aumentar su capacidad de adsorción de CO_2 [17][18][19].

En base a lo anterior, para probar el funcionamiento del equipo y validar su operación, se realizan ensayos de adsorción-desorción para cuatro muestras de 1 [g] de carbón activado comercial, el cual posee una densidad aparente aproximada de 0,5 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ y un área específica de 1000 $\left[\frac{m^2}{g}\right]$. Las características de cada una de las muestras utilizadas se listan a continuación:

- Muestra P : Pellet de carbón activado comercial con un diámetro aproximado de 4 [mm].
- Muestra PI : *Pellet* de carbón activado comercial con un diámetro aproximado de 4 [mm], reactivado mediante impregnación con KOH.
- Muestra PO : Carbón activado comercial pulverizado.
- Muestra POI : Carbón activado comercial pulverizado y reactivado mediante impregnación con KOH.

2.1.7. Impregnación con KOH

A continuación se detalla el procedimiento llevado a cabo para la impregnación de las muestra de carbón activado con KOH. Este fue adaptado a partir de protocolos planteados por Buczek [17] y Jahan et al. [18].

Se masa carbon activado y KOH en una proporción 1:3. Se disuelve el KOH en 5 [mL] agua desionizada y posteriormente se agrega el carbón. La suspensión se somete a agitación magnética y se deja impregnar por 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, se seca la muestra en un horno a 100 $[{}^{\circ}C]$, hasta que alcanza peso constante.

Una vez seca la muestra, se somete a pirólisis bajo atmósfera de argón, a 800 [°C] durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 2 $\left[\frac{^{\circ}C}{min}\right]$. La muestra se deja enfriar a temperatura ambiente.

Se neutraliza el material lavando con una solución de $HCl \ 1 \ [M]$, luego se decanta la suspensión, se diluye con agua destilada y se mide el pH mediante un peachímetro. Este proceso se repite hasta alcanzar un pH cercano a 7, y posteriormente se seca la muestra en el horno a 100 [°C] por 24 horas.

2.2. Espectrometría de masa

Para determinar la masa de CO_2 desorbida y en consecuencia la cantidad de CO_2 capturado, se caracterizó la masa desorbida para cada una de las muestras mediante un espectrómetro $OMNI Star^{TM}$ modelo GSD 320, disponible en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Civil Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para poder medir de manera más precisa, es necesaria la inyección de un gas carrier (argón), el cual fluye a través de la muestra durante la etapa de desorción, y se encarga de transportar el CO_2 liberado hacia el espectrómetro. De esta forma se obtienen perfiles de desorción de CO_2 , donde el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de CO_2 . El espectrómetro entrega una señal de corriente en función del tiempo, y por lo tanto, es necesaria una calibración para obtener la masa total de CO_2 desorbida a partir del área bajo la curva estimada. El procedimiento para la calibración y posterior cálculo de la masa de CO_2 adsorbida para cada muestra se detalla en la sección siguiente.



Figura 2.14: Espectrómetro $OMNI\,Star^{TM}$ modelo GSD 320, disponible en el Laboratorio de Catálisis.

2.3. Estimación de la masa de CO_2 desorbido

Para obtener la masa de CO_2 desorbida es necesaria una ecuación que relacione el área de integración obtenida con la cantidad de CO_2 . Para esto, se analiza con el espectrómetro de masa un *set* de muestras patrón con una composición de CO_2 conocida, y de la misma forma se estima el área bajo la curva mediante *Origin* para cada uno de los patrones. A partir del conjunto de puntos experimentales obtenido, se realiza un ajuste y se construye una curva de calibración para el volumen de CO_2 , expresado como una mezcla al 10 % de CO_2/He . En [2.1] se enuncia la ecuación de la recta resultante del ajuste de los datos experimentales obtenidos para la calibración.



Figura 2.15: Curva de calibración para el volumen de CO_2 .

$$y = 4,16417 \cdot 10^{13}x + 2,6107 \tag{2.1}$$

2.4. Operación del equipo

En la presente sección se describe la operación del equipo para la obtención de los resultados presentados en el Capítulo 3.

2.4.1. Procedimiento Adsorción

Previo a la etapa de adsorción, se lleva a cabo una desorción preliminar, desorbiendo completamente la muestra antes de comenzar el proceso de medición. El procedimiento para la etapa de desorción se detalla en la sección siguiente. Para llevar a cabo la adsorción se configura el equipo tal como se muestra en la Figura [2.16].



Figura 2.16: Configuración del equipo para la etapa de adsorción.

La válvula 1 permanece abierta, permitiendo el ingreso del aire desde el ambiente. Se abre la válvula 3, permitiendo generar succión y forzar la circulación del aire a través de la muestra, mediante la bomba de vacío. Con ambas válvulas abiertas, se pone en marcha la bomba. La muestra se deja saturar por un periodo de 1 hora. Una vez concluido el proceso, se apaga la bomba y se cierran ambas válvulas, evitando que siga ingresando aire al equipo.

2.4.2. Procedimiento Desorción

Para llevar a cabo el proceso de desorción se carga en el portamuestras 1 [g] de material y se deposita al interior del equipo. Se ajustan los pernos y se verifica que el cilindro haya quedado completamente sellado. Posteriormente, se configura el equipo tal como muestra la Figura [2.17]:



Figura 2.17: Configuración del equipo para la etapa de desorción.

Durante todo el proceso la válvula 3 permanece cerrada. Para comenzar, se abren válvulas 1 y 2 y comienza la inyección de gas *carrier* (argón). Al mismo tiempo, se fija el voltaje de los calefactores en 100 [V], de esta forma, da inicio el proceso de desorción. Durante todo el proceso, se monitorea la temperatura mediante la termocupla, la cual se encuentra en contacto directo con la superficie del cilindro. A medida que aumenta la temperatura el CO_2 comienza a desorberse y se aprecia un aumento en la señal de CO_2 que entrega el espectrómetro de masas. El proceso de desorción concluye una vez la señal vuelve a caer hasta su valor inicial. En este momento se corta el suministro de argón y se cierran ambas válvulas, dejando que el equipo y la muestra se enfríen a temperatura ambiente.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos mediante los ensayos experimentales realizados, a partir de los procedimientos explicados en el Capítulo 2. Se muestra además la metodología y ejemplos de cálculo para cada uno de los parámetros estimados.

3.1. Consumo energético

En la presente sección se estima el consumo energético de los procesos de adsorción y desorción, con la finalidad de determinar si la masa de CO_2 capturada compensa el gasto energético asociado al proceso de captura. Es importante señalar, que para este estudio no se considera el almacenamiento del CO_2 capturado.

3.1.1. Adsorción

Para la estimación del consumo energético durante la etapa de adsorción, se multiplica la potencia nominal de la bomba por el tiempo de saturación determinado para cada una de las muestras, tal como se indica en la fórmula [3.1].

$$C = P \cdot t \tag{3.1}$$

Donde:

- C: Consumo energético total durante la etapa de adsorción en [kWh].
- P: Potencia consumida en [kW].
- t: Tiempo de saturación en [h].

De esta forma se presenta en la tabla [3.1.2] el consumo energético para la etapa de adasorción considerando un tiempo de saturación de 1 [h]. Se estima una potencia para la bomba de vacío de 24 [W], teniendo en cuenta que opera con un voltaje 12 [V] y una corriente de 2 [A].

Tiempo de Saturación [h]	Consumo [kWh]
1	0,024

Tabla 3.1: Consumo energético asociado a la etapa de adsorción para un tiempo de saturación de 1 hora.

3.1.2. Desorción

Para estimar el consumo energético asociado a la etapa de desorción es necesario primero determinar la potencia de los calefactores, para esto, se mide la corriente eléctrica que circula por los calefactores mediante una pinza amperimétrica. Debido a que el voltaje suministrado se fija con el potenciómetro, la potencia queda determinada a partir de la fórmula [3.2].

$$P = \frac{V \cdot I}{1000} \tag{3.2}$$

Donde:

- P: Potencia consumida en [kW].
- V: Voltaje suministrado por el potenciómetro en [V].
- I: Corriente medida en [A].

Tabla 3.2: Potencia co	onsumida por l	los calefactores.
------------------------	----------------	-------------------

Voltaje [V]	Corriente Medida [A]	Potencia Consumida [kW]	
100	$0,\!5$	0,05	

Posteriormente, se estima el consumo energético total multiplicando la potencia por el tiempo de desorción, tal como se muestra en la fórmula [3.3].

$$C = P \cdot t \tag{3.3}$$

Donde:

- C: Consumo energético total en [kWh].
- P: Potencia consumida en [kW].
- t: Tiempo de desorción en [h].

Adicionalmente, debe considerarse el consumo energético asociado al uso de la bomba de vacío durante la etapa de desorción. Para efectos de cuantificar la cantidad de desorbida mediante espectrometría, se inyecta al equipo argón como gas *carrier*, no obstante el proceso en sí contempla el uso del vacío para extraer el aire remanente del proceso de adsorción, así como también el CO_2 , durante la etapa de desorción.

En la tabla [3.3] se presenta el consumo total para la etapa de desorción, para cada una de las muestras, con un tiempo de saturación de 1 hora.

Tabla 3.3: Consumo energético total de los calefactores durante el proceso de desorción para cada una de las muestras, con un tiempo de saturación de 1 hora.

Muestra	Tiempo de desorción [h]	Consumo Calefactores [kWh]	Consumo Bomba [kWh]	Consumo Total [kWh]
Р	4,1	0,21	0,098	0,31
PI	1,9	0,1	0,046	0,15
PO	3	0,15	0,072	0,22
POI	1,4	0,07	0,034	0,1

A partir de la Tabla [3.3], se observa que el consumo energético durante la etapa de desorción queda casi en su totalidad determinado por el consumo de los calefactores.

Las muestras impregnadas con KOH (PI y POI) presentan un tiempo de desorción significativamente menor en comparación con las muestras sin impregnar (P y PO), reduciéndose a la mitad en ambos casos. Lo anterior indica que la reactivación mediante KOH tiene un efecto en la cinética de desorción de CO_2 , en este caso, aumentando la velocidad de desorción de CO_2 , y por tanto, permitiendo tiempos de operación más cortos durante esta etapa.

3.2. Huella de carbono

La estimación de la huella de carbono como parámetro permite determinar la rentabilidad del proceso desde una perspectiva energética. Para la estimación de este parámetro se utiliza el factor de emisión proporcionado por la Comisión Nacional de Energía [20], el cual relaciona la cantidad de contaminante emitido a la atmósfera, en gramos de CO_2 equivalente, con la energía consumida de la red eléctrica del Sistema Eléctrico Nacional (SEN), en kWh. En [3.4] se muestra el ejemplo de cálculo para la huella de carbono.

$$H = C_T \cdot F \tag{3.4}$$

Donde:

- *H*: Huella de carbono asociada a un ciclo de adsorción-desorción en $[gCO_{2eq}]$.
- C_T : Consumo energético total por ciclo en [kWh].
- F: Factor de emisión en $[gCO_{2eq}/kWh]$.

En las Tabla [3.4] se presentan los resultados de la estimación de la huella de carbono asociada al consumo energético del ciclo adsorción-desorción de cada muestra para un tiempo de saturación de 1 hora, considerando un factor de emisión de 405,6 [gCO_{2eg}/kWh].

Muestra	Consumo Adsorción [kWh]	Consumo Desorción [kWh]	Consumo por Ciclo [kWh]	Huella de Carbono $[gCO_{2eq}]$
Р	0,024	0,31	0,33	133,84
PI	0,024	0,15	0,17	68,95
PO	0,024	0,22	0,24	97,34
POI	0,024	0,1	0,12	48.67

Tabla 3.4: Huella de carbono asociada al consumo energético por cada ciclo de adsorción-desorción para cada muestra, con un tiempo de saturación de 1 hora.

Según los resultados presentados en la Tabla [3.4] se tiene que la etapa de desorción representa aproximadamente entre un 80%-90 % del consumo energético total para el ciclo de adsorción-desorción, siendo casi la totalidad de este consumo la energía eléctrica suministrada a los calefactores. Por otro lado, debido al bajo consumo de la bomba de vacío, la etapa de adsorción representa solamente entre un 10 %-20 % del consumo energético total, aproximadamente. En base a lo anterior, al plantear posibles modificaciones y mejoras para reducir la energía total requerida para el proceso, estas deben estar enfocadas en el suministro de energía calorífica en la etapa de desorción.

3.3. Masa de CO_2 capturado

Una vez realizadas las mediciones y obtenidos los datos para cada uno de los experimentos realizados, se procede a determinar la masa de CO_2 capturado. Para esto, se estima el área bajo la curva mediante el programa *Origin*, para cada una de las muestras.



Figura 3.1: Ejemplo de cálculo del área bajo la curva en Origin.

A partir de la ecuación [2.1] se obtiene una estimación para el volumen de CO_2 desorbido, y posteriormente se calcula la masa usando ley de gases ideales. Los resultados para las muestras se presentan la Tabla [3.5].

$$m_{CO_2} = \frac{P \cdot V_{CO_2} \cdot p_m}{R \cdot T} \tag{3.5}$$

Con:

- $P = 1 \ [atm]$
- $p_m = 44,01 \ [g/mol]$
- $R = 0.08205746 \ \left[\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}\right]$
- T = 298 [K]

Tabla 3.5: Masa de CO_2 desorbida en cada ciclo con un tiempo de saturación de 1 hora, para 1 [g] de muestra.

Muestra	Área integrada	Volumen de CO2 $[L]$	Masa de CO2 $[mg]$
Р	$3, 12 \cdot 10^{-11}$	$6,17\cdot 10^{-11}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$
PI	$1,47\cdot 10^{-10}$	$2,91 \cdot 10^{-10}$	1, 1
РО	$7,66\cdot 10^{-12}$	$1,52\cdot 10^{-11}$	$5,78 \cdot 10^{-2}$
POI	$9,96 \cdot 10^{-11}$	$1,97 \cdot 10^{-10}$	$7,47 \cdot 10^{-1}$

A partir de los resultados presentados en la Tabla [3.5] se observa que la impregnación de las muestras de carbón activado con KOH aumentó la capacidad de adsorción de CO_2 en ambos casos, tanto para los *pellets* como para el carbón pulverizado. En el caso de la muestra PI, la cantidad de CO_2 adsorbido es de aproximadamente 5 veces más, en comparación con la muestra P. Por otro lado, la muestra POI presentó una capacidad de captura de aproximadamente 10 veces más con respecto a la muestra PO. Por lo tanto, el efecto de la impregnación es más notable en la muestra pulverizada, lo cual puede deberse posiblemente a que el contacto de esta muestra con la solución de KOH durante la impregnación es mayor, mejorando la eficiencia de este procedimiento.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la masa de CO_2 capturada por ciclo y su respectiva huella de carbono, asociada a la operación del equipo:

Tabla 3.6: Masa de CO_2 capturada por cada ciclo de adsorción-desorción para cada una de las muestras y su respectiva huella de carbono asociada.

Muestra	CO_2 Capturado Por Ciclo $\left[\frac{g}{g_{adsorbente}}\right]$	Huella de carbono $[gCO_{2eq}]$
Р	$2,34 \cdot 10^{-4}$	133,84
PI	$1, 1 \cdot 10^{-3}$	68,95
PO	$5,78 \cdot 10^{-5}$	97,34
POI	$7,47 \cdot 10^{-4}$	48,67

En la Tabla [3.6] se observa que la muestra P presentó el mejor rendimiento de las muestras sin impregnar, capturando aproximadamente 10 veces más CO_2 que la muestra PO, siendo

esto indicativo que los *pellets* presentan una cinética de adsorción más rápida que el carbón pulverizado. Con respecto a las muestras reactivadas con *KOH*, la muestra PI presentó mejor rendimiento que la muestra POI, siguiendo la misma tendencia que las muestras no impregnadas.

De todas las muestras estudiadas la PI presentó el mejor rendimiento, capturando aproximadamente $1, 1 \cdot 10^{-3} [g]$ de CO_2 por cada ciclo. Comparado con este resultado, el equipo piloto reportado por Sadiq et al. posee una capacidad de captura de CO_2 de aproximadamente 13,2 $[\frac{g}{g_{adsorbente}}]$, para cada ciclo [11].



Figura 3.2: Equipo piloto diseñado por Sadiq et al. [11]

Similar al construido para este trabajo, el equipo diseñado por Sadiq et al. permite la captura de CO_2 directamente desde el aire mediante su adsorción en materiales sólidos, considera un tiempo de saturación para la muestra de 1 hora y usa una bomba de vacío para extraer el CO_2 capturado, durante la etapa de desorción [11]. No obstante, el equipo propuesto por Sadiq et al. es de mayor escala en comparación al equipo diseñado, y en consecuencia, es de esperar que posea una capacidad de captura mayor para cada ciclo de adsorción-desorción. Adicionalmente, el adsorbente que emplea está basado en tecnología patentada basada en Redes Metal Orgánicas (MOFs). Este tipo de materiales poseen una alta porosidad y superficie interna, además de una alta estabilidad térmica y química. En contraste, el equipo construido usa como adsorbente carbón activado comercial, el cual, tal como ha sido reportado en literatura, no presenta un buen desempeño para la captura de CO_2 atmosférico. Tomando en cuenta todo lo anterior, los resultados obtenidos respecto a la cantidad de CO_2 capturado no son del todo desfavorables.

A modo de proyección se plantea como posible mejora el uso de un sustrato adsorbente que presente un mejor desempeño para la captura de CO_2 en condiciones atmosféricas. Por un lado, los MOFs como materiales adsorbentes para la tecnología DAC resultan promisorios, debido a que sus propiedades físicas y químicas dependen intrínsecamente de su estructura, la cual es modificable en función del método de síntesis de estos materiales. Lo anterior permite la optimización de estas propiedades en función de los requerimientos de cada proceso, convirtiendo a los MOFs en materiales altamente versátiles para su aplicación en tecnologías S-DAC [7]. Además, la baja capacidad calorífica que caracteriza a estos compuestos implica que no sea necesario el suministro de grandes cantidades de energía térmica para alcanzar la temperatura de desorción, reduciendo el costo energético del proceso [21]. Adicionalmente, otros materiales adsorbentes tales como sílicas mesoporosas y zeolitas, en ambos casos funcionalizados con aminas, han presentado resultados prometedores en estudios recientes de procesos de captura de CO_2 atmosférico [16] [7], siendo también alternativas viables.

Con respecto a la huella de carbono, para la muestra de mejor rendimiento (PI) se estimó una huella de aproximadamente 68,95 $[gCO_{2eq}]$, la cual es de un orden de magnitud significativamente mayor que la masa de CO_2 capturada. Esto significa que, capturar $1, 1 \cdot 10^{-3} [g]$ de CO_2 implica la emisión de 68,95 $[gCO_{2eq}]$ hacia la atmósfera, por lo tanto el proceso no es rentable desde una perspectiva energética.

Con el fin de minimizar la huella de carbono del proceso, es necesario reducir el consumo energético asociado a cada ciclo de adsorción-desorción. Como posible mejora se propone implementar un sistema de calefacción con mejor aislamiento, debido a que, ya que el equipo está construido casi totalmente en base a acero, se disipa rápidamente hacia el ambiente gran parte de la energía calorífica suministrada por los calefactores. Lo anterior implica que sea necesario un mayor suministro eléctrico para mantener la temperatura requerida durante la etapa de desorción. Se llevaron a cabo estimaciones de consumo de otros sistemas de calefacción (sometiéndolos a condiciones similares a las planteadas para el proceso) de mayor eficiencia disponibles en el Laboratorio de Catálisis, y se determinó de manera preliminar que la instalación de un sistema de calefacción con un buen aislamiento termíco en el equipo podría potencialmente reducir el consumo energético del proceso en un 85%. Otra alternativa para reducir la huella de carbono sería el suministro de energía a partir del calor residual generado de otros procesos de intercambio de calor (conducción, convección o radiación) o el calor liberado por un proceso de combustión, reduciendo significativamente el gasto energético durante la etapa de desorción. Actualmente la empresa *Climeworks* utiliza este tipo de alternativa en su tecnologías S-DAC, reduciendo en gran medida el costo energético en la etapa de desorción [10]. Adicionalmente, otra alternativa consiste en utilizar otras fuentes de energía eléctrica. En la Figura [3.3] se muestran factores de emisión asociados a distintas fuentes generadores de energía eléctrica:



Figura 3.3: Factores de de emisión para distintas fuentes de energía.[22]

Teniendo en cuenta que para la etapa de desorción se suministró energía a los calefactores a través de la red eléctrica y que actualmente el 68 % de la matriz energética en Chile está compuesta de recursos fósiles (petróleo crudo, carbón mineral y gas natural) [23], el uso de energías renovables tales como la energía solar (por ejemplo, mediante la instalación de una celda fotovoltaica) permitiría reducir significativamente la huella de carbono asociada al proceso.

3.4. Conclusiones

A modo de conclusión, se estudiaron diferentes alternativas para la captura de CO_2 desde la atmósfera, siendo las tecnologías *S-DAC* y *L-DAC* las más predominantes y aplicadas a nivel comercial. Adicionalmente, se plantean otras opciones novedosas tales como la captura electroquímica propuesta por Voskian y Hatton, la cual posee gran potencial debido a su eficencia energética y pequeña huella de carbono, en comparación a las tecnología DAC convencionales [14].

Se construye un equipo a escala de laboratorio de fácil operación para la adsorción de CO_2 desde el aire ambiente, el cual permite estimar el desempeño de captura de CO_2 para distintas muestras adsorbentes. Se llevan a cabo ciclos de adsorción-desorción para cuatro muestras de carbón activado, dos de las cuales son reactivadas mediante su impregnación con KOH. De esta forma, se determina la masa de CO_2 capturado por gramo de adsorbente, siendo la muestra de *pellets* impregnados la que presenta la mayor capacidad de captura. El desempeño del proceso planteado es deficiente en comparación a otros procesos de características similares expuestos en literatura, no obstante, el equipo y el proceso poseen aún un amplio margen de mejora. Con los resultados obtenidos y la estimación de la huella de

carbono asociada a la operación del equipo, se determina que el CO_2 capturado no compensa la emisión de contaminantes (expresados como gCO_{2eq}) asociados al consumo eléctrico del ciclo de adsorción-desorción. En base a todo lo anterior, se propone a modo de proyección emplear distintos sustratos adsorbentes y la implementación de un sistema de calefacción con menor consumo eléctrico.

Finalmente, se tiene que se cumplieron los objetivos planteados. Si bien los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios, el equipo diseñado y el proceso de captura planteado sirven como una base a partir de la cual implementar modificaciones y mejoras que permitan incrementar la masa de CO_2 capturado por ciclo de adsorción-desorción y mejorar la eficiencia energética del proceso.

Bibliografía

- Monastersky, R., "Global carbon dioxide levels near worrisome milestone," Nature, vol. 497, pp. 13–14, 2013, doi:10.1038/497013a.
- [2] Anderson, T. R., Hawkins, E., y Jones, P. D., "Co2, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of arrhenius and callendar to today's earth system models," Endeavour, vol. 40, pp. 178–187, 2016, doi:https://doi.org/10.1016/j.endeav our.2016.07.002.
- [3] Masson-Delmotte, V., "Resumen para responsables de políticas.," 2019.
- [4] UNFCCC, "El acuerdo de parís," 2022, https://unfccc.int/es/acerca-de-las-ndc/el-acuerdo-de-paris. [En línea][Consultado 19-09-2022].
- [5] Ozkan, M., Nayak, S. P., Ruiz, A. D., y Jiang, W., "Current status and pillars of direct air capture technologies," iScience, vol. 25, p. 103990, 2022, doi:https://doi.org/10.101 6/j.isci.2022.103990.
- [6] IEA, "Direct air capture," 2021, https://www.iea.org/reports/direct-air-capture.
- McQueen, N., Gomes, K. V., McCormick, C., Blumanthal, K., Pisciotta, M., y Wilcox, J., "A review of direct air capture (dac): scaling up commercial technologies and innovating for the future," Progress in Energy, vol. 3, p. 032001, 2021, doi:10.1088/2516-1083/ab flce.
- [8] IEA, "Direct air capture: A key technology for net zero," 2022.
- [9] Keith, D. W., Holmes, G., Angelo, D. S., y Heidel, K., "A process for capturing co₂ from the atmosphere," Joule, vol. 2, pp. 1573–1594, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.006. doi: 10.1016/j.joule.2018.05.006.
- [10] Fasihi, M., Efimova, O., y Breyer, C., "Techno-economic assessment of co2 direct air capture plants," Journal of Cleaner Production, vol. 224, pp. 957–980, 2019, doi:https: //doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- [11] Sadiq, M. M., Batten, M. P., Mulet, X., Freeman, C., Konstas, K., Mardel, J. I., Tanner, J., Ng, D., Wang, X., Howard, S., Hill, M. R., y Thornton, A. W., "A pilot-scale demonstration of mobile direct air capture using metal-organic frameworks," Advanced Sustainable Systems, vol. 4, p. 2000101, 2020, doi:https://doi.org/10.1002/adsu.202000101.
- [12] Agee, E., Orton, A., y Rogers, J., "Co2snow deposition in antarctica to curtail anth-

ropogenic global warming," Journal of Applied Meteorology and Climatology, vol. 52, pp. 281–288, 2013, doi:10.1175/JAMC-D-12-0110.1.

- [13] Agee, E. y Orton, A., "An initial laboratory prototype experiment for sequestration of atmospheric co 2," Journal of Applied Meteorology and Climatology, vol. 55, 2016, doi:10.1175/JAMC-D-16-0135.1.
- [14] Voskian, S. y Hatton, T. A., "Faradaic electro-swing reactive adsorption for co2 capture," Energy Environmental Science, vol. 12, pp. 3530–3547, 2019, doi:10.1039/C9EE02412C.
- [15] Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A., y Jones, C. W., "Direct capture of co2 from ambient air," Chemical Reviews, vol. 116, pp. 11840–11876, 2016, doi:10.1021/ac s.chemrev.6b00173. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00173.
- [16] Kumar, A., Madden, D., Lusi, M., Chen, K.-J., Daniels, E., Curtin, T., IV, J. P., y Zaworotko, M., "Direct air capture of co2 by physisorbent materials," Angewandte Chemie (International ed. in English), vol. 54, 2015, doi:10.1002/anie.201506952.
- [17] Buczek, B., "Preparation of active carbon by additional activation with potassium hydroxide and characterization of their properties," Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2016, pp. 1–4, 2016, doi:10.1155/2016/5819208.
- [18] Jahan, K., Singh, V., Mehrotra, N., Rathore, K., y Verma, V., "Development of activated carbon from koh activation of pre-carbonized chickpea peel residue and its performance for removal of synthetic dye from drinking water," 2021.
- [19] Lendzion-Bieluń, Z., Czekajło, , Sibera, D., Moszyński, D., Sreńscek-Nazzal, J., Morawski, A. W., Wrobel, R. J., Michalkiewicz, B., Arabczyk, W., y Narkiewicz, U., "Surface characteristics of koh-treated commercial carbons applied for co2 adsorption," Adsorption Science Technology, vol. 36, pp. 478–492, 2017, doi:10.1177/0263617417704527. doi: 10.1177/0263617417704527.
- [20] CNE, "Factores de emisión.," 2022, http://energiaabierta.cl/visualizaciones/factor-de-e mision-sic-sing/. [En línea][Consultado 18-09-2022].
- [21] Majchrzak-Kucęba, I. y Bukalak-Gaik, D., "Regeneration performance of metal–organic frameworks: Tg-vacuum tests," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 125, pp. 1–6, 2016, doi:10.1007/s10973-016-5624-2.
- [22] van de Vate, J. F., "Comparison of energy sources in terms of their full energy chain emission factors of greenhouse gases," Energy Policy, vol. 25, pp. 1–6, 1997, doi:https: //doi.org/10.1016/S0301-4215(96)00111-5.
- [23] Bernal, N. G., "Matriz energética y eléctrica en chile," 2021.