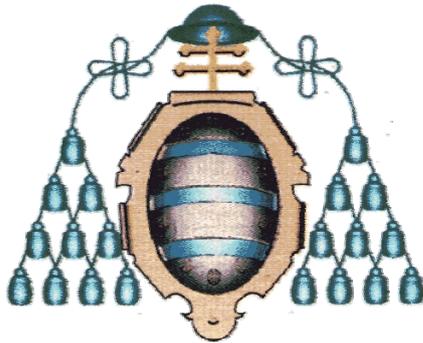


**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA**



**RESIDUOS BIOMÁSICOS COMO  
PRECURSORES DE ADSORBENTES PARA  
LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES DE  
POSTCOMBUSTIÓN**

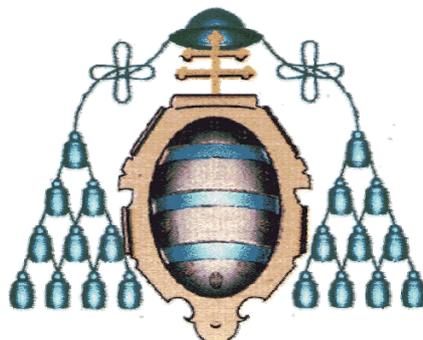
**TESIS DOCTORAL POR  
ANA SILVIA GONZÁLEZ GARCÍA**

**2013**



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA**



**RESIDUOS BIOMÁSICOS COMO  
PRECURSORES DE ADSORBENTES PARA  
LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES DE  
POSTCOMBUSTIÓN**

Tesis presentada por la Geóloga Ana Silvia González García  
para optar al grado de Doctor por la Universidad de Oviedo

2013

No se puede cambiar el mundo tanto como quisiéramos pero si se pueden dar pequeños toques.

Estelle Sylvia Pankhurst

# ÍNDICE

	<u>Página</u>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>VII</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XV</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 CAMBIO CLIMÁTICO Y GASES DE EFECTO INVERNADERO</b>	<b>3</b>
<b>1.2. EMISIONES ANTROPOGÉNICAS DE GASES DE EFECTO         INVERNADERO</b>	<b>6</b>
<b>1.3. REDUCCIÓN DE EMISIONES DE CO<sub>2</sub></b>	<b>12</b>
<b>1.3.1. CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POSTCOMBUSTIÓN</b>	<b>14</b>
<b>1.3.2. PROCESOS DE ADSORCIÓN CON SÓLIDOS</b>	<b>18</b>
<b>1.4. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO</b>	<b>21</b>
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>23</b>
<b>2.1. ANÁLISIS TÉRMICO</b>	<b>25</b>
<b>2.2. DISPOSITIVO DE ACTIVACIÓN</b>	<b>28</b>
<b>2.2.1. ACTIVACIÓN QUÍMICA</b>	<b>28</b>
<b>2.2.2. ACTIVACIÓN FÍSICA</b>	<b>31</b>
<b>2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES</b>	<b>34</b>
<b>2.4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD</b>	<b>36</b>
<b>2.4.1. DENSIDAD REAL</b>	<b>36</b>
<b>2.4.2. DENSIDAD APARENTE</b>	<b>37</b>
<b>2.5. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES</b>	<b>37</b>
<b>2.5.1. DESCRIPCIÓN DE UN PROCESO DE ADSORCIÓN</b>	<b>38</b>
<b>2.5.2. TIPOS DE ADSORCIÓN</b>	<b>38</b>
<b>2.5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN</b>	<b>39</b>

2.5.3.1. Isotermas de adsorción en un sistema sólido gas	40
2.5.4. TAMAÑO DE PORO	43
2.5.5. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DEL VOLUMEN DE POROS	43
2.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	45
2.6.1. ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL	45
2.6.2. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO	45
2.7. ANÁLISIS ÓPTICO:SEM	46
3. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES SÓLIDOS BIOMÁSICOS	49
3.1. INTRODUCCIÓN	51
3.1.1. CARBONES ACTIVADOS	51
3.2. RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO	55
3.2.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	56
3.2.2. ACTIVACIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO	58
3.2.2.1. Parte experimental	58
3.2.2.2. Caracterización química	59
3.2.2.3. Caracterización textural	61
3.2.2.3. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	65
3.2.3. ACTIVACIÓN FÍSICA DE RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO	66
3.2.3.1. Parte experimental	66
3.2.3.2. Caracterización química	69
3.2.3.3. Caracterización textural	70
3.2.3.3. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	72
3.2.4. CONFORMADO DE RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO	73
3.2.4.1. Parte experimental	74
3.2.4.2. Caracterización textural	77
3.2.4.3. Caracterización morfológica	81

3.2.4.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	82
3.3. COMPENDIO DE RESULTADOS	83
3.4. CÁSCARA DE ALMENDRA	85
3.4.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	85
3.4.2. ACTIVACIÓN FÍSICA CON O <sub>2</sub> EN UN SOLO PASO	86
3.4.2.1. Parte experimental	86
3.4.2.2. Caracterización química	88
3.4.2.3. Caracterización textural	89
3.4.2.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	92
3.4.3. ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO <sub>2</sub> EN UN SOLO PASO	94
3.4.3.1. Parte experimental	94
3.4.3.2. Caracterización química	95
3.4.3.3. Caracterización textural	96
3.4.3.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	101
3.5. COMPENDIO DE RESULTADOS	103
3.6. HUESOS DE ACEITUNA	105
3.6.1. ACTIVACIÓN FÍSICA CON O <sub>2</sub> EN UN SOLO PASO	105
3.6.1.1. Parte experimental	105
3.6.1.2. Caracterización química	107
3.6.1.3. Caracterización textural	108
3.6.1.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	110
3.6.2. ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO <sub>2</sub> EN UN SOLO PASO	112
3.6.2.1. Parte experimental	112
3.6.2.2. Caracterización química	113
3.6.2.3. Caracterización textural	114
3.6.2.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub>	119
3.7. COMPENDIO DE RESULTADOS	120
3.8. ADSORBENTES ÓPTIMOS	121

<b>4. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN</b>	<b>123</b>
<b>4.1. PROCESO DE ADSORCIÓN</b>	<b>125</b>
<b>4.1.1. MODELOS DE ADSORCIÓN</b>	<b>126</b>
<b>4.1.1.1. Modelo de Langmuir</b>	<b>127</b>
<b>4.1.1.2. Modelo de Freundlich</b>	<b>128</b>
<b>4.1.1.3. Modelo de Sips</b>	<b>128</b>
<b>4.1.1.4. Modelo de Toth</b>	<b>129</b>
<b>4.2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>129</b>
<b>4.2.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> A DIFERENTES TEMPERATURAS</b>	<b>129</b>
<b>4.2.2. COMPARATIVA DE LOS MODELOS DE LANGMUIR, SIPS Y TOTH</b>	<b>132</b>
<b>4.2.3. CALORES ISOTÉRICOS DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub></b>	<b>137</b>
<b>4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub> A DIFERENTES TEMPERATURAS</b>	<b>139</b>
<b>4.2.5. DETERMINACIÓN DE LA SELECTIVIDAD DE LOS ADSORBENTES EN                 MEZCLAS CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	<b>143</b>
<b>4.2.6. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA</b>	<b>145</b>
<b>4.3. COMPENDIO DE RESULTADOS</b>	<b>149</b>
<b>5. PROCESOS CÍCLICOS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub></b>	<b>151</b>
<b>5.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>153</b>
<b>5.1.1. DINÁMICA DE ADSORCIÓN DE UN LECHO FIJO</b>	<b>153</b>
<b>5.1.2. PROCESOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN</b>	<b>155</b>
<b>5.1.2.1. Adsorción con oscilación de temperatura (TSA)</b>	<b>156</b>
<b>5.1.2.1. Adsorción con oscilación de presión (PSA)</b>	<b>157</b>
<b>5.1.2. SISTEMAS DE CAPTURA POSTCOMBUSTIÓN MEDIANTE ADSORCIÓN</b>	<b>159</b>
<b>5.2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>162</b>
<b>5.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>162</b>
<b>5.2.2. CURVAS DE RUPTURA BINARIAS CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub></b>	<b>164</b>
<b>5.2.3. CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO<sub>2</sub></b>	<b>172</b>
<b>5.2.3.1. Ciclos de adsorción-desorción VSA</b>	<b>172</b>

<b>5.2.3.2. Ciclos de adsorción-desorción VTSA</b>	<b>189</b>
<b>5.2.4. EFECTO DEL VAPOR DE AGUA</b>	<b>193</b>
<b>5.3. COMPENDIO DE RESULTADOS</b>	<b>201</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>203</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>207</b>
<b>8. ANEXO</b>	<b>223</b>



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Ilustración del *efecto invernadero* [UNEP/GRID-ARENDAL, 2002].
- Figura 1.2.** Evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico (ppm) [NOAA, 2013].
- Figura 1.3.** Generación de energía eléctrica en el mundo por tipo de combustible en el año 2009 [IEA, 2011].
- Figura 1.4.** Contribución de las distintas fuentes de energía a la generación de energía eléctrica en España en el año 2011 [IEA, 2011].
- Figura 1.5.** Contribución relativa de cada gas a las emisiones totales de los gases de efecto invernadero en España en el año 2011 [MAGRAMA, 2013].
- Figura 1.6.** Distribución porcentual por sectores de las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente en España en el año 2011 [BILYEU, 2007].
- Figura 1.7.** Itinerario tecnológico propuesto por la PTECO<sub>2</sub> para España, en lo que respecta a los procesos de captura de CO<sub>2</sub> [PTECO<sub>2</sub>, 2011].
- Figura 1.8.** Sistemas de captura de CO<sub>2</sub> [IPCC, 2005].
- Figura 1.9.** Esquema simplificado de un proceso de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.
- Figura 2.1.** Curva TG teórica (a) y su correspondiente curva DTG (b).
- Figura 2.2.** Esquema del dispositivo experimental utilizado para la activación física.
- Figura 2.3.** Fotografía del Micro-GC y de algunos de sus componentes: a) Micro-GC 4900, b) Micro DCT, c) Columna capilar.
- Figura 2.4.** Etapas del proceso de adsorción [SEPÚLVEDA, 2008].
- Figura 2.5.** Tipos de isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas.
- Figura 2.6.** Tipos de ciclos de histéresis.
- Figura 2.7.** Equipo empleado para la obtención de las isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C.
- Figura 2.8.** Imagen del SEM.
- Figura 3.1.** Estructura esquemática de un carbón activado propuesta por Oberlin y colaboradores [OBERLIN, 1980].
- Figura 3.2.** Fotografía de los residuos de café postconsumo empleados como precursor para la obtención de carbones activados en la presente memoria.
- Figura 3.3.** Perfil de pirólisis de los residuos de café postconsumo.
- Figura 3.4.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C del carbonizado a 400 °C, NC4, y de las muestras activadas químicamente con KOH, NC4Ky, y con NaOH, NC4Nay.
- Figura 3.5.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C del carbonizado a 400 °C, NC4, y de las muestras activadas químicamente con KOH, NC4Ky, y con NaOH, NC4Nay.
- Figura 3.6.** Porcentaje del volumen de microporos respecto al volumen total de poros, calculados a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, de las muestras activadas químicamente con KOH, a partir de residuos de café postconsumo.
- Figura 3.7** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados químicamente mediante hidróxidos, utilizando residuos de café postconsumo como material de partida.

- Figura 3.8.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG), durante la gasificación no isotérmica (15 °C/min) en 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>, del carbonizado obtenido a 600 °C a partir de residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>, NC6.
- Figura 3.9.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de la serie NC6 (residuos de café postconsumo carbonizados a 600 °C y activados en CO<sub>2</sub> a 700 °C).
- Figura 3.10.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de la serie NC6 (residuos de café postconsumo carbonizados a 600 °C y activados en CO<sub>2</sub> a 700 °C).
- Figura 3.11.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie NC6, utilizando residuos de café postconsumo como material de partida.
- Figura 3.12.** Detalle del troquel y disco de la peletizadora de laboratorio.
- Figura 3.13.** Pélets “verdes” obtenidos a partir de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>.
- Figura 3.14.** Pélets de café postconsumo antes y después de la activación con CO<sub>2</sub>.
- Figura 3.15.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de los pélets de café durante su gasificación en CO<sub>2</sub> en termobalanza (15 °C/min, 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>).
- Figura 3.16.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de la serie de los pélets de café postconsumo activados en 100 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> en una sola etapa a 700 °C.
- Figura 3.17.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de la serie de los pélets de café postconsumo activados en 100 cm<sup>3</sup>/min CO<sub>2</sub> en una sola etapa a 700 °C.
- Figura 3.18.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras NA700-360 y PA700-360 procedentes de los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>.
- Figura 3.19.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de las muestras NA700-360 y PA700-360, procedentes de los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>.
- Figura 3.20.** Imágenes SEM de: a) NA700-360 y b) PA700-360.
- Figura 3.21.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de los pélets de café postconsumo, activados en 100 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> en una sola etapa a 700 °C.
- Figura 3.22.** (a) Perfiles de pérdida de masa (TG) y (b) de velocidad de pérdida de masa (DTG) de la cáscara de almendra, AS, durante su combustión en diferentes porcentajes de O<sub>2</sub>: 3, 5 y 21 % (rampa de calentamiento: 15 °C/min, caudal alimentado: 10 cm<sup>3</sup>/min).
- Figura 3.23.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, mediante activación física con varios porcentajes de O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, en una etapa.
- Figura 3.24.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de cáscara de almendra, AS, obtenidas mediante activación física con varios porcentajes de O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, en una etapa.
- Figura 3.25.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de cáscara de almendra, AS, durante su gasificación en CO<sub>2</sub> (15 °C/min, 10 cm<sup>3</sup>/min).
- Figura 3.26.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa.
- Figura 3.27.** S<sub>BET</sub> y volumen de microporos de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa.
- Figura 3.28.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa.

- Figura 3.29.** Isotermas de adsorción de: a)  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y b)  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras de cáscara de almendra activadas en  $CO_2$  en una etapa a tres temperaturas ( $700$ ,  $750$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) y con un tiempo de activación de  $120\text{ min}$ .
- Figura 3.30.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de  $CO_2$  de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, mediante activación con  $CO_2$  en una etapa.
- Figura 3.31.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de huesos de aceituna, OS, durante su combustión en diferentes porcentajes de  $O_2$ ,  $3$ ,  $5$  y  $21\%$  ( $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ ).
- Figura 3.32.** Isotermas de adsorción de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna, mediante activación física en varios porcentajes de  $O_2$ , a diferentes temperaturas, y en una sola etapa.
- Figura 3.33.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de  $CO_2$  de las muestras de huesos de aceituna, OS, obtenidas mediante activación física con varios porcentajes de  $O_2$ , a diferentes temperaturas, en una etapa.
- Figura 3.34.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de los huesos de aceituna, OS, durante su gasificación en  $CO_2$  ( $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ ).
- Figura 3.35.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.
- Figura 3.36.**  $S_{BET}$  y volumen de microporos de los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.
- Figura 3.37.** Isotermas de adsorción de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.
- Figura 3.38.** Isotermas de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de huesos de aceituna activados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , durante  $120\text{ min}$ , en un flujo de  $CO_2$  de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120-10) y de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120).
- Figura 3.39.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ$  de huesos de aceituna activados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , durante  $120\text{ min}$ , en un flujo de  $CO_2$  de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800 -120-10) y de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120).
- Figura 3.40.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de  $CO_2$  de los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna, mediante activación con  $CO_2$  en una etapa.
- Figura 4.1.** Isotermas de adsorción de  $CO_2$  para las muestras PA700-480R (a), AS3O650-83 (b), ASA750-240R (c), OS3O650-110 (d) y OSA800-360R (e), a:  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , cuadrado verde (■);  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , círculo magenta (●);  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , triángulo azul (▲).
- Figura 4.2.** Isotermas de adsorción de  $CO_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (a) y  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (b), de los bioadsorbentes seleccionados: PA700-480R, AS3O650-83, ASA750-240R, OS3O650-110 y OSA800-360R, comparadas con las de adsorbentes carbonosos de referencia.
- Figura 4.3.** Isotermas de adsorción de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , cuadrado verde (■);  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , círculo magenta (●);  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , triángulo azul (▲), para las muestras: a) PA700-480R, b) AS3O650-83, c) ASA750-240R, d) OS3O650-110, e) OSA800-360R, y el ajuste logrado con los modelos de Langmuir, Sips y Toth.
- Figura 4.4** (a) Evolución del calor isostérico de adsorción de  $CO_2$  para la muestra PA700-480R, calculado a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, (b) Isosteras de la muestra PA700-480R.
- Figura 4.5.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , cuadrado verde (■);  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , círculo magenta (●);  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , triángulo azul (▲), y modelos de adsorción de Langmuir, Sips y Toth (–) para las

muestras: a) PA700-480R, b) AS3O650-83, c) ASA750-240R, d) OS3O650-110, e) OSA800-360R.

**Figura 4.6.** Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub>O de la muestra PA700-480R, a 25 y 50 °C, con indicación de intervalos y los sitios de adsorción.

**Figura 4.7.** Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub>O a: 25 °C (■) y 50 °C (■), para los biocarbones PA700-480R (a), AS3O650-83 (b), ASA750 -240R (c), OS3O650-110 (d), OSA800-360R (e).

**Figura 5.1.** Esquema de una operación de separación mediante adsorción con cambio de presión (PSA), con cambio de temperatura (TSA), o bien mediante una combinación de ambas (PTSA).

**Figura 5.2.** Esquema de un proceso TSA con reciclado del refino.

**Figura 5.3.** Esquema de un proceso PSA.

**Figura 5.4.** Esquema del dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo usado para la evaluación de los adsorbentes en condiciones dinámicas y operación cíclica (*ciclador*).

**Figura 5.5.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> de los biocarbones: (a) PA700-480R, (b) AS3O650-83, (c) ASA750-240R, (d) OS3O650-110, y (e) OSA800-360R. Alimentación: 60 cm<sup>3</sup>/min con un 14 % CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) a 50 °C. Los símbolos representan el caudal molar de N<sub>2</sub> (▲) y de CO<sub>2</sub> (◆) a la salida del adsorbedor y las líneas representan el caudal molar alimentado de N<sub>2</sub> (—) y de CO<sub>2</sub> (—).

**Figura 5.6.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> a 50 °C y 130 KPa, usando como adsorbente PA700-480R y un caudal de alimentación de 60 cm<sup>3</sup>/min. Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: 8 % CO<sub>2</sub> (◆), 14% CO<sub>2</sub> (◆) y 31 %CO<sub>2</sub> (◆).

**Figura 5.7.** Configuración de un ciclo VSA formado por tres etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + regeneración a vacío (V).

**Figura 5.8.** Ciclo VSA I formado por tres etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + regeneración a vacío (V). Temperatura: 50 °C; alimentación con un 13 % de CO<sub>2</sub>; (◆) caudal molar de CO<sub>2</sub> en el efluente, (▲) caudal molar de N<sub>2</sub> en el efluente, — presión a la salida del adsorbedor.

**Figura 5.9** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío.: (◆) % CO<sub>2</sub> y (—) presión del sistema.

**Figura 5. 10.** Configuración de un ciclo VSA formado por cuatro etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V).

**Figura 5.11.** Ciclo VSA II, formado por cuatro etapas: Presurización con alimentación (P) + Adsorción (A) + Rinse (R) + regeneración a Vacío (V). Temperatura: 50 °C; alimentación: 60 cm<sup>3</sup>/min con 13 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>); (◆) caudal molar de CO<sub>2</sub> en el efluente, (▲) caudal molar de N<sub>2</sub> en el efluente, (—) presión a la salida del adsorbedor.

**Figura 5.12.** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío.: (◆) % CO<sub>2</sub> y (—) presión del sistema.

**Figura 5. 13.** Configuración de un ciclo VSA formado por cuatro etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V).

**Figura 5.14.** Configuración del ciclo VSA II, formado por cuatro etapas: Presurización con alimentación (P) + Adsorción (A) + Rinse (R) + regeneración a Vacío (V), a una temperatura de 50 °C con un 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: (◆) Flujo molar CO<sub>2</sub>, (▲) Flujo molar N<sub>2</sub>, (—) presión a la salida del adsorbedor.

**Figura 5.15.** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío: (◆) % CO<sub>2</sub> y (—) presión del sistema.

- Figura 5.16.** Configuración de un ciclo VSA formado por cinco etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V)+ purga con N<sub>2</sub> (P<sub>u</sub>).
- Figura 5.17.** Configuración del ciclo formado por cinco etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V)+ purga con N<sub>2</sub> (P<sub>u</sub>) a una temperatura de 50 °C con un 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: (♦) Flujo molar CO<sub>2</sub>, (▲) Flujo molar N<sub>2</sub>, (–) presión a la salida del adsorbedor.
- Figura 5.18.** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío: (♦) % CO<sub>2</sub> y (–) presión del sistema.
- Figura 5. 19.** Configuración del ciclo VTSA formado por seis etapas a 50 °C con 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación
- Figura 5.20.** Configuración del ciclo VTSA formado por seis etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V)+ regeneración con vacío y temperatura (VT) + purga con N<sub>2</sub> (P<sub>u</sub>), a 50 °C con un 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: (♦) Flujo molar CO<sub>2</sub>, (▲) Flujo molar N<sub>2</sub>, (–) presión a la salida del adsorbedor y (–) temperatura del adsorbedor .
- Figura 5.21.** Esquema del dispositivo experimental empleado para la evaluación de los bioadsorbentes en condiciones húmedas.
- Figura 5.22.** Experimentos de adsorción húmedos para los biocarbones PA700-480R (a), AS3O650-83 (b), ASA750 -240R (c), OS3O650-110 (d), OSA800-360R (e). Temperatura 25 °C; presión 150 Pa; alimentación: 180 cm<sup>3</sup>/min con 15 % de CO<sub>2</sub>: (♦) caudal molar de CO<sub>2</sub> (mmol/min) y (■) caudal molar vapor de agua (mmol/min).
- Figura 5.23.** Comparativa entre curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> obtenidas en condiciones secas y húmedas para los biosorbentes seleccionados. (♦) experimento seco (♦) experimento húmedo al 15 % de CO<sub>2</sub> y un 2 % de vapor de agua en la corriente de alimentación y a 25 °C y 150 kPa.
- Figura 5.24.** Repetición de un experimento de adsorción a 25 °C y 150 kPa con una alimentación 180 cm<sup>3</sup>/min con un 15 % CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) antes y después de haber llevado a cabo un experimento de adsorción en presencia de vapor de agua: (♦) experimento seco original, (♦) experimento seco realizado tras un experimento húmedo.



## LISTA DE TABLAS

- Tabla 2.1.** Diferencias entre adsorción física y química [*BANSAL, 2005; BARROW, 1975*]
- Tabla 3.1.** Tamaño de partícula de los residuos de café postconsumo empleados en este trabajo como precursor de carbones activados
- Tabla 3.2.** Análisis inmediato y elemental de los residuos de café postconsumo, N, y del carbonizado a 400 °C, NC4
- Tabla 3.3.** Rendimientos obtenidos durante la activación química de las muestras con KOH y NaOH, junto con los valores de  $pH_{pzc}$  y densidad de He
- Tabla 3.4.** Parámetros de caracterización textural del carbonizado y de las muestras activadas con KOH y NaOH, a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$
- Tabla 3.5.** Capacidades de captura de  $CO_2$  del carbonizado y de las muestras activadas con KOH y NaOH a 25 °C y 100 °C
- Tabla 3.6.** Análisis inmediato y elemental de los residuos de café postconsumo, N, y del carbonizado a 600 °C, NC6
- Tabla 3.7.** Rendimientos de las muestras,  $pH_{pzc}$  y densidad de He
- Tabla 3.8.** Parámetros de caracterización textural del carbonizado a 600 °C y de las muestras activadas con  $CO_2$ , obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$
- Tabla 3.9.** Capacidades de captura de  $CO_2$  del carbonizado y de las muestras activadas con  $CO_2$
- Tabla 3.10.** Parámetros de caracterización textural, determinados a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  para los pélets de café postconsumo activados con  $CO_2$
- Tabla 3.11.** Parámetros de caracterización textural de las muestras NA700-360 y PA700-360 determinados a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$
- Tabla 3.12.** Capacidades de captura de  $CO_2$  de las muestras de la serie de los pélets de café postconsumo
- Tabla 3.13.** Análisis inmediato y elemental de la cáscara de almendra, AS (1-3 mm)
- Tabla 3.14.** Intervalos de temperatura de activación, en función de la concentración de  $O_2$  utilizado como agente activante, durante los experimentos de activación de cáscara de almendra, AS, en una sola etapa.
- Tabla 3.15.** Rendimientos y densidades de He de la cáscara de almendra, AS, activada a distintas temperaturas y concentraciones de  $O_2$
- Tabla 3.16.** Parámetros de caracterización textural de las muestras de la serie AS, obtenidas mediante activación física con varios porcentajes de  $O_2$ , a diferentes temperaturas, en una sola etapa
- Tabla 3.17.** Capacidades de captura de  $CO_2$  de las muestras de la serie AS
- Tabla 3.18.** Rendimientos y densidades de He de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa
- Tabla 3.19.** Parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa
- Tabla 3.20.** Parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, activadas en  $CO_2$  en una etapa a tres temperaturas (700, 750 y 800 °C) con un tiempo de retención de 120 min

- Tabla 3.21.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de AS activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso
- Tabla 3.22.** Intervalos de temperaturas de activación, en función de la concentración de O<sub>2</sub> utilizado como agente activante, durante los experimentos de activación de huesos de aceituna, OS, en una sola etapa
- Tabla 3.23.** Análisis inmediato y elemental de los huesos de aceituna, OS (1-3 mm)
- Tabla 3.24.** Rendimientos y densidades de He de los huesos de aceituna, OS, activados a distintas temperaturas y concentraciones de O<sub>2</sub>
- Tabla 3.25.** Parámetros de caracterización textural de las muestras de la serie OS activadas con O<sub>2</sub>, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>.
- Tabla 3.26.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie OS
- Tabla 3.27.** Rendimientos y densidades de He de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa
- Tabla 3.28.** Parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa
- Tabla 3.29.** Parámetros de caracterización textural de las muestras de huesos de aceituna OSA800-120 y OSA800-120-10, obtenidos mediante activación en 100 y 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>, respectivamente
- Tabla 3.30.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de OS activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso
- Tabla 3.31.** Parámetros de caracterización fisicoquímica de los carbones activados procedentes de distintos residuos biomásicos (café postconsumo, cáscara de almendra, huesos de aceituna)
- Tabla 4.1.** Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los cinco materiales objeto de este estudio así como por otros adsorbentes carbonosos tomados como referencia
- Tabla 4.2.** Parámetros de de los modelos de Langmuir, Sips y Toth para las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los bioadsorbentes
- Tabla 4.3** Calores isostéricos promedio de los cinco bioadsorbentes, calculados a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron
- Tabla 4.4.** Parámetros de de los modelos de Langmuir, Sips y Toth para las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los bioadsorbentes
- Tabla 4.5.** Selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 25 y 50 °C de los cinco bioadsorbentes considerando una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 15 kPa y de N<sub>2</sub> de 75 kPa y utilizando los datos de equilibrio monocomponente
- Tabla 4.6** Adsorción de agua a 25 °C y 50 °C de los cinco bioadsorbentes, considerando una presión relativa de H<sub>2</sub>O de 0,88 ( 2,8 kPa a 25 °C y 10,9 kPa a 50 °C)
- Tabla 4.7.** Adsorción de agua a 50 °C de los cinco biocarbones, la Zeolita 13 X y la zeolita 5A considerando una presión absoluta de H<sub>2</sub>O de 2 kPa
- Tabla 5.1.** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 50 °C y 130 kPa a partir de una mezcla con 14 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) de los cinco biocarbones seleccionados
- Tabla 5.2.** Porcentajes de CO<sub>2</sub> en los gases de chimenea de diversos procesos industriales
- Tabla 5.3.** Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación, sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

- Tabla 5.4.** Cantidad de  $N_2$  y  $CO_2$  adsorbido a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a partir de mezclas binarias  $CO_2$ - $N_2$ . Comparación entre las cantidades determinadas experimentalmente a partir de las curvas de ruptura y las predichas mediante el modelo multicomponente de Sips, para la muestra PA700-480R
- Tabla 5.5.** Resultados del estudio paramétrico del efecto del caudal de purga de  $CO_2$  para un ciclo VSA de cinco etapas (presurización + adsorción + purga con  $CO_2$  + evacuación + purga con  $N_2$ ). Tiempo de ciclo: 18 minutos; temperatura:  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; alimentación:  $60\text{ cm}^3/\text{min}$  con 13 % de  $CO_2$  (balance  $N_2$ ) a 130 kPa
- Tabla 5.6.** Resultados del estudio de varias configuraciones para un ciclo VSA con diferente número de etapas; temperatura:  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; alimentación:  $60\text{ cm}^3/\text{min}$  con 13 % de  $CO_2$ , (balance  $N_2$ ) a 130 kPa
- Tabla 5.7.** Resultados obtenidos en diferentes configuraciones de ciclo VSA que se pueden encontrar en la bibliografía
- Tabla 5.8.** Resultados obtenidos en los experimentos VTSA de seis etapas donde se evalúa la influencia de la temperatura utilizada durante la etapa de regeneración, con un tiempo de ciclo de 18 minutos a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y 13 % de  $CO_2$  en la corriente de alimentación
- Tabla 5.9.** Experimentos de adsorción de una mezcla con 15 %  $CO_2$ , 83 %  $N_2$  y 2 %  $H_2O$  a 150 kPa y  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : efecto del tiempo sobre la cantidad adsorbida de  $CO_2$  y de  $H_2O$
- Tabla 5.10.** Comparación de la cantidad de  $CO_2$  adsorbido a un tiempo de 15 min durante los experimentos húmedo y seco



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a los Doctores Covadonga Pevida y Fernando Rubiera el haberme dado la oportunidad de poder realizar esta Tesis doctoral, así como el apoyo recibido durante la realización de la misma.

Al MICINN por la concesión de una beca FPI, cofinanciada por el Fondo Social Europeo, sin la cual este trabajo no hubiera visto la luz, así como al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de disponer de todas las herramientas necesarias y de permitir la realización de dicha Tesis.

A los Doctores Fabián Suárez y Teresa Álvarez por su gran ayuda y asesoramiento en la caracterización textural de las muestras.

Quiero agradecer de manera muy especial a la Doctora Marta González por su gran dedicación, por ser una gran profesora, por enseñarme todo lo que sabe, por su tiempo, paciencia y comprensión, por ser una gran compañera y mejor amiga y por tener siempre una palabra de ánimo. Te voy a echar mucho de menos.

A mis chicas, Susi, Laura y Bea y a mi chico Tomás, que os voy a decir que no sepáis, sois los mejores, unas grandes personas, con un gran corazón y muy válidas. Durante estos cuatro años hemos vivido juntos grandes momentos que guardare siempre en la memoria. Aunque nos separemos espero que la amistad perdure por siempre. Os quiero mucho. También quiero dar un especial agradecimiento a las benjamins del grupo, Yoli y Marlen, es vuestro turno.

A mis compañeros de despacho por todas esas horas compartidas y al personal del Instituto del Carbón por su aportación en esta Memoria.

Gracias también a mis amigos, por estar ahí y contar siempre con ellos. A mi familia por apoyarme, en especial a mi hermana Belén por aportar su pequeño granito de arena, aparte de ser una gran hermana y amiga.

Finalmente a ti Pablo, porque a paciencia no hay quien te gane, porque siempre sabes escucharme y aconsejarme, por aguantar lo inaguantable, por quererme y apoyarme tanto. Por esto y por mucho más TE QUIERO Y TE ADORO.



## RESUMEN

El sistema energético actual depende en gran medida de los combustibles fósiles y, en los próximos años, se espera un aumento de la demanda energética a nivel mundial. Por ello, se prevé que los combustibles fósiles continúen siendo una de las principales fuentes de energía durante las próximas décadas, a pesar del aumento que están experimentando las energías renovables en el consumo energético. No obstante, si se quieren limitar los efectos nocivos del cambio climático, es necesario reducir las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al uso de fuentes de energía no renovables. Las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CAC), consisten en separar el CO<sub>2</sub> procedente de dichas fuentes para evitar su emisión a la atmósfera, almacenándolo en lugar seguro. Estas tecnologías, junto con medidas de mejora de la eficiencia energética o el aumento de la participación de las energías renovables, constituyen una vía especialmente importante para satisfacer la demanda energética mundial, en la transición hacia un sistema energético sostenible.

El presente trabajo se enmarca dentro de la temática de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión mediante adsorción con sólidos. Esta tecnología pretende reducir la penalización energética del proceso de separación del CO<sub>2</sub> de los gases de combustión, ya que supone el mayor consumo energético de la cadena captura-transporte-almacenamiento.

En esta Tesis Doctoral se propone el uso de adsorbentes sostenibles y de bajo coste obtenidos a partir de residuos biomásicos. En el transcurso de la investigación se han evaluado distintos precursores: residuos de café postconsumo, cáscaras de almendra y huesos de aceituna. Además, se han evaluado distintos métodos de activación: química (con KOH y NaOH) y física (con aire y CO<sub>2</sub>). Los adsorbentes obtenidos fueron caracterizados química y texturalmente, y su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> fue evaluada de forma preliminar en un analizador termogravimétrico entre 25 y 100 °C a presión atmosférica. Una vez identificados los adsorbentes con mayor potencial para ser aplicados en captura postcombustión, se obtuvieron en cantidad suficiente para realizar estudios de adsorción a mayor escala. Para los materiales seleccionados se estudió el equilibrio de adsorción de los principales componentes de los gases de combustión: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, a distintas temperaturas. En último lugar se realizaron experimentos dinámicos de adsorción multicomponente, primero con mezclas binarias de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, y después con mezclas ternarias de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y vapor de agua, con composiciones representativas de los gases de combustión. Para ello se puso a punto un dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo, que permite obtener las curvas de ruptura así como ensayar diferentes estrategias de regeneración: con reducción de presión (VSA), mediante el incremento de temperatura (TSA), o bien una combinación de ambas (VTSA).



## ABSTRACT

The current energy system is strongly dependent on fossil fuels. Moreover, an increase in the global energy demand is foreseen in the forthcoming years. Given this scenario, fossil fuels are expected to remain one of the main energy sources in the coming decades, despite the increase in the use of renewable energy. On the other hand, if it is intended to limit the detrimental consequences of the climate change, it is mandatory to reduce the greenhouse gas emissions arising from the use of non-renewable sources. CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS) technologies aim to separate the CO<sub>2</sub> arising from these sources, to avoid its emission to the atmosphere by storing it in a safe place. These technologies, together with measures to improve the energy efficiency of power generation, and the increased share of renewables, will play a key role to satisfy the global energy demand in the transition to a sustainable energy system.

The present work falls within the framework of postcombustion CO<sub>2</sub> capture by adsorption. This technology aims to reduce the energy penalty associated to the separation of CO<sub>2</sub> from flue gases, which constitutes the main cost for the capture-transport-storage chain.

In the current PhD Thesis, the use of sustainable adsorbents produced from low-cost biomass residues is proposed. In the course of the research, different precursors were evaluated: coffee grounds, olive stones and almond shells. Moreover, different activation procedures (chemical with KOH and NaOH, and physical activation with air and CO<sub>2</sub>) were also evaluated to develop microporous activated carbon adsorbents. These activated carbons were chemically and texturally characterised, and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity was preliminarily evaluated in pure CO<sub>2</sub> flow by means of a thermogravimetric analyser between 25 and 100 °C at atmospheric pressure.

Once the most promising materials were identified, they were produced in sufficient amount to carry out adsorption experiments at a higher scale. The equilibrium of adsorption of the main flue gas components (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and water vapour) were measured at different temperatures, relevant to the postcombustion case. Finally, dynamic adsorption experiments were carried out with multicomponent mixtures in a purpose-built equipment: first to assess the separation of binary mixtures of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, and then adding water vapour to the previous mixture to assess the effect of moisture over CO<sub>2</sub> adsorption, trying to mimic the composition of real flue gases. The breakthrough curves of the aforementioned components were obtained in conditions representative of postcombustion capture, and different regeneration strategies were evaluated: Temperature Swing Adsorption (TSA), Vacuum Swing Adsorption (VSA) and a combination of both (VTSA).

## **1. INTRODUCCIÓN**



## 1.1. CAMBIO CLIMÁTICO Y GASES DE EFECTO INVERNADERO

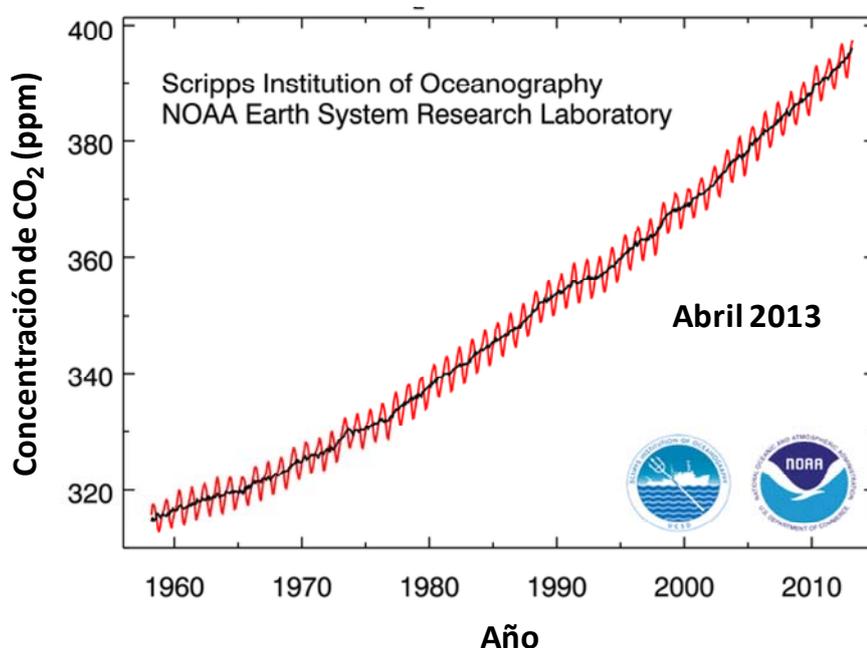
Se denomina *Cambio Climático* a la modificación del clima con respecto al historial climático a una escala global o regional, y es debido tanto a causas naturales [CROWLEY, 1988] como antropogénicas [ORESQUES, 2004]. La *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* define a este último como un cambio del clima atribuido, directa o indirectamente, a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables.

Los *Gases de Efecto Invernadero (GEI)* son compuestos gaseosos que absorben la energía infrarroja que emite la superficie terrestre al enfriarse, pero que son transparentes a la radiación solar. Estas moléculas disipan el exceso de energía mediante colisiones con otras moléculas gaseosas, calentando la atmósfera. A su vez, la atmósfera se enfría emitiendo energía infrarroja, que resulta parcialmente absorbida por la superficie terrestre, incrementado su temperatura. Este fenómeno, denominado *efecto invernadero*, es un proceso natural que posibilita la vida en la Tierra, ya que sin la presencia de la atmósfera, la temperatura media de la superficie terrestre rondaría los  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, su intensificación, debido a una concentración creciente de GEI en la atmósfera, es la responsable del calentamiento global. En la Figura 1.1 se muestra una ilustración del *efecto invernadero*.



Figura 1.1. Ilustración del *efecto invernadero* [UNEP/GRID-ARENDA, 2002].

Las emisiones de GEI causadas por la actividad humana han aumentado un 70 % entre 1970 y 2010 [IEA, 2011], pasando de 28.7 a 49 Gt CO<sub>2</sub>eq (CO<sub>2</sub>eq es la concentración de CO<sub>2</sub> que generaría el mismo flujo neto de energía hacia la superficie de la Tierra que otro GEI a una concentración dada y durante un periodo de tiempo, normalmente 100 años). A nivel mundial las emisiones de CO<sub>2</sub> han aumentado desde 23 Gt en 1990 a 34 Gt en 2011, representando en este último año el 76 % de las emisiones de GEI de origen antropogénico [IPCC, 1996]. En la Figura 1.2. se ilustra el registro histórico de la concentración de CO<sub>2</sub> desde 1958, medida en el observatorio de Mauna Loa en Hawai. Como puede observarse, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha experimentado un crecimiento significativo hasta alcanzar por primera vez, desde que se tienen registros, los 400 ppm en Mayo de 2013.



**Figura 1.2.** Evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico (ppm) [NOAA, 2013].

La primera declaración aceptada universalmente acerca de la influencia del incremento de las emisiones de GEI sobre el calentamiento global, se produce con ocasión de la Conferencia sobre el Clima celebrada en Villach, Austria, en 1985, organizada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y el Consejo Internacional de Uniones Científicas. Los órganos rectores de la OMM y del PNUMA crearon en 1988 un nuevo organismo, el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, conocido por sus siglas en inglés IPCC. La función del IPCC consiste en analizar, de forma exhaustiva, objetiva, abierta y transparente, la información científica,

técnica y socioeconómica relevante para entender los elementos científicos del riesgo que supone el cambio climático provocado por las actividades humanas, sus posibles repercusiones y las posibilidades de adaptación y atenuación del mismo. El IPCC no realiza investigaciones ni controla datos relativos al clima u otros parámetros pertinentes, sino que basa sus evaluaciones en las publicaciones científicas y técnicas elaboradas y revisadas por expertos.

Una de las principales actividades del IPCC consiste en realizar evaluaciones periódicas de los conocimientos sobre el cambio climático. Desde su creación, el IPCC ha publicado cuatro informes de evaluación, el último en el año 2007, que constituyen obras de referencia sobre el cambio climático, sus causas y sus posibles efectos, y que son utilizados por científicos, expertos y responsables políticos en todo el mundo.

En la Cumbre de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático celebrada en Copenhague en diciembre de 2009, participaron 189 países cuyo objetivo era llegar a un acuerdo vinculante sobre las medidas a tomar para mitigar el cambio climático, aunque sólo se logró un consenso en torno a la necesidad de limitar el aumento de temperatura global a 2 °C. Para ello sería necesario estabilizar la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, en un valor de 450 ppm de CO<sub>2</sub>e. En este escenario, denominado Escenario 450, las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> alcanzarían un máximo de 32 Gt en el año 2020, y disminuirían hasta 21,7 Gt en 2035.

La 16ª Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 16 o Cumbre de Cancún), celebrada en diciembre de 2010, consiguió un acuerdo para la reducción de emisiones GEI, entre un 25 y un 40 % respecto a los niveles de 1990. No obstante, todavía no se han firmado compromisos concretos de reducción de emisiones ni se han establecido mecanismos de control.

La última Conferencia de las Naciones Unidas sobre el cambio climático tuvo lugar en Durban, Sudáfrica, en 2011. En esta conferencia se acordaron una serie de medidas que obligan a todos los países grandes contaminantes, a implementar un plan de acción vinculante para frenar el ritmo del calentamiento global. Entre los acuerdos alcanzados en Durban se contempla un segundo periodo del protocolo de Kioto (inicialmente 2008-2012), que ahora abarcará el periodo 2013-2017.

## 1.2. EMISIONES ANTROPOGÉNICAS DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Los combustibles fósiles constituyen, desde el siglo XIX, la fuente de energía primaria dominante en el sistema energético mundial. A finales del siglo XX los combustibles fósiles comenzaron a ser cuestionados debido, entre otras razones, a sus nocivos efectos medioambientales responsables del progresivo cambio climático global. El modelo energético mundial está basado en los combustibles fósiles, que contribuyeron con un 81 % al consumo mundial de energía en el año 2010, y no se prevé que este porcentaje sufra un descenso importante en los próximos años, estimándose una contribución del 75 % en el año 2035 [IEA, 2011].

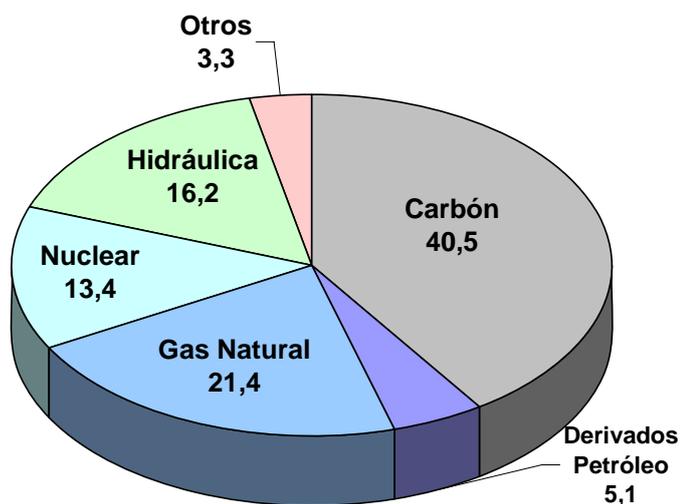
Una de las alternativas más plausibles para sustituir a los combustibles fósiles como fuentes de energía primaria lo constituyen las energías renovables. Sin embargo, su coste relativamente elevado en la actualidad y las limitaciones de aprovisionamiento, como puede ser el caso de la biomasa, implican que difícilmente puedan reemplazar completamente a los combustibles fósiles. Por otra parte, la energía de origen nuclear presenta una fuerte oposición social, agravada por acontecimientos recientes como los acaecidos en la central de Fukushima en Japón, y por el problema latente del almacenamiento de los residuos radiactivos.

Pocos signos indican que esté en marcha el urgente cambio de rumbo necesario en las tendencias energéticas mundiales. Aunque la recuperación de la economía mundial desde 2009 ha sido desigual y las perspectivas económicas futuras siguen siendo inciertas, la demanda mundial de energía primaria repuntó un notable 5% en 2010, y un 2,5% en 2011, lo que catapultó las emisiones de CO<sub>2</sub> a un nuevo récord.

En este contexto poco prometedor, ciertos acontecimientos, como los acaecidos en la central nuclear de Fukushima o las revueltas en parte de Oriente Medio y del Norte de África, han sembrado nuevas dudas sobre la fiabilidad de la oferta de energía, al tiempo que las preocupaciones sobre la crisis económica y financiera internacional han desviado la atención de los Gobiernos lejos de la política energética, y han limitado su capacidad de intervención lo que presagia malos augurios para los objetivos acordados en materia de cambio climático [IEA, 2011].

La Figura 1.3. muestra un diagrama de sectores correspondiente a la participación de cada combustible en la generación de energía eléctrica a nivel mundial en el año

2009. Se observa la fuerte dependencia que mantienen los combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica, con un porcentaje del 67 % (75 % en 1971). La contribución del carbón es del 41 % y se ha venido manteniendo prácticamente invariable en las últimas décadas. Aunque las energías renovables (solar, eólica, geotérmica) han experimentado un fuerte aumento, solamente contribuyen con un porcentaje del 3,3 % a la generación eléctrica a nivel mundial.

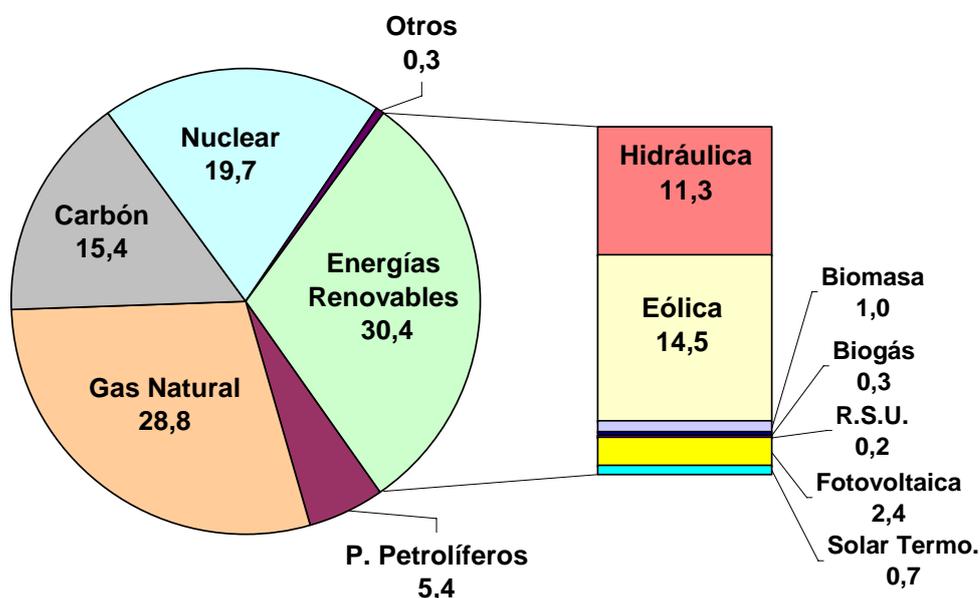


**Figura 1.3.** Generación de energía eléctrica en el mundo por tipo de combustible en el año 2009 [IEA, 2011].

En España el fuerte desarrollo económico de las últimas décadas, ha venido acompañado de un crecimiento de la demanda de energía, aunque dicho aumento se ha ralentizado e incluso disminuido debido a la crisis económica actual. En cualquier caso, España ha tenido tradicionalmente una gran dependencia energética del exterior, siendo su grado de autoabastecimiento de solamente el 23,9 % en el año 2011 en términos de energía primaria, mientras que el valor medio en la UE es del 50 %. La dependencia del petróleo y el gas natural representó el 67,5 % del total del consumo de energía primaria en España en el año 2011; este hecho se considera crítico, tanto por riesgos eventuales de falta de suministro exterior, como por el incremento del precio de los hidrocarburos. La energía nuclear contribuye con un 11,6 % al consumo de energía primaria (año 2011), y participa en cerca del 20 % (dependiendo del año hidráulico y de la producción con carbón y gas natural) a la producción de energía eléctrica en España. Sin embargo, esta energía cuenta con una considerable oposición pública, permaneciendo la problemática del tratamiento de los residuos radiactivos generados.

En lo que respecta al carbón, en los últimos años ha tenido lugar una reducción drástica en la producción a nivel nacional, pasando de 23,5 Mt en el año 2000, 19,3 Mt en el año 2005, 8,4 Mt en el año 2010, y 6,6 Mt en el año 2011. Esta disminución ha sido consecuencia de un conjunto de factores medioambientales, sociales y, fundamentalmente, económicos. Sin embargo, la utilización de carbón térmico para la producción de energía sigue alcanzando valores elevados, habiéndose importado un total de 13,6 Mt en el año 2011. Aunque España cuenta con abundantes recursos renovables (biomasa, solar y eólica) que se están desarrollando en gran medida, y cada vez alcanzan un mayor grado de participación en la generación de energía, no son suficientes para abastecer el parque de generación eléctrico, por lo que los combustibles fósiles continuarán teniendo un papel preponderante en el sistema energético español.

En la Figura 1.4 se representa la contribución de cada tipo de combustible a la producción de energía eléctrica en España en el año 2011. Se puede observar la importante contribución que tienen las energías renovables; siendo la eólica con un 14,5 %, la energía renovable más importante, seguida de la hidráulica y, ya muy lejanas, la solar fotovoltaica y la debida a la biomasa.

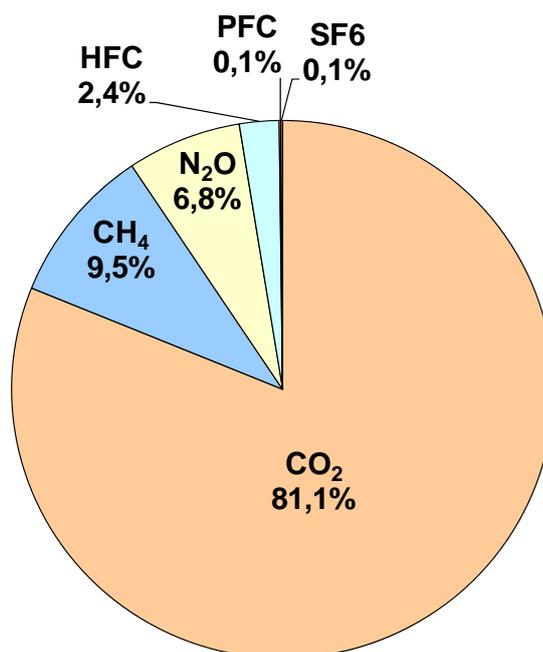


**Figura 1.4.** Contribución de las distintas fuentes de energía a la generación de energía eléctrica en España en el año 2011 [IEA, 2011].

En el año 2012 la contribución de la energía hidráulica a la producción de electricidad disminuyó sensiblemente, ya que ha sido un mal año hidráulico, con disminución de las reservas de los embalses hasta un 36 % de su capacidad. Este hecho

junto con la disminución de la aportación de los ciclos combinados de gas natural, así como otros factores entre los que se puede mencionar la incentivación del consumo al carbón nacional, han propiciado el aumento de la cobertura de la demanda de energía eléctrica por aquellas centrales que utilizan carbón como combustible, cuya contribución ha sido del orden del 20 % a nivel peninsular.

El aumento en el año 2012 de la generación de energía eléctrica a partir de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible, ha provocado que las emisiones de CO<sub>2</sub> del sector eléctrico peninsular hayan experimentado un incremento del 11 % con respecto al año anterior, siendo del orden de 81 Mt . En la Figura 1.5 se puede ver el porcentaje relativo de las emisiones de los distintos gases de efecto invernadero, contemplados en los acuerdos del Protocolo de Kioto, en el caso de España y correspondientes al año 2011. El CO<sub>2</sub> es el gas que se emite en mayor proporción con un 81,1 % y unas emisiones totales de 284 Mt, seguido muy de lejos por el CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>O.

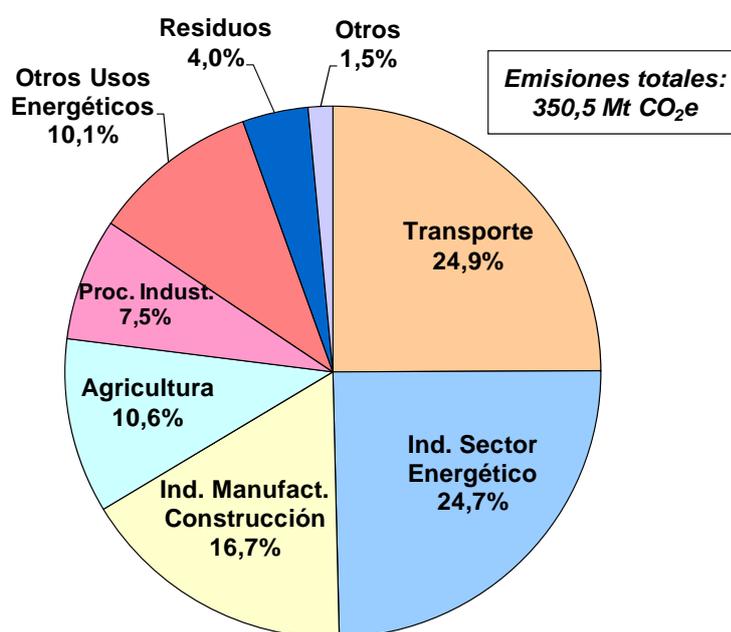


**Figura 1.5.** Contribución relativa de cada gas a las emisiones totales de los gases de efecto invernadero en España en el año 2011 [MAGRAMA, 2013].

La principal fuente de emisiones de CO<sub>2</sub> proviene del uso de los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) para producir energía que a su vez se utiliza para transporte, calor, y generación de electricidad. El IPCC [IPCC, 1996] estima que entre 80-85 % del CO<sub>2</sub> emitido globalmente a la atmósfera proviene de esta fuente. La otra

fuerza importante de incremento de CO<sub>2</sub> emitido, proviene de los cambios en el uso de la tierra, fundamentalmente la deforestación, es decir el corte y quema de bosques. El IPCC [IPCC, 1996] estima que entre el 15 y el 20 % del CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera proviene del resultado de estos cambios en el uso de la tierra.

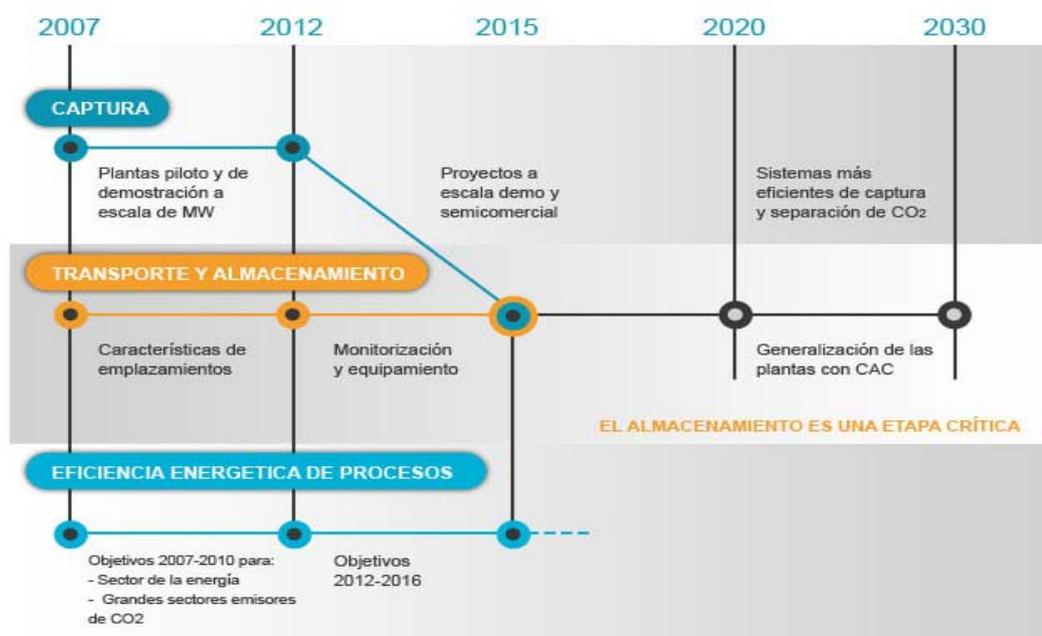
En el caso de España el sector del Procesado de la Energía es el que presenta una mayor contribución a las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente con el 77,5 % de las emisiones totales. Dentro del sector de la Energía, el Transporte y las Industrias del Sector Energético (centrales térmicas, refinerías de petróleo, transformación de combustibles), presentan prácticamente la misma contribución con un 24,9 % y un 24,7 %, respectivamente, seguidas de las Industrias Manufactureras y de la Construcción con un 16,7 %, como se puede ver en la Figura 1.6. Debe tenerse en cuenta que el sector de la Energía, recoge, además de las emisiones de la combustión de fuentes fijas y móviles, las emisiones evaporativas procedentes de las actividades de extracción, transporte y distribución de combustibles, las cuales son también relevantes para gases distintos del CO<sub>2</sub>, como es el caso del CH<sub>4</sub>.



**Figura 1.6.** Distribución porcentual por sectores de las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente en España en el año 2011 [BILYEU, 2007].

En segundo lugar, y a gran distancia de la Energía, se sitúa el sector de la Agricultura (cuyas emisiones están determinadas básicamente por las emisiones de CH<sub>4</sub> procedentes de la fermentación entérica y las de N<sub>2</sub>O de suelos agrícolas), con un

10,6 %, y en tercer lugar los Procesos Industriales (con exclusión de las actividades de combustión que se recogen en el sector de la Energía), cuya contribución fue de un 7,5 % en el año 2011. Las emisiones totales de CO<sub>2</sub>e en el año 2011 en España fueron de 350,5 Mt, lo que representa un 21 % por encima de las emisiones del año base de 1990 (289,77 Mt CO<sub>2</sub>e), mientras que España se comprometió a no aumentar sus emisiones más de un 15 % en el periodo 2008-2012, de acuerdo con los compromisos alcanzados por la UE en el protocolo de Kioto.



**Figura 1.7.** Itinerario tecnológico propuesto por la PTECO<sub>2</sub> para España, en lo que respecta a los procesos de captura de CO<sub>2</sub> [PTECO<sub>2</sub>, 2011].

Por otro lado, con la reciente propuesta europea para el desarrollo de un paquete de directivas verdes (EU green package) del pasado 23 de enero de 2008, España se compromete, para el período 2013-2020, a reducir sus emisiones de GEI respecto al año 2005 en un 21 % para los sectores regulados por la EU ETS (Emissions Trading System) y en un 10% para los sectores difusos. Es un reto importante, ya que en 2005 las emisiones de CO<sub>2</sub> eran un 49,4 % superiores a las del año base. A la vista de esta situación la Asociación de la Plataforma Tecnológica Española del CO<sub>2</sub>, PTECO<sub>2</sub>, que es una asociación sin ánimo de lucro, y que tiene como fines contribuir al desarrollo e implantación de tecnologías de captura, transporte, almacenamiento y usos del CO<sub>2</sub> junto a la mejora de la eficiencia energética, para que España cumpla sus compromisos de reducción de emisiones, ha propuesto un Itinerario Tecnológico para España que se muestra en la Figura 1.7

Ante esta situación todavía queda mucho por hacer, tanto a nivel nacional como a nivel internacional. De cualquier manera, la tarea prioritaria que tiene la humanidad es trabajar con premura para implementar las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, así como el desarrollo, en paralelo, de un sistema energético que vaya reemplazando paulatinamente el uso de los combustibles fósiles por otros recursos energéticos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

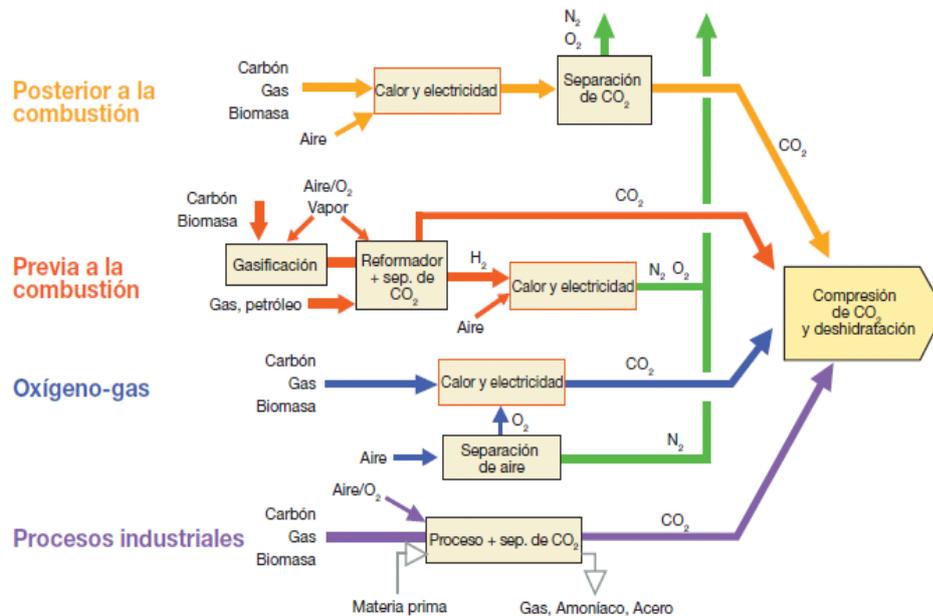
### 1.3. REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO<sub>2</sub>

El aumento global de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se debe principalmente al uso de combustibles fósiles y, en menor medida, al cambio de uso del suelo. Se prevé que las emisiones sigan aumentando en las próximas décadas, debido al aumento de la población mundial, la creciente demanda energética y el aumento del parque automovilístico. Ante esta situación se barajan un amplio abanico de estrategias que permitan reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> como son:

- *Concienciación social*: fomento del ahorro energético, incluyendo el uso racional del transporte.
- *Reforestación*: sumideros naturales de carbono.
- *Tecnologías avanzadas de utilización de carbón*: aumento de la eficacia energética (calderas de combustión en condiciones de vapor ultrasupercrítico, gasificación y oxidación).
- *Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC)*: permitiría mantener el actual sistema energético, dependiente de los combustibles fósiles, en un periodo de transición hacia un sistema energético sostenible.
- *Cambio de combustible*: sustitución de carbón y petróleo por otras fuentes de energía menos contaminantes, como el gas natural, la energía nuclear y las energías renovables (hidráulica, eólica, biomasa, solar, etc.). A medio-largo plazo se considera que se implantaría la llamada economía del hidrógeno.

La Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) supone la separación del CO<sub>2</sub> emitido por grandes fuentes estacionarias, y su almacenamiento a largo plazo en un emplazamiento seguro. Consta de tres etapas sucesivas: captura, transporte y almacenamiento. La captura consiste en una etapa de separación en la que se produce una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>. Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> pueden agruparse

en tres categorías: *precombustión*, donde el CO<sub>2</sub> es capturado antes de la combustión (CO<sub>2</sub> concentrado), *postcombustión*, donde el CO<sub>2</sub> es capturado después de la combustión (CO<sub>2</sub> diluido), y *oxicombustión*, donde la combustión se realiza con oxígeno generándose una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>. En la Figura 1.8 se muestra un esquema de los sistemas básicos de captura de CO<sub>2</sub> aplicables en grandes fuentes estacionarias. A continuación se hará una breve descripción de cada uno de ellos.



**Figura 1.8.** Sistemas de captura de CO<sub>2</sub> [IPCC, 2005].

La *captura postcombustión* se refiere a la separación del CO<sub>2</sub> a partir de los gases de chimenea procedentes de la utilización de combustibles fósiles. Los gases de combustión están compuestos fundamentalmente por N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y, en menor medida, por O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, partículas, etc. La principal ventaja de este sistema, es que se puede aplicar en procesos que ya se encuentran en funcionamiento. Su principal desventaja es la dilución del CO<sub>2</sub> (3-15 %) [IPCC, 2005].

El término *captura precombustión* hace referencia a la separación del CO<sub>2</sub> antes de la combustión. Esto se logra mediante la gasificación de combustibles (carbón, biomasa, coque de petróleo, residuos, etc.) o el reformado de gas natural, para producir gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>). En una segunda etapa, el gas de síntesis se somete a una reacción de desplazamiento con vapor de agua (Water Gas Shift, WGS), en la que el CO se convierte en CO<sub>2</sub>, y se maximiza la producción de H<sub>2</sub>. Por último, el H<sub>2</sub> ha de ser separado de una corriente que contiene entre un 15 y un 60 % de CO<sub>2</sub>, y que se encuentra a presión elevada [IPCC, 2005].

La *oxicombustión* hace referencia a la quema de combustibles en un gas compuesto por oxígeno y dióxido de carbono en lugar de aire. La principal ventaja de este sistema, es que evita la dilución del CO<sub>2</sub> con el N<sub>2</sub> del aire; se obtiene directamente una corriente concentrada con más de un 80 % de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, fácilmente separable por condensación. Sin embargo, su principal desventaja es que requiere la instalación de una planta de separación de aire, lo cual eleva considerablemente los costes del sistema [IPCC, 2005].

La etapa de captura es el componente mayoritario de los costes de los sistemas de CAC representando entre 5 y 115 \$ t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> capturada neta [IPCC, 2007b]. Sin embargo, se espera que estos costes se reduzcan entre un 20 y un 30 % en la próxima década, gracias a la mejora de procesos. Además, el desarrollo de tecnologías en fase de investigación puede dar lugar a una reducción aún más significativa de estos costes [IPCC, 2005].

### 1.3.1. CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POSTCOMBUSTIÓN

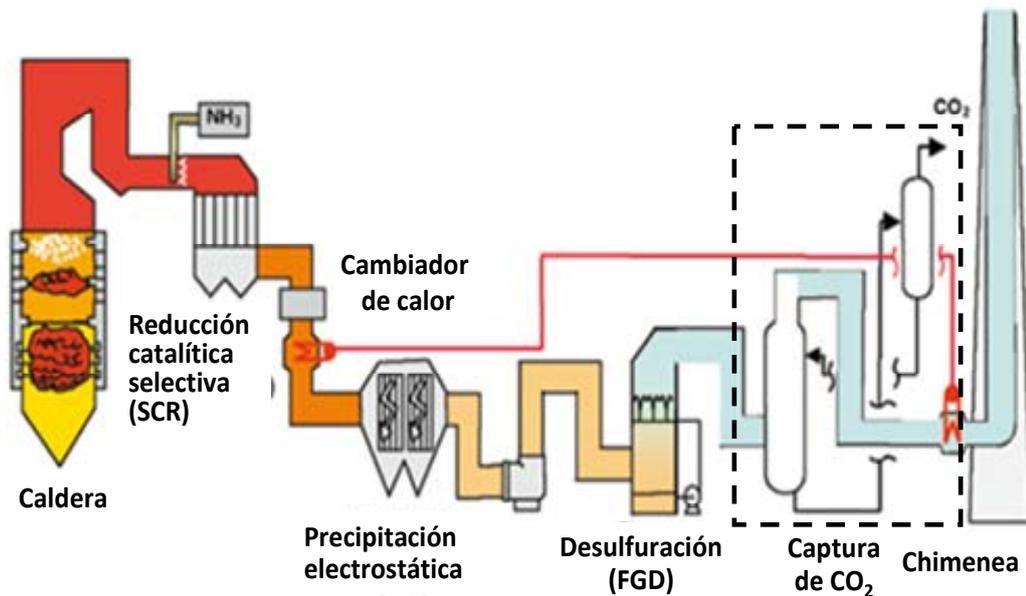
El objetivo de una operación de captura postcombustión es separar una importante cantidad del CO<sub>2</sub> presente en los gases de chimenea de una central térmica, o un proceso industrial equivalente, y obtener de esta manera una corriente lo más enriquecida posible en CO<sub>2</sub> para que pueda ser comprimida, transportada y almacenada en un lugar adecuado. En la Figura 1.9 se presenta un diagrama simplificado de un proceso de captura postcombustión.

Independientemente del proceso del que procedan, los gases de chimenea se encuentran, generalmente, a presión atmosférica, contienen gran cantidad de nitrógeno procedente del aire, y dado el gran tamaño de las plantas que los producen, suponen flujos muy elevados, de hasta 5 Mm<sup>3</sup>/h. Por este motivo, la captura postcombustión supone un gran reto tecnológico. Las tecnologías que actualmente se contemplan para la captura postcombustión son:

- *Absorción química o con aminas:* se aprovecha la acidez del CO<sub>2</sub> para, a través de la reacción química con una base, como puedan ser las aminas, separar el CO<sub>2</sub> del resto de los gases de combustión.
- *Adsorción:* se utiliza un lecho de adsorbente que es capaz de retener el CO<sub>2</sub> mediante fuerzas de interacción débiles (adsorción física) o fuertes (adsorción química). Entre los adsorbentes capaces de retener CO<sub>2</sub> se encuentran el carbón

activado, la alúmina o las zeolitas, y más recientemente, los *MOFs* (*Metal Organic Frameworks*) y *COFs* (*Covalent Organic Frameworks*). También se trabaja en la funcionalización y la modificación química superficial de adsorbentes con objeto de aumentar su afinidad por el  $\text{CO}_2$ .

- *Destilación criogénica*: consiste en separar el  $\text{CO}_2$  mediante condensación en etapas sucesivas de compresión y enfriamiento del gas. La ventaja principal es la obtención de una corriente de  $\text{CO}_2$  líquida, lista para su transporte.
- *Membranas*: son materiales que por su permeabilidad y selectividad son susceptibles de separar el  $\text{CO}_2$  de la corriente de gases. El mayor inconveniente es la necesidad de presurizar la alimentación para poder llevar a cabo la separación.



**Figura. 1.9.** Esquema simplificado de un proceso de captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión.

A continuación se presenta una breve descripción de la aplicación de las distintas tecnologías a la captura de  $\text{CO}_2$  postcombustión.

### Absorción química

En la absorción química el  $\text{CO}_2$  reacciona con un absorbente para formar un compuesto intermedio, mediante enlaces débiles que se pueden romper por aplicación de calor, liberando el  $\text{CO}_2$ . La absorción química con disoluciones acuosas de aminas se utiliza comercialmente para separar  $\text{CO}_2$  en procesos como el refinado del gas natural, la producción de hidrógeno y la producción de amoníaco. Aunque en estas aplicaciones

la presión parcial de CO<sub>2</sub> es mayor que en el caso de captura postcombustión, la absorción química se plantea, a día de hoy, como la mejor técnica disponible para la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. Las principales desventajas de este proceso son los problemas de corrosión en las torres de absorción, la degradación del absorbente y el elevado consumo eléctrico asociado a la regeneración del absorbente. De hecho, la separación de CO<sub>2</sub> de gases de combustión mediante absorción, produciría una disminución significativa de la eficiencia de las centrales y un incremento en el coste de generación que se ha estimado entre el 25 % al 100 %, dependiendo del tipo de planta [CIEMAT, 2006].

### **Adsorción con sólidos**

Mientras que la absorción de CO<sub>2</sub> implica la disolución de un gas en un líquido, la adsorción es un proceso heterogéneo que implica un contacto gas-sólido. Esta interacción retiene las moléculas de CO<sub>2</sub> en la superficie del sólido. Todos los procesos de separación basados en adsorción constan de dos etapas fundamentales: *adsorción* propiamente dicha, durante la cual una especie en la corriente gaseosa es adsorbida de forma preferente por el adsorbente, y *regeneración* o *desorción*, en la que el sólido adsorbente es regenerado para ser usado nuevamente. Durante la etapa de adsorción, el efluente se empobrece en la especie que experimenta adsorción preferencial. El producto de esta separación recibe el nombre de *refinado*. Por su parte, el producto obtenido en la etapa de desorción está enriquecido en la especie que se adsorbe preferentemente (adsorbato fuerte), y recibe el nombre de *extracto* [RUTHVEN, 1994].

Un proceso de separación mediante adsorción viene determinado por la termodinámica y/o la cinética. La mayoría de los procesos están controlados por el equilibrio de adsorción, aunque existen algunos procesos basados en la distinta cinética de adsorción de las especies a separar, como la separación de aire mediante tamices moleculares. Incluso en los procesos basados en el equilibrio, la resistencia a la transferencia de materia reduce el rendimiento, en comparación con el caso ideal predicho por el equilibrio. En un proceso controlado por el equilibrio, la selectividad dependerá de la afinidad relativa del adsorbente por los distintos adsorbatos a separar. Por tanto, la elección de un adsorbente adecuado será un factor fundamental para el éxito de la separación. En el caso de los carbones activados, los procesos de adsorción se basan en el equilibrio, ya que estos materiales tienen poros de un tamaño suficientemente grande como para no presentar resistencias difusionales de

consideración, en el caso de la adsorción de moléculas gaseosas de pequeño tamaño, como el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>.

Aunque la adsorción se utiliza ampliamente en procesos industriales, como la separación de aire o la purificación de hidrógeno, no existen actualmente procesos comerciales de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. Sin embargo, los estudios realizados a escala de laboratorio y planta piloto indican que un proceso de adsorción puede separar eficazmente CO<sub>2</sub> de los gases de combustión [CHOU, 2004; ISHIBASHI, 1996; KIKKINIDES, 1993; KO, 2005; MEREL, 2008]. Además, estudios recientes indican que estos procesos tiene un potencial para reducir los costes asociados a la captura postcombustión con aminas [GRANDE, 2009; RADOSZ, 2008; INVENTYS, 2013].

### **Destilación Criogénica**

El CO<sub>2</sub> se puede separar de una mezcla gaseosa por condensación del mismo mediante destilación criogénica, que comprende diferentes etapas de compresión y enfriamiento del gas residual. Este procedimiento tendrá una gran eficiencia cuando la concentración inicial de CO<sub>2</sub> sea alta, por lo que esta tecnología sólo se consideraría viable para el caso de captura CO<sub>2</sub> precombustión.

### **Separación con membranas**

Dentro de la tecnología de separación con membranas podrían considerarse dos grandes grupos:

- Membranas de separación de gases, que permiten separar el componente gaseoso de interés, en este caso el CO<sub>2</sub>, del resto de componentes debido a su diferente permeabilidad a través del sólido poroso que constituye la membrana.
- Membranas de absorción de gases, que separan una corriente gaseosa de una líquida permitiendo el paso selectivo de ciertos componentes del gas (CO<sub>2</sub>) que sean absorbidos en el líquido.

El uso de membranas requiere fuertes inversiones económicas y produce una reducción de la eficiencia de la central, por lo que la mejor opción sería la de utilización de membranas de alta temperatura. Existen diferentes tipos de membranas, aunque algunas de ellas sólo se han probado a escala de laboratorio. En grado descendente de desarrollo se encuentran: poliméricas, de paladio, de transporte facilitado y tamices moleculares [CIEMAT, 2006].

### 1.3.2. PROCESOS DE ADSORCIÓN CON SÓLIDOS

La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida [MORALES, 2006].

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre con los átomos situados en el seno del sólido [GARCÍA, 2003].

Existen dos tipos de adsorción:

- *Fisisorción*: las moléculas de fluido son adsorbidas en el sólido a través de fuerzas débiles, tipo van der Waals, similares a las responsables de la condensación de vapores.
- *Quimisorción*: implica reacción química entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que la unión entre ambos es mucho más fuerte.

La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. Como consecuencia existen otras diferencias tales como:

- i. En la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapa) mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa.
- ii. El hecho de que en la quimisorción ocurra una transformación química origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores similares a las energías de reacción. Por el contrario, la fisisorción es más débil y siempre exotérmica. Debido a esto, la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas.
- iii. La fisisorción es un fenómeno más general y menos específico.

- iv. La transformación química de la especie adsorbida (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas inferiores.

En algunos casos no es sencillo distinguir entre ambos tipos de adsorción, ocurriendo, en ocasiones, situaciones intermedias [GARCÍA, 2003]. Cuando esto ocurre o en el caso de que tanto la fisisorción como la quimisorción sean apreciables, se recomienda usar el término *sorción*.

La viabilidad técnica de una operación de adsorción viene dada por la capacidad de adsorción propiamente dicha del sólido. Además la capacidad de adsorción determina el tamaño (y por tanto el coste) de los lechos de adsorción. Por otro lado, las condiciones necesarias para llevar a cabo la regeneración también son muy importantes, ya que determinan los costes de operación y por tanto la viabilidad económica del proceso.

Existen diversos adsorbentes que pueden utilizarse para la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión: zeolitas, carbones activados, alúmina, hidrotalcitas, compuestos metalorgánicos (*Metal Organic Framework*, MOF), COF (*Covalent Organic Framework*), etc.

Las zeolitas presentan elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y alta selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Por ejemplo, la zeolita 13X, ampliamente estudiada, presenta una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de 13 % en masa, a 30 °C y 1 bar [KYAW, 1997]. Además, la presencia de N<sub>2</sub> no altera de forma importante la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> [CHUE, 1995; WENTLAND, 1986]. Una desventaja de estos materiales es que presentan mayor atrición que otros adsorbentes, como los carbones activados o la alúmina [DAVIDSON, 2009]. Además, aunque las zeolitas naturales presentan un coste reducido, las zeolitas sintéticas son significativamente más caras que los carbones activados.

Algunos óxidos metálicos, como la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), también pueden adsorber CO<sub>2</sub>. A 20 °C y 1 bar, la alúmina adsorbe un 4,4 % en masa de CO<sub>2</sub>. La principal ventaja de estos materiales radica en que son capaces de adsorber CO<sub>2</sub> a temperaturas de hasta 300 °C [YONG, 2000].

La hidrotalcita es un hidróxido doble, de fórmula Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>.4H<sub>2</sub>O, que ha sido estudiado en los últimos años como adsorbente de CO<sub>2</sub>. Estos materiales

presentan la ventaja de adsorber CO<sub>2</sub> a temperatura elevada, 150-400 °C, aunque presentan problemas de desactivación [DAVIDSON, 2009; OLIVEIRA, 2008].

Los compuestos metalorgánicos (*Metal Organic Framework*, MOF) son una nueva generación de materiales híbridos, formados por estructuras tridimensionales de iones metálicos unidos por puentes orgánicos, que presentan áreas superficies de hasta 8000 m<sup>2</sup>/g. Su ventaja principal es su elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (especialmente a presiones elevadas; a presión atmosférica se encuentra en torno al 10 %). La principal desventaja es que presentan adsorción preferencial de agua [DAVIDSON, 2009; YONG, 2000].

Los COF (*Covalent Organic Framework*) son similares a los MOF, aunque se sintetizan sólo a partir de los elementos más ligeros (H, B, C, N y O). Consisten en clusters de óxidos de boro unidos covalentemente a gigantes orgánicos. Estos materiales también resultan prometedores para la adsorción de CO<sub>2</sub>, especialmente a presiones elevadas [DAVIDSON, 2009].

Los carbones activados también son capaces de efectuar la separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [SIRIWARDANE, 2001]. Además, presentan una serie de ventajas:

- Poseen elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (10-12 % en masa a 1 bar y 30 °C).
- La adsorción de CO<sub>2</sub> es completamente reversible.
- Presentan adsorción preferencial de CO<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> [CHUE, 1995; SIRIWARDANE, 2005; KIKKINIDES, 1993].
- Su química superficial puede ser modificada para potenciar aún más su afinidad por el CO<sub>2</sub>.
- Su naturaleza hidrofóbica hace que tengan una menor sensibilidad frente al agua que otros adsorbentes.
- Su calor de adsorción (en torno a 30 kJ/mol) es menor al que presentan otros adsorbentes, por tanto, también lo es la energía necesaria para su regeneración.
- Son materiales con un coste muy reducido comparado con otros posibles adsorbentes.

#### 1.4. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El trabajo que se presenta en esta Memoria se enmarca en el contexto de la captura de CO<sub>2</sub> en sistemas postcombustión mediante adsorbentes sólidos biomásicos, es decir, en el desarrollo de adsorbentes específicos con elevada capacidad y selectividad para la captura postcombustión de CO<sub>2</sub>.

El **Objetivo Principal** del trabajo se ha enfocado hacia la obtención de adsorbentes de bajo coste a partir de residuos biomásicos, que presentan unos valores elevados de adsorción de CO<sub>2</sub> y selectividad en mezclas binarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y ternarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/vapor de agua, representativos de sistemas postcombustión.

En el Capítulo 3 de la presente memoria se describe el proceso de obtención de estos adsorbentes de bajo coste a partir de tres residuos biomásicos: café postconsumo, cáscaras de almendra y huesos de aceituna. Los *objetivos específicos* de esta parte se resumen a continuación:

- i. Producción de carbones activados a partir de dichos residuos biomásicos, con un elevado desarrollo textural mediante diferentes tipos de activaciones.
- ii. Caracterización de dichos carbones activados mediante diversas técnicas.
- iii. Determinación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras obtenidas, así como la identificación de los parámetros que influyen en la adsorción de CO<sub>2</sub>.

En el Capítulo 4 se describe el equilibrio de adsorción de las muestras óptimas previamente seleccionadas en el capítulo anterior. Los *objetivos específicos* de esta etapa son los siguientes:

- i. Evaluación de la adsorción de los diferentes componentes de un gas de chimenea (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y vapor de agua) por parte de las distintas muestras en el equilibrio a diferentes temperaturas.
- ii. Evaluación de la selectividad de los adsorbentes para la separación de CO<sub>2</sub> en mezclas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a presión atmosférica con presiones parciales de CO<sub>2</sub> ≤ 30 kPa, características de sistemas postcombustión.

El Capítulo 5 describe la evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los adsorbentes biomásicos preparados en mezclas binarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y en mezclas ternarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/vapor de agua, trabajando a presión próxima a la atmosférica con presiones parciales de CO<sub>2</sub> ≤ 30 kPa, representativas de sistemas postcombustión. Para ello, se ha

diseñado y puesto en marcha un dispositivo experimental específico. Los *objetivos específicos* de esta etapa han sido los siguientes:

- i. Obtención de curvas de ruptura en mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y en mezclas ternarias  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{vapor de agua}$  para determinar el efecto que ejerce el vapor de agua sobre la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los adsorbentes.
- ii. Evaluación de los adsorbentes en operación cíclica y comparación de distintas estrategias de regeneración (VSA y VTSA) y de configuración de ciclo.

**El Objetivo General del trabajo ha sido la obtención de adsorbentes de  $\text{CO}_2$  postcombustión de bajo coste y con elevada capacidad de adsorción, capaces de separar el  $\text{CO}_2$  de mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y de mezclas ternarias  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{vapor de agua}$  características de sistemas postcombustión.**

## **2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



## 2.1. ANÁLISIS TÉRMICO

El Análisis Térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, cambio de fase, expansión, etc. Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Así, bajo la denominación de Análisis Térmico se agrupa una serie de técnicas en las que se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede ser calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas [BILYEU, 2007].

Entre las técnicas de Análisis Térmico destacan: la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Termomecánico (TMA), el Análisis Dinamomecánico (DMA), las técnicas acopladas de análisis de gases involucrados en los procesos en estudio (Técnicas EGA), como son la Termogravimetría acoplada a la Espectrometría de Masas (TG-EM) o a la Espectroscopía Infrarroja (TG-IR).

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de masa de una muestra, cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. Esta técnica tiene una gran variedad de aplicaciones entre las que cabe destacar las siguientes [WENDLANT, 1986]:

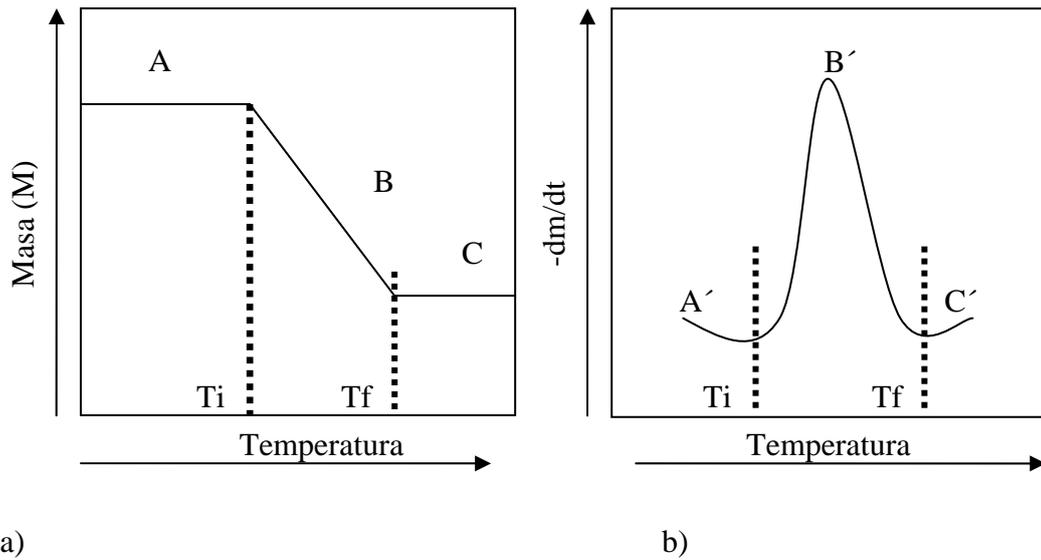
- Estudios composicionales.
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos.

Durante la descomposición térmica de un material, a medida que aumenta la temperatura tienen lugar distintas etapas con desprendimiento de sustancias volátiles. Para cada una de estas etapas de desprendimiento o descomposición, la curva TG muestra una pérdida de masa con el aumento de temperatura, separadas por intervalos de masa constante. Estas pérdidas de masa no tienen lugar a temperatura constante ya que ésta varía de forma continua; además la máxima velocidad de descomposición de cada etapa, vendrá dada por la temperatura a la que tiene lugar el pico o máximo de la curva DTG.

Los factores que van a influir en los resultados obtenidos y la forma de las curvas TG van a ser la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, la cantidad de muestra, la atmósfera utilizada, el empaquetamiento y el caudal gaseoso. Controlando estas variables se estará en condiciones de determinar, con mayor certeza, los fenómenos que tienen lugar durante las distintas etapas.

En la termogravimetría diferencial (DTG) se determina la velocidad de cambio de masa en función del tiempo o de la temperatura. Es la primera derivada de la curva TG y se pueden representar simultáneamente, ya que la termogravimetría diferencial facilita enormemente la resolución de las curvas complejas de TG. La curva DTG presenta una serie de picos correspondientes a las diversas etapas de descomposición, siendo el máximo pico equivalente al punto de inflexión de la curva TG [WENDLANT, 1986].

En la Figura 2.1 se observa una curva TG teórica y su correspondiente curva DTG. En la curva TG de la Figura 2.1.a se distinguen tres zonas: una primera etapa, a baja temperatura, en la que no existe pérdida de masa (A), una zona de pérdida de masa (B), y una última etapa en la que la masa vuelve a estabilizarse (C). En la curva DTG correspondiente a la Figura 2.1.b, el máximo ( $B'$ ) corresponde al punto de máxima pendiente en la curva TG (B). La temperatura inicial ( $T_i$ ) representa la temperatura más baja a la que comienza a detectarse un cambio de masa por la termobalanza en determinadas condiciones. Asimismo, la temperatura final ( $T_f$ ) representa la temperatura a la que aparentemente la descomposición es completa. Sin embargo, estas temperaturas no tienen significado absoluto, ya que dependen de las condiciones experimentales. Así, la velocidad de calentamiento y la atmósfera en la que se lleva a cabo el experimento afectarán a estos valores.



**Figura 2.1.** Curva TG teórica (a) y su correspondiente curva DTG (b).

Existen una serie de fuentes de error en termogravimetría, que pueden dar lugar a la inexactitud en los datos experimentales. Las más comunes son: fluctuaciones aleatorias del mecanismo de la balanza, efectos electrostáticos, inducción, empuje, turbulencia, convección, medida errónea de la temperatura de la muestra, y reacción entre la muestra y el crisol [DODD, 1987]. Los tres primeros tipos de error quedan subsanados con una termobalanza bien diseñada y ubicada en un lugar adecuado, lejos de fuentes de calor y vibraciones. El efecto del empuje se refiere a la ganancia en masa aparente del crisol vacío cuando se somete a calentamiento; aunque en la mayoría de las termobalanzas modernas este efecto es despreciable, puede ser corregido en caso necesario realizando un blanco del experimento con el crisol vacío. Para limitar los efectos de la turbulencia y convección, se deben evitar velocidades de calentamiento y flujos de gases excesivamente elevados. El termopar ha de estar siempre lo más cerca posible de la muestra, para evitar errores en la medida de la temperatura.. En este trabajo se han empleado crisoles de platino y alúmina, flujos entre 10 y 50 cm<sup>3</sup>/min de gas y una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. Obviamente, una elección adecuada de la naturaleza del crisol anula la posible reacción entre el mismo y la muestra.

Durante la realización de esta Tesis se trabajó con dos termobalanzas:

- Mettler Toledo TGA/DSC1, donde se realizaron perfiles de pirólisis con N<sub>2</sub>, empleando una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta 900 °C con un flujo de 37 cm<sup>3</sup>/min, y perfiles de combustión con mezclas N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, y de gasificación con CO<sub>2</sub>. En ambos casos se empleó una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta 900 °C con un flujo de total de gas de 10 cm<sup>3</sup>/min.
- Setaram TG92, en la que se realizaron experimentos de captura de CO<sub>2</sub>. La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras se evaluó mediante experimentos no isotérmicos. En primer lugar se realizó una etapa de secado de 1 h de duración a 100 °C en 50 cm<sup>3</sup>/min de Ar, tras la cual la muestra se dejó enfriar hasta 25 °C. A continuación se introdujeron 50 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>, y la ganancia de masa experimentada por la muestra se interpretó como la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, la temperatura comenzó a incrementarse a razón de 0,5 °C/min hasta los 100 °C, para estudiar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura. En todos los experimentos se utilizaron aproximadamente 20 mg de muestra.

## 2.2. DISPOSITIVO DE ACTIVACIÓN

Durante el proceso de obtención de materiales para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, que se evalúa en el Capítulo 3 de la presente Memoria de Tesis, se llevaron a cabo dos tipos de activaciones: activación química y activación física.

### 2.2.1. ACTIVACIÓN QUÍMICA

La activación química se realiza normalmente con precursores de base orgánica, tales como biomasa, carbón, coque, y derivados del petróleo, a partir de los que se obtienen carbones activados con elevadas áreas superficiales. El material precursor se somete a una impregnación con un agente químico activante que degrada el material orgánico. En la impregnación generalmente se utiliza una solución concentrada, que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado, a una temperatura inferior a 100 °C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido y, por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico en ausencia de aire, donde tienen lugar la carbonización y la activación en un rango de temperaturas entre 400 °C y 900 °C. En esta etapa, la impregnación química deshidrata el precursor carbonoso, incrementando el grado de aromatización de la matriz carbonosa y creando una

estructura porosa tridimensional rígida, favorecida por el entrecruzamiento de la matriz del carbón activado. Posteriormente, el producto pirolizado se enfría y se lava para eliminar el exceso de agente activante.

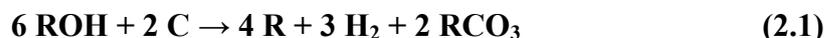
Los agentes químicos activantes más utilizados son el hidróxido de sodio y potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc y ácido sulfúrico, aunque también se utiliza el sulfuro de potasio, hidróxido de tiocianato de potasio, carbonatos metálicos y cloruros de calcio, magnesio y hierro. Estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes, que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis, a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, y aumentan la producción de carbón [FERNÁNDEZ, 2006].

Se ha observado que la forma de los poros de los carbones activados químicamente es diferente a los obtenidos mediante activación física. En el primer caso, los poros tienen forma de cuello de botella mientras que con la activación física, los poros son cónicos [BANSAL, 1988]. Los poros de cuello de botella se forman durante la activación química a temperaturas alrededor de 500 °C; este fenómeno se asocia a que el material carbonoso pirolizado pasa por un estado plástico. Así, cuando los gases que se forman durante la descomposición térmica escapan de la estructura carbonosa, crean unos poros en el material plástico a través de los cuales difunden los gases hacia el exterior.

Se han empleado diferentes tipos de precursores con distintos agentes activantes, entre los que se puede destacar el ácido fosfórico [CARROTT, 1999], cloruro de zinc [RODRIGUEZ-REINOSO, 1992], cloruro de aluminio, cloruro de magnesio y los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos. En los últimos años ha habido un aumento en el uso de los hidróxidos (tanto de sodio como de potasio) como agentes activantes [MORENO-CASTILLA, 2001; CAO, 2006; YOON, 2004; WU, 2010; EVANS, 1999; OTOWA, 1997; YANG, 2003; LILLO-RODENAS, 2003] debido a que permiten obtener una textura porosa muy desarrollada [EVANS, 1999].

El efecto de los hidróxidos en la activación de materiales carbonosos se rige principalmente por la formación de sodio o potasio metálico, dependiendo del proceso, hidrógeno y carbonatos. Los mecanismos descritos en la literatura para la activación química mediante hidróxidos, son equivalentes tanto para hidróxido de sodio (NaOH) como para hidróxido potásico (KOH).

En el proceso de activación química mediante hidróxidos tiene lugar una carbonatación debida a la reacción entre el hidróxido (ROH) y el carbono estructural del precursor (C), según la reacción (2.1):



Esta reacción principal de obtención de los productos mencionados se da entre el hidróxido y el material carbonoso, teniendo lugar a partir de 730 °C para las reacciones con NaOH y a partir de 630 °C para la activación con KOH en nitrógeno. En casos determinados, la reacción puede darse a temperaturas alrededor de 570 °C en el caso del NaOH y por debajo de 400 °C para el KOH [LILLO-RODENAS, 2003].

Hay autores que postulan otros mecanismos de reacción [GUO, 2002]; en este caso el hidróxido reacciona con dióxido de carbono para dar carbonato y agua y, por otro lado, reacciona con el carbono de la estructura para dar iones metálicos, dióxido de carbono y agua. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico es más factible que tenga lugar la reacción (2.1) [LILLO-RODENAS, 2003].

Por otro lado, también pueden tener lugar reacciones secundarias [GUO, 2002; PARK, 2002] con la descomposición del hidróxido y la reducción del carbón, simultáneamente (reacciones (2.2) a (2.8)).



La formación de carbonatos, reacción (2.5), es una reacción competitiva con la activación por NaOH ó KOH, reacción (2.1), y no sólo se forman por el proceso de activación, sino también por la pirólisis previa del material.

Cuando la temperatura supera los 750 °C, tiene lugar la descomposición de  $\text{R}_2\text{CO}_3$  formando óxidos de carbono (CO y  $\text{CO}_2$ ) que son también activantes, y restos de iones

metálicos que junto a las reacciones (2.6), (2.7) y (2.8), explicarían la presencia de estas especies en la muestra carbonizada.

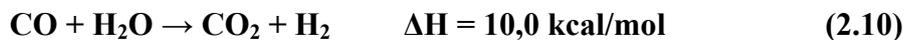
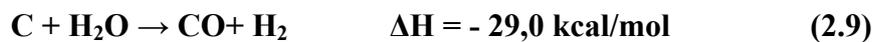
Tras este proceso de carbonización/activación, el material se somete a un proceso de lavado para eliminar las sales formadas (componentes solubles en agua) mediante agua destilada y HCl, creándose la porosidad del activado.

### 2.2.2. ACTIVACIÓN FÍSICA

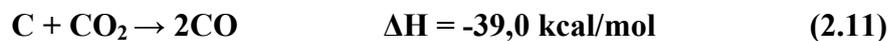
Convencionalmente se ha denominado a la activación con un compuesto gaseoso ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_v$ , aire,  $\text{O}_2$ , etc.) como activación física para distinguirla de la activación química, que se ha comentado en el apartado anterior, aunque estrictamente hablando en la denominada activación física también tienen lugar reacciones químicas. La activación física suele realizarse en dos etapas, en primer lugar el material se carboniza produciendo un material intermedio, cuya estructura porosa está muy poco desarrollada no pudiendo considerarse el producto resultante como un adsorbente útil. Para conseguir un desarrollo adecuado de la estructura porosa, se debe favorecer la reacción del producto carbonizado con una atmósfera de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , aire o una mezcla de estos gases (gasificación parcial). Lo que se consigue en este tipo de activación es que se desprendan las partes más reactivas de la matriz del carbón como óxido y dióxido de carbono, dependiendo de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación, mientras que paralelamente pueden tener lugar reacciones de formación de dióxido de carbono e hidrógeno.

El proceso de gasificación ha de estar controlado por la etapa de reacción (control químico), y no por la velocidad de transferencia de materia en el exterior o en el interior de la partícula. En caso contrario se consumirían los átomos de carbono del exterior de las partículas, ya que no daría tiempo a que el gas difundiese en los poros del carbonizado, y no se lograría el desarrollo textural deseado. Para trabajar en condiciones de control químico, se utiliza un agente oxidante suave ( $\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{CO}_2$ ), flujos bajos, y una temperatura inferior a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [BANDOSZ, 2006; YANG, 2003]. La reacción ocurre en toda la estructura del carbón aumentando el tamaño de los poros. El control de la temperatura es crítico ya que si es inferior a una temperatura determinada, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, produciendo la reducción del tamaño de partícula y dejando el interior inactivo.

La activación con vapor [BANSAL, 1988] se lleva a cabo a temperaturas entre 850-950 °C en ausencia de oxígeno ya que su presencia provoca una disminución en el rendimiento en carbón y en la porosidad. La reacción de vapor con el carbón es catalizada por óxidos y carbonatos de metales alcalinos, hierro, cobre y otros metales. La gasificación del material carbonizado con vapor tiene lugar mediante la reacción endotérmica (2.9) y paralelamente, el vapor se cataliza exotérmicamente por la superficie del carbón mediante la reacción (2.10). El hidrógeno formado se adsorbe en los centros activos de la superficie del carbón reduciendo la activación del material, a la vez que disminuye la velocidad de reacción.

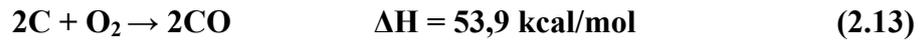
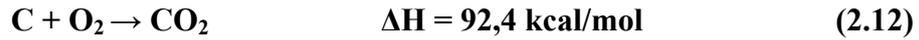


La activación con CO<sub>2</sub> [BANSAL, 1988] (reacción [2.11]) implica una reacción menos energética en comparación con la del vapor (reacción [2.9]) y requiere temperaturas mayores (850-1100 °C). Al ser el CO<sub>2</sub> una molécula de mayor tamaño que la del agua, se produce una difusión más lenta a través de la estructura porosa del carbón, disminuyendo así la cantidad de microporos. En este caso, la reacción de activación es:

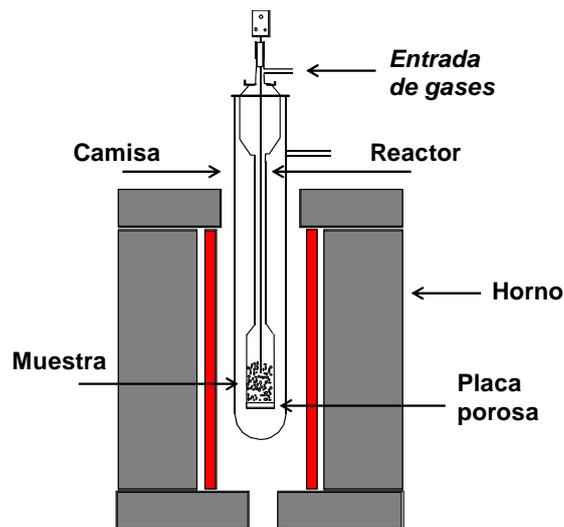


La formación de CO puede aumentar la velocidad de su quimisorción en los centros activos, tal y como sucede con el hidrógeno en la activación física por vapor, aunque está documentado que la presencia de CO favorece una activación más uniforme proporcionando más homogeneidad al carbón activo final. Debido a que las reacciones entre el carbón y el vapor o el dióxido de carbono son endotérmicas, el proceso de activación necesita un aporte externo de energía, y un control adecuado de la temperatura.

El uso de oxígeno [BANSAL, 1988] como agente de activación es mucho menos usual que en los casos anteriores, debido a la dificultad de mantener unas condiciones de operación estacionarias en el horno, ya que la reacción es extremadamente exotérmica, reacción (2.12), y produce sobrecalentamientos locales que disminuyen la homogeneidad del carbón activo final. En el caso de que no haya suficiente disponibilidad de O<sub>2</sub>, se produciría una combustión parcial, reacción (2.13), teniendo como producto de la reacción CO en lugar de CO<sub>2</sub>.



Por otro lado, la acción del oxígeno no se limita a la oxidación de los poros sino que también produce una gran cantidad de óxidos sobre la superficie y una disminución en el rendimiento a carbón. Por estas razones, este tipo de activación raramente es utilizada, a pesar de que permite trabajar a temperaturas menores por la propia naturaleza exotérmica del proceso.



**Figura 2.2.** Esquema del dispositivo experimental utilizado para la activación física.

En este trabajo el *dispositivo experimental* (Figura 2.2) con el que se llevó a cabo la activación con  $\text{CO}_2$  ó con la mezcla  $\text{N}_2\text{-O}_2$  consta de las siguientes partes:

- Controladores de flujo másico (CFM) de la marca Bronkhorst High-Tec, uno por cada gas utilizado ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ ), que alimentan un mezclador de gases cuya salida se conecta al reactor.
- Un horno tubular vertical Carbolite, dotado de control PID de temperatura.
- Un reactor de cuarzo compuesto de dos piezas:
  - Una camisa exterior, con unas dimensiones de 405 mm de longitud y 30 mm de diámetro interno, provista de una entrada lateral de gases en su parte superior.

- Un reactor interior, de 455 mm de longitud, con una placa porosa de 21 mm de diámetro en su base, una salida lateral de gases en su parte superior y una entrada superior diseñada para introducir un termopar, en este caso de tipo S, que permite conocer en todo momento la temperatura de la muestra.

### 2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases es básicamente una técnica de separación; su gran capacidad para resolver muestras complejas ha conducido a que hoy en día se utilice como técnica analítica. Esta utilización ha conducido al desarrollo de una instrumentación, que utilizando siempre la separación por elución, puede operar en continuo, con mayor eficacia en la separación y con mayor control de las condiciones cromatográficas para incrementar la reproducibilidad de los resultados.

Entre las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la técnica de más amplia utilización. Ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de utilización, que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000, y a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400 °C; dentro de estos límites, la única limitación existente será la estabilidad térmica de la muestra.

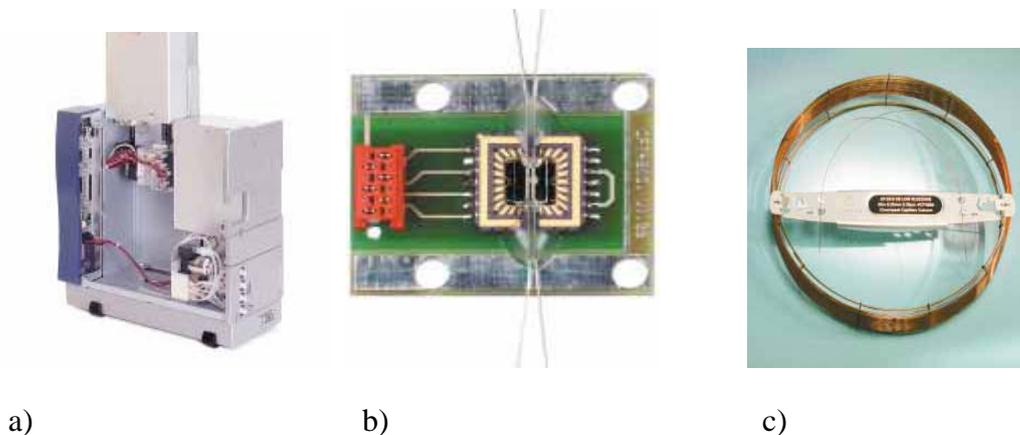
Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de gas inerte a elevada temperatura; esta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido), de adsorción (cromatografía gas-sólido) o, en muchos casos, por mezcla de ambos. Los componentes separados emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras.

Un cromatógrafo de gases está compuesto por un inyector, una columna (fase estacionaria) y un detector. La temperatura es una variable importante, ya que de ella va

a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Por ello, la columna se instala en el interior de un horno dotado de un control de temperatura preciso.

En cromatografía de gases se emplean dos tipos de columna: *las empaquetadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares*. Estas últimas son más comunes en la actualidad debido a su mayor rapidez de elución y eficacia de separación. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 50 m, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. La fase estacionaria es un adsorbente (e.g. zeolita) o un polímero poroso. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con diámetros de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno. La inyección de la muestra es otro apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse rápidamente para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida, que se dan con cantidades elevadas de analito.

En el presente trabajo se ha utilizado un microcromatógrafo CP-4900 de Varian (Figura 2.3), que permite un análisis rápido (semicontinuo) de gases permanentes.



**Figura 2.3.** Fotografía del Micro-GC y de algunos de sus componentes: a) Micro-GC 4900, b) Micro DCT, c) Columna capilar.

En este dispositivo, la inyección de la muestra se realiza de forma automática; una pequeña bomba de vacío succiona el gas a analizar, llenando un microconducto mecanizado en silicona, con un volumen variable de hasta  $0,01 \text{ cm}^3$ , a partir del cual se inyecta un volumen de muestra (ca.  $0,25 \text{ mm}^3$ ) en la corriente del gas portador. El cromatógrafo está dotado de dos columnas capilares que trabajan en paralelo. La primera es una columna de tamiz molecular de  $5 \text{ \AA}$ , que permite separar  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y

CO, mientras que la segunda es una columna polimérica porosa, Haysep A, que permite separar O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Además, el dispositivo tiene la opción de programar un tiempo de venteo (*backflush*) que evita la entrada de compuestos no deseados en la columna tamiz, acortando el tiempo de análisis.

El micro-GC está dotado de un *detector de conductividad térmica*, DTC, de 0.2 mm<sup>3</sup> que evita el ensanchamiento de los picos. Este DTC mide cambios en la conductividad térmica de la corriente gaseosa respecto a la del gas portador. Con este detector, el área del pico cromatográfico es directamente proporcional a la concentración del componente separado en la mezcla gaseosa, e inversamente proporcional al flujo del gas portador, que se mantiene constante. La elección del gas portador es importante, ya que cuanto mayor sea la diferencia entre la conductividad térmica del gas portador y del soluto, mayor será la respuesta. El He es un gas portador adecuado para estos sistemas, ya que presenta una conductividad térmica un orden de magnitud superior a la de los gases comúnmente analizados (e.g. CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) y, por tanto, da una buena señal.

## 2.4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

### 2.4.1. DENSIDAD REAL O DE HELIO

El conocimiento de la densidad de los materiales porosos es esencial en el estudio de su estructura y de sus propiedades adsorbentes [MALBRUNOT, 1997]. La densidad real considera el volumen real de la muestra, excluyendo el volumen ocupado por la porosidad interna y los huecos interparticulares.

El método más habitual para determinar la densidad de un sólido poroso es la picnometría de helio, en la que se mide el volumen de He desplazado por el sólido. La elección de este gas corresponde a su pequeño tamaño (0,32 Å), gracias al cual puede acceder a todo el volumen de poros del material, y a que apenas resulta adsorbido por los materiales porosos a temperatura ambiente. Por ello, generalmente se prefiere el uso del término *densidad de helio* en lugar de *densidad real*.

Las medidas de densidad de He se realizaron en un picnómetro Accupyc1330 de la firma Micromeritics, termostaticado a 35 °C. Previamente las muestras se desgasificaron a vacío y 100 °C durante aproximadamente 12 h.

#### **2.4.2. DENSIDAD APARENTE**

La densidad aparente considera el volumen aparente del sólido, es decir, el volumen geométrico, sin considerar la existencia de porosidad. El volumen aparente siempre será superior al real para sólidos porosos.

La determinación de la densidad aparente se realiza mediante picnometría de mercurio, puesto que a presión atmosférica, el mercurio, debido a su gran tensión superficial, no penetra en los poros que pudiera tener el sólido.

Las medidas de densidad aparente se realizaron en un picnómetro Autopore IV 9500, de la firma Micromeritics, tras la desgasificación de las muestras a vacío y a una temperatura de 100 °C, durante aproximadamente 12 h.

#### **2.5. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES**

Cuando la superficie de un sólido se encuentra en contacto con un fluido, líquido o gas, hay una interacción entre los campos de fuerzas de la superficie del sólido y los de dicho fluido. Cuando las moléculas del fluido contactan la superficie de un sólido, algunas de estas moléculas se adhieren a la superficie, mientras otras escapan de ella. El fenómeno que resulta de este desbalance de fuerzas moleculares presentes en la superficie sólida se llama adsorción, siendo el sólido el adsorbente y el fluido (gas o líquido), el adsorbato.

El proceso de adsorción es la resultante de dos fuerzas, una de atracción hacia la superficie del sólido y la otra de repulsión. Al iniciarse la adsorción, la atracción es mayor ya que toda la superficie se encuentra disponible; conforme transcurre la adsorción, queda menos superficie sólida libre y decrece la velocidad de adsorción mientras aumenta la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio, cuando ambas velocidades son iguales. Esto da como resultado una mayor concentración del fluido alrededor de la superficie sólida que en la fase gaseosa o líquida. Por esta razón, se considera la adsorción como una técnica de separación.

El tipo de adsorción que se da en un sistema adsorbato-adsorbente depende de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbato, la temperatura y la presión de adsorción.

### 2.5.1. DESCRIPCIÓN DE UN PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción se da en una serie de etapas sucesivas como se muestra en la Figura 2.4.

#### Etapa 1. Difusión externa

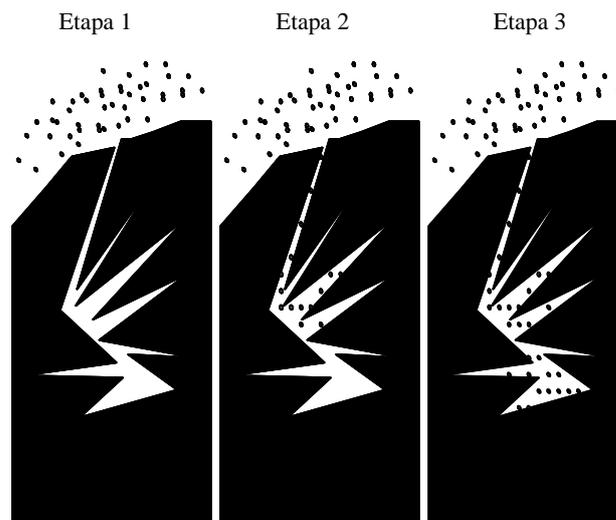
El adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido; para ello debe vencer la resistencia de una fina capa acumulada alrededor del adsorbente (interface sólido-fluido).

#### Etapa 2. Difusión interna

Debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1 % del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido.

#### Etapa 3. Adsorción del adsorbato

En esta etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente.



**Figura 2.4.** Etapas del proceso de adsorción [SEPÚLVEDA, 2008].

### 2.5.2. TIPOS DE ADSORCIÓN

Según la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción puede ser de dos tipos: fisisorción y quimisorción. En el caso de la fisisorción, el adsorbato se encuentra unido débilmente a la superficie del sólido por fuerzas de van der Waals, las cuales se asemejan a las fuerzas de cohesión involucradas en la condensación de vapores a líquidos. En cambio, la quimisorción involucra un intercambio o una compartición de electrones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente dando como

resultado una reacción química. La quimisorción es la etapa inicial de cualquier proceso catalítico. En la Tabla 2.1. se muestran las diferencias entre fisisorción y quimisorción.

**Tabla 2.1.** Diferencias entre adsorción física y química [BANSAL, 2005; BARROW, 1975]

<b>Fisisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
Enlaces débiles, tipo van der Waals	Enlaces fuertes de corto alcance (verdaderos enlaces químicos)
Entalpías de adsorción: 10-20 kJ/mol	Entalpías de adsorción: 40-400 kJ/mol
El aumento de temperatura reduce la adsorción. Es un proceso reversible	Aumento de temperatura puede favorecer la adsorción. Es un proceso irreversible
La adsorción tiene lugar en cualquier punto del adsorbente	La adsorción se produce en puntos específicos en la superficie
Tiene lugar en monocapa o en multicapa	La adsorción se produce en una monocapa
No existen reacciones superficiales tales como neutralización o descomposición	Pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, etc.)
El adsorbato mantiene su identidad	El adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor

### 2.5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir los procesos de adsorción. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción o cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente, con la presión o concentración de equilibrio, manteniendo constantes las otras variables involucradas (pH, masa de adsorbente, tiempo de contacto, etc.). Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante.

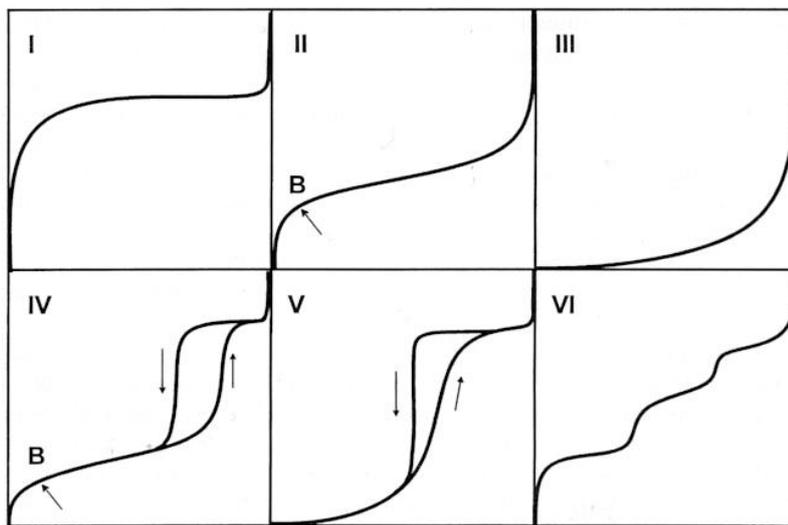
Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un sistema sólido-gas, la isoterma nos ayuda también a determinar el área superficial del adsorbente, el volumen de poros y la distribución de estos por tamaño. También proporciona información relevante sobre la magnitud del calor de adsorción y la adsortividad del gas o vapor sobre el adsorbente.

Los datos de adsorción pueden ser representados por varios modelos de isothermas que sirven para explicar las diversas formas que puede adoptar la isoterma. Entre estos, los más importantes son los de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Brunauer-Emmet-Teller (BET) y Dubinin.

### 2.5.3.1. Isothermas de adsorción en un sistema sólido-gas

En un sistema sólido-gas, la isoterma a una temperatura dada relaciona la cantidad adsorbida en el material adsorbente a distintas presiones relativas ( $P/P_0$ ), siendo  $P_0$  la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción,  $T$ .

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isothermas de adsorción en seis tipos, las cuales se muestran en la Figura 2.5



**Figura 2.5.** Tipos de isothermas de adsorción en un sistema sólido-gas.

Tipo I: es conocida como isoterma de Langmuir. En la zona de presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente con la presión hasta alcanzar una meseta (esta zona es cóncava hacia el eje de las presiones relativas).

La cantidad adsorbida alcanza un valor límite a medida que la presión relativa se acerca a la unidad. Esta isoterma es característica de sistemas microporosos en los que hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. En estos sistemas, los poros se llenan con el adsorbato y la adsorción se detiene cuando los microporos están llenos.

Tipo II: se pueden diferenciar tres zonas. La primera (a presiones relativas bajas) es cóncava hacia el eje de las presiones relativas. La segunda, expresa que la cantidad adsorbida aumenta casi linealmente con la presión relativa. Por último, en la tercera, la

cantidad adsorbida aumenta drásticamente cuando las presiones relativas tienden a la unidad.

En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. A la presión relativa de la unidad, en que la presión de trabajo es la presión de saturación o vapor del gas, tiene lugar la condensación del adsorbato sobre la superficie.

Esta isoterma es frecuente en los sólidos meso y macroporosos, ya que no existe impedimento para la formación de una multicapa a presiones relativas altas. El punto B indica la presión relativa a la cual se formó la monocapa.

Tipo III: es representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles, y no se puede definir el punto B. Para observar una adsorción de manera apreciable, se requiere aumentar la presión relativa hasta cierto valor.

Tipo IV: la zona inicial de esta isoterma se parece al Tipo II, y es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia al llenado y vaciado de los poros por dos rutas diferentes: adsorción y desorción. Esto se debe a la no coincidencia de las velocidades de adsorción y desorción en un determinado rango de presiones relativas.

Tipo V: a presiones relativas bajas, la curva es convexa hacia el eje de las presiones y evidencia una débil interacción adsorbato-adsorbente. Sin embargo, mientras va aumentando la presión relativa, la afinidad adsorbato-adsorbente se incrementa. También presenta ciclo de histéresis.

Tipo VI: se la asocia a una adsorción capa por capa sobre superficies uniformes (llamada isoterma escalonada). Es posible observar este tipo de isoterma en sistemas en los que se produce un cambio de densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a cierto valor de presión relativa.

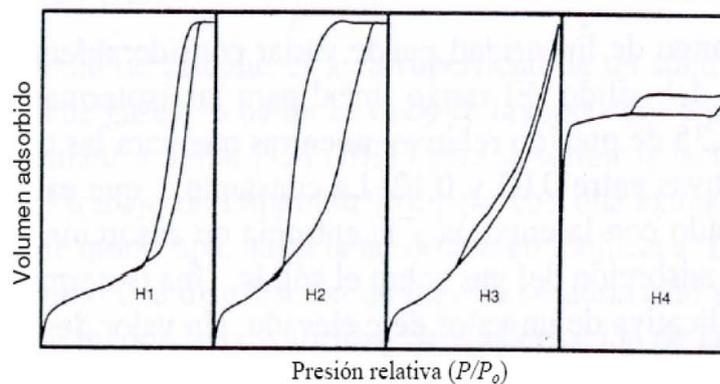
### **Fenómeno de histéresis**

Se produce en una adsorción física, cuando la curva de adsorción sigue un comportamiento diferente que la curva de desorción. El origen de la histéresis se

atribuye a la condensación capilar del adsorbato en los poros del sólido. Las causas más comunes de histéresis son:

- Modificación de la curvatura y de los ángulos de mojado por presencia de impurezas hidrofóbicas.
- Asimetría en la formación y rompimiento del menisco capilar.
- Presencia de poros irregulares en el adsorbente.
- Expansión del adsorbente durante el mojado.

La IUPAC clasifica cuatro tipos de bucles de histéresis, que pueden observarse en la Figura 2.6. El *tipo H1* asociado a distribuciones estrechas de tamaño de poro, presentes en aglomerados de esferas uniformes. El *tipo H2* que incluye a los materiales con poros de cuerpo ancho y acceso estrecho, llamados cuello de botella. El *tipo H3* asociado a poros en forma de rendija en aglomerados laminares. El *tipo H4* asociado a poros estrechos en forma de rendija, típicos de carbones activados [SING, 1985].



**Figura 2.6.** Tipos de ciclos de histéresis.

En el presente trabajo, se han determinado las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $196\text{ }^\circ\text{C}$  y de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , en un equipo volumétrico, TriStar 3000 de Micromeritics. La elección de estos adsorbatos se debe a que aportan información complementaria. La isoterma de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  aporta información acerca de los mesoporos y microporos anchos, mientras que la adsorción de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  aporta información acerca de los microporos de tamaño inferior a  $1\text{ nm}$ . La diferencia entre ambos adsorbatos se debe al tamaño ligeramente inferior de la molécula de  $CO_2$  ( $3,3\text{ \AA}$  frente a los  $3,65\text{ \AA}$  del  $N_2$ ), así como a la mayor temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de adsorción de  $CO_2$ , que facilita la difusión en los poros más estrechos. Para la

realización de dichas isotermas previamente las muestras fueron desgasificadas a 100 °C durante 12 h.

En la Figura 2.7 se puede ver la imagen del equipo empleado para la obtención de las isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C.



**Figura 2.7.** Equipo empleado para la obtención de las isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

#### 2.5.4. TAMAÑO DE PORO

La IUPAC clasifica los poros según su tamaño en tres grupos: microporos, mesoporos y macroporos. Los *microporos* tienen tamaños menores a 2 nm y la adsorción ocurre a través de su llenado, sin producirse efectos de condensación capilar. La energía de adsorción es mayor que en los mesoporos o en superficies no porosas, debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción en las paredes opuestas de los microporos. Generalmente se distingue, además, entre microporos estrechos (menores de 0,7 nm) y microporos anchos o supermicroporos (mayores de 0,7 nm). Los *mesoporos* tienen un tamaño de poro en el rango de 2 a 50 nm. Los *macroporos*, con un tamaño superior a los 50 nm, no contribuyen significativamente al área superficial del adsorbente, en contraposición a los mesoporos y fundamentalmente a los microporos [SING, 1985].

#### 2.5.5. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DEL VOLUMEN DE POROS

El cálculo de la superficie específica de un sólido a partir de su isoterma de adsorción, se basa en la determinación indirecta del número de moles de adsorbato que completa una monocapa ( $n_m$ ) sobre su superficie libre. El área superficial ( $A_s$ ) puede calcularse usando el valor de área que ocupa el adsorbato según su empaquetamiento en la superficie ( $a_m$ ) tal y como se muestra en la ecuación 2.1 donde  $N_A$  es el número de

Avogadro. El área superficial específica ( $A_s$ ) es el área superficial referida a la masa del adsorbente.

$$A_s = n_m \times N_A \times a_m \quad [2.14]$$

El método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), [BRUNAUER, 1938] es el más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica, a pesar de las simplificaciones de la teoría del modelo. Resulta de aplicación en las isothermas de tipo II y IV en las que existe el fenómeno de llenado multicapa.

El cálculo del área BET se realiza a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y se asume que  $a_m$  tiene un valor de  $0,162\text{ nm}^2$ , debido al empaquetamiento del adsorbato en la monocapa.

La energía de adsorción en microporos es considerablemente mayor que en los poros de mayor tamaño, debido a la proximidad de las paredes opuestas. Como consecuencia, los poros se llenan a presiones relativas bajas sin que se produzca el fenómeno de condensación capilar. Así, el llenado multicapas, asumido en el modelo BET, pierde su significado físico, por lo que este método aporta sobreestimaciones del área específica para sólidos microporosos. Para indicar que podemos estar cometiendo error en la determinación del área específica, la IUPAC recomienda utilizar el término superficie BET ( $S_{\text{BET}}$ ) indicando el intervalo de presiones relativas en el que se ha aplicado la ecuación.

De acuerdo con la *Regla de Gurvitch*, para un mismo adsorbente, la cantidad de gas adsorbido, expresado en volumen de líquido, a presiones próximas a la saturación, es aproximadamente independiente del adsorbato. Por tanto, el volumen del líquido adsorbido a saturación representa el volumen de poros del adsorbente [MARTÍNEZ, 1990]. En este trabajo se ha estimado el volumen total de poros de los adsorbentes, a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , determinando el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0,99 y asumiendo que la densidad del nitrógeno adsorbido es la del nitrógeno líquido.

El volumen de microporos se ha estimado mediante el método de Dubinin-Radushkevich (DR) [DUBININ, 1966]. Se trata de un método semiempírico basado en la *teoría del llenado del volumen de microporos*, que difiere del modelo teórico BET de adsorción multicapas.

La ecuación DR se ha aplicado en este trabajo tanto a la adsorción de N<sub>2</sub> como de CO<sub>2</sub>, siempre en la zona de bajas presiones relativas, correspondiente al llenado de microporos. Aunque Dubinin estableció originalmente que su ecuación sólo era aplicable a presiones relativas por debajo de 10<sup>-4</sup>, el intervalo práctico de aplicabilidad de la ecuación DR para carbones activados oscila entre presiones relativas de 0,00001 y 0,2-0,4. Los carbones activados con distribución estrecha de microporosidad, dan lugar a representaciones DR prácticamente lineales en todo el intervalo de presiones relativas. Sin embargo, a medida que se ensancha la distribución de tamaño de poros, la representación de la ecuación DR se hace más curvada, y se aleja de la linealidad [MARTÍNEZ, 1990].

## 2.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de las muestras se llevó a cabo mediante el análisis inmediato y elemental, y la determinación del punto de carga cero.

### 2.6.1. ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL

El *análisis inmediato* determina la humedad (UNE 32002, 1995), y el contenido de cenizas (UNE 32004, 1984) y de materia volátil (UNE 32019, 1984) de una muestra en base seca.

El *análisis elemental* determina el contenido global de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en base seca. En este trabajo el contenido de oxígeno se determinó directamente mediante un equipo LECO VTF-900. La determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizó en un equipo LECO CHN-2000.

### 2.6.2. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO

El punto de carga cero (pH<sub>pzc</sub>) se define como el valor de pH para el cual la superficie del sólido tiene una carga neta nula (cero). Es un indicador de la tendencia de un sólido a cargarse positivamente o negativamente en función del pH. Además, cambios en el punto de carga cero reflejan variaciones en la proporción de grupos superficies de tipo ácido o básico.

En el presente trabajo, la determinación del pH<sub>pzc</sub> se ha llevado a cabo mediante un método de valoración másica, basado en un trabajo de Noh y Shwarz [NOH, 1989]. Este método consiste en medir el pH de equilibrio de una suspensión de sólido en agua destilada, para valores de concentración crecientes. El pH va aumentando hasta

llegar a un valor constante, el cual, para muestras puras, en ausencia de adsorción inespecífica, se corresponde con el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . La concentración máxima de sólido supone una limitación práctica del método ya que, por encima del 20 %, la suspensión es demasiado densa para medir el pH de forma adecuada. Sin embargo, esta limitación no es un problema, ya que para concentraciones a partir del 10 %, se suelen alcanzar valores constantes de pH.

La metodología empleada en este trabajo consistió en preparar una suspensión inicial del 20 % en masa (250 mg de sólido en 1  $\text{cm}^3$  de agua destilada). Dicha suspensión se mantiene en agitación constante, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte de nitrógeno. Se deja que la suspensión alcance el equilibrio (generalmente 24 h), tras lo cual se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional, y se añade una nueva cantidad de agua destilada para obtener un nuevo punto de la curva pH frente a la concentración de sólido. En este trabajo se utilizaron las siguientes concentraciones de sólido en agua: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 %.

## 2.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). Las imágenes que se obtienen mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 keV.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica. Dentro de la Ciencia de Materiales destacan las aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales de construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica, fractografía y estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general. La microscopía electrónica de barrido también se aplica en botánica, en el estudio de cultivos celulares, en dermatología, en odontoestomatología y biomateriales, en hematología, inmunología y en el estudio de la morfología de preparaciones biomédicas en general y de sólidos porosos.

En esta Tesis, para llevar a cabo el estudio de la morfología de las muestras el equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido de la marca FEI Quanta™ 650 FEG. La presencia de materia inorgánica puesta de manifiesto por los electrones retrodispersados, fue analizada mediante microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). En la Figura 2.8 se puede ver una fotografía del SEM.



**Figura 2.8.** Imagen del SEM.



### **3. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES SÓLIDOS BIOMÁSICOS**



### 3.1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de adsorción constituyen una tecnología madura, estudiada y contrastada desde hace mucho tiempo. A nivel industrial se usan principalmente para tratamientos en fase líquida (tratamiento de aguas residuales, purificación de agua, eliminación de olores, colores y sabores, etc.) y purificación de gases (purificación de hidrógeno, desulfuración, eliminación de compuestos orgánicos volátiles COV, NO<sub>x</sub>, mercurio, secado, aire acondicionado, aplicaciones médicas, etc.). En este tipo de operaciones, las concentraciones de los gases a adsorber son relativamente bajas. No obstante, también existen procesos industriales de separación mediante adsorción en los que las concentraciones de los gases a separar son más elevadas, como es el caso de la separación de aire, que emplea tamices moleculares de carbono como adsorbente. Hasta la fecha, la adsorción de CO<sub>2</sub> a nivel comercial se limita a pequeñas instalaciones que reducen la concentración del CO<sub>2</sub> del aire en espacios cerrados, como habitáculos espaciales, garajes, almacenes de fruta y verdura, etc., o bien a equipamientos de laboratorio.

Para diseñar un proceso de adsorción, el primer requisito es encontrar el adsorbente adecuado. El adsorbente ideal ha de presentar una serie de características, como elevada capacidad, selectividad, bajo coste, fácil regeneración, estabilidad, resistencia y larga duración. Existen distintos tipos de adsorbentes disponibles a escala comercial: carbones activados, tamices moleculares de carbono, zeolitas, gel de sílice, alúmina activada, etc., cada uno con unas propiedades características que determinan su nicho de aplicación.

#### 3.1.1. CARBONES ACTIVADOS

El término carbón activado hace referencia a un material de carbono amorfo, que ha sido obtenido a partir de un precursor con elevado contenido en carbono mediante tratamiento térmico (carbonización) y activación, física o química, con gases u otros reactivos químicos, con la finalidad de incrementar su porosidad. Los carbones activados presentan elevados volúmenes de poros y se utilizan en procesos de adsorción en fase gas y en fase líquida [BANSAL, 1988]. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se pueden obtener carbones activados que poseen diferentes distribuciones de tamaños de poro.

Un carbón activado está formado por microcristales elementales o *unidades básicas estructurales*, en los que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, presentando un alto porcentaje de estructura altamente desordenada. Esta ordenación al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el reordenamiento de la estructura para dar grafito, aun cuando se caliente a temperaturas muy elevadas (3000 °C). Esta característica del carbón activado es la que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada para los procesos de adsorción [RODRIGUEZ-REINOSO, 1997]. Las láminas aromáticas, o grafenos, están plegadas dejando huecos de diferente tamaño, generalmente entre 0,5 nm y 2 nm, que constituyen la porosidad del material [MARTÍNEZ, 1990]. En la Figura 3.1 se puede observar la estructura esquemática de un carbón activado.



**Figura 3.1.** Estructura esquemática de un carbón activado propuesta por Oberlin y colaboradores [OBERLIN, 1980].

La capacidad de adsorción de un carbón activado está muy influenciada por su estructura porosa; un tamaño de poro adecuado para producir una separación efectiva debe tener entre una y cinco veces el diámetro de la molécula de adsorbato. Si se cumple esta condición, la capacidad de adsorción de un carbón activado puede situarse entre el 40-60 % de su propia masa, lo que supondrá que por cada kg de carbón se podrían adsorber entre 0,4-0,6 kg. de contaminante [LA-CHIRA, 2010].

Por otro lado, la química superficial de un material de carbono está determinada por la presencia de heteroátomos en su superficie (O, H, N, S, B, halógenos), así como por los electrones  $\pi$  de los átomos de carbono de los planos basales. Dentro de los heteroátomos, el oxígeno es el más abundante, constituyendo entre el 2 y el 25 % en masa del material, y que varía dependiendo de la temperatura y el método de activación

[SNOEYINK, 1967]. Este heteroátomo juega un papel importante en la superficie del carbón activado, aumentando su polaridad y su carácter hidrófilo, además de facilitar la dispersión de la fase activa en la preparación de catalizadores y el anclaje de moléculas orgánicas [BANDOSZ, 2006]. La presencia de nitrógeno también aumenta la polaridad y el carácter básico de los materiales carbonosos y produce un efecto de deslocalización electrónica entre las capas grafénicas.

Los carbones activados presentan una gran versatilidad y bajo coste que los hace especialmente interesantes para múltiples aplicaciones, incluida la captura de CO<sub>2</sub>. Son fáciles de manipular, tienen gran efectividad, y su empleo para el tratamiento de gases es ampliamente conocido, siendo un producto muy cotizado en el mercado mundial por sus innumerables aplicaciones dentro del campo de la medicina, la industria biofarmacéutica y el medio ambiente.

Los carbones activados comerciales se preparan a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente a partir de carbón mineral, aunque también se obtienen a partir de otros precursores, como breas, turba, coque, madera, huesos, cáscaras y semillas de frutos, etc. Aproximadamente el 30 % de la producción de carbón activado comercial procede de precursores biomásicos, siendo los más utilizados la madera y la cáscara de coco. Se estima que la producción global de carbón activado en 2007 fue de 635 000 toneladas y se prevé un gran crecimiento de la demanda en los próximos años [ROSKILL, 2008].

El carbón activado puede ser obtenido por dos vías fundamentales [RODRIGUEZ-REINOSO, 1994]:

- a) Activación Física (gasificación parcial)
- b) Activación Química (deshidratación con ácidos y bases)

Ambos procesos requieren del uso de energía y de temperaturas elevadas, siendo menores en el caso de la activación química (400-800 °C). La *Activación Física* se efectúa habitualmente en dos etapas; en la primera de ellas, denominada carbonización o pirólisis, se obtiene el carbonizado por descomposición térmica de la materia prima. El carbonizado constituye un producto de estructura porosa poco desarrollada, que presenta propiedades adsorptivas muy limitadas. En la segunda etapa, de activación propiamente dicha, el carbonizado se somete a la acción de gases activantes, tales como vapor de agua, dióxido de carbono, aire, etc. Este proceso se efectúa a temperaturas que

varían desde 800 hasta 1000 °C, generalmente, y como resultado del mismo se obtiene un producto de estructura porosa muy desarrollada, con un área superficial que puede llegar hasta los 2000 m<sup>2</sup>/g, con elevadas propiedades de adsorción, que constituyen la base de su amplia y variada aplicación industrial [RODRIGUEZ-REINOSO, 1997].

Cuando se emplea la *Activación Química*, el material de partida se impregna de una sustancia química (como Zn<sub>2</sub>Cl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, etc.). El impregnado resultante se piroliza, produciéndose una deshidratación del material, que da lugar a la carbonización y aromatización del esqueleto carbonoso y a la creación de la estructura porosa. Y finalmente se lava para eliminar el agente activante. La principal desventaja de este proceso es que se emplean grandes cantidades de agentes de activación, que deben ser recuperados al final del proceso mediante lavados sucesivos del producto activado. Por otro lado, la principal ventaja de este proceso es un mayor rendimiento en carbono, aunque tiene un mayor impacto medioambiental que la activación física.

Las propiedades finales del carbón activado dependerán de la naturaleza del precursor, de su tamaño de partícula, de las condiciones de los procesos de carbonización y activación (temperatura y duración), de la relación precursor/agente activante, de la velocidad de calentamiento, etc. Realizando una selección adecuada de estos parámetros, puede obtenerse un carbón activado con las condiciones idóneas para una aplicación específica [FERNÁNDEZ, 2005].

En el **presente Capítulo** se plantea la producción de carbones activados a partir de residuos de biomasa, de tal forma que aúnen unas buenas propiedades como adsorbentes de CO<sub>2</sub> juntamente con un coste reducido, tanto de preparación como de coste de la materia prima. A partir de un estudio previo realizado sobre el estado del arte de los carbones activados biomásicos [GONZALEZ, 2009] se han seleccionado como materias primas para la preparación de carbones activados: **residuos de café postconsumo, cáscaras de almendra y huesos de aceituna.**

El uso de materiales naturales y productos residuales procedentes de actividades industriales y agrícolas como precursores para la producción de carbones activados, puede ser una opción para reutilizar estos materiales y proporcionarles un valor añadido.

### 3.2. RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO

El café ocupa el segundo lugar como negocio a nivel mundial después del petróleo, generando un número importante de residuos. El cultivo del café se encuentra ampliamente difundido en los países tropicales y subtropicales. Los granos del café son uno de los principales productos de origen agrícola que se comercializa en los mercados internacionales y, a menudo, supone una gran contribución a los ingresos de exportación de las regiones productoras. El cultivo del café, está culturalmente ligado a la historia y al progreso de muchos países que lo han producido por más de un siglo.

Desde mediados del año 2000 una modalidad para degustar el café que ha ganado en popularidad son las cápsulas monodosis. Dosis de café de diferentes modalidades y sabores que permiten elaborar café de manera rápida en máquinas fabricadas con este propósito. Los millones de cápsulas de café que se están llegando a consumir, ya sea en modalidad de papel de filtro, aluminio o plástico, se están llegando a convertir en un grave problema para el medio ambiente en materia de reciclaje. A pesar de las ventajas desde el punto de vista del consumidor, como la facilidad de utilización, lo higiénico de su uso y también de que otorgan la posibilidad de tomar un café en porciones, estas no son tales para el medio ambiente. Tan solo *Nespresso*<sup>®</sup>, firma pionera en este sector, vendió más de 2.000 millones de unidades durante el año 2006. Se calcula que se venderán unas 10.000 millones de piezas anuales en el futuro.

Actualmente, algunas compañías alimentarias, como Nestlé, emplean parte del residuo de café obtenido en la preparación de café instantáneo, así como del residuo café postconsumo, como ingrediente en una planta de compostaje en su fábrica de Gerona. Aproximadamente una tercera parte del poso producido se valoriza energéticamente, y se envía a industrias fabricantes de cal, que lo utilizan como biomasa para obtener parte de la energía necesaria en su proceso productivo. Sin embargo, la opción que se plantea en el presente trabajo, es la utilización de los residuos de café postconsumo como precursores de carbones activados.

El *Objetivo de esta parte de la Memoria* consiste en la preparación de carbones activados a partir de residuos de café postconsumo, procedentes de las cápsulas de un solo uso (en este caso se han utilizado de la marca *Nespresso*<sup>®</sup>) y su posterior aplicación a la captura específica de CO<sub>2</sub> por dos vías distintas: activación química y activación física.

### 3.2.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Como precursor se utilizaron residuos de café postconsumo, procedentes de cápsulas monodosis usadas de la marca Nespresso®. Este material se descapsuló, se lavó con agua, se depositó cuidadosamente en bandejas metálicas procurando no formar capas gruesas, y se secó en una estufa de aire de convección forzada a 110 °C durante 4 h. La Figura 3.2, muestra una fotografía de los residuos de café postconsumo objeto del presente apartado.



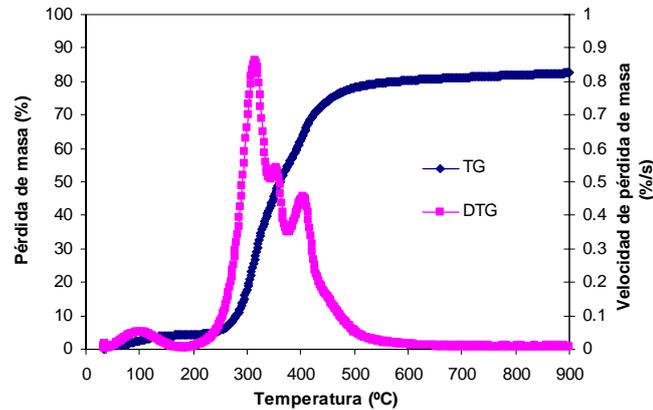
**Figura 3.2.** Fotografía de los residuos de café postconsumo empleados como precursor para la obtención de de carbones activados en la presente memoria.

La distribución de tamaño de partícula de este material se puede observar en la Tabla 3.1 Como puede observarse, la gran mayoría de las partículas (> 90 %) presentan un tamaño de partícula inferior a 425  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 3.1.** Tamaño de partícula de los residuos de café postconsumo empleados en este trabajo como precursor de carbones activados

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	% Masa
> 710	3,51
710-500	2,37
500-425	3,16
425-212	62,56
< 212	28,38

En la Figura 3.3 se muestra un perfil de pirólisis o desvolatilización de los residuos de café postconsumo objeto del presente Apartado, obtenido mediante el calentamiento de unos 20 mg de muestra desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de 15 °C/min y un flujo de 37 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> en la termobalanza Mettler Toledo TGA/DSC1.



**Figura 3.3.** Perfil de pirólisis de los residuos de café postconsumo.

En el perfil de pirólisis de la Figura 3.2 se pueden distinguir tres zonas de pérdida de masa bien diferenciadas. En la primera zona, la curva DTG (velocidad de pérdida de masa) presenta un máximo en torno a 100 °C, que corresponde a la etapa de secado del material. La segunda tiene lugar entre 200 y 500 °C, y es en la que tiene lugar la mayor pérdida de masa del material, debido a la degradación de los polímeros estructurales de la biomasa, como discutiremos posteriormente. En la tercera etapa, que tiene lugar entre 500 y 800 °C, es donde se produce la consolidación del carbonizado, y está acompañada de una pérdida de masa muy pequeña [RODRIGUEZ-REINOSO, 1992].

El análisis termogravimétrico muestra que la descomposición térmica es notable entre 200 °C y 500 °C, con un descenso continuo de la masa de muestra. El origen de esta pérdida de masa se puede explicar considerando la naturaleza lignocelulósica del precursor. La hemicelulosa empieza a degradarse en torno a 200-260 °C, y la celulosa a 240-350 °C [ANTAL, 1995; EVANS, 1987]. La descomposición de estos biopolímeros explica, al menos parcialmente, la pérdida de masa en este intervalo de temperatura, así como los máximos parciales observados en la curva derivada. La lignina es el componente más estable térmicamente [KASTANAKI, 2002], por lo que su descomposición podría ser responsable de la aparición de un máximo en la curva DTG en torno a 400-450 °C. No obstante, el rango de descomposición de la lignina es amplio:

175-800 °C [KASTANAKI, 2002]; 280-500 °C [LUA, 2004], y por tanto, generalmente es más difícil de determinar, ya que se superpone con las pérdidas de masa debidas a la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa.

### 3.2.2. ACTIVACIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO

#### 3.2.2.1. Parte experimental

##### Protocolo de la activación química

Los agentes activantes seleccionados para llevar a cabo este tipo de activación fueron NaOH y KOH.

Se tomó una muestra de unos 20 g de residuos de café postconsumo, y se sometieron a un proceso de carbonización en un dispositivo experimental compuesto por un horno tubular horizontal dotado de control de temperatura, un reactor cerámico donde se dispone la muestra, y un controlador de flujo másico que permite ajustar el flujo de N<sub>2</sub> deseado durante el proceso. En primer lugar, se inertizó la muestra con un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente, durante al menos 30 min, para vaciar completamente el aire presente en el reactor. Transcurrido este tiempo, se subió la temperatura del horno con una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta 400 °C, en una corriente de N<sub>2</sub> de 50 cm<sup>3</sup>/min, y se mantuvo esta temperatura durante 30 min. La temperatura de carbonización se fijó en 400 °C, ya que esta temperatura se encuentra cercana al punto de fusión del KOH (360 °C) y del NaOH (323 °C) [LILLO-RODENAS, 2003]. Además, a esta temperatura se reduce drásticamente el contenido de materia volátil del material de partida (v. Figura 3.2). Una vez transcurrido este tiempo, la muestra se dejó enfriar libremente en flujo de N<sub>2</sub> hasta temperatura ambiente. El rendimiento medio obtenido en el proceso de carbonización fue del 29 %.

Una vez carbonizado el precursor a 400 °C, se procedió a la preparación, mediante activación química, de diversos carbones activados. Para ello, el método seleccionado fue el de mezcla física donde los hidróxidos, en forma de lágrima, se mezclaron en unas celdillas cerámicas, en distintas proporciones, con 1 g de carbonizado a temperatura ambiente en estado sólido y en seco. Posteriormente, se introdujeron en una mufla, manteniendo un flujo de 300 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> durante todo el proceso, y se procedió a un tratamiento térmico con dos etapas de calentamiento:

- a) La primera etapa transcurrió desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo la temperatura durante 60 min.
- b) En la segunda etapa se aumentó la temperatura desde 400 °C hasta 600 °C con la misma velocidad de calentamiento que en la etapa anterior y el mismo flujo de N<sub>2</sub>. Se seleccionó la temperatura de 600 °C, ya que temperaturas más altas aumentan la superficie BET pero como contrapartida se produce un ensanchamiento del tamaño de poro [FERNÁNDEZ, 2006]. No obstante, también se obtuvo una muestra a 700 °C para evaluar el efecto de la temperatura.

Una vez finalizadas las etapas anteriores, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente en flujo de N<sub>2</sub>. Posteriormente las muestras activadas químicamente se sometieron a un proceso de lavado con agua destilada templada, para eliminar los restos de sales y metales hasta alcanzar un pH en torno a 7. Finalmente las muestras se secaron en una estufa de aire de convección forzada a 110 °C durante 24 h.

En este estudio se ha evaluado el efecto de la relación másica agente activante/carbonizado. Las muestras se denotaron con las siglas **NC4** para el caso del carbonizado a 400 °C, **NC4Ky** para las activadas químicamente con KOH a 600 °C, y **NC4Nay** para las activadas con NaOH a 600 °C, donde “y” hace referencia a la relación másica hidróxido/carbonizado. Así, las muestras obtenidas bajo estas condiciones fueron, para el caso de la activación con KOH: NC4K1, NC4K2, NC4K3, NC4K4, y para el caso de las activadas con NaOH: NC4Na2 y NC4Na3.

Por último, con efecto de evaluar el efecto de la temperatura de activación se activó una muestra con una relación 3:1 de KOH a 700 °C: NC4K3b.

#### **3.2.2.2. Caracterización química**

La Tabla 3.2 muestra el análisis inmediato y elemental del material de partida, N, y del carbonizado a 400 °C, NC4.

**Tabla 3.2.** Análisis inmediato y elemental de los residuos de café postconsumo, N, y del carbonizado a 400 °C, NC4

Muestra	Análisis Inmediato (% bs)		Análisis Elemental (% cp)				
	MV	Cenizas	C	H	N	S	O
N	82,9	1,3	56,4	7,0	2,6	0,1	33,9
NC4	24,9	3,4	81,2	3,7	4,8	0,1	10,2

bs: expresado en base seca; cp: expresado en base combustible puro

La biomasa original presenta un contenido elevado de materia volátil (por encima del 80 %) y un contenido bajo de cenizas (1,3 %) al igual que de azufre (0,1 %), presentando *a priori* unas buenas cualidades como precursor potencial de carbones activados. Debido al proceso de carbonización a 400 °C la materia volátil se reduce sustancialmente, mientras que el contenido de cenizas aumenta, hasta un 3,4 %.

Se puede observar también que los contenidos de oxígeno e hidrógeno del material de partida son elevados aunque, debido al tratamiento térmico, aumenta el contenido de carbono en un 44 %, al tiempo que se reduce el contenido de hidrógeno y oxígeno. Ello es debido a la pérdida de volátiles a los que están asociados estos heteroátomos [CAGNON, 2009]. Por otro lado, la relación atómica H/C, que es un indicador del carácter aromático del carbón, pasa de un valor de 1,49 en el material de partida a 0,55 en el carbonizado.

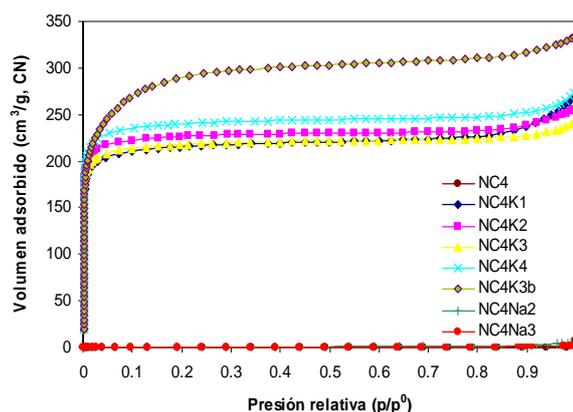
La Tabla 3.3 muestra el rendimiento obtenido de las muestras activadas, expresado en g de carbón activado obtenido por cada 100 g de biomasa original, donde se puede ver que los rendimientos aumentan con el incremento de la relación hidróxido/carbonizado dentro de una misma serie. En la Tabla 3.3 también se muestran los resultados del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), que en el caso de las muestras activadas químicamente es próximo al pH neutro. En la tabla se muestra además la densidad de helio, cuyos valores indican que el proceso de activación química produce un aumento de la densidad, debido a la reordenación de la estructura, con un mayor grado de ordenamiento de los carbones activados respecto al material de partida o del carbonizado. El carbón que presenta una densidad más elevada es aquél que ha sido activado a mayor temperatura, NC4K3b.

**Tabla 3.3.** Rendimientos obtenidos durante la activación química de las muestras con KOH y NaOH, junto con los valores de  $pH_{pzc}$  y densidad de He

Muestra	Rendimiento (g/100g inicial)	$pH_{pzc}$	Densidad de He ( $g\ cm^{-3}$ )
NC4	29	8,6	1,31
NC4K1	7	7,6	1,56
NC4K2	12	7,4	1,57
NC4K3	13	7,9	1,55
NC4K4	15	7,9	1,79
NC4K3b	9	8,4	2,10
NC4Na2	7	7,6	1,68
NC4Na3	7	7,9	1,78

### 3.2.2.3. Caracterización textural

La Figura 3.4 muestra las isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\ ^\circ C$  de la muestra carbonizada a  $400\ ^\circ C$  y de las activadas químicamente tanto con KOH como con NaOH.

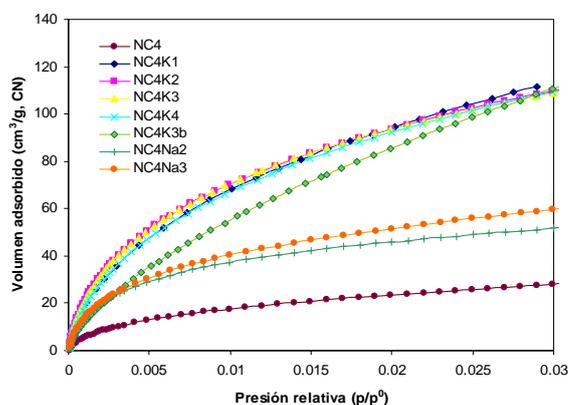
**Figura 3.4.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\ ^\circ C$  del carbonizado a  $400\ ^\circ C$ , NC4, y de las muestras activadas químicamente con KOH, NC4Ky, y con NaOH, NC4Nay.

Como se puede observar en la Figura 3.4, el carbonizado, NC4, prácticamente no adsorbe  $N_2$  debido a su bajo desarrollo textural. Sin embargo, los carbones activados con KOH presentan una adsorción de  $N_2$  significativa, que implica que la textura porosa del carbonizado ha sido desarrollada durante el proceso de activación. Sin embargo, este no es el caso de las muestras activadas con NaOH: al igual que ocurría con el carbonizado, estas muestras apenas adsorben  $N_2$ , lo que implica que el desarrollo textural es muy limitado. Esto se ha atribuido a la lenta reacción del NaOH en esas condiciones de activación ( $600\ ^\circ C$ ) [LILLO-RODENAS, 2003].

Las isothermas de  $N_2$  de las muestras activadas con KOH son de tipo I, características de sólidos fundamentalmente microporosos, lo cual es especialmente interesante ya que el volumen de microporos está intrínsecamente relacionado con la capacidad de adsorción de  $CO_2$  a presión atmosférica [MARTÍN-MARTÍNEZ, 1995].

Se observa también que el aumento de la temperatura de activación con KOH (muestra NC4K3b, obtenida a 700 °C) produce una apertura de la rodilla de la isoterma, así como un ligero incremento de la pendiente de la isoterma a presiones relativas medias y altas. Esto es indicativo de un ensanchamiento de la microporosidad, y de una mayor contribución de la mesoporosidad.

La Figura 3.5 muestra las isothermas de adsorción de  $CO_2$  a 0 °C del carbonizado y de las muestras activadas químicamente.



**Figura 3.5.** Isothermas de adsorción de  $CO_2$  a 0 °C del carbonizado a 400 °C, NC4, y de las muestras activadas químicamente con KOH, NC4Ky, y con NaOH, NC4Nay.

En la Figura 3.5 se puede ver que el carbonizado presenta la menor capacidad de adsorción de  $CO_2$  de la serie, debido a que sólo presenta microporosidad incipiente (no accesible al  $N_2$  a -196 °C). La serie de las muestras obtenidas por activación con KOH a 600 °C presentan isothermas de adsorción de  $CO_2$  similares entre sí, de tipo I. No obstante, las muestras obtenidas con relaciones hidróxido/carbonizado de 2 y 3 (NC4K2, NC4K3), presentan una capacidad de adsorción de  $CO_2$  ligeramente superior que las obtenidas con relaciones de 1 y 4 (NC4K1, NC4K4) a presiones relativas bajas. Por tanto presentan, en principio, mejores características para la captura de  $CO_2$  a presión atmosférica. El efecto de la temperatura de activación es más notable en esta serie. Al comparar las isothermas de las muestras obtenidas a 600 °C con la de la muestra obtenida a 700 °C, NC4K3b, se observa que presentan distinta morfología: la muestra activada a 700 °C es más lineal, de modo que aunque las muestras activadas a 600 °C

presentan mayor capacidad de adsorción a presiones relativas bajas, la muestra activada a 700 °C presenta una adsorción de CO<sub>2</sub> similar a presión atmosférica. Esto indica que la muestra NC4K3b ha sufrido un ensanchamiento del tamaño de poro, debido probablemente a un colapso de las paredes de los microporos colindantes, ocasionado por el aumento de temperatura durante el tratamiento de activación.

En la Figura 3.5 se puede ver que aunque la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras activadas con NaOH, es menor que la de las muestras activadas con KOH, debido su menor desarrollo textural, esta sí es mayor que la del carbonizado de partida, NC4. Es decir: la activación con NaOH ha aumentado ligeramente el volumen de microporos estrechos del carbonizado (aunque estos presentan resistencia difusional a la adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C). También podemos ver que el aumento de la relación másica de hidróxido/carbonizado permite conseguir un mayor desarrollo textural.

En la Tabla 3.4 se encuentran recogidos los parámetros de caracterización textural de las muestras activadas y del carbonizado de partida, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

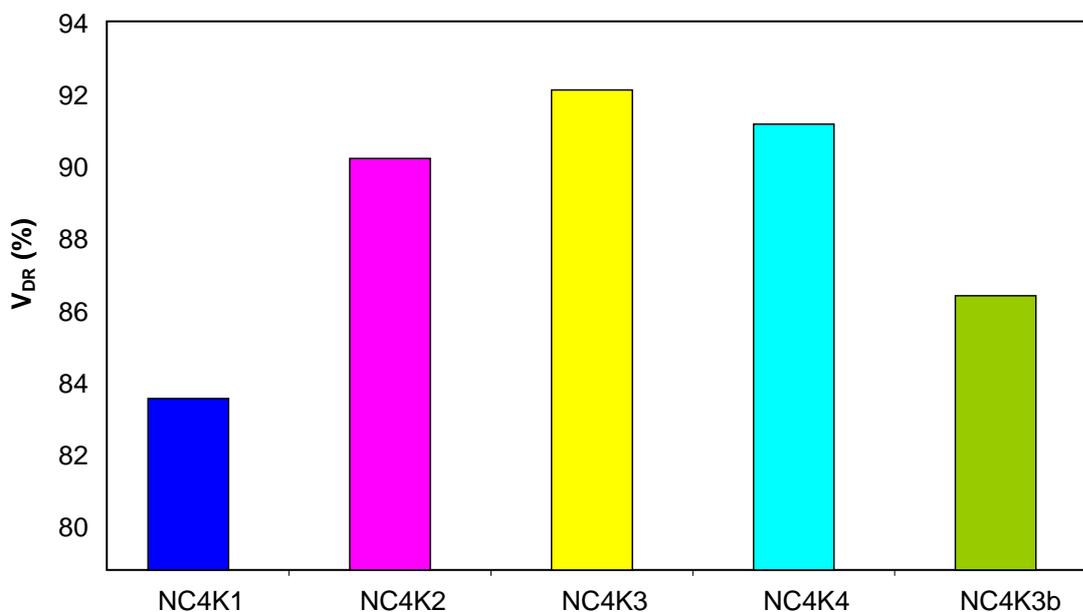
**Tabla 3.4.** Parámetros de caracterización textural del carbonizado y de las muestras activadas con KOH y NaOH, a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

Muestra	Isoterma adsorción N <sub>2</sub> a -196°C				Isoterma adsorción CO <sub>2</sub> a 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
NC4	-	0,01	-	-	0,09	0,6
NC4K1	831	0,41	0,34	1,1	0,41	0,6
NC4K2	876	0,40	0,36	1,0	0,36	0,6
NC4K3	840	0,37	0,34	1,0	0,36	0,6
NC4K4	925	0,42	0,38	1,1	0,33	0,6
NC4K3b	1082	0,51	0,44	3,0	0,25	0,7
NC4Na2	-	0,10	-	-	0,16	0,5
NC4Na3	-	-	-	-	0,18	0,5

En la tabla se observa el ensanchamiento del tamaño de microporos (L<sub>DR</sub>) dentro de la serie activada con KOH al aumentar la temperatura de tratamiento de 600 °C a 700 °C, pasando el tamaño de poro de una media de 1 nm a 600 °C a 3 nm para la muestra obtenida a 700 °C, NC4K3b. Como se observa en la tabla, todas las muestras activadas con KOH presentan un volumen elevado de microporos estrechos (W<sub>0</sub>), determinado a partir de la isoterma de CO<sub>2</sub>, que disminuye de manera considerable con

el aumento de temperatura, como se puede comprobar comparando el valor de NC4K3b con los del resto de la serie. De igual forma se observa cómo el tamaño de microporos estrechos ( $L_0$ ), también aumenta ligeramente para la muestra tratada a mayor temperatura, NC4K3b.

Los carbones activados obtenidos mediante activación química son fundamentalmente microporosos. En la Figura 3.6 se presenta el porcentaje del volumen total de microporos obtenido por el método DR aplicado a la isoterma de adsorción de  $N_2$  ( $V_{DR}$ ), respecto al volumen total de poros ( $V_p$ ) también estimado a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$ , para las muestras de la serie NC4Ky. Se puede ver que, en general, todas las muestras activadas con KOH presentan un volumen de microporos en torno a 80-93 % respecto al volumen total de poros ( $V_p$ ), con un máximo para la muestra NC4K3.



**Figura 3.6.** Porcentaje del volumen de microporos respecto al volumen total de poros, calculados a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a  $-196$  °C, de las muestras activadas químicamente con KOH, a partir de residuos de café postconsumo.

En base a lo expuesto anteriormente se puede concluir que la activación química de los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>, con KOH a  $600$  °C da lugar a carbones activados fundamentalmente microporosos y con un tamaño de microporos estrechos,  $L_0$ , en torno a  $0,6$  nm. Estas características son, en principio, adecuadas para una posterior aplicación en captura de  $CO_2$  postcombustión. Aunque no se ha realizado un estudio sistemático del efecto de la temperatura, se puede concluir que bajo las condiciones de este trabajo, un aumento de la temperatura de activación de  $600$  a

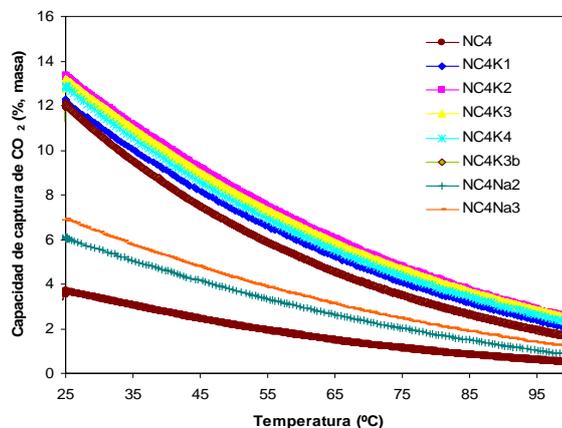
700 °C, produce un carbón activado con mayor tamaño de poro y menor volumen de microporos estrechos, lo que *a priori* es desfavorable desde el punto de vista de la aplicación final.

También se concluye que, bajo las condiciones estudiadas, para una temperatura de activación de 600 °C, el hidróxido de potasio, KOH, ha resultado ser un mejor agente activante que el hidróxido de sodio, NaOH.

#### 3.2.2.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras se evaluó en una termobalanza Setaram TG92, mediante la realización de experimentos de adsorción no isotérmicos, como se ha descrito en el Capítulo 2.

En la Figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos para los carbones activados químicamente en KOH y NaOH. En dicha figura se representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, expresada como porcentaje en masa (g CO<sub>2</sub> adsorbidos por cada 100 g de muestra) en función de la temperatura.



**Figura 3.7** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados químicamente mediante hidróxidos, utilizando residuos de café postconsumo como material de partida.

En primer lugar, cabe destacar que todas las muestras presentan la máxima capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C, y que un incremento de la temperatura supone un descenso de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, como predice el equilibrio de los procesos de fisorción. En segundo lugar, hay que destacar que todas las muestras activadas químicamente tanto con KOH como con NaOH presentan mayor capacidad de captura que el carbonizado de partida en todo el intervalo de temperatura estudiado. Y en tercer lugar, las muestras activadas químicamente con KOH presentan una capacidad de

captura de CO<sub>2</sub> aproximadamente dos veces mayor que la de las muestras activadas químicamente con NaOH, debido al mayor desarrollo textural que se consigue usando como agente activante KOH en lugar de NaOH.

En la Figura 3.7 se puede observar cómo la mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> corresponde a las muestras NC4K2 y NC4K3 a 25 °C, con valores de 13,2 %. Como se observa en la Tabla 3.4, los parámetros texturales de ambas muestras presentan valores muy similares, aunque la muestra NC4K3 es la que tiene un mayor porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen total de poros, como se ha visto en la Figura 3.5.

En la Tabla 3.5 se muestran las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> en % en masa de las diferentes muestras a 25 °C y 100 °C

**Tabla 3.5.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> del carbonizado y de las muestras activadas con KOH y NaOH a 25 °C y 100 °C

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% , masa)	
	25 °C	100 °C
NC4	3,7	0,5
NC4K1	12,2	2,0
NC4K2	13,2	2,4
NC4K3	13,2	2,4
NC4K4	12,9	2,3
NC4K3b	12,1	1,6
NC4Na2	6,0	0,8
NC4Na3	6,8	1,2

### 3.2.3. ACTIVACIÓN FÍSICA DE RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO

#### 3.2.3.1. Parte experimental

El material de partida utilizado es el descrito en el Apartado 3.2.1, es decir, los residuos de café postconsumo una vez descapsulados y secos. Se tomó una submuestra representativa de unos 20 g, que fue sometida a un proceso de carbonización similar al descrito en el Apartado 3.2.2.1, aunque con una temperatura final de 600 °C. Esta temperatura de carbonización se seleccionó en base al perfil de pirólisis mostrado en la

Figura 3.3 En este perfil se observa que a partir de 600 °C la masa se mantiene aproximadamente constante, ya que ha evolucionado la mayor parte de los volátiles presentes en el material de partida.

Tras el proceso de carbonización, se llevó a cabo el proceso de activación física del carbonizado mediante gasificación con CO<sub>2</sub>. A pesar que el uso de vapor de agua está más extendido en la industria para la producción de carbones activados, en esta Memoria se ha utilizado CO<sub>2</sub> como agente activante, debido a la experiencia previa del Grupo de Investigación en el que se ha llevado a cabo este trabajo [PIS, 1990; PIS, 1998; PLAZA, 2007]. El uso de CO<sub>2</sub> permite un mayor control del desarrollo de porosidad, ya que la cinética de la reacción de gasificación con CO<sub>2</sub> es más lenta que con vapor de agua, permitiendo un quemado más homogéneo del precursor. Además, la activación con CO<sub>2</sub> genera principalmente microporosidad, a diferencia de la activación con vapor de agua, que también crea meso y macroporosidad desde los primeros estadios de la activación [MOLINA-SABIO, 1996].

El dispositivo experimental en el que se llevó a cabo la activación con CO<sub>2</sub> de los carbonizados procedentes de residuos de café postconsumo, que consta de horno con control de temperatura y un reactor de cuarzo compuesto de dos piezas, ya se ha descrito en el Apartado 2.2.2.

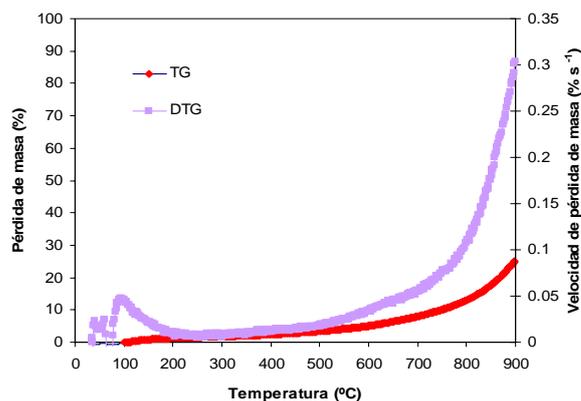
#### Protocolo de la activación física con CO<sub>2</sub>

Se dispuso un lecho de aproximadamente 3 g de muestra seca en el reactor de cuarzo, y se inertizó con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>, a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, el reactor se introdujo en un horno vertical, previamente calentado a la temperatura seleccionada para llevar a cabo la activación, y se esperó a que la muestra alcanzase dicha temperatura. Una vez se estabilizó la temperatura se cambió el gas de inertización, N<sub>2</sub>, al gas activante, utilizando un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>. La duración de esta etapa estuvo determinada por el grado de activación que se desee alcanzar, que se ha calculado como el porcentaje de pérdida de masa debido a la activación, referido a la masa inicial de muestra seca:

$$\% \text{ grado de quemado} = 100 (m_i - m_f) / m_i$$

donde  $m_i$  y  $m_f$  son las masas inicial y final de la muestra carbonizada y activada, respectivamente.

Con el objetivo de seleccionar una temperatura de activación adecuada se realizó, previamente, un experimento de gasificación no isotérmico en CO<sub>2</sub> del carbonizado obtenido a 600 °C, NC6, en la termobalanza Mettler Toledo TG/DSC1. En la Figura 3.8 se pueden observar los perfiles de pérdida de masa y de velocidad de pérdida de masa, del carbonizado sometido a una rampa de calentamiento de 15 °C/min en un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> hasta una temperatura máxima de 900 °C.



**Figura 3.8.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG), durante la gasificación no isotérmica (15 °C/min) en 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>, del carbonizado obtenido a 600 °C a partir de residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>, NC6.

La pérdida de masa que tiene lugar a temperaturas inferiores a 100 °C, se debe a la pérdida de humedad. La gasificación con CO<sub>2</sub> no comienza hasta aproximadamente 500 °C y se intensifica de manera notable a partir de 800 °C. En base a los resultados del perfil de la Figura 3.7, se seleccionó una temperatura de activación de 700 °C, ya que a temperaturas superiores la reacción sería muy rápida y a temperaturas inferiores el proceso se prolongaría excesivamente. Una vez seleccionada la temperatura de activación, el carbonizado de los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup> se activó hasta tres grados distintos de quemado: 29, 36 y 41 %, dando lugar a las muestras: NC6A29, NC6A36 y NC6A41. Como ejemplo de la nomenclatura utilizada, NC6A29 indica un carbón activado procedente de residuos de café postconsumo (N), carbonizado a 600 °C en N<sub>2</sub> (NC6), activado posteriormente en CO<sub>2</sub> a 700 °C (NC6A), hasta un grado de quemado del 29 % (NC6A29).

### 3.2.3.2. Caracterización química

La Tabla 3.6. muestra el análisis inmediato y elemental del material de partida (N) y del carbonizado a 600 °C (NC6).

**Tabla 3.6.** Análisis inmediato y elemental de los residuos de café postconsumo, N, y del carbonizado a 600 °C, NC6

Muestra	Análisis Inmediato (% , bs)		Análisis Elemental (% , cp)				
	MV	Cenizas	C	H	N	S	O
NC6	4,5	14,6	86,3	2,5	4,9	0,0	6,3

bs: expresado en base seca; cp: expresado en base combustible puro.

El contenido de materia volátil de NC6, 4,5 %, es muy inferior a la del carbonizado obtenido a 400 °C, (NC4, Tabla 3.2). También aumenta el contenido de carbono y disminuye el contenido de hidrógeno y oxígeno de NC6 con respecto a NC4. Asimismo, aumenta el grado de aromaticidad del carbonizado NC6, expresado por el valor de su relación atómica H/C, 0,35, frente a un valor de 0,55 para NC4.

En la Tabla 3.7 se recogen los rendimientos obtenidos tras la activación con CO<sub>2</sub>, expresados en gramos de carbón activado por cada 100 gramos de biomasa original. Obviamente, el rendimiento global disminuye a medida que aumenta el grado de quemado.

**Tabla 3.7.** Rendimientos de las muestras, pH<sub>pzc</sub> y densidad de He

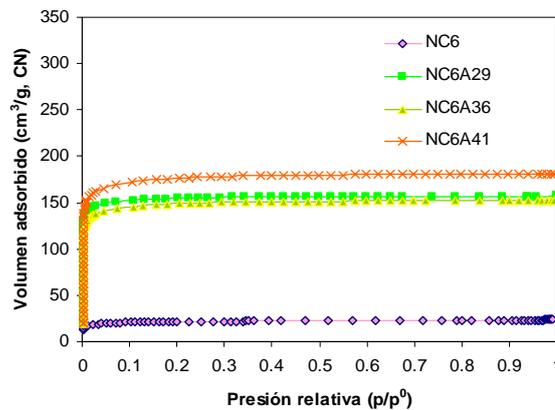
Muestra	Tiempo de activación (h)	Rendimiento (g/100g N)	pH <sub>PZC</sub>	Densidad de He (g cm <sup>-3</sup> )
N	-	100	5,2	1,37
NC6	0,5	23	9,6	1,44
NC6A29	37,5	16	9,9	1,69
NC6A36	57,5	15	10,1	1,72
NC6A41	75,5	14	10,0	1,83

Los valores del punto de carga cero (pH<sub>pzc</sub>), tanto del carbonizado, NC6, como de los carbones activados son próximos a 10, indicando que tienen un carácter marcadamente básico. Esta basicidad se explica por la deslocalización electrónica de las capas grafénicas, que aumenta con la activación debido al tratamiento térmico asociado.

En lo que respecta a la densidad de helio, el proceso de activación hace que tenga lugar una reordenación de la estructura de los carbones, que se traduce en un aumento de la densidad de helio al aumentar el grado de activación, aunque todavía se encuentran lejos de la densidad del grafito ( $2,23 \text{ g cm}^{-3}$ ).

### 3.2.3.3. Caracterización textural

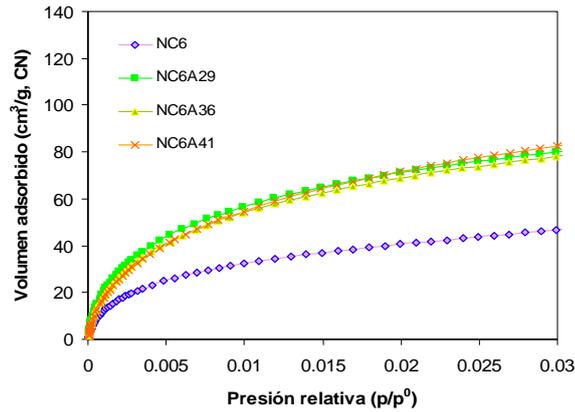
En la Figura 3.9 se pueden observar las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  de la muestra carbonizada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , NC6, y de los carbones activados en  $\text{CO}_2$ , obtenidos a partir de los residuos de café postconsumo.



**Figura 3.9.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  de la serie NC6 (residuos de café postconsumo carbonizados a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y activados en  $\text{CO}_2$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

El carbonizado NC6 adsorbe poco  $\text{N}_2$  debido a su bajo desarrollo textural. Sin embargo, las muestras activadas con  $\text{CO}_2$  presentan mayor adsorción de  $\text{N}_2$ , ya que la activación desarrolla la microporosidad incipiente del carbonizado. Las isotermas son de tipo I, características de sólidos fundamentalmente microporosos (no se observa bucle de histéresis). La cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbida aumenta ligeramente con el grado de quemado.

Las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  de estos materiales se presentan en la Figura 3.10. Las isotermas de las muestras activadas son similares entre sí; presentan isotermas de tipo I, y mayor capacidad de adsorción que el carbonizado de partida. Observando con detalle la figura se puede ver que la muestra NC6A29 presenta una capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  ligeramente superior a bajas presiones relativas, lo que indica que esta muestra tiene una microporosidad más estrecha. A presión atmosférica, el carbón que adsorbe mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  es NC6A41.



**Figura 3.10.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de la serie NC6 (residuos de café postconsumo carbonizados a 600 °C y activados en CO<sub>2</sub> a 700 °C).

En la Tabla 3.8 se presentan los parámetros texturales de las muestras activadas y del carbonizado de partida, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las muestras NC6A29 y NC6A36 son completamente microporosas, ya que el volumen de microporos obtenido por el método DR aplicado a la isoterma de nitrógeno, V<sub>DR</sub>, constituye el 100 % del volumen total de poros, V<sub>p</sub>, tomando ambos un valor de 0,24 cm<sup>3</sup>/g, mientras que para el caso de la muestra NC6A41 este porcentaje baja al 85 % debido al ensanchamiento de los microporos al aumentar al grado de quemado (véase el incremento de L<sub>DR</sub> y L<sub>0</sub>).

**Tabla 3.8.** Parámetros de caracterización textural del carbonizado a 600 °C y de las muestras activadas con CO<sub>2</sub>, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

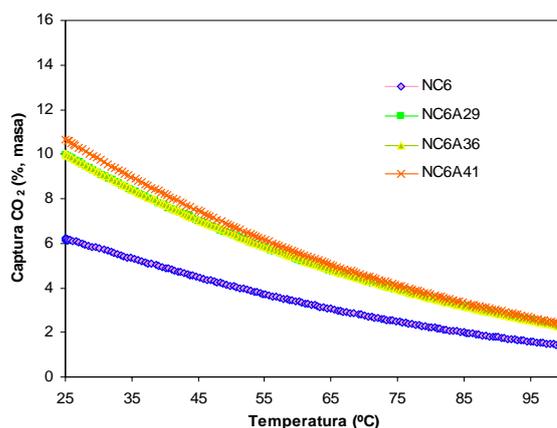
Muestra	Isotherma adsorción N <sub>2</sub> a -196°C				Isotherma adsorción CO <sub>2</sub> a 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
NC6	84	0,04	0,03	2,1	0,14	0,5
NC6A29	593	0,24	0,24	0,8	0,25	0,5
NC6A36	568	0,24	0,24	1,0	0,25	0,5
NC6A41	673	0,28	0,24	1,3	0,27	0,6

En la Tabla 3.8 también se puede observar que el volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, determinado a partir de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub>, aumenta tras la activación pasando de 0,14 cm<sup>3</sup>/g para NC6 a 0,25 cm<sup>3</sup>/g para NC6A29. No obstante, el incremento del desarrollo textural al aumentar el grado de quemado es somero en el intervalo estudiado.

Por otra parte, los resultados mostrados en la Tabla 3.8. indican que en el caso del carbonizado, NC6, y de las muestras activadas, NC6A29 y NC6A36, el volumen total de poros obtenido a partir de la isoterma de N<sub>2</sub>, V<sub>p</sub>, es ligeramente menor que el volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, calculado a partir de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub>. Esto es debido a que la adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C se encuentra impedida cinéticamente por la baja temperatura a la que se lleva a cabo. En este caso la microporosidad es muy estrecha (ultramicroporosidad) o existen constricciones en la entrada de los poros de estos materiales [RODRIGUEZ-REINOSO, 1984]. En el caso de la muestra NC6A41, V<sub>p</sub> es mayor que W<sub>0</sub> indicando que en esas condiciones la gasificación de CO<sub>2</sub> ha eliminado las constricciones presentes en los microporos, desarrollando una microporosidad más ancha, y permitiendo la entrada de N<sub>2</sub> a -196 °C. No obstante, las diferencias entre V<sub>p</sub> y W<sub>0</sub> son muy pequeñas para todos los materiales de la serie NC6, lo que indica que presentan una microporosidad relativamente estrecha y muy homogénea [GARRIDO, 1987].

### 3.2.3.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie NC6Ax, se evaluó en una termobalanza, mediante experimentos no isotérmicos, a presión atmosférica y en flujo de CO<sub>2</sub>, como se ha descrito en el Apartado 2.1. La Figura 3.11 representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, expresada como porcentaje en masa (g CO<sub>2</sub> adsorbidos por cada 100 g de muestra) en función de la temperatura.



**Figura 3.11.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie NC6, utilizando residuos de café postconsumo como material de partida.

Todas las muestras, al igual que pasaba con las activadas químicamente, presentan la máxima capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C, y la capacidad disminuye

continuamente con la temperatura, como predice el equilibrio de los procesos de fisisorción (exotérmicos). La muestra NC6A41 presenta una capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C ligeramente superior al resto de los carbones, con un valor de 10,5 %; este valor de captura se va igualando a medida que aumenta la temperatura, hasta que a 100 °C las tres muestras activadas físicamente presentan una capacidad de captura similar (2,2 %). En la Tabla 3.9 se muestran las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> en % en masa de las diferentes muestras a 25 °C y a 100 °C.

**Tabla 3.9.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> del carbonizado y de las muestras activadas con CO<sub>2</sub>

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% , masa)	
	25 °C	100 °C
NC6	6,2	1,4
NC6A29	9,9	2,2
NC6A36	10,0	2,2
NC6A41	10,5	2,2

#### 3.2.4. CONFORMADO DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO

En este trabajo se ha estudiado la posibilidad de conformar los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>, en forma de pastillas, pélets o aglomerados, ya que como se observó en la Tabla 3.1, se encuentran en forma pulverulenta, presentando un tamaño de partícula demasiado fino para poder ser utilizados en un proceso de adsorción en lecho fijo. Su conformado permitiría solventar los problemas de caída de presión.

En el apartado siguiente se describen los experimentos realizados para llevar a cabo el conformado del material, en esencia lo que se realizó fue un peletizado del mismo sin uso de ningún tipo de ligante. Para ello es necesario que la muestra tenga, en primer lugar, una humedad adecuada y, en el caso de muestras biomásicas, distintos constituyentes que se encuentran presentes en la biomasa, tales como lignina, proteínas, pectina, aceites, resina, etc., pueden actuar como ligantes naturales. En el proceso de peletizado, al aumentar la presión, algunos de estos componentes funden por efecto del calor producido, que al enfriar actúan como ligantes naturales ejerciendo un efecto de puentes o uniones sólidas entre las partículas [KALIYAN, 2010].

### 3.2.4.1. Parte experimental

El material de partida fueron los residuos de café postconsumo que se han descrito en el Apartado 3.2.1, con la distribución de tamaños de la Tabla 3.1. El proceso de conformado se realizó en una prensa peletizadora a escala de laboratorio. En la Figura 3.12 se muestra un detalle de la peletizadora, donde se puede observar el troquel superior y la base de acero donde se encuentra un disco que dispone de una cavidad cilíndrica central con un diámetro que ha de ser igual a los troqueles superior e inferior (no visible en la fotografía).



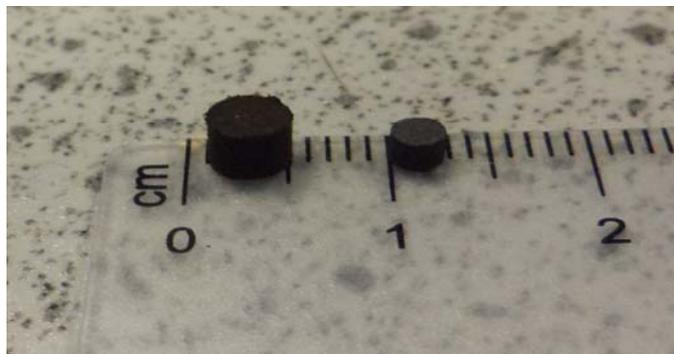
**Figura 3.12.** Detalle del troquel y disco de la peletizadora de laboratorio.

La muestra que se quiere conformar se carga en la cavidad central (con el troquel inferior en posición de carga, como se muestra en la Figura 3.12) y a continuación se compacta mediante la compresión mecánica de los troqueles, que son accionados mediante un volante de fuerza. La unidad dispone de distintos juegos de troqueles y disco que permiten obtener pélets con diámetros de 2, 4, 6 y 8 mm. En los experimentos realizados en este apartado se empleó el juego de 4 mm. En la Figura 3.13 se puede ver la apariencia de los pélets obtenidos.



**Figura 3.13.** Pélets “verdes” obtenidos a partir de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>.

Los pélets “verdes” se sometieron a un proceso de activación con  $\text{CO}_2$  en un solo paso. Se evita así la etapa intermedia de carbonización en atmósfera de nitrógeno descrita en el Apartado 3.2.3.1, sometiendo a la biomasa a un único tratamiento térmico, que se realiza directamente en atmósfera de  $\text{CO}_2$ . El objetivo es maximizar el rendimiento global y someter a los pélets al menor estrés térmico posible, para que no se disgreguen. En la Figura 3.14 se puede ver una fotografía donde se muestra un pélet “verde” y un pélet ya activado.



**Figura 3.14.** Pélets de café postconsumo antes y después de la activación con  $\text{CO}_2$ .

Como se puede observar en la figura, la estructura y la integridad de los pélets se conservan tras la activación, aunque el tamaño se reduce de manera considerable a consecuencia de la pérdida de volátiles.

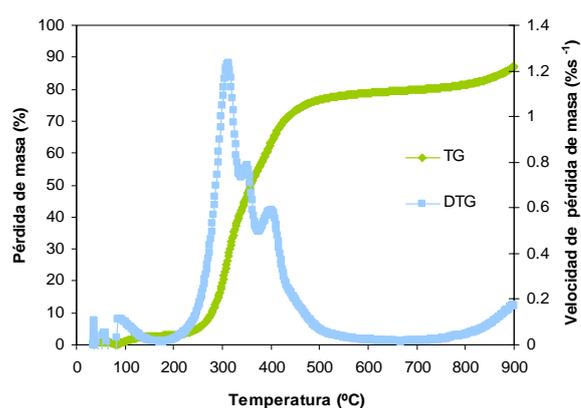
#### Protocolo de activación en una sola etapa

La activación con  $\text{CO}_2$  en un solo paso de los pélets de café postconsumo, se llevó a cabo en el reactor de cuarzo y elementos auxiliares descritos en el Apartado 2.2.2. Se dispuso un lecho de unos 3 g de pélets en el reactor, y se inertizó con un caudal de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ , a temperatura ambiente, durante 30 min. A continuación, se cambió

el gas de alimentación a  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CO}_2$ , y se introdujo el reactor en el horno, inicialmente a temperatura ambiente. Este caudal de  $\text{CO}_2$ , superior al utilizado en el Apartado 3.2.3.1 fue seleccionado en base a las condiciones óptimas recogidas en la bibliografía [LUA, 2000; YANG, 2010]. Los pélets fueron sometidos a un calentamiento lento, con una rampa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para permitir una liberación de volátiles controlada, hasta alcanzar la temperatura de activación, y se mantuvieron a esa temperatura durante un tiempo determinado (tiempo de activación). Una vez transcurrido este tiempo, se cambió de nuevo el gas de alimentación a  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$  para detener la activación, y se dejó de suministrar potencia al horno, dejando enfriar la muestra en su interior de forma lenta.

Las muestras así obtenidas se denominaron con la letra *P* (pélets), seguida de la letra *A* (activación con  $\text{CO}_2$ ), de la temperatura de activación, y por último, del tiempo de activación (en min). Así por ejemplo, la muestra PA700-480 sería la muestra de los pélets activados con  $\text{CO}_2$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 480 min (8 h).

A fin de seleccionar una temperatura de activación adecuada, se obtuvo el perfil de reactividad no isotérmica de los pélets de residuos de café en la termobalanza Mettler Toledo TG/DSC1. En la Figura 3.15 se pueden ver los perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG), de los pélets sometidos a una rampa de calentamiento de  $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , en un flujo de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CO}_2$  desde temperatura ambiente hasta  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.15.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de los pélets de café durante su gasificación en  $\text{CO}_2$  en termobalanza ( $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CO}_2$ ).

Los perfiles de pérdida de masa y de velocidad de pérdida de masa en atmósfera de  $\text{CO}_2$  son muy similares a los observados en  $\text{N}_2$  hasta una temperatura de aproximadamente  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (*cf.* Figura 3.3), momento en que comienza a tener lugar la

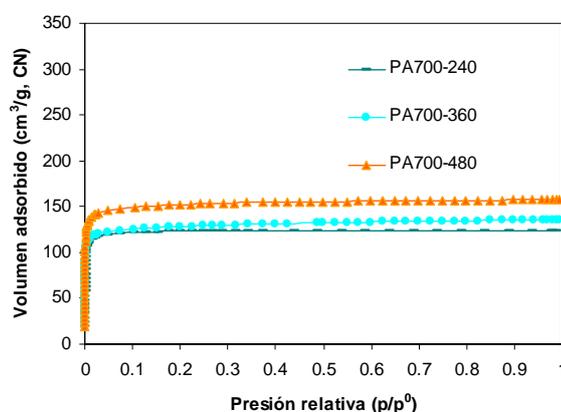
gasificación con  $\text{CO}_2$ , que se intensifica a partir de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . La pérdida de masa entre  $250$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , se debe a la descomposición térmica de biopolímeros estructurales de la biomasa, como se discutió en el Apartado 3.2.1.

En base al perfil de reactividad mostrado en la Figura 3.15, se seleccionó la temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  para llevar a cabo la activación con  $\text{CO}_2$ . A temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  la reacción de gasificación es muy intensa, por lo que podría tener lugar una activación no homogénea, que tuviese lugar principalmente en el exterior de las partículas, mientras que a temperaturas inferiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , la reactividad con el  $\text{CO}_2$  es muy baja, por lo que las activaciones serían demasiado prolongadas en el tiempo.

Una vez seleccionada la temperatura de trabajo, se llevó a cabo la activación de los pélets de residuos de café postconsumo siguiendo el protocolo descrito anteriormente, para tres tiempos de activación: 240, 360 y 480 min. De esta forma se obtuvieron 3 muestras que se denominaron: PA700-240, PA700-360 y PA700-480.

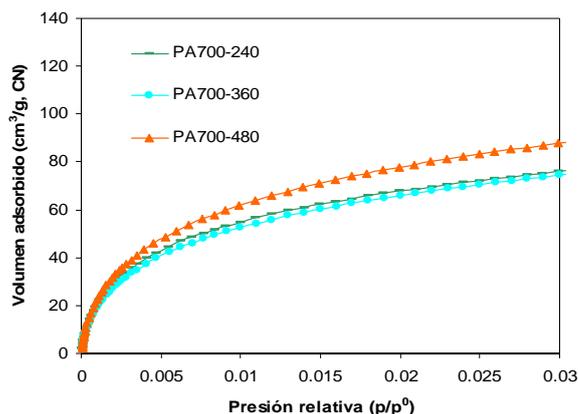
#### 3.2.4.2. Caracterización textural

La Figura 3.16 muestra las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de la muestras procedentes de los pélets de café activados en un solo paso con  $\text{CO}_2$ . Las isotermas son de tipo I, características de sólidos fundamentalmente microporosos, lo que es en principio adecuado para su aplicación como adsorbentes de  $\text{CO}_2$ . Como se observa en la figura, a medida que aumenta el tiempo de activación, aumenta la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido, debido al incremento del volumen de microporos por la reacción de gasificación del carbono con  $\text{CO}_2$ .



**Figura 3.16.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de la serie de los pélets de café postconsumo activados en  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CO}_2$  en una sola etapa a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figura 3.17 muestra las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de los pélets de residuos de café postconsumo activados. La tendencia es similar a la observada con las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>: al aumentar el tiempo de activación aumenta la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida, lo que implica que aumenta el volumen de microporos estrechos. No obstante, la diferencia sólo es significativa al aumentar el tiempo de activación de 240 a 480 min, mientras que un incremento de 240 a 360 min, apenas modifica las isotermas de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>.



**Figura 3.17.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de la serie de los pélets de café postconsumo activados en 100 cm<sup>3</sup>/min CO<sub>2</sub> en una sola etapa a 700 °C.

En la Tabla 3.10 se presentan los valores de los parámetros de caracterización textural de los pélets activados, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.10.** Parámetros de caracterización textural, determinados a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> para los pélets de café postconsumo activados con CO<sub>2</sub>

Muestra	Isoterma adsorción N <sub>2</sub> -196°C				Isoterma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
PA700-240	475	0,21	0,7	0,19	0,23	0,5
PA700-360	491	0,21	0,9	0,20	0,23	0,5
PA700-480	585	0,24	0,9	0,24	0,27	0,5

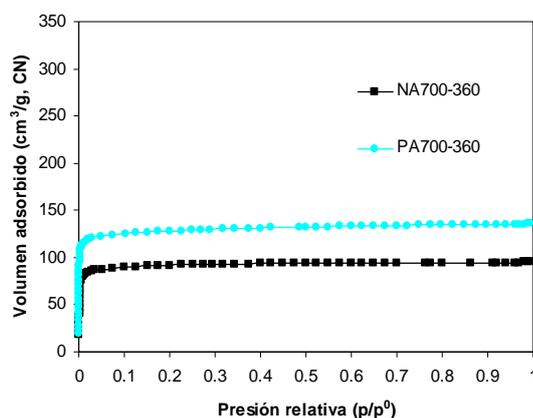
En la tabla se puede ver que los carbones activados son fundamentalmente microporosos ya que el volumen de microporos obtenido mediante el método DR aplicado a la isoterma de N<sub>2</sub> (V<sub>DR</sub>), representa entre el 90-100 % del volumen total de poros (V<sub>p</sub>). Se corrobora que el volumen total de poros aumenta con el tiempo de activación, lo que ya se infería de la Figura 3.16, alcanzando un valor de 0,24 g/cm<sup>3</sup>

para un tiempo de 480 min. El volumen de microporos ( $V_{DR}$ ) sigue la misma tendencia. Además, se observa un ensanchamiento del tamaño de los microporos ( $L_{DR}$ ) al aumentar el tiempo de activación.

El volumen de microporos estrechos ( $W_0$ ), determinado a partir de las isotermas de adsorción de  $CO_2$ , también aumenta al pasar de un tiempo de activación de 360 a 480 min, lo que indica que se sigue creando microporosidad estrecha. El volumen total de poros determinado a partir de la isoterma de nitrógeno ( $V_p$ ), es ligeramente inferior al volumen de microporos estrechos ( $W_0$ ), calculado a partir de la isoterma de adsorción de  $CO_2$ . Como ya se ha indicado anteriormente, esto es debido a la presencia de microporosidad muy estrecha, así como constricciones a la entrada de los poros, que ralentizan la difusión de  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  [RODRIGUEZ-REINOSO, 1984].

Con el objeto de evaluar la influencia que puede tener el proceso de peletizado en la activación, se activó una muestra de residuos de café postconsumo no conformada,  $N$ , siguiendo el protocolo detallado en el Apartado 3.2.4.1, durante un tiempo de 360 min. Dicha muestra, denominada NA700-360, fue entonces comparada con su homóloga conformada, PA700-360.

En la Figura 3.18 se pueden ver las isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  de ambas muestras.



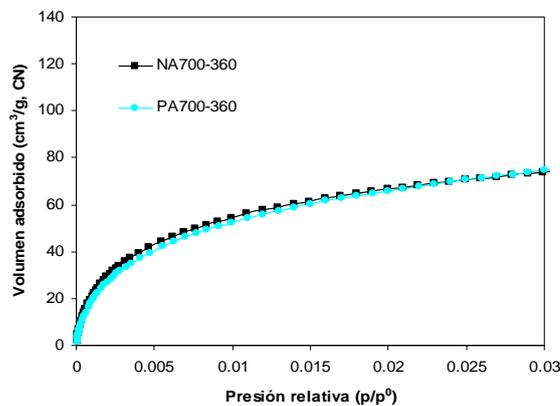
**Figura 3.18.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  de las muestras NA700-360 y PA700-360 procedentes de los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>.

Las isotermas son de tipo I, lo que indica que las dos muestras son microporosas. No obstante, hay una clara diferencia entre ambas muestras: la muestra que fue activada tras ser peletizada, PA700-360, presenta una capacidad de adsorción superior que la muestra de residuos de café postconsumo que fue activada sin ser previamente

conformada, NA700-360. Es decir: para un mismo tiempo de activación, la muestra conformada presenta mayor volumen de poros, o lo que es lo mismo, el proceso de conformado ejerce un efecto positivo en lo que respecta al desarrollo textural.

La pérdida de masa durante el proceso de activación fue semejante para ambas muestras, por lo que se infiere que la muestra pulverulenta, *N*, que presenta mayor relación superficie externa respecto a su volumen, presenta mayor grado de quemado en superficie, mientras que en el caso de la muestra conformada, *P*, que tiene un tamaño de partícula un orden de magnitud superior, presenta una activación más homogénea en todo su volumen, desarrollando en mayor medida la microporosidad.

En la Figura 3.19 se puede ver la comparación entre las isotermas de CO<sub>2</sub> a 0 °C de ambas muestras. En este caso no se observan diferencias significativas.



**Figura 3.19.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de las muestras NA700-360 y PA700-360, procedentes de los residuos de café postconsumo *Nespresso*<sup>®</sup>.

En la Tabla 3.11 se muestran los parámetros de caracterización textural de las muestras PA700-360 y NA700-360. En la tabla se refleja lo que anteriormente se observó a partir de la comparación de las isotermas de N<sub>2</sub>: la muestra peletizada, PA700-360, presenta mayor superficie BET, 491 m<sup>2</sup>/g, que la muestra pulverulenta, NA700-360, 378 m<sup>2</sup>/g. Asimismo, la muestra conformada tiene mayor volumen de poros, V<sub>p</sub>, que la muestra no conformada. Además se corrobora que ambas muestras son esencialmente microporosas ya que el volumen de microporos totales, V<sub>DR</sub>, supone más del 95 % del volumen total de poros. Más aún, el tamaño medio de microporo, L<sub>DR</sub>, de la muestra conformada es ligeramente menor que el de la muestra pulverulenta, lo que es favorable desde el punto de vista de la aplicación final. La microporosidad estrecha, evaluada a partir de la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C, no parece verse afectada por el proceso

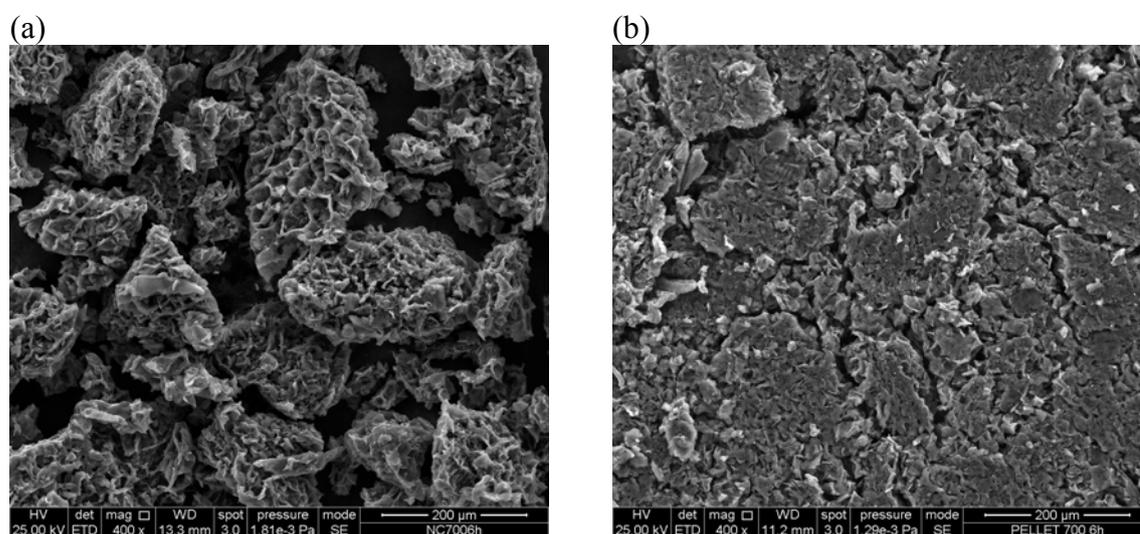
de conformado, ya que como se observa en la Tabla 3.11, tanto el volumen de microporos estrechos,  $W_0$ , como el tamaño medio de poro,  $L_0$ , son iguales para ambas muestras.

**Tabla 3.11.** Parámetros de caracterización textural de las muestras NA700-360 y PA700-360 determinados a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$

Muestra	Isotherma adsorción $N_2$ -196°C				Isotherma adsorción $CO_2$ 0°C	
	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$L_{DR}$ (nm)	$V_{DR}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$W_0$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$L_0$ (nm)
PA700-360	491	0,21	0,9	0,20	0,23	0,5
NA700-360	378	0,15	1,0	0,15	0,23	0,5

### 3.2.4.3. Caracterización morfológica

A fin de ver el efecto que puede tener el proceso de peletizado sobre los residuos de café postconsumo a nivel microestructural, se obtuvieron una serie de microfotografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 3.20 se puede apreciar la diferencia entre la muestra sin peletizar, NA700-360, y la muestra peletizada, PA700-360.



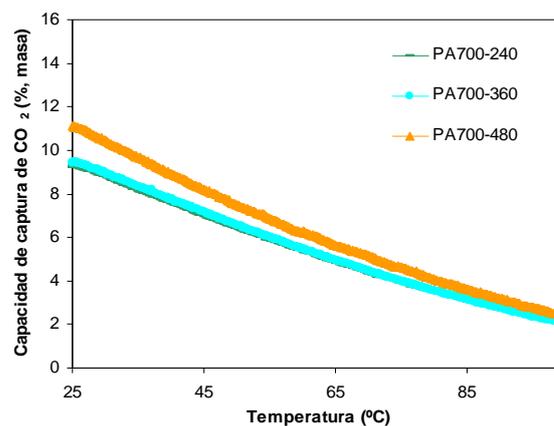
**Figura 3.20.** Imágenes SEM de: a) NA700-360 y b) PA700-360.

En la micrografía de NA700-360 (Figura 3.20a) se observan perfectamente los gránulos independientes, que conservan la morfología característica de su origen vegetal. La micrografía del material conformado (Figura 3.21b) muestra una superficie continua, aunque se distinguen los gránulos que conforman el pélet. Este tipo de materiales habitualmente se definen como materiales bidispersos, ya que están formados

por una matriz macroporosa en la que se encuentran embebidos los gránulos microporosos. Esta naturaleza mixta del adsorbente puede tener repercusión en el proceso de adsorción, ya que aparecerán dos resistencias en serie a la transferencia de materia: la resistencia en los macroporos, que dependerá del tamaño de la partícula, y la resistencia en los microporos, que dependerá del tamaño de los gránulos microporosos [RUTHVEN, 1984].

#### 3.2.4.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los pélets activados, obtenidos a partir de los residuos de café postconsumo, se evaluó a presión atmosférica en una termobalanza, mediante experimentos no isotérmicos, en 50 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>, como se ha descrito en el Apartado 2.1. En la Figura 3.21 se representa la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido, expresado en porcentaje en masa, frente a la temperatura.



**Figura 3.21.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de los pélets de café postconsumo, activados en 100 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> en una sola etapa a 700 °C.

Como era de esperar, todas las muestras presentan la máxima capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C (entre 9,5 y 11 %). Un incremento de la temperatura implica una reducción en la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida. A 100 °C, la capacidad de captura se sitúa en torno a 2-2,5 %.

En la Tabla 3.12 se muestran ver las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a 25 y a 100 °C de las tres muestras peletizadas.

**Tabla 3.12.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de los pélets de café postconsumo

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% masa)	
	25 °C	100 °C
PA700-240	9,5	2,0
PA700-360	9,5	2,0
PA700-480	11,0	2,5

La muestra que presenta mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en todo el intervalo de temperaturas es PA700-480, con un 11 % a 25 °C y 2,5 % a 100 °C. Esto es acorde con los resultados de caracterización textural de las muestras. Como se ha visto en el Apartado 3.2.4.2, la muestra PA700-480 es la que tiene el mayor volumen de microporos estrechos,  $W_0$  (ver Tabla 3.10), que es el principal responsable de la adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica [MARTÍN, 2010; PLAZA, 2009; PRESSER, 2011]. Los otros carbones activados, PA700-240 y PA700-360, alcanzan unos valores de capacidad de captura prácticamente iguales, de 9,5 % a 25 °C y de 2 % a 100 °C, lo cual también se podía prever dado que tienen el mismo valor del volumen de microporos estrechos,  $W_0 = 0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Tabla 3.10).

### 3.3. COMPENDIO DE RESULTADOS

La activación física y la activación química de residuos de café postconsumo, han dado lugar a unos carbones activados con un buen desarrollo textural y unas elevadas capacidades de captura de CO<sub>2</sub>.

En el caso de la activación química se han obtenido materiales con una superficie aparente BET de 1082 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,51 cm<sup>3</sup>/g, con rendimientos globales que oscilan entre el 7 y el 15 %. Durante la activación física con CO<sub>2</sub> en dos etapas, carbonización y posterior activación, se han alcanzado superficies aparentes BET más moderadas, de 673 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poros de hasta 0,28 cm<sup>3</sup>/g, con rendimientos globales entre 14 y 16 %.

Se han obtenido carbones activados a partir de residuos de café postconsumo en forma de pélets, mediante activación física con CO<sub>2</sub> en una sola etapa del material previamente conformado. Mediante este procedimiento se obtuvieron muestras con

valores de superficies aparentes BET de hasta 585 m<sup>2</sup>/g y volumen de poros de 0,24 cm<sup>3</sup>/g, con rendimientos finales en torno a 15-18 %.

Si bien la activación química ha permitido desarrollar los carbones (pulverulentos) con mayor desarrollo textural (y consecuentemente con mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica), el impacto ambiental de esta tecnología la convierte, *a priori*, en un proceso menos atractivo. La activación física, es un proceso más sencillo y económico, ya que no requiere etapas de lavado, ni llevar a cabo la recuperación y recirculación del agente activante. Además, se ha demostrado que la activación física puede realizarse en una sola etapa, con el consecuente ahorro energético, con el material ya conformado sin que este se desintegre, acortando el tiempo de activación y aumentando el rendimiento global del proceso. Por estos motivos, se considera que la activación física con CO<sub>2</sub> en una sola etapa, es el método más adecuado para la obtención de carbones activados procedentes de los residuos de café postconsumo, para su aplicación posterior a la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

Se ha comprobado que existe una correspondencia entre el volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. Así para el caso de las muestras de café activadas químicamente, el máximo de captura a 25 °C (~13 %), se obtuvo con la muestra NC4K3 que presenta los microporos más estrechos de la serie NC4K. De igual modo, de entre las muestras activadas físicamente en dos etapas, la muestra que presentó un mayor porcentaje de captura a 25 °C (10,5 %), fue la muestra NC6A41, que también tiene el mayor volumen de microporos estrechos de la serie (0,27 cm<sup>3</sup>/g). En el caso de los pélets de café activados con CO<sub>2</sub> en una sola etapa, también se cumple el mismo comportamiento, siendo la muestra PA700-480 la que mostró una mayor capacidad de captura de la serie a 25 °C (~11 %), y la que también tenía un mayor volumen de microporos estrechos de la serie de pélets obtenidos a partir de residuos de café postconsumo (0,27 cm<sup>3</sup>/g).

Dados los buenos resultados obtenidos en el procesado y conformado de los residuos de café postconsumo, y en su posterior activación con CO<sub>2</sub> en una sola etapa, en lo que se refiere a desarrollo textural y capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, se ha seleccionado la muestra PA700-480, para hacer en cantidad y llevar a cabo los estudios realizados en procesos cíclicos de adsorción de CO<sub>2</sub> que se verán posteriormente en el Capítulo 5 de esta Memoria.

### 3.4. CÁSCARAS DE ALMENDRA

El almendro se cultiva en España desde hace más de 2.000 años, probablemente introducido por los fenicios y posteriormente propagado por los romanos. Dentro del mercado de los frutos secos la almendra ocupa el primer lugar tanto a nivel internacional como a nivel nacional. La producción mundial de almendra ha crecido paulatinamente en los últimos años hasta alcanzar 1,1 Mt en el año 2012, siendo Estados Unidos, y concretamente California, el principal productor de almendras, con 0,89 Mt, seguido a gran distancia por España y Australia con 0,05 Mt [TRADING, 2012].

La cáscara de almendra posee un alto poder calorífico y tiene diferentes usos tanto energéticos (biomasa) como industriales. Con la creciente preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles, la cáscara de almendra y otros residuos agrícolas, han ido tomando un mayor protagonismo como combustible en el uso de calderas de biomasa, ya sean de carácter industrial o de tipo doméstico, así como para la obtención de subproductos de gran interés con aplicaciones dentro del campo de la medicina, la industria biofarmacéutica y el medio ambiente, como son los carbones activados. En la bibliografía se pueden encontrar diversos estudios sobre el uso de la cáscara de almendra como precursor de carbones activados [INIESTA, 2001; LINARES-SOLANO, 1980; MARCILLA, 1982; PLAZA, 2009; RODRIGUEZ-REINOSO, 1984; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1982; SUNA BALCI, 1994; TOLES, 2000; TORREGROSA, 1991].

En esta Memoria se analiza la posibilidad de obtener carbones activados microporosos y de bajo coste, procedentes de cáscara de almendra, mediante la activación física en una sola etapa, usando como agentes activantes O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, con vistas a la aplicación de los carbones activados así obtenidos a la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

#### 3.4.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El material de partida, cáscara de almendra (AS), se redujo de tamaño en dos etapas, primero se trituró en una quebrantadora de mandíbulas a un tamaño inferior a unos 3cm, y posteriormente se molió en un molino de palas provisto de una rejilla con luz de malla de 6 mm. Finalmente, el material fue tamizado, y se seleccionó un tamaño de partícula entre 1 y 3 mm, para llevar a cabo su activación. Este tamaño de partícula permitirá el uso de los adsorbentes obtenidos en un dispositivo de adsorción de lecho fijo.

El análisis elemental e inmediato de la cáscara de almendra, AS (1-3 mm), se puede ver en la Tabla 3.13. La cáscara de almendra tiene un elevado contenido de materia volátil, y un contenido de cenizas muy bajo. También presenta un elevado contenido de carbono (51,4 %), oxígeno (41,6 %) e hidrógeno (6,1 %) debido a los componentes estructurales de la biomasa [CAGNON, 2009].

**Tabla 3.13.** Análisis inmediato y elemental de la cáscara de almendra, AS (1-3 mm)

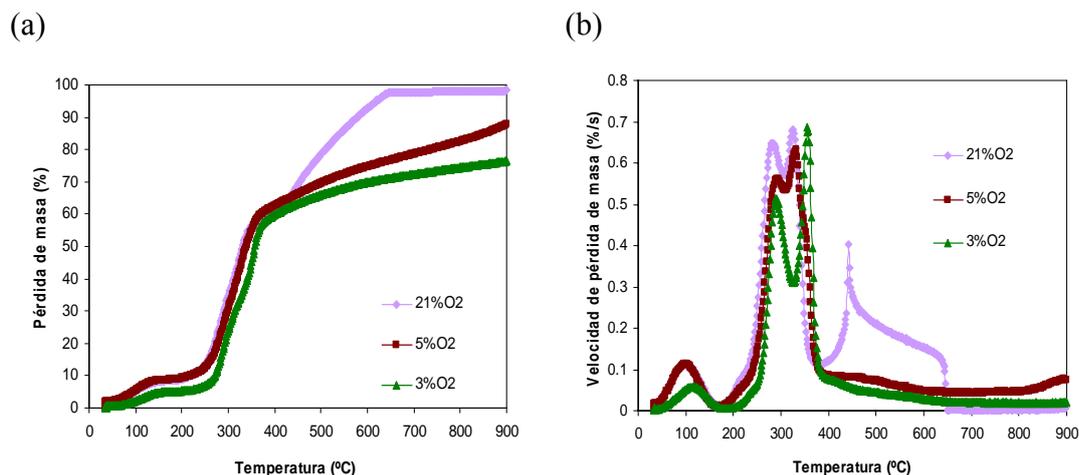
Muestra	Análisis Inmediato (% , bs)		Análisis Elemental (% , cp)				
	MV	Cenizas	C	H	N	S	O
AS	82,3	1,3	51,4	6,1	0,3	0,6	41,6

bs: expresado en base seca; cp: expresado en base combustible puro

### 3.4.2. ACTIVACIÓN FÍSICA CON O<sub>2</sub> EN UNA ETAPA

#### 3.4.2.1. Parte experimental

La cáscara de almendra con tamaño de partícula entre 1 y 3 mm, se sometió a un proceso de activación en una etapa, utilizando oxígeno como agente activante. En este trabajo se ha estudiado la influencia de la concentración de oxígeno en la mezcla activante, realizando activaciones con diferentes porcentajes de oxígeno en N<sub>2</sub>. Asimismo, también se han evaluado varias temperaturas de activación.



**Figura 3.22.** (a) Perfiles de pérdida de masa (TG) y (b) de velocidad de pérdida de masa (DTG) de la cáscara de almendra, AS, durante su combustión en diferentes porcentajes de O<sub>2</sub>: 3, 5 y 21 % (rampa de calentamiento: 15 °C/min, caudal alimentado: 10 cm<sup>3</sup>/min).

Para seleccionar la temperatura de activación, se realizaron perfiles de combustión en la termobalanza Mettler Toledo TG DSC1 utilizando distintos porcentajes de O<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) como agente activante. Los experimentos se realizaron con una velocidad

de calentamiento de 15 °C/min hasta 900 °C, con un caudal total de alimentación 10 cm<sup>3</sup>/min consistente en una mezcla N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, para tres porcentajes distintos de O<sub>2</sub>: 3, 5 y 21%. En la Figura 3.22 se presentan las curvas de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) durante los perfiles de combustión de la cáscara de almendra.

Después de la pérdida inicial de humedad, la velocidad de pérdida de masa aumenta sustancialmente a partir de 250 °C. La pérdida de masa en el intervalo 250-400 °C es debida principalmente a la degradación térmica de la biomasa, ya que su magnitud absoluta no parece verse influenciada en gran medida por la composición de la atmósfera del horno. Por encima de los 400 °C se produce un cambio de pendiente, que varía en función del porcentaje de oxígeno utilizado. De hecho cuando se utiliza una alimentación con 21 % de O<sub>2</sub> (composición del aire) la velocidad de pérdida de masa se dispara, de modo que la combustión es completa al alcanzar los 630 °C. No obstante, cuando la alimentación contiene porcentajes de oxígeno menores, la velocidad de pérdida de masa es más lenta, y e incluso a 900 °C parte del residuo carbonoso permanece sin quemar.

En base a la información anterior, se seleccionaron distintos intervalos de temperatura para llevar a cabo la activación en función de la concentración de O<sub>2</sub> en el gas activante (Tabla 3.14).

**Tabla 3.14.** Intervalos de temperatura de activación, en función de la concentración de O<sub>2</sub> utilizado como agente activante, durante los experimentos de activación de cáscara de almendra, AS, en una sola etapa.

	Concentración de O <sub>2</sub> (%)		
	3	5	21
Temperatura (°C)	650-700	500-650	400-450

#### Protocolo de activación con O<sub>2</sub> en una etapa

El dispositivo experimental en el que se llevó a cabo la activación con O<sub>2</sub> se ha descrito previamente en el Apartado 2.2.2 de esta Memoria. 3 g de cáscara de almendra, AS, con un tamaño de partícula de 1-3 mm, se introdujeron en el reactor de cuarzo y este se inertizó con N<sub>2</sub> durante 30 min a temperatura ambiente antes de introducirlo en el horno. La alimentación del reactor se prepara por mezcla de dos corrientes

individuales de  $N_2$  y  $O_2$  cuyos caudales son regulados mediante controladores de flujo másico. El caudal total de gas empleado para llevar a cabo las activaciones fue en todos los casos de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , de modo que los caudales de  $O_2$  y de  $N_2$  se regularon para obtener la proporción de  $O_2$  deseada: 3, 5 y 21 % (balance  $N_2$ ). Una vez realizada la mezcla, ésta se alimentó al reactor, que se introdujo en el horno vertical previamente calentado a la temperatura seleccionada para llevar a cabo la activación. Transcurrido el tiempo de activación deseado, el reactor se sacó del horno, y se cambió el gas de  $O_2$  a  $N_2$  para detener la activación, dejándose enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de  $N_2$ .

Las muestras activadas se denominaron con el nombre del precursor, AS, seguido del porcentaje de  $O_2$  utilizado en cada caso, de la letra O para denotar que el agente activante empleado fue oxígeno, a continuación la temperatura de activación y el tiempo de activación. Así por ejemplo, la muestra AS3O650-83 corresponde a la muestra activada en un 3 % de  $O_2$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  con un tiempo de activación de 83 min.

#### **3.4.2.2. Caracterización química**

La Tabla 3.15 muestra el rendimiento de las muestras expresado en g de carbón activado obtenido por cada 100 g de biomasa original. El rendimiento varía desde un 16 % para la muestra AS3O650-100, hasta un 30 % para AS21O400-28. En la tabla también se muestran los valores de la densidad de helio, que aumentan con respecto a la biomasa original y, en general, con la temperatura.

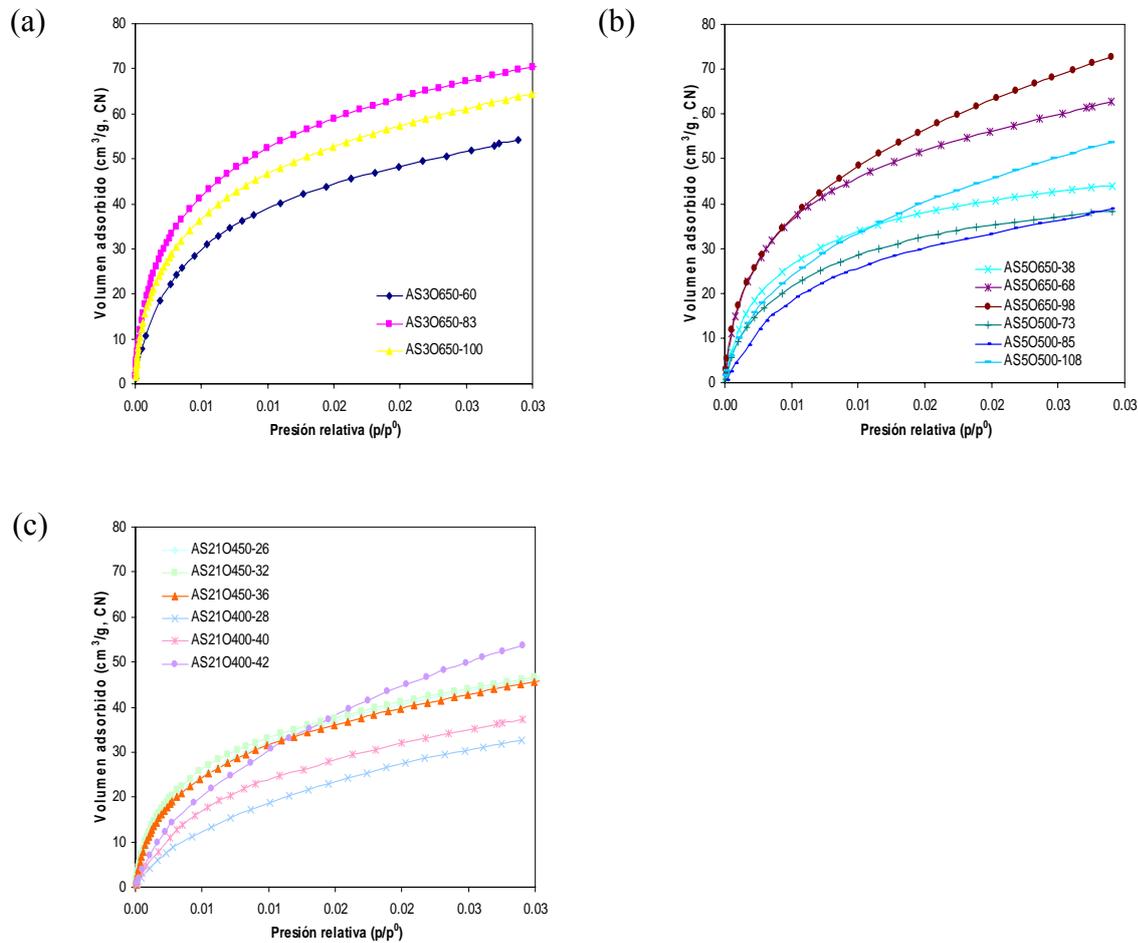
**Tabla 3.15.** Rendimientos y densidades de He de la cáscara de almendra, AS, activada a distintas temperaturas y concentraciones de O<sub>2</sub>

Muestra	Rendimiento (g/100g AS)	Densidad de He (g cm <sup>-3</sup> )
AS	100	1,38
AS3O650-60	22	1,67
AS3O650-83	21	1,73
AS3O650-100	16	1,74
AS5O650-38	21	1,66
AS5O650-68	19	1,67
AS5O650-98	17	1,66
AS5O500-73	28	1,45
AS5O500-85	25	1,47
AS5O500-108	24	1,45
AS21O450-26	22	1,51
AS21O450-32	17	1,48
AS21O450-36	16	1,52
AS21O400-28	30	1,44
AS21O400-40	25	1,71
AS21O400-42	24	1,68

### 3.4.2.3. Caracterización textural

La determinación del área superficial específica de sólidos porosos por el modelo BET es la más ampliamente utilizada, aunque presente limitaciones cuando es aplicado a materiales microporosos. Estas limitaciones se deben a restricciones propias de la estructura porosa, la cual es selectiva frente a la forma y tamaño de la molécula de adsorbato (efecto de tamiz molecular) y a la baja temperatura del proceso (-196 °C) que promueve restricciones de tipo difusional y cinético [RODRÍGUEZ, 2011]. Debido a estas dificultades, en el caso de nuestros materiales se podría estar subestimando la superficie BET. Durante los experimentos de caracterización textural se comprobó que las muestras se comportan como tamices moleculares, y dado que la información suministrada por las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> no es tan relevante respecto a la aplicación que se busca, esto es, la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión, sólo se presenta la caracterización obtenida mediante las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C, que nos determinan la microporosidad que presenta el material. La forma de las

isotermas para los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, a distintas temperaturas y porcentajes de oxígeno, se puede apreciar en la Figura 3.23.



**Figura 3.23.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, mediante activación física con varios porcentajes de  $\text{O}_2$ : (a) 3 %  $\text{O}_2$ , (b) 5 %  $\text{O}_2$  y (c) 21 %  $\text{O}_2$ , a diferentes temperaturas, en una etapa.

En la Figura 3.23 se puede ver cómo la disminución del porcentaje en  $\text{O}_2$  hace que las muestras puedan desarrollar mejor su textura, con poros más pequeños. Esto se refleja en el hecho de que las muestras obtenidas con un 3% de  $\text{O}_2$  tienen una curvatura, en forma de rodilla, más cerrada, y son las que presentan mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el campo de bajas presiones. Esto se explica por el hecho de que la disminución de  $\text{O}_2$  hace que la reacción que tiene lugar entre el  $\text{O}_2$  y el C del material sea más lenta, consiguiendo un quemado más homogéneo.

En líneas generales el aumento de temperatura ejerce un efecto favorable en el desarrollo microporoso de los carbones activados. A partir de estos resultados se comprueba que la disminución del porcentaje de  $\text{O}_2$  favorece el desarrollo textural a una

misma temperatura, y para un porcentaje dado de O<sub>2</sub>, el aumento de temperatura también favorece el desarrollo de la textura del carbón activado. Estos efectos se pueden corroborar con los valores presentados en la Tabla 3.16 de los parámetros de caracterización textural, para las muestras activadas, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.16.** Parámetros de caracterización textural de las muestras de la serie AS, obtenidas mediante activación física con varios porcentajes de O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, en una sola etapa

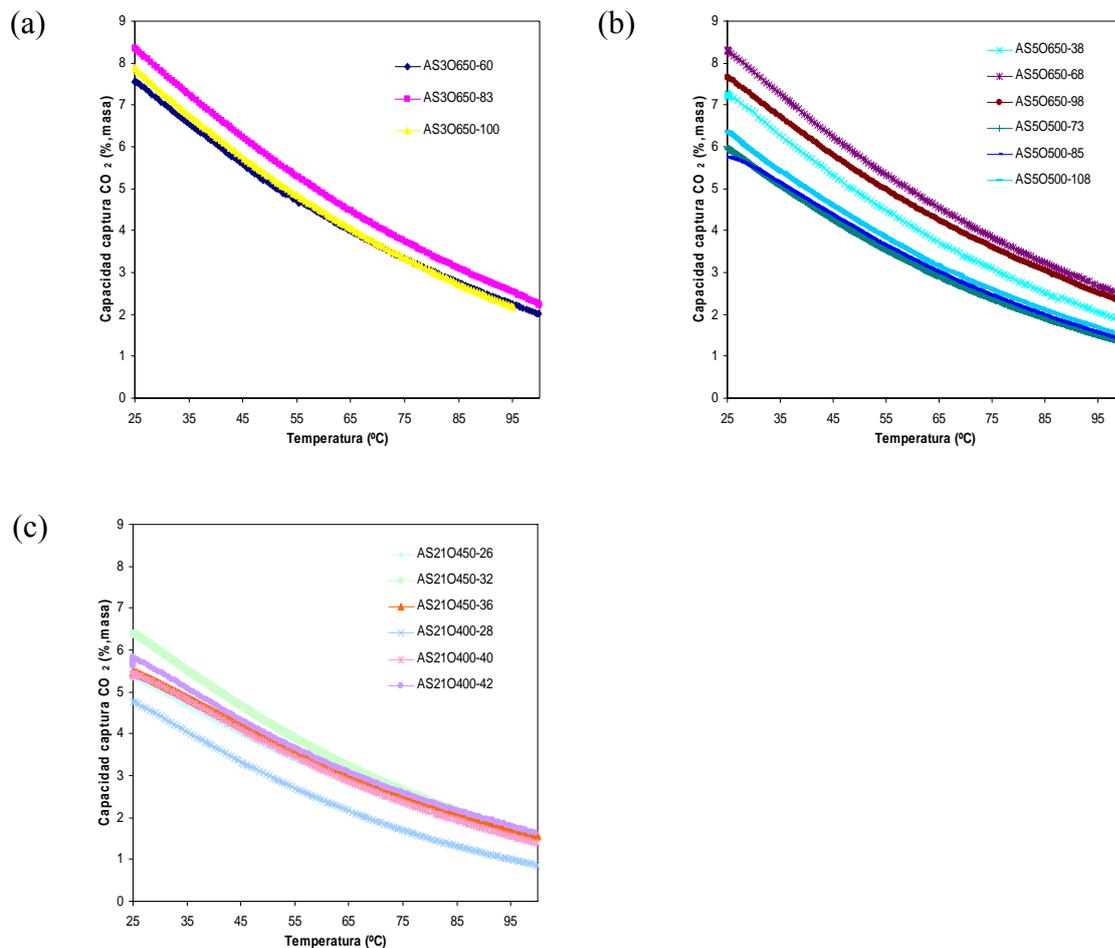
Muestra	Isotherma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
AS3O650-60	0,18	0,6
AS3O650-83	0,21	0,5
AS3O650-100	0,20	0,5
AS5O650-38	0,14	0,5
AS5O650-68	0,19	0,5
AS5O650-98	0,22	0,5
AS5O500-73	0,14	0,5
AS5O500-85	0,14	0,6
AS5O500-108	0,17	0,6
AS21O450-26	0,15	0,6
AS21O450-32	0,14	0,5
AS21O450-36	0,14	0,5
AS21O400-28	0,13	0,7
AS21O400-40	0,14	0,7
AS21O400-42	0,20	0,7

Las muestras activadas con el 3 %O<sub>2</sub> son las que presentan, en conjunto, el mayor volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, obtenidas a 400 y 650 °C, en 21 y 5 %O<sub>2</sub>, respectivamente, (AS21O400-42 y AS5O650-98) también presentan valores elevados de W<sub>0</sub>. En general, al aumentar el porcentaje de O<sub>2</sub> el volumen de microporos estrechos decae, y se produce un ensanchamiento de los mismos por el colapso de las paredes alcanzando tamaños de 0,7 nm.

### 3.4.2.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de cáscara de almendra, activadas a distintas temperaturas y concentraciones de O<sub>2</sub> en una etapa, se evaluó en termobalanza Setaram TG92, mediante experimentos no isotérmicos, como se ha descrito en el Apartado 2.1.

La Figura 3.24 representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> expresada como porcentaje en masa (g CO<sub>2</sub> adsorbidos por cada 100 g de muestra) frente a la temperatura.



**Figura 3.24.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de cáscara de almendra, AS, obtenidas mediante activación física con varios porcentajes de O<sub>2</sub>: (a) 3 % O<sub>2</sub>, (b) 5 % O<sub>2</sub> y (c) 21 % O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, en una etapa.

En la Figura 3.24 se puede observar que, al igual que para las muestras activadas a partir de residuos de café postconsumo, un incremento de la temperatura supone un descenso de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, como predice el equilibrio de los procesos de fisisorción. En segundo lugar, hay dos muestras que presentan la mayor capacidad de

captura de CO<sub>2</sub> en todo el intervalo de temperaturas, alcanzando un valor máximo de 8,3 % a 25 °C, que son AS3O650-83 y AS5O650-68. El carbón activado AS21O400-42 también presentaba valores elevados de W<sub>0</sub>, pero sus relativamente bajas capacidades de captura en comparación con las dos muestras anteriores, se pueden atribuir al ensanchamiento de los microporos estrechos (0,7 frente a 0,5 nm). En cuanto a la muestra AS5O650-98, que en principio también presenta un valor elevado de W<sub>0</sub> tal y como vimos en la Figura 3.23 tiene un mayor distribución de tamaño de poro ya que corta a las muestras activadas con un 3 5 de O<sub>2</sub>, lo que explicaría su menor capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.17 se pueden ver las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a 25 y a 100 °C de las muestras obtenidas a partir de las cáscaras de almendra activadas con O<sub>2</sub> en un solo paso.

**Tabla 3.17.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie AS

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% , masa)	
	25 °C	100 °C
AS3O650-60	7,5	2,0
AS3O650-83	8,3	2,2
AS3O650-100	7,9	1,9
AS5O650-38	7,2	1,8
AS5O650-68	8,3	2,4
AS5O650-98	7,6	2,2
AS5O500-73	6,0	1,3
AS5O500-85	5,7	1,4
AS5O500-108	6,4	1,5
AS21O450-26	5,4	1,4
AS21O450-32	6,4	1,5
AS21O450-36	5,5	1,5
AS21O400-28	4,7	0,8
AS21O400-40	5,3	1,4
AS21O400-42	5,6	1,6

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que, en el intervalo de temperaturas y concentraciones de O<sub>2</sub> estudiados, una temperatura de 650 °C y unas concentraciones de 3-5 % O<sub>2</sub>, serían adecuados para obtener un desarrollo textural que permita alcanzar las mayores capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C. En este contexto, los carbones activados AS3O650-83 y AS5O650-68, serían los considerados como óptimos, aunque finalmente se ha seleccionado la primera, por el mayor rendimiento que presenta durante la activación, como se puede comprobar en los valores de la Tabla 3.16. Por tanto se ha seleccionado esta muestra para su preparación en mayores cantidades y realizar una serie de estudios que serán detallados en los Capítulos 4 y 5.

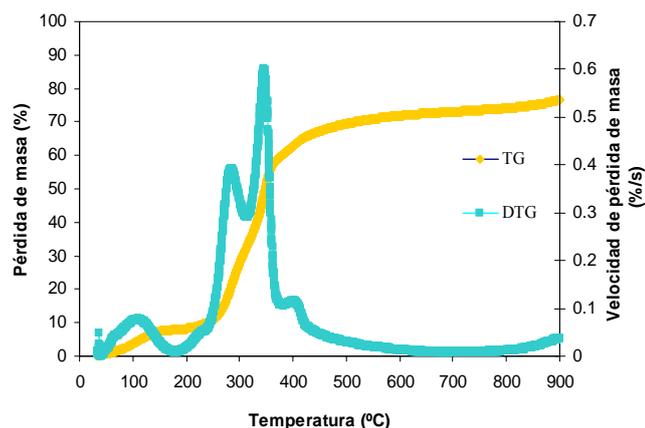
### **3.4.3. ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO<sub>2</sub> EN UNA ETAPA**

#### **3.4.3.1. Parte experimental**

Como se ha visto en apartados anteriores, con el fin de seleccionar una temperatura de activación en CO<sub>2</sub> adecuada, se obtuvo previamente el perfil de gasificación no isotérmica en CO<sub>2</sub> de la cáscara de almendra, AS (1-3 mm), en la termobalanza Mettler Toledo TG/DSC1. En la Figura 3.25 se pueden ver los perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG), de la muestra AS, sometida a una rampa de calentamiento de 15 °C/min, en un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

Entre aproximadamente 250-450 °C la pérdida de masa se debe al desprendimiento de los volátiles que contiene la biomasa; a partir de unos 700-750 °C es cuando la reacción de gasificación empieza a tener lugar. En base a estos resultados se ha seleccionado la temperatura de 750 °C para la gasificación de la cáscara de almendra en CO<sub>2</sub>.

El dispositivo experimental con el que se llevó a cabo la activación con CO<sub>2</sub> de cáscaras de almendra se ha descrito previamente en el Apartado 2.2.2 de esta Memoria.



**Figura 3.25.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de cáscara de almendra, AS, durante su gasificación en CO<sub>2</sub> (15 °C/min, 10 cm<sup>3</sup>/min).

#### Protocolo de la activación con CO<sub>2</sub> en una sola etapa

Se partió de 3 g de cáscara de almendra, AS, con un tamaño de partícula de 1-3 mm, que se introdujeron en un reactor de cuarzo y se inertizó bajo un flujo de N<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup>/min), durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación se cambió a un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> y se calentó el horno hasta 750 °C con una rampa de 10 °C/min, manteniendo esa temperatura durante diferentes tiempos en función del grado de quemado a obtener. Una vez pasado el tiempo prefijado, se deja enfriar la muestra dentro del horno hasta temperatura ambiente con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>.

Las muestras activadas se denominaron con el acrónimo AS, seguido de la letra A de activación, la temperatura de activación, y el tiempo de activación a esa temperatura. Así por ejemplo, la muestra ASA750-30 es la muestra obtenida a partir de cáscara de almendra, tras la activación con CO<sub>2</sub> en un solo paso a 750 °C, y mantenida posteriormente a esa temperatura durante 30 min.

#### **3.4.3.2. Caracterización química**

La Tabla 3.18 muestra el rendimiento de las muestras expresado en g de carbón activado obtenido por cada 100 g de biomasa original, variando desde un 25 % para 30 min hasta 5 % para 360 min de tiempo de activación. Se observa también que la densidad de helio aumenta en general con el tiempo de activación, debido al mayor grado de ordenamiento de la estructura de los carbones activados.

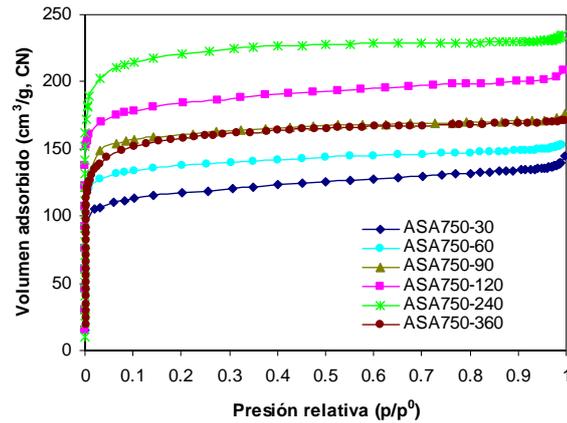
**Tabla 3.18.** Rendimientos y densidades de He de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa

Muestra	Rendimiento (g/100g AS)	Densidad de He (g cm <sup>-3</sup> )
AS	100	1,38
ASA750-30	25	1,76
ASA750-60	20	1,75
ASA750-90	N.A	1,77
ASA750-120	17	1,79
ASA750-240	9	1,82
ASA750-360	5	1,95

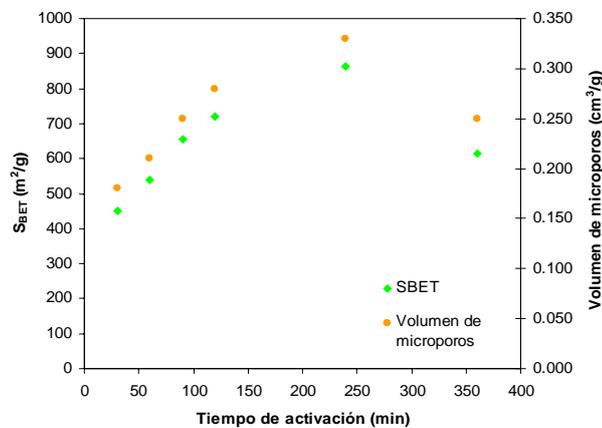
### 3.4.3.3. Caracterización textural

En la Figura 3.26 se representan las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de la serie obtenida a partir de cáscara de almendra, y activadas en un solo paso con CO<sub>2</sub>. Como se puede observar, las isotermas son de tipo I, características de sólidos fundamentalmente microporosos con una elevada adsorción de N<sub>2</sub> a bajas presiones relativas.

Se puede observar en la Figura 3.26 que al aumentar el tiempo de activación (y por ellos el grado de quemado), tiene lugar el consiguiente aumento de la S<sub>BET</sub> y del volumen de microporos. Sin embargo, existe un tiempo de activación (o un grado de quemado) óptimo, en este caso de 240 min, por encima del cual tiene lugar una reducción de la S<sub>BET</sub> y del volumen de microporos, tal y como se puede observar en la Figura 3.27, debido a la destrucción de la pared porosa por un excesivo tiempo de reacción entre el carbono del material y el CO<sub>2</sub> [YANG, 2010].

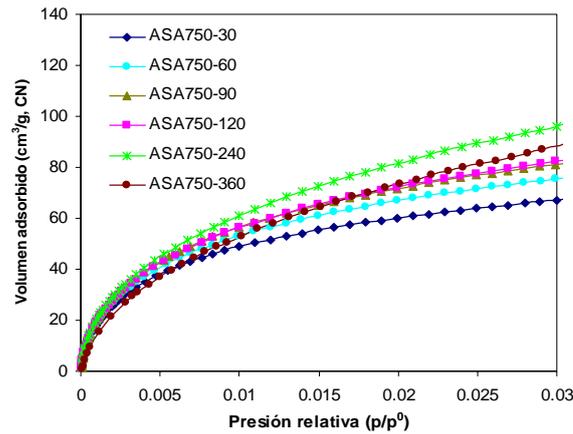


**Figura 3.26.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.



**Figura 3.27.**  $S_{BET}$  y volumen de microporos de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.

En la Figura 3.28 se representan las isotermas de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de la serie de cáscara de almendra activadas en  $CO_2$ . Se observa que a medida que se incrementa el tiempo de activación, las isotermas se vuelven más lineales, debido al ensanchamiento progresivo de la microporosidad, hasta llegar a un tiempo de 240 min, ASA750-240. La muestra activada durante 360 min, ASA750-360, tiene una menor capacidad de adsorción de  $CO_2$  en el campo de bajas presiones relativas, indicando el colapso sufrido de las paredes del material, al igual que se deducía de las isotermas de  $N_2$ .



**Figura 3.28.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con  $\text{CO}_2$  en una etapa.

Los parámetros de caracterización textural de las muestras activadas, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , se muestran en la Tabla 3.19.

A partir de los resultados de la Tabla 3.19, se corrobora que los carbones activados son fundamentalmente microporosos, donde el volumen de microporos, obtenido mediante el método DR aplicado a las isotermas de  $\text{N}_2$ ,  $V_{\text{DR}}$ , representa, aproximadamente, el 90 % del volumen total de poros,  $V_{\text{P}}$ . Se observa también el aumento progresivo del volumen total de poros al aumentar el tiempo de activación. Ello tiene lugar hasta un tiempo de 240 min, disminuyendo  $V_{\text{P}}$  para un tiempo de 360 min. El volumen de microporos,  $V_{\text{DR}}$ , sigue la misma tendencia. Además se observa el ensanchamiento del tamaño de los microporos,  $L_{\text{DR}}$ , a medida que progresa la activación.

Como se observa en la Tabla 3.19, el volumen de microporos,  $W_0$ , determinado a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$ , aumenta con el tiempo de activación. De forma similar también aumenta el tamaño de microporo estrecho,  $L_0$ , que es indicativo del ensanchamiento de los microporos estrechos a consecuencia del colapso de las paredes de poros adyacentes.

El aumento del tiempo de activación favorece el desarrollo textural de la serie de cáscara de almendra activada en una etapa en  $\text{CO}_2$ , aumentando tanto  $V_{\text{P}}$  como  $W_0$ . Exceptuando la muestra ASA750-30, el volumen de microporos,  $W_0$ , se sitúa por debajo del volumen de poros,  $V_{\text{P}}$ , lo que indica que no existan constricciones que impidan la entrada de  $\text{N}_2$  en los poros. Ello tiene lugar hasta un tiempo de 360 min (muestra ASA750-360), en el que el volumen total de poros disminuye, y  $W_0 > V_{\text{P}}$ .

**Tabla 3.19.** Parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, AS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa

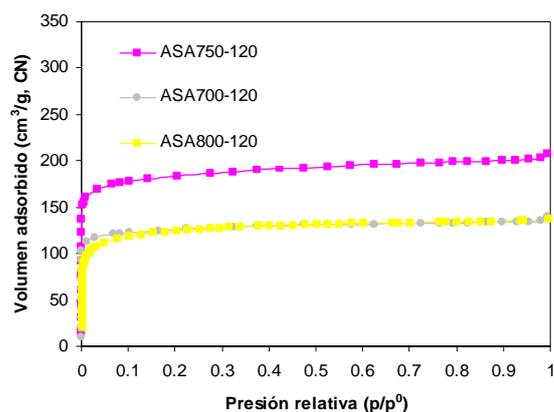
Muestra	Isoterma adsorción N <sub>2</sub> -196°C				Isoterma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
ASA750-30	451	0,22	0,7	0,18	0,21	0,5
ASA750-60	540	0,24	0,6	0,21	0,24	0,5
ASA750-90	656	0,27	0,7	0,25	0,26	0,5
ASA750-120	721	0,32	0,7	0,28	0,26	0,5
ASA750-240	862	0,36	0,8	0,33	0,28	0,5
ASA750-360	613	0,26	1,7	0,25	0,30	0,7

Las muestras de cáscara de almendra activadas en CO<sub>2</sub> en un solo paso se han obtenido a una temperatura de 750 °C, en base a los perfiles de gasificación mostrados en la Figura 3.25. No obstante, con objeto de estudiar el efecto de la temperatura sobre el desarrollo textural, se activaron dos muestras de cáscara de almendra, en las mismas condiciones que las anteriores, a las temperaturas de 700 y 800 °C y con un tiempo de activación de 120 min, y se compararon con la muestra obtenida a 750 °C a igual tiempo. En la Figura 3.29 se muestran las isotermas de CO<sub>2</sub> a 0 °C y las de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras ASA700-120, ASA750-120 y ASA800-120 respectivamente.

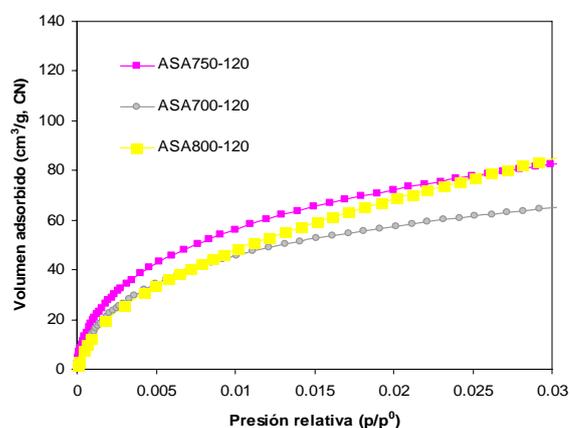
A partir de las gráficas de la Figura 3.29 se puede deducir que las muestras activadas a 700 y 800 °C presentan un menor desarrollo textural que la muestra activada a 750 °C. En ambos casos, las isotermas de N<sub>2</sub> se sitúan por debajo de la muestra ASA750-120.

En el caso de las isotermas de CO<sub>2</sub>, la muestra activada a 800 °C se sitúa por debajo de la de 750 °C en el campo de bajas presiones relativas, mientras que a presiones relativas elevadas se sitúa por encima. Este hecho indica que la temperatura de 800 °C es demasiado elevada, produciendo el ensanchamiento de los poros.

a)



b)



**Figura 3.29.** Isotermas de adsorção de: a)  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y b)  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras de cáscara de almendra activadas en  $CO_2$  en una etapa a tres temperaturas (700, 750 y 800  $^\circ\text{C}$ ) y con un tiempo de activación de 120 min.

En la Tabla 3.20 se dan los parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a las tres temperaturas, ASA700-120, ASA750-120 y ASA800-120, y determinados partir de las isotermas de adsorção de  $N_2$  y  $CO_2$ . Los carbones activados son fundamentalmente microporosos, donde el mayor valor de la superficie BET,  $721\text{ m}^2/\text{g}$ , corresponde a la muestra ASA750-120.

**Tabla 3.20.** Parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a partir de cáscara de almendra, activadas en CO<sub>2</sub> en una etapa a tres temperaturas (700, 750 y 800 °C) con un tiempo de retención de 120 min

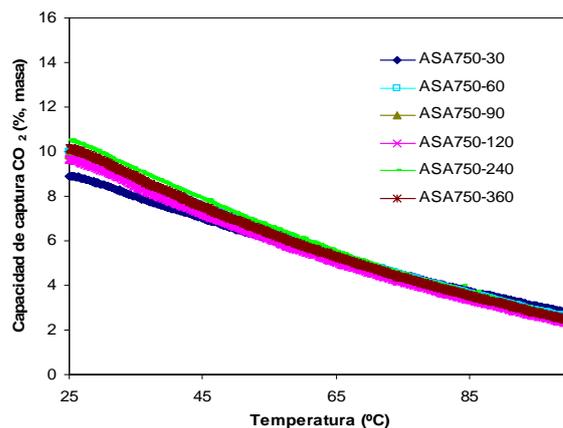
Muestra	Isoterma adsorción N <sub>2</sub> -196°C				Isoterma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
ASA700-120	487	0,22	0,6	0,19	0,21	0,6
ASA750-120	721	0,32	0,7	0,28	0,26	0,5
ASA800-120	472	0,21	2,3	0,20	0,29	0,7

A medida que aumenta la temperatura de activación el volumen de microporos obtenido mediante el método DR aplicado a la isoterma de N<sub>2</sub>, V<sub>DR</sub>, representa un porcentaje mayor del volumen total de poros, V<sub>p</sub>. Así en el caso de la muestra ASA700-120 representa el 86 %, para ASA750-120 representa el 90 %, y para ASA800-120 el 95 %, no obstante el tamaño de poro también va en aumento a medida que la temperatura de activación es más elevada. Lo mismo sucede con el volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, sin embargo también tiene lugar un ensanchamiento del tamaño de poros, efecto que se había apreciado anteriormente en la forma de las isotermas de CO<sub>2</sub> de la Figura 3.29. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que con la temperatura de 750 °C, se consigue un mejor desarrollo textural para la cáscara de almendra activada en CO<sub>2</sub>.

#### 3.4.3.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de cáscara de almendra, activadas en CO<sub>2</sub> durante distintos tiempos de retención y en una etapa, se evaluó en termobalanza, mediante experimentos no isotérmicos, como se ha descrito en el Apartado 2.1.

La Figura 3.30 representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> expresada como porcentaje en masa (g CO<sub>2</sub> adsorbidos por cada 100 g de muestra) frente a la temperatura.



**Figura 3.30.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, mediante activación con CO<sub>2</sub> en una etapa.

La muestra ASA750-240 presenta la mayor capacidad de captura a 25 °C, en concordancia con los resultados de caracterización textural presentados en el apartado anterior, con un valor de 10,5 %. A 100 °C, la capacidad de captura de las muestras se sitúa en torno al 3 %. En la Tabla 3.21 se pueden ver las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a 25 y a 100 °C de las muestras obtenidas a partir de las cáscaras de almendra mediante activación con CO<sub>2</sub> en un solo paso.

**Tabla 3.21.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de AS activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% , masa)	
	25 °C	100 °C
ASA750-30	8,9	2,7
ASA750-60	10,0	2,5
ASA750-90	9,8	2,3
ASA750-120	9,6	2,3
ASA750-240	10,5	2,5
ASA750-360	9,8	2,8

De acuerdo con estos resultados, la muestra ASA750-240 se seleccionó para obtenerla en mayores cantidades y realizar serie de estudios que serán detallados en los Capítulos 4 y 5.

### 3.5. COMPENDIO DE RESULTADOS

Como se ha demostrado en este apartado, tanto el agente seleccionado para la activación como el tratamiento térmico, ejercen un papel muy importante en el desarrollo de los carbones activados para su aplicación en procesos de captura de CO<sub>2</sub>.

Se ha comprobado que no es necesaria la realización de un proceso de carbonización previo para obtener materiales con buen desarrollo textural.

El uso de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> como agentes activantes en una etapa, ha permitido obtener carbones activados con un volumen de microporos de hasta 0,22 g/cm<sup>3</sup>, para las muestras activadas con O<sub>2</sub>, y de 0,29 g/cm<sup>3</sup> para las muestras activadas con CO<sub>2</sub>.

En las muestras oxidadas se han logrado rendimientos que oscilan entre 16-30 %, mientras que en muestras gasificadas con CO<sub>2</sub> los rendimientos oscilan entre el 5-25 %.

Al utilizar O<sub>2</sub> como agente activante se obtienen mayores rendimientos y permite trabajar a temperaturas menores con su consecuente ahorro energético, que al emplear CO<sub>2</sub>, sin embargo con este último se obtiene, en general, un mejor desarrollo textural y mayores porcentajes de captura de CO<sub>2</sub>. (8,3 % y 10,5 %, respectivamente).

Se han seleccionado dos carbones activados obtenidos a partir de cáscara de almendra, AS3O650-83 y ASA750-240, y utilizando dos agentes activantes distintos, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, respectivamente, en un solo paso. Estas muestras se han aplicado en procesos cíclicos de adsorción de CO<sub>2</sub>, y los resultados se presentan en el Capítulo 5 de esta Memoria.



### 3.6. HUESOS DE ACEITUNA

El hueso de aceituna es uno de los residuos sólidos más importantes que genera la industria del olivar tanto la de aderezo como la de extracción de aceite. En Andalucía durante el año 2011 se alcanzó una superficie de 1,5 Mha de olivar, que en una campaña media producen unas 4,65 Mt de aceituna. De éstas, aproximadamente 4,3 Mt se destinan a la obtención de aceite de oliva, y las restantes 0,35 Mt a la industria de aderezo de aceituna de mesa.

En la aceituna destinada a obtención de aceite de oliva, el 70 % del orujo se deshuesa tras la molturación, mediante un proceso de separación pulpa-hueso, bien en la almazara o bien en la extractora. En este caso se obtiene el hueso triturado, en una cantidad de unas 360.000 t/año

Las industrias de aderezo deshuesan aproximadamente el 80% de la aceituna que procesan, para comercializar la aceituna sin hueso, lo que supone unas 33.000 t/año de hueso [A.A.E, 2011].

Actualmente, se están usando huesos de aceituna como combustible para calefacciones de uso doméstico, ya que además de aportar un gran poder calorífico tienen un coste muy reducido. Un ejemplo: 2 kg de hueso de aceituna tienen el mismo poder calorífico que un litro de gasoil, pero tienen un coste y un efecto sobre el medio ambiente mucho menores [CHARCOLIVE, 2013].

Los huesos de oliva también pueden ser valorizados gracias a su transformación en carbón activado, como se ha comprobado por diversos autores [PARASKEVA, 2008; ZANZI, 2001; RODRIGUEZ-REINOSO, 1992; PLAZA, 2009].

Al igual que en el caso de la cáscara de almendra, en este trabajo se ha analizado la posibilidad de obtener carbones activados microporosos y de bajo coste, procedentes de huesos de aceituna, a partir de su activación en una sola etapa, sin la realización de una carbonización previa, usando como agentes activantes  $O_2$  y  $CO_2$ , para su aplicación a la captura de  $CO_2$  postcombustión.

#### 3.6.1. ACTIVACIÓN FÍSICA CON $O_2$ EN UNA ETAPA

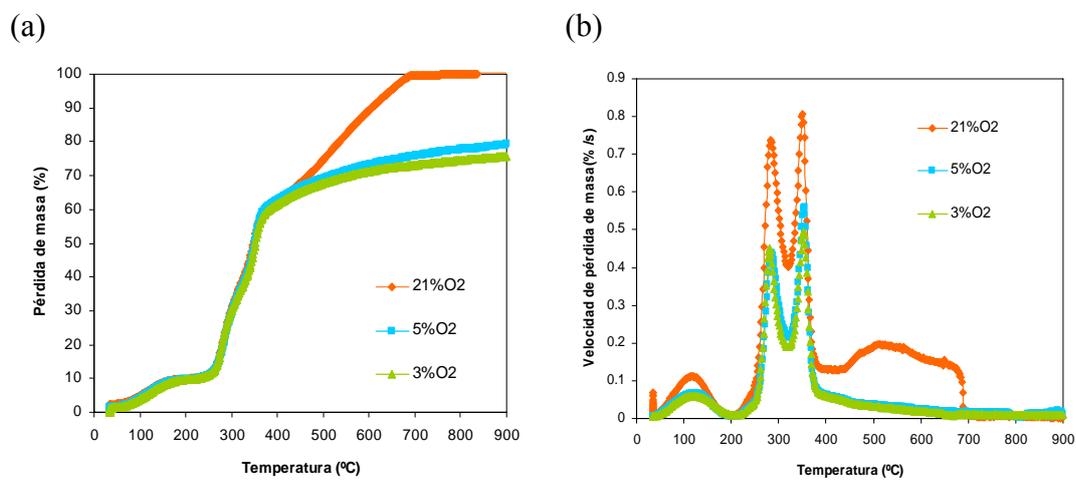
##### 3.6.1.1. Parte experimental

Dado que los procedimientos seguidos para la preparación, activación y caracterización de los huesos de aceituna, fueron los mismos que se han descrito en caso de la cáscara

de almendra, en los apartados siguientes solamente se darán unas explicaciones breves sobre la metodología utilizada.

El material de partida estuvo constituido para la fracción 1-3 mm de huesos de aceituna, OS, que se sometieron al proceso de activación con diferentes porcentajes de oxígeno (3, 5, 21 %) en una etapa y a diferentes temperaturas.

La selección de la temperatura adecuada para cada porcentaje de  $O_2$  utilizado en la activación, se llevó a cabo mediante la realización de los perfiles de combustión para los tres porcentajes de oxígeno, en la termobalanza Mettler Toledo TG/DSC 1. Los resultados se presentan en la Figura 3.31.



**Figura 3.31.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de huesos de aceituna, OS, durante su combustión en diferentes porcentajes de  $O_2$ , 3, 5 y 21 % (15 °C/min, 10 cm<sup>3</sup>/min).

En la Figura 3.31 se observa que el comportamiento de los huesos es muy similar al de la cáscara de almendra; la pérdida de masa empieza a ser notable a unos 250 °C, con evolución de los volátiles entre 250-400 °C, y un cambio de pendiente a unos 400 °C, que varía en función del porcentaje de oxígeno. Para un 21 % de  $O_2$  la temperatura de fin de la combustión se encuentra alrededor de 700 °C.

En base a los perfiles representados en la Figura 3.31, se seleccionaron distintos intervalos de temperatura para la activación con  $O_2$ , y se muestran en la Tabla 3.22.

**Tabla 3.22.** Intervalos de temperaturas de activación, en función de la concentración de O<sub>2</sub> utilizado como agente activante, durante los experimentos de activación de huesos de aceituna, OS, en una sola etapa

	Concentración de O <sub>2</sub> (%)		
	3	5	21
Temperatura (°C)	650-700	500-650	400-500

Protocolo de la activación con O<sub>2</sub> en una etapa

La metodología es la misma que se ha descrito en el Apartado 3.3.2.1, para la cáscara de almendra.

Las muestras activadas se denotaron con el nombre del precursor, OS, seguido del porcentaje de O<sub>2</sub> utilizado en cada caso, a continuación un número correspondiente a la temperatura de activación y después el tiempo de activación en min. Así por ejemplo, la muestra OS3O650-110 corresponde a la muestra activada en un 3 % de O<sub>2</sub> a 650 °C durante 110 min.

**3.6.1.2. Caracterización química**

El análisis inmediato y elemental de los huesos de aceituna, OS (1-3 mm), se puede ver en la Tabla 3.23

**Tabla 3.23.** Análisis inmediato y elemental de los huesos de aceituna, OS (1-3 mm)

Muestra	Análisis Inmediato (% , bs)		Análisis Elemental (% , cp)				
	MV	Cenizas	C	H	N	S	O
OS	85,4	0,8	51,6	6,0	0,1	0,6	41,7

bs: expresado en base seca; cp: expresado en base combustible puro

El análisis de los huesos de aceituna son muy similares a los de la cáscara de almendra (cf. Tabla 3.13). Los huesos presentan un contenido de materia volátil, 85,4 % ligeramente superior a la cáscara de almendra, 82,3 %, mientras que el contenido de cenizas de los huesos, 0,8 %, es menor que el de la cáscara, 1,3 %. El análisis elemental es prácticamente igual para ambas biomásas. En ambos casos, estos análisis indican que tanto los huesos de aceituna como la cáscara de almendra, pueden considerarse en principio, como unos buenos precursores de carbones activados.

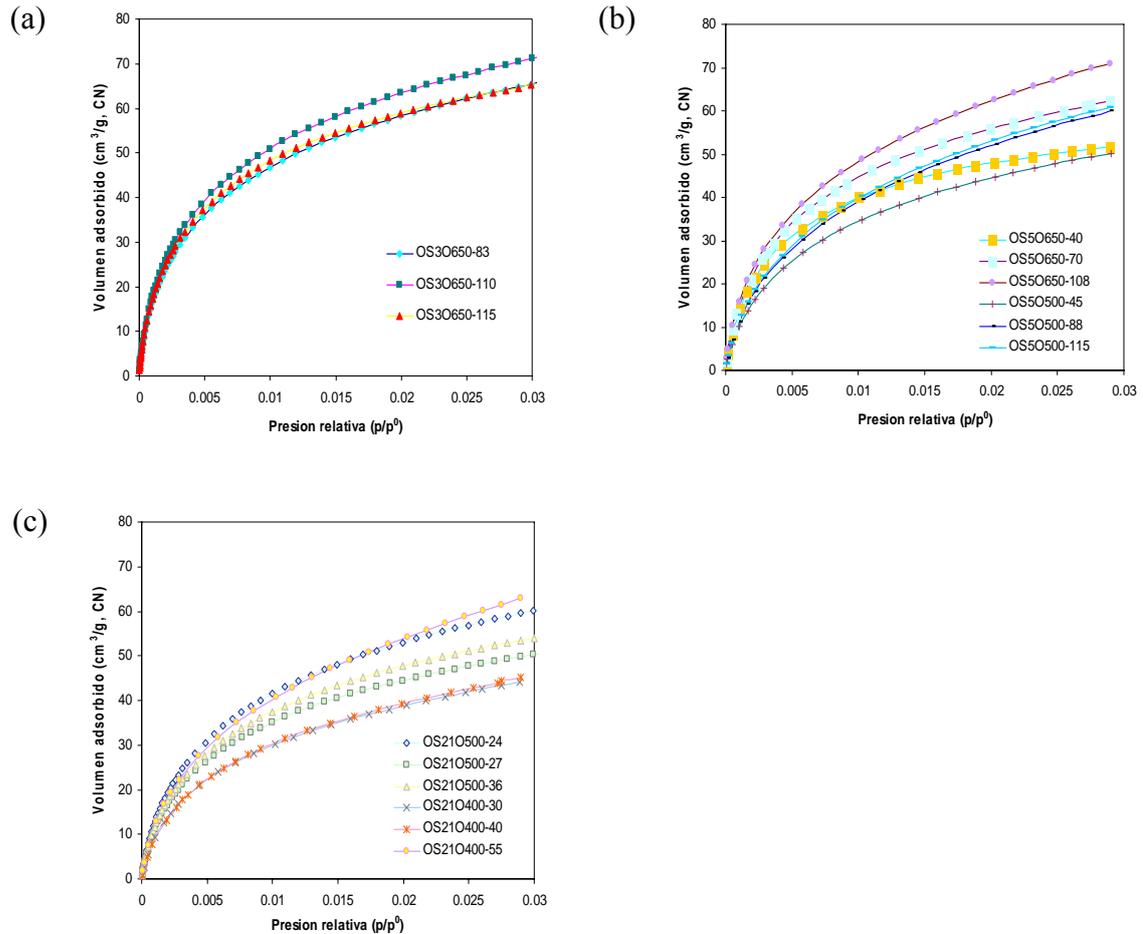
La Tabla 3.25. muestra el rendimiento de las muestras expresado en g de carbón activado obtenido por cada 100 g de biomasa original. El rendimiento varía desde un 16 % para OS3O650-105 y OS21O500-36, hasta un 31 % para OS21O400-30. En la tabla también se muestran los valores de la densidad de helio, que aumentan con respecto a la biomasa original y, en general, con la temperatura y el grado de activación.

**Tabla 3.24.** Rendimientos y densidades de He de los huesos de aceituna, OS, activados a distintas temperaturas y concentraciones de O<sub>2</sub>

Muestra	Rendimiento (g/100g OS)	Densidad de He (g cm <sup>-3</sup> )
OS	100	1,38
OS3O650-83	25	1,58
OS3O650-110	18	1,68
OS3O650-115	16	1,68
OS5O650-40	23	1,58
OS5O650-70	21	1,59
OS5O650-108	17	1,57
OS5O500-45	30	1,37
OS5O500-88	25	1,44
OS5O500-115	18	1,45
OS21O500-24	20	1,41
OS21O500-27	19	1,43
OS21O500-36	16	1,47
OS21O400-30	31	1,44
OS21O400-40	25	1,40
OS21O400-55	24	1,41

### 3.6.1.3. Caracterización textural

Al igual que pasaba con las cáscaras de almendra, la activación de los huesos de aceituna con O<sub>2</sub>, da lugar a unos carbones activados con propiedades de tamiz molecular, por lo que la caracterización textural se realizó mediante las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C, que se muestran en la Figura 3.32.



**Figura 3.32.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna, mediante activación física en varios porcentajes de O<sub>2</sub>: (a) 3 % O<sub>2</sub>, (b) 5 % O<sub>2</sub> y (c) 21 % O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, y en una sola etapa.

Al igual que pasaba con la cáscara de almendra, la disminución en el porcentaje de O<sub>2</sub> favorece el desarrollo de la textura de los huesos de aceituna activados. Así las muestras activadas con un 3 % de O<sub>2</sub> presentan un mejor desarrollo textural, ya que se observa que las muestras de esta serie presentan una forma de rodilla más cerrada que el resto, y son las que presentan mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en el campo de bajas presiones. Ello es debido a que la disminución en el porcentaje de O<sub>2</sub> hace que la reacción que tiene lugar entre el O<sub>2</sub> y el C del material sea más lenta, consiguiendo un quemado más homogéneo. En el caso de los huesos de aceituna, las conclusiones del estudio de la activación con O<sub>2</sub> en una etapa, son iguales que en el caso de la cáscara de almendra, es decir, el aumento de temperatura y la disminución del porcentaje de O<sub>2</sub> favorecen el desarrollo de la textura en los carbones activados.

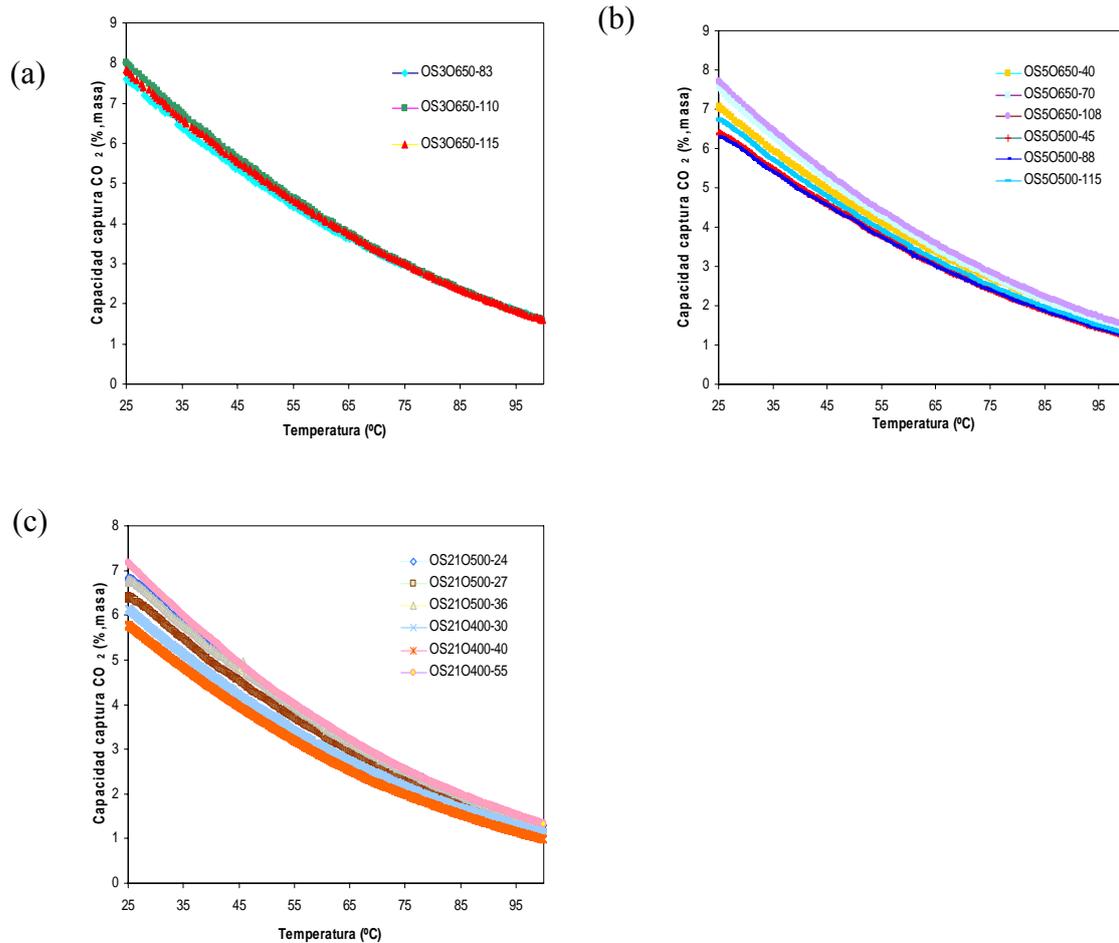
La Tabla 3.25 muestra los parámetros de caracterización textural de los huesos de aceituna activados en O<sub>2</sub> en una etapa.

**Tabla 3.25.** Parámetros de caracterización textural de las muestras de la serie OS activadas con O<sub>2</sub>, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

Muestra	Isotherma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
OS3O650-83	0,21	0,5
OS3O650-110	0,27	0,6
OS3O650-115	0,24	0,6
OS5O650-40	0,20	0,6
OS5O650-70	0,21	0,6
OS5O650-108	0,23	0,6
OS5O500-45	0,18	0,6
OS5O500-88	0,21	0,6
OS5O500-115	0,21	0,6
OS21O500-24	0,21	0,6
OS21O500-27	0,17	0,6
OS21O500-36	0,18	0,6
OS21O400-30	0,15	0,6
OS21O400-40	0,16	0,6
OS21O400-55	0,21	0,6

#### 3.6.1.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La Figura 3.33 representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> expresada como porcentaje en masa (g CO<sub>2</sub> adsorbidos por cada 100 g de muestra) frente a la temperatura, para los carbones activados procedentes de huesos de aceituna, y obtenidos mediante activación física en varios porcentajes de O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, y en una sola etapa.



**Figura 3.33.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de huesos de aceituna, OS, obtenidas mediante activación física con varios porcentajes de O<sub>2</sub>: (a) 3 % O<sub>2</sub>, (b) 5 % O<sub>2</sub> y (c) 21 % O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, en una etapa.

Se observa en la Figura 3.33 el efecto común a todos los procesos de fisisorción, es decir, el descenso de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> con el aumento de temperatura. La muestra de huesos de aceituna activada en 3 % O<sub>2</sub> a 650 °C, durante 110 min, OS30650-110, es la que tiene una mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C, con un valor de 8 %. Esta muestra es la que presenta un valor mayor del volumen de microporos estrechos,  $W_0 = 0,250 \text{ cm}^3/\text{g}$ , como se puede ver en la Tabla 3.26. De acuerdo con estos resultados, la muestra OS30650-110 se seleccionó para obtenerla en mayores cantidades y realizar serie de estudios que serán detallados en los Capítulos 4 y 5.

En la Tabla 3.26 se muestran las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a 25 y a 100 °C de las muestras obtenidas a partir de los huesos de aceituna activados con O<sub>2</sub> en un solo paso.

**Tabla 3.26.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie OS

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% , masa)	
	25 °C	100 °C
OS3O650-83	7,6	1,7
OS3O650-110	8,0	1,6
OS3O650-115	7,8	1,6
OS5O650-40	7,0	1,5
OS5O650-70	7,6	1,4
OS5O650-108	7,7	1,5
OS5O500-45	6,4	1,2
OS5O500-88	6,3	1,2
OS5O500-115	6,7	1,3
OS21O500-24	6,8	1,3
OS21O500-27	6,4	1,1
OS21O500-36	6,8	1,2
OS21O400-30	6,2	1,1
OS21O400-40	5,8	1,0
OS21O400-55	7,2	1,3

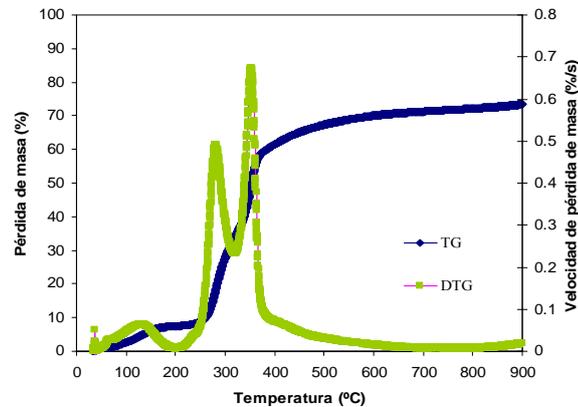
### 3.6.2. ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO<sub>2</sub> EN UNA ETAPA

#### 3.6.2.1. Parte experimental

La elección de la temperatura de activación en CO<sub>2</sub> se obtuvo mediante la realización del perfil de gasificación no isotérmica en CO<sub>2</sub> de los huesos de aceituna, OS (1-3 mm), en la termobalanza Mettler Toledo TG/DSC1. En la Figura 3.34 se pueden ver los perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG), de la muestra OS, sometida a una rampa de calentamiento de 15 °C/min, en un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

Entre aproximadamente 230-380 °C la pérdida de masa se debe al desprendimiento de los volátiles; a partir de unos 750-800 °C es cuando la reacción de

gasificación empieza a tener lugar. En base a estos resultados se ha seleccionado la temperatura de 800 °C para la gasificación de los huesos de aceituna en CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.34.** Perfiles de pérdida de masa (TG) y de velocidad de pérdida de masa (DTG) de los huesos de aceituna, OS, durante su gasificación en CO<sub>2</sub> (15 °C/min, 10 cm<sup>3</sup>/min).

### Protocolo de la activación

La metodología es la misma que se ha descrito en el Apartado 3.3.2.1, para la cáscara de almendra.

Las muestras activadas se denominaron con el acrónimo OS, seguido de la temperatura de activación, y el tiempo de retención a esa temperatura. Así por ejemplo, la muestra OSA800-30 es la muestra obtenida a partir de huesos de aceituna, tras la activación con CO<sub>2</sub> en un solo paso a 800 °C, y mantenida posteriormente a esa temperatura durante 30 min.

### **3.6.2.2. Caracterización química**

La Tabla 3.27 muestra el rendimiento de los huesos de carbón activado, expresado en g de carbón activado obtenido por cada 100 g de biomasa original, así como los valores de la densidad de helio de las muestras.

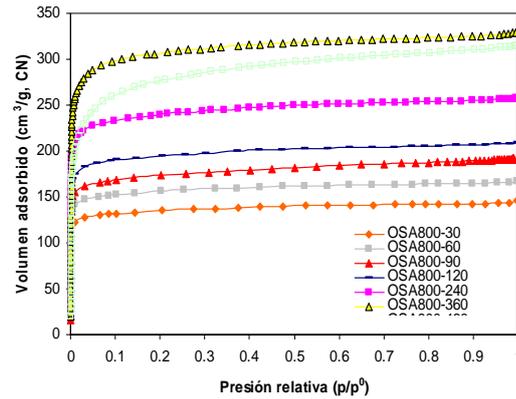
**Tabla 3.27.** Rendimientos y densidades de He de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa

Muestra	Rendimiento (g/100g OS)	Densidad de He (g cm <sup>-3</sup> )
OS	100	1,38
OSA800-30	25	1,79
OSA800-60	23	1,83
OSA800-90	22	1,85
OSA800-120	20	1,86
OSA800-240	18	1,82
OSA800-360	10	2,02
OSA800-480	7	2,08

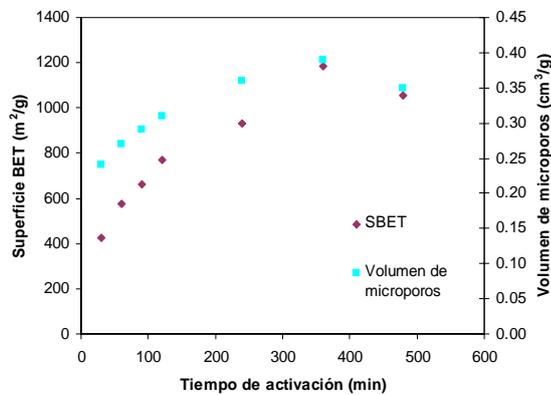
### 3.6.2.3. Caracterización textural

La Figura 3.35 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras activadas en un solo paso con CO<sub>2</sub> a partir de los huesos de aceituna. Se trata de isotermas de tipo I, características de sólidos fundamentalmente microporosos, donde se aprecia la elevada capacidad de adsorción de N<sub>2</sub> a bajas presiones relativas, indicativa de un buen desarrollo de microporosidad.

El efecto del tiempo de activación sobre la variación de la S<sub>BET</sub> y el volumen total de microporos, V<sub>P</sub>, se puede ver en la Figura 3.36. Al igual que en el caso de la cáscara de almendra, los valores de superficie BET y V<sub>P</sub>, pasan por un máximo que en este caso se alcanza para un tiempo de activación de 360 min, como consecuencia de la destrucción de la pared porosa [YANG, 2010].

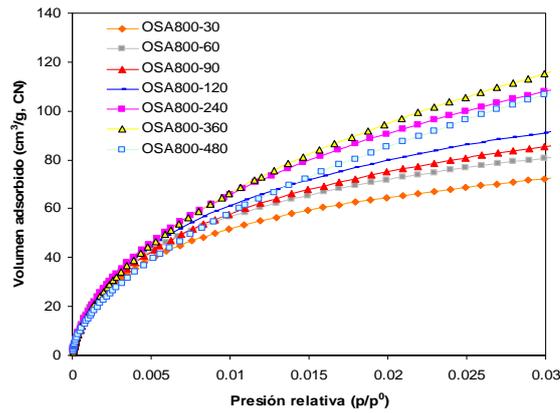


**Figura 3.35.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.



**Figura 3.36.**  $S_{BET}$  y volumen de microporos de los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con  $CO_2$  en una etapa.

La Figura 3.37 muestra las isotermas de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de la serie de huesos de aceituna activados en  $CO_2$ . A medida que se incrementa el tiempo de activación, las isotermas se vuelven más lineales, debido al ensanchamiento progresivo de la microporosidad. La muestra activada durante un tiempo de 360 min, OSA800-360, es la que adsorbe un volumen mayor de  $CO_2$ . La muestra activada durante 480 min, OSA800-480, tiene una menor adsorción de  $CO_2$  en el campo de bajas presiones relativas, y no llega a alcanzar la capacidad de adsorción de la muestra con 360 min de tiempo de activación.



**Figura 3.37.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa.

La Tabla 3.28 muestra los parámetros de caracterización textural de los huesos de aceituna activados en CO<sub>2</sub> en una etapa, determinados a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Al igual que pasaba con las cáscaras de almendra, los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna activados en un solo paso con CO<sub>2</sub>, son fundamentalmente microporosos. El volumen de microporos obtenido mediante el método DR aplicado a la isotermas de N<sub>2</sub>, V<sub>DR</sub>, representa aproximadamente el 90 % del volumen total de poros, V<sub>P</sub>. Se observa también el aumento progresivo del volumen total de poros al alargar la duración del tiempo de activación hasta los 360 min y, una vez pasado este tiempo, V<sub>P</sub> disminuye. El volumen de microporos, V<sub>DR</sub>, sigue la misma tendencia. Además se observa un ensanchamiento progresivo del tamaño de los microporos, L<sub>DR</sub>, a medida que progresa la activación.

Como se observa en la Tabla 3.28, el volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, determinado a partir de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub>, aumenta con el tiempo de activación hasta alcanzar un valor de 0,390 cm<sup>3</sup>/g para un tiempo de 360 min, disminuyendo drásticamente para un tiempo de 480 min.

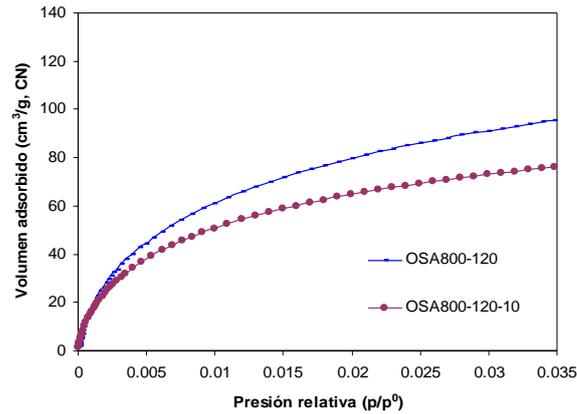
Hasta un tiempo de activación de 60 min el volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>, toma valores superiores al volumen total de poros, V<sub>P</sub>, indicando que existen constricciones que impiden la entrada de N<sub>2</sub>. No obstante, a partir de un tiempo de 90 min el volumen de microporos es menor que el volumen de poros, indicando que la adsorción de N<sub>2</sub> ya no se encuentra impedida cinéticamente.

**Tabla 3.28.** Parámetros de caracterización textural de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa

Muestra	Isoterma adsorción N <sub>2</sub> -196°C				Isoterma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
OSA800-30	427	0,23	0,6	0,21	0,24	0,6
OSA800-60	576	0,26	0,6	0,21	0,27	0,6
OSA800-90	663	0,30	0,6	0,27	0,29	0,6
OSA800-120	772	0,32	0,6	0,30	0,31	0,6
OSA800-240	934	0,40	1	0,38	0,36	0,6
OSA800-360	1187	0,51	1,3	0,49	0,39	0,7
OSA800-480	1055	0,49	2.4	0,43	0,35	0,7

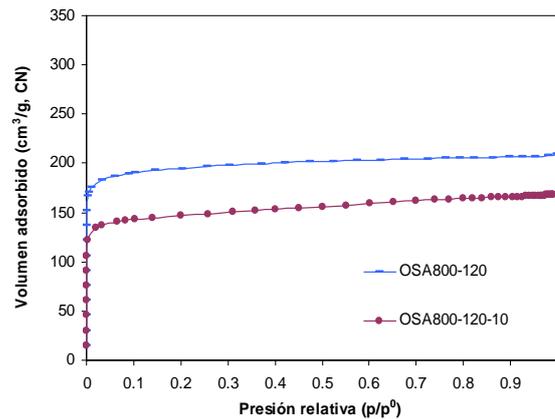
En este apartado también se estudió el efecto que podría tener el caudal de CO<sub>2</sub> utilizado para activar los huesos de aceituna. Para ello, se compararon los resultados de la muestra activada con 100 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> durante 120 min a 800 °C (OSA800-120), y los obtenidos con la muestra obtenida a la misma temperatura e igual tiempo de activación, pero usando un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub> para la activación (OSA800120-10).

En la Figura 3.38 se representan las isotermas de CO<sub>2</sub> a 0 °C de las muestras OSA800-120 y OSA800-120-10, respectivamente. Se observa que el aumento del flujo favorece el desarrollo textural de la muestra y, en contra de los que cabría esperar *a priori*, no se produce un quemado más extenso del material. Posiblemente un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min es demasiado bajo e insuficiente para que el CO<sub>2</sub> pueda difundir a través de los poros del material, reaccionar con el carbono del mismo y remover de forma efectiva los volátiles que se generan durante el proceso de activación, lo cual si se produce usando un flujo más elevado, en nuestro caso de 100 cm<sup>3</sup>/min [YANG, 2010].



**Figura 3.38.** Isotermas de  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de huesos de aceituna activados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 120 min, en un flujo de  $\text{CO}_2$  de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120-10) y de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120).

En la Figura 3.39 se muestran las isotermas de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de las muestras OSA800-120 y OSA800-120-10, respectivamente. Al igual que las isotermas de  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  la muestra OSA800-120 es la que presenta un mayor desarrollo textural.



**Figura 3.39.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ$  de huesos de aceituna activados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 120 min, en un flujo de  $\text{CO}_2$  de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120-10) y de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (OSA800-120).

En la Tabla 3.29 se dan los valores de los parámetros de caracterización textural de las muestras OSA800-120 y OSA800-120-10, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ . La muestra obtenida con un flujo de  $\text{CO}_2$  de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , OSA800-120 tiene una mayor superficie específica aparente BET. Al aumentar el flujo de  $\text{CO}_2$ , el volumen de microporos obtenido mediante el método DR aplicado a la isoterma de  $\text{N}_2$ ,  $V_{\text{DR}}$ , representa un porcentaje del 88 % respecto al volumen total de poros,  $V_{\text{P}}$ , para la muestra OSA800-120-10, siendo del 93 % para la muestra OSA800-

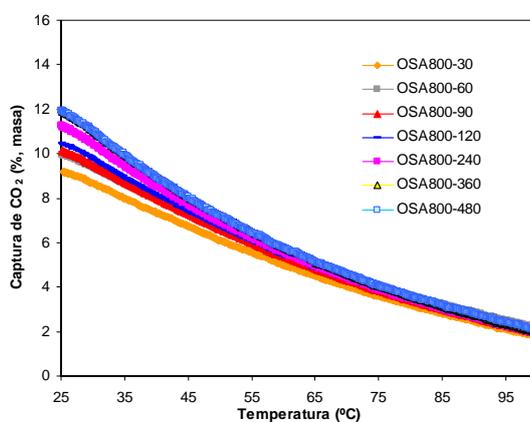
120. El aumento del caudal de CO<sub>2</sub> también propicia un mayor volumen de V<sub>P</sub>, V<sub>DR</sub> y W<sub>0</sub>, como se puede observar en la Tabla 3.29.

**Tabla 3.29.** Parámetros de caracterización textural de las muestras de huesos de aceituna OSA800-120 y OSA800-120-10, obtenidos mediante activación en 100 y 10 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>, respectivamente

Muestra	Isoterma adsorción N <sub>2</sub> -196°C				Isoterma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
OSA800-120	772	0,320	0,6	0,300	0,310	0,6
OSA800-120-10	548	0,260	0,7	0,230	0,240	0,6

#### 3.6.2.4. Evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

La Figura 3.40 representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> expresada como porcentaje en masa (g CO<sub>2</sub> adsorbidos por cada 100 g de muestra) frente a la temperatura, de las muestras obtenidas a partir de huesos de aceituna, OS, y activadas con CO<sub>2</sub> en una etapa.



**Figura 3.40.** Efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna, mediante activación con CO<sub>2</sub> en una etapa.

La máxima capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, determinada en termobalanza, es de 12 % y corresponde a los carbones OSA800-360 y OSA800-480. Ambas muestras son las que presentaban un mayor desarrollo textural, de acuerdo con los datos que se presentaron en la Tabla 3.28, aunque los huesos activados durante un tiempo de 360 min, OSA800-360, tienen unos valores que son, en principio, más adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, i.e., mayor volumen de microporos estrechos, W<sub>0</sub>. Siendo por tanto esta muestra la seleccionada como óptima y la que se seleccionó

para obtener en cantidad suficiente para realizar una serie de estudios que se desarrollarán en los Capítulos 4 y 5.

En la Tabla 3.30 se pueden ver las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a 25 y a 100 °C, de las muestras obtenidas a partir de los huesos de aceituna mediante activación física con CO<sub>2</sub> en un solo paso.

**Tabla 3.30.** Capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras de la serie de OS activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso

Muestra	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> (% , masa)	
	25 °C	100 °C
OSA800-30	9,2	1,8
OSA800-60	10,0	2,1
OSA800-90	10,2	1,9
OSA800-120	10,5	1,9
OSA800-240	11,2	1,9
OSA800-360	11,9	1,9
OSA800-480	11,5	1,9

### 3.7. COMPENDIO DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos para los huesos de aceituna activados en O<sub>2</sub> y en CO<sub>2</sub> en una etapa, sin necesidad de carbonización previa, siguen las mismas tendencias que en el caso de la cáscara de almendra, obteniéndose unos buenos resultados de captura de CO<sub>2</sub>.

El uso de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> como agentes activantes en una etapa de huesos de aceituna, ha permitido obtener carbones activados con un volumen de microporos de hasta 0,27 g/cm<sup>3</sup>, para las muestras activadas con O<sub>2</sub>, y de 0,390 g/cm<sup>3</sup> para las muestras activadas con CO<sub>2</sub>.

En las muestras oxidadas se han logrado rendimientos que oscilan entre 16-31 %, mientras que en muestras gasificadas con CO<sub>2</sub> los rendimientos oscilan entre 5-25 %.

Los resultados de captura de CO<sub>2</sub> con los huesos de aceituna, OS, activados en CO<sub>2</sub> en una etapa, ha sido superiores a los obtenidos con el resto de las muestras, alcanzando un porcentaje de 12 % para la muestras gasificadas durante 360 y 480 min.

A partir de los resultados obtenidos con los carbones procedentes de huesos de aceituna, se han seleccionado dos muestras obtenidas mediante gasificación con O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, OS3O650-110 y OSA800-360, para su aplicación en procesos cíclicos de adsorción de CO<sub>2</sub>, que se verán en el Capítulo 5 de esta Memoria.

### 3.8. ADSORBENTES ÓPTIMOS

Tras el estudio fisicoquímico y de captura de CO<sub>2</sub> realizado con las distintas muestras obtenidas de nuestros tres precursores biomásicos (residuos de café postconsumo, cáscaras de almendra y huesos de aceituna), cinco fueron los materiales seleccionados como óptimos para realizar diversos estudios que serán detallados en los Capítulos 4 y 5 de la presente Memoria:

- **PA700-480R.** Carbón activado de pélets de café postconsumo activados en CO<sub>2</sub> en una etapa a 700 °C, y mantenidos a esa temperatura durante 480 min.
- **AS3O650-83.** Carbón activado a partir de cáscara de almendra, activada en 3 %O<sub>2</sub> a 650 °C en una etapa y mantenida a esa temperatura durante 83 min
- **ASA750-240R.** Carbón activado a partir de cáscara de almendra, activada en CO<sub>2</sub> a 750 °C en una etapa, y mantenida a esa temperatura durante 240 min.
- **OS3A650-110.** Carbón activado procedente de huesos de aceituna, activados en 3 %O<sub>2</sub> a 650 °C en una etapa, y mantenidos a esa temperatura durante 110 min.
- **OSA800-360R.** Carbón activado procedente de huesos de aceituna, activados en CO<sub>2</sub> a 800 °C en una etapa, y mantenidos a esa temperatura durante 360 min.

Con objeto de obtener suficiente cantidad de muestra de estos cinco materiales para llevar a cabo los estudios que se describirán en los Capítulos siguientes, se obtuvieron dichos carbones activos siguiendo los procedimientos descritos en este capítulo en mayor cantidad. Las características fisicoquímicas de los cinco carbones activados así obtenidos se muestran en la Tabla 3.3

**Tabla 3.31.** Parámetros de caracterización fisicoquímica de los carbones activados procedentes de distintos residuos biomásicos (café postconsumo, cáscara de almendra, huesos de aceituna)

Muestra	Análisis Elemental (% bs)				
	C	H	N	S	O
PA700-480R	81,2	1,1	4,5	0,03	8,6
AS3O650-83	83,3	1,0	0,3	-	8,3
ASA750-240R	71,4	0,8	1,7	0,01	12,6
OS3O650-110	89,8	1,6	-	-	8,3
OSA800-360R	89,5	0,7	0,8	-	5,2

Muestra	Isotherma adsorción N <sub>2</sub> -196°C			Isotherma adsorción CO <sub>2</sub> 0°C		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
PA700-480R	506	0,21	1,1	0,21	0,23	0,5
AS3O650-83	-	-	-	-	0,21	0,5
ASA750-240R	800	0,37	1,1	0,33	0,26	0,6
OS3O650-110	-	-	-	-	0,25	0,6
OSA800-360R	1126	0,51	1,0	0,47	0,35	0,7

## **4. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN**



#### 4.1. PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción se define como un proceso fisicoquímico superficial y espontáneo, en el que un componente se traslada desde una fase de tres dimensiones a una de dos dimensiones. Debido a esta transición se reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que existen en la superficie del sólido y por tanto existe un descenso en el cambio de la energía libre del sistema,  $\Delta G$ , y en el cambio de la entropía,  $\Delta S$ , de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad [4.1]$$

Se deduce que el cambio en la entalpía,  $\Delta H$ , debe ser negativo, por lo tanto el proceso de adsorción es exotérmico.

En el proceso de adsorción al sólido se le denomina adsorbente y a la molécula adherida adsorbato, esta adherencia se debe a una atracción electrostática o química que, de acuerdo con el tipo de interacción, puede ser de carácter reversible o más fuerte, dando lugar a la fisisorción en el primer caso y la quimisorción en el segundo [MARSH, 2006].

En la *fisisorción*, las interacciones que predominan entre el adsorbato y el adsorbente son de tipo van der Waals. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la magnitud de la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente, es del mismo orden que la entalpía de condensación. La entalpía de fisisorción se puede medir observando el aumento de temperatura de una muestra de capacidad calorífica conocida, y sus valores típicos son del orden de 20 kJ/mol. Esta energía es insuficiente para producir la ruptura de un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a las propiedades heterogéneas de la superficie [SUÁREZ, 2002].

En la *quimisorción*, se produce una reacción química entre la superficie del sólido y el adsorbato, que se mantienen unidos a través de enlaces químicos relativamente fuertes. En este caso, la superficie del adsorbente que entra en contacto con el adsorbato interactúa con sus electrones de enlace. La cantidad de energía liberada en estos procesos de quimisorción es del orden de 80 kJ/mol y superiores, aunque estos valores varían de un sistema a otro [ROUQUEROL, 1999].

El hecho que la adsorción pueda ser física o química permite establecer el uso más apropiado del sólido poroso, por ejemplo en la separación de gases, tratamiento de aguas residuales, control de la contaminación, desecantes, etc. La variabilidad de aplicaciones de la adsorción con sólidos porosos, induce el avance en las investigaciones para mejorar sus propiedades físicas y químicas, y en la búsqueda de nuevas aplicaciones que permitan acelerar procesos o servir como soporte catalítico.

Un gas típico de chimenea procedente de una central térmica, se encuentra a una presión próxima a la atmosférica, y tiene un contenido en  $\text{CO}_2$  entre 3-15 % en volumen, dependiendo que el combustible sea gas natural o carbón, un contenido en  $\text{N}_2$  entre 78-80 % en volumen, un contenido en vapor de agua entre 5-7 % en volumen, y un contenido en  $\text{O}_2$  en torno a 2-6 % en volumen [LEE, 2008]. En consecuencia, un buen adsorbente de  $\text{CO}_2$  en condiciones de postcombustión, debe tener una elevada capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  a bajas presiones parciales, ha de poder separar y discriminar el  $\text{CO}_2$  de los otros gases presentes en la mezcla, y ha de ser resistente a la humedad. Además, para minimizar la penalización energética asociada a la etapa de captura, es deseable que los adsorbentes sean fácilmente regenerables (fisisorción).

En el presente Capítulo se estudia el equilibrio de adsorción de los principales componentes del gas de combustión:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , sobre los cinco carbones activados que han sido seleccionados y obtenidos en cantidad suficiente tal y como se describe en el Capítulo 3: PA700-480R, AS3O650-83; ASA750-240R, OS3O650-110, OSA800-360R. Para lograr este objetivo se obtuvieron isothermas a distintas temperaturas, y los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de equilibrio de Langmuir Sips y Toth. El ajuste de los datos experimentales a modelos de equilibrio permite calcular la cantidad adsorbida en condiciones específicas de operación (presión y temperatura) por interpolación de los datos experimentales, e implementar el modelo de equilibrio dentro de un modelo matemático más complejo que describa el proceso de adsorción.

#### 4.1.1. MODELOS DE ADSORCIÓN

A lo largo de los años se han propuesto modelos sencillos que permiten describir el proceso de adsorción. Estos modelos están formados por un conjunto de ecuaciones matemáticas que describen el equilibrio de adsorción, así como los balances de materia, energía y cantidad de movimiento asociados al proceso. Por tanto, la fiabilidad del modelo matemático dependerá de la exactitud de sus ecuaciones constitutivas.

A continuación se presentan algunos de los modelos más comunes, descritos en la bibliografía y que se usan para modelizar el equilibrio de adsorción.

#### 4.1.1.1. Modelo de Langmuir

Langmuir en 1916 [*LANGMUIR, 1916*] propuso un modelo sencillo para describir el fenómeno de adsorción de un gas sobre una superficie sólida.

En este modelo se parte de una serie de hipótesis:

1. El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie.
2. Todos los sitios de la superficie son equivalentes, por tanto el calor de adsorción es el mismo para todos.
3. No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
4. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

Este modelo se expresa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{q_m b P}{1 + b P} \quad [4.2]$$

donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa de adsorbente [mmol/g],  $P$  es la presión en cada punto de la isoterma [kPa],  $q_m$  y  $b$  son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa [mol/kg], y con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato [(kPa)<sup>-1</sup>], respectivamente.

El modelo de Langmuir, proporciona información sobre las capacidades de adsorción, y es capaz de reflejar el comportamiento común de un proceso de adsorción en equilibrio. Langmuir supuso que las fuerzas que son ejercidas por los átomos químicamente no saturados de la superficie (número total de sitios de unión), no se extienden más allá del diámetro de una molécula adsorbida y que, por consiguiente, la adsorción está restringida a una monocapa [*VOLESKY, 2003*].

#### 4.1.1.2. Modelo de Freundlich

El modelo original de Freundlich se estableció empíricamente en 1906 [FREUNDLICH, 1907]. Las hipótesis en las que está basado son las siguientes:

1. La adsorción es de naturaleza física.
2. No hay asociación de las moléculas adsorbidas.
3. La superficie del adsorbente es heterogénea.

Como se ha dicho, el modelo de Freundlich se describe por una ecuación empírica. A diferencia del modelo de Langmuir, no indica una capacidad finita de adsorción del adsorbente, pero tiene aplicación en un rango de concentración limitado ya que no cumple la ley de Henry a bajas concentraciones [DO, 1998]. Sin embargo, es fácil de manejar matemáticamente en cálculos más complejos, como por ejemplo en el modelado del comportamiento dinámico de una columna de adsorción, por lo que con frecuencia aparece en trabajos de biosorción [VOLESKY, 2003; FEBRIANTO, 2008]. El modelo de Freundlich se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = k_f P^{1/n} \quad [4.3]$$

donde  $k_f$  es la constante de Freundlich;  $n$  es una constante adimensional relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, ambas generalmente presentan una dependencia con la temperatura; y  $q_e$  es la capacidad en equilibrio del adsorbente [mol/kg] a una presión  $P$  [kPa] [DO, 1998].

El modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y puede ser utilizado para describir la adsorción de un gas sobre una superficie heterogénea en un rango limitado [DO, 1998].

#### 4.1.1.3. Modelo de Sips

La isoterma de Sips, también conocida como isoterma de Langmuir-Freundlich, tiene la siguiente forma:

$$q_e = \frac{q_m (b P)^{1/n}}{1 + (b P)^{1/n}} \quad [4.4]$$

donde  $q_m$  y  $b$  son los parámetros de la isoterma de Sips y  $n$  es el exponente del modelo de Sips que caracteriza la heterogeneidad del sistema. Cuanto más alejado de la unidad

más heterogéneo es el sistema [DO, 1998]. Este modelo supone una mejora respecto al modelo de Freundlich, ya que predice un límite superior para la capacidad de adsorción. Sin embargo, a bajas concentraciones de adsorbato, la isoterma de Sips se reduce a la isoterma de Freundlich y, por tanto, no obedece la ley de Henry [VIJAYARAGHAVAN, 2006].

#### 4.1.1.4. Modelo de Toth

Toth modificó en 1971 el modelo de Langmuir para reducir el error entre los datos experimentales y los predeterminados [TOTH, 1983; TOTH, 2002]. La isoterma de Toth se deriva de la teoría del potencial, ha sido útil para describir la adsorción en sistemas heterogéneos, tales como la adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón. Asume una distribución asimétrica cuasi-Gaussiana de energía, lo que se traduce en que la mayoría de los sitios tienen una energía de adsorción menor que la del promedio [DO, 1998]. Se representa por la ecuación:

$$q_e = \frac{q_m (b P)}{[1 + (b P)^{1/t}]^{1/t}} \quad [4.5]$$

donde  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción;  $b$  es el parámetro de afinidad, y  $t$  es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema, ya que cuanto más se aleje su valor de la unidad, más heterogéneo será este y si  $t = 1$ , el modelo de Toth se reduce a la ecuación de Langmuir. Este modelo presenta una ventaja frente al modelo de Sips: reproduce la Ley de Henry en la región de bajas presiones [DO, 1998].

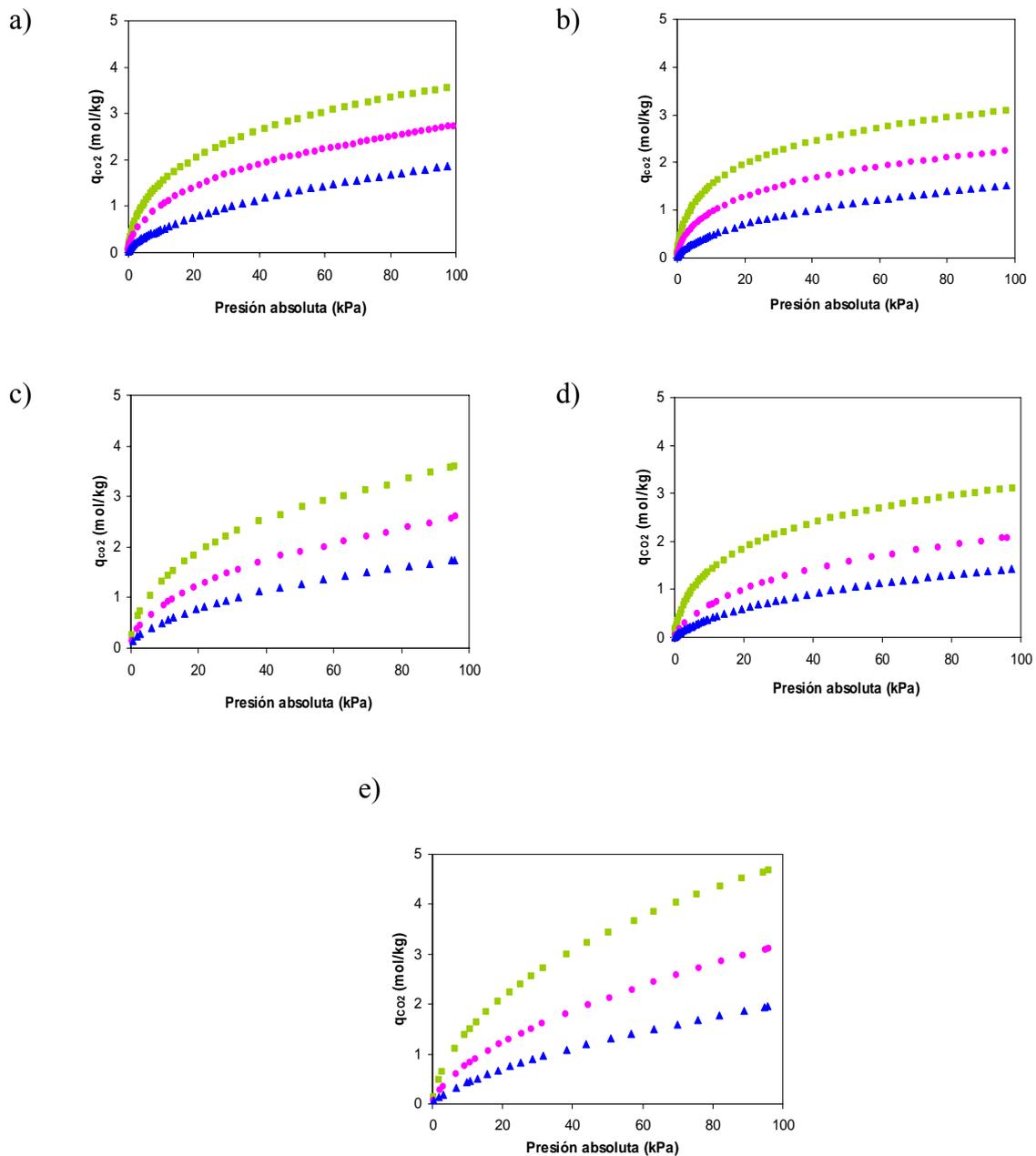
## 4.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> A DIFERENTES TEMPERATURAS

En este apartado se analizan las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenidas a tres temperaturas distintas (0, 25 y 50 °C) para los cinco biocarbones activados. El intervalo de temperatura estudiado cubre el esperado en una unidad de postcombustión: la temperatura de los gases de combustión a la salida de la unidad de desulfuración está en torno a 50 °C, mientras que 0 °C puede considerarse el límite inferior para la temperatura ambiente.

La Figura 4.1 muestra las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de las cinco muestras. Se puede ver que, tal y como se espera que suceda en un proceso de fisisorción puro, la cantidad total de  $\text{CO}_2$  adsorbido disminuye con la temperatura.

En la Figura 4.1 se puede ver que todas las isothermas de  $\text{CO}_2$  son de tipo I. Este tipo de isothermas indica que son materiales fundamentalmente microporosos.



**Figura 4.1.** Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  para las muestras PA700-480R (a), AS30650-83 (b), ASA750-240R (c), OS30650-110 (d) y OSA800-360R (e), a: 0 °C, cuadrado verde (■); 25 °C, círculo magenta (●); 50 °C, triángulo azul (▲).

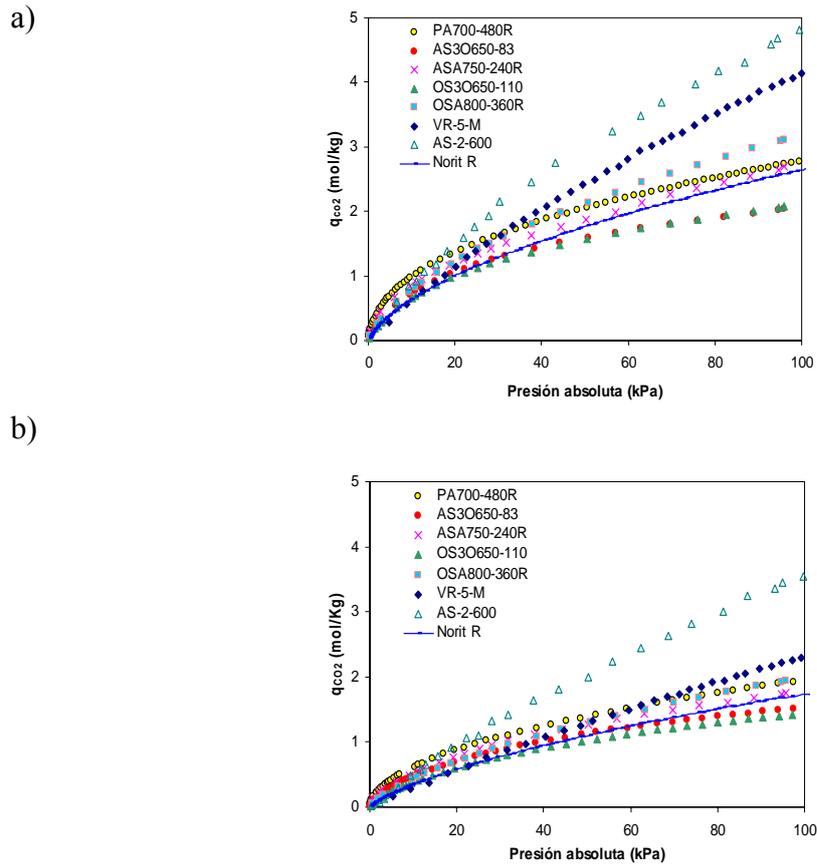
En la Tabla 4.1 se puede ver, a modo de resumen, la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por las muestras a 15 y 100 kPa y a las diferentes temperaturas evaluadas, junto con los valores encontrados en la bibliografía para otros adsorbentes de carbono tomados como referencia. A la vista de los datos de la tabla, se observa que los biocarbones activados de este trabajo, presentan una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 100 kPa inferior a la de algunos materiales carbonosos reportados recientemente. No obstante, a 15 kPa los bioadsorbentes objeto del presente estudio presentan valores iguales o superiores a la de estos materiales de referencia. De entre ellos, la muestra PA700-480R, que corresponde a un biocarbón obtenido a partir de pélets de residuos de café postconsumo, presenta la mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tanto a 25 como a 50 °C.

**Tabla 4.1.** Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los cinco materiales objeto de este estudio así como por otros adsorbentes carbonosos tomados como referencia

Muestra	CO <sub>2</sub> adsorbido (mmol/g)					
	100 kPa			15kPa		
	0 °C	25 °C	50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
PA700-480R	3,4	2,8	1,9	1,7	1,2	0,8
AS3O650-83	3,1	2,0	1,5	1,8	0,9	0,6
ASA750-240R	3,7	2,6	1,8	1,7	1,1	0,7
OS3O650-110	3,1	2,1	1,5	1,6	0,8	0,5
OSA800-360R	4,8	3,2	2,0	1,8	1,0	0,6
Norit R2030CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	3,7	2,7	1,7	1,3	0,8	0,5
VR-5-M <sup>b</sup>	8,6	4,2	2,3	1,9	0,9	0,4
AS-2-600 <sup>c</sup>	6,1	4,8	3,6	1,9	1,1	0,7

<sup>a</sup> Carbón activado comercial empleado industrialmente como adsorbente de CO<sub>2</sub> y usado como referencia; <sup>b</sup>[WAHBY, 2010; <sup>c</sup>SEVILLA, 2011].

Si se comparan las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los bioadsorbentes objeto de este trabajo, con las de los materiales de referencia, como se muestra en la Figura 4.2, se comprueba que en el campo de bajas presiones (condiciones de postcombustión), nuestros cinco bioadsorbentes presentan mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tanto a 25 °C como a 50 °C, pese a que presenten menor capacidad de adsorción a presiones más elevadas.



**Figura 4.2.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 25 °C (a) y 50 °C (b), de los bioadsorbentes seleccionados: PA700-480R, AS30650-83, ASA750-240R, OS30650-110 y OSA800-360R, comparadas con las de adsorbentes carbonosos de referencia.

#### 4.2.2. COMPARATIVA DE LOS MODELOS DE LANGMUIR, SIPS Y TOTH

Los datos de equilibrio de adsorción de  $\text{CO}_2$  presentados en el Apartado 4.2.2 fueron ajustados a los modelos de adsorción de Langmuir, Sips y Toth. El ajuste de los parámetros de los modelos se llevó a cabo mediante una optimización no lineal utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft EXCEL. Como función objetivo se seleccionó la minimización del *error relativo promedio*,  $E_{rp}$ , [KAPOOR, 1989]:

$$E_{rp} = \frac{100}{N} \sum_{j=i}^N \text{abs} \left( \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right)_j \quad [4.6]$$

Donde  $N$  es el número de puntos experimentales medido para cada isoterma, y  $q_{cal}$  y  $q_{exp}$  son, respectivamente, las cantidades adsorbidas calculadas por el modelo y determinadas experimentalmente en cada punto de la isoterma.

La Figura 4.3 muestra los resultados del ajuste: los símbolos representan los datos experimentales, mientras que las líneas representan las predicciones de los modelos de

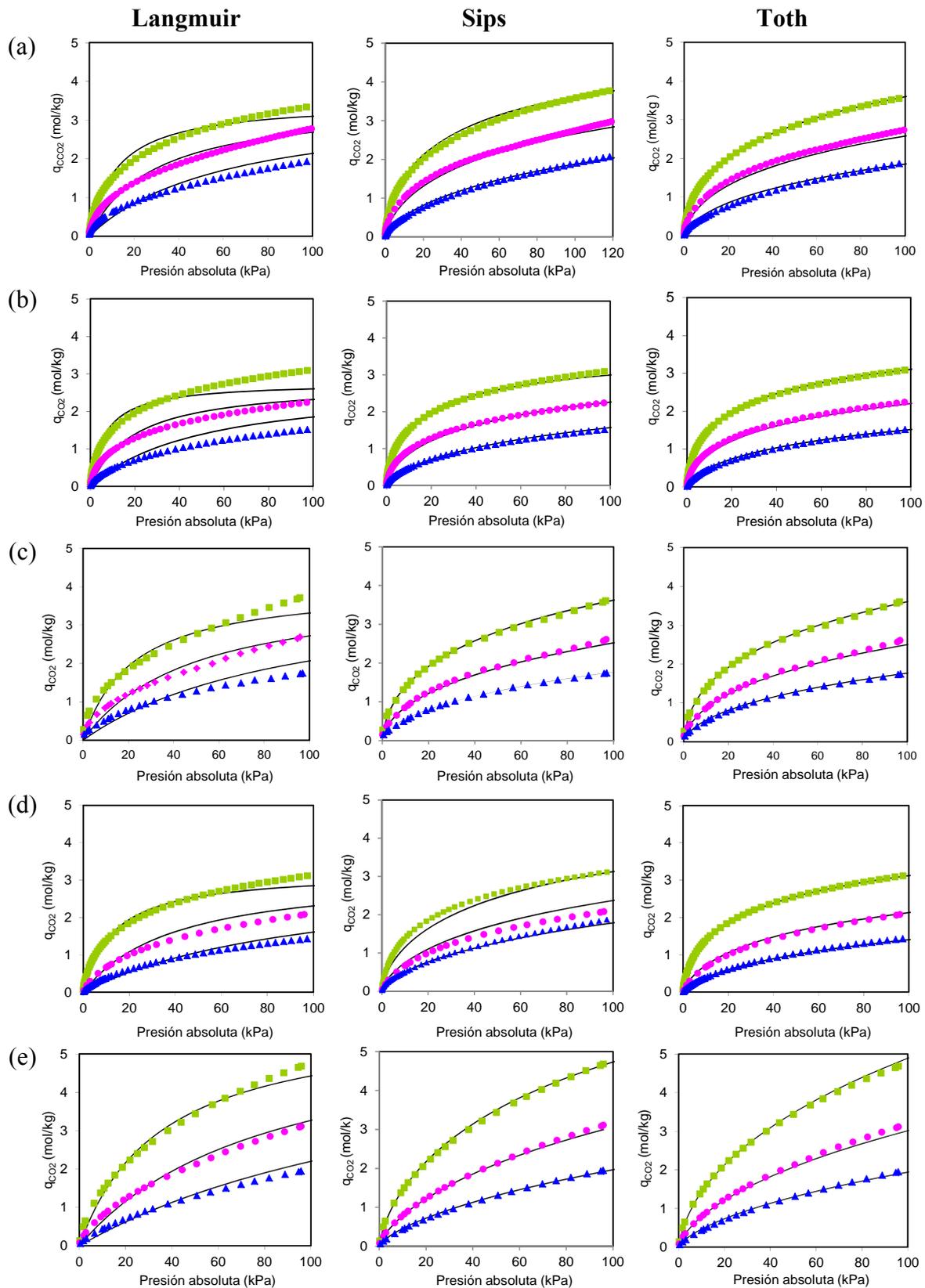
adsorción. Se puede ver que los modelos de Sips y Toth consiguen un mejor ajuste que el logrado mediante el modelo de Langmuir. Ello es debido a que el proceso de adsorción en sólidos reales es un proceso heterogéneo que raramente satisface las consideraciones hechas por el modelo de Langmuir.

El *ajuste del modelo de Langmuir* se realizó en su forma no lineal, ajustando los datos experimentales a la ecuación 4.2, asumiendo que la capacidad de saturación,  $q_m$ , es constante e independiente de la temperatura, mientras que el valor de la constante de afinidad,  $b$ , presenta una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius [DO, 1998]:

$$b = b_0 \exp\left[\frac{Q}{RT_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] \quad [4.7]$$

donde  $b_0$  es el valor del coeficiente de afinidad a una temperatura de referencia  $T_0$ , en este caso 0 °C, R es la constante universal de los gases, y Q es una medida del calor de adsorción, que en el caso del modelo de Langmuir representa el calor isostérico de adsorción. Por tanto, los parámetros de ajuste del modelo de Langmuir son tres:  $q_m$ ,  $b_0$  y  $Q$ .

Para llevar a cabo el *ajuste del modelo de Sips* se ha empleado la ecuación 4.4. Al igual que en el caso anterior, se ha considerado que la capacidad de saturación,  $q_m$ , es constante e independiente de la temperatura, y que el valor de la constante de afinidad  $b$  sigue la dependencia de tipo Arrhenius descrita mediante la ecuación 4.7. El parámetro  $n$ , también se ha considerado constante e independiente de la temperatura. Por tanto, los parámetros ajustados mediante el modelo de Sips son:  $q_m$ ,  $b_0$ ,  $Q$  y  $n$ .



**Figura 4.3.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C, cuadrado verde (■); 25 °C, círculo magenta (●); 50 °C, triángulo azul (▲), para las muestras: a) PA700-480R, b) AS3O650-83, c) ASA750-240R, d) OS3O650-110, e) OSA800-360R, y el ajuste logrado con los modelos de Langmuir, Sips y Toth.

Para llevar a cabo el *ajuste del modelo de Toth* se utilizó la forma presentada en la ecuación 4.5. Como en los casos anteriores, se ha asumido una dependencia de tipo Arrhenius de la constante de afinidad con la temperatura (ecuación 4.7). Además, en este caso, para obtener un mejor ajuste de los datos experimentales, los parámetros  $q_m$  y  $t$ , se han considerado dependientes de la temperatura de acuerdo con las siguientes expresiones empíricas:

$$q_m = q_{m,0} \exp \left[ \chi \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad [4.8]$$

$$t = t_0 + \alpha \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad [4.9]$$

donde  $q_{m,0}$  es el valor de la capacidad de saturación a la temperatura de referencia,  $T_0$ , (en este caso 0 °C),  $t_0$  es el parámetro que caracteriza la heterogeneidad del adsorbente a la temperatura de referencia, y los parámetros  $\chi$  y  $\alpha$  son parámetros de ajuste empíricos que carecen de fundamento teórico.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores optimizados de los parámetros de los modelos de adsorción de Langmuir, Sips y Toth, para la adsorción de CO<sub>2</sub> a las temperaturas estudiadas (0, 25 y 50 °C) y para cada una de las cinco muestras seleccionadas. Se ha incluido el valor del *error relativo promedio*,  $E_{rp}$ , para facilitar la comparación de los distintos modelos, de forma que se refleje el grado de ajuste entre los valores experimentales y las predicciones teóricas. Para ellos utilizamos la ecuación 4.6 descrita anteriormente.

Langmuir proporciona el peor ajuste, dando el mayor porcentaje de error para todas las muestras estudiadas. El problema de este modelo reside en que subestima la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a presiones elevadas, tal y como se puede observar en la Figura 4.3

En el caso de los biocarbones AS3O650-83 y OS3O650-110, el modelo de Toth presenta el menor valor del error relativo promedio, y además los valores de  $q_m$  y de  $Q$  son coherentes con la realidad. Sin embargo, para los bioadsorbentes obtenidos mediante activación con CO<sub>2</sub> en una etapa, PA700-480R, ASA750-240R y OSA800-360R, se logra un error menor aplicando el modelo de Sips. Asimismo, los valores de  $q_m$  y  $Q$  del modelo de Sips son más coherentes que los del modelo de Toth.

**Tabla 4.2.** Parámetros de de los modelos de Langmuir, Sips y Toth para las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los bioadsorbentes

Muestra	PA700-480R	AS300650-83	ASA750-240R	OS30650-110	OSA800360R
<b>Langmuir</b>					
<b>q<sub>m</sub> (mol/kg)</b>	3,4707	2,7719	4,0385	3,2252	5,9848
<b>b<sub>0</sub> (kPa)</b>	0,08320	0,15104	0,04586	0,07603	0,02837
<b>Q (kJ/mol)</b>	24,095	29,602	21,614	29,811	23,235
<b>E<sub>rp</sub></b>	0,58	0,63	0,53	0,50	0,42
<b>Sips</b>					
<b>q<sub>m</sub> (mol/kg)</b>	5,6683	4,0046	9,7531	5,9875	10,7760
<b>b<sub>0</sub> (kPa)</b>	0,02307	0,04912	0,00392	0,01146	0,007072
<b>Q (kJ/mol)</b>	27,560	32,760	25,895	20,870	26,141
<b>n</b>	1,4871	1,4628	1,7946	1,5076	1,4204
<b>E<sub>rp</sub></b>	0,16	0,17	0,08	0,31	0,06
<b>Toth</b>					
<b>q<sub>m</sub>(mol/kg)</b>	7,7424	5,7890	31,1036	6,1405	10,000
<b>b<sub>0</sub> (kPa)</b>	0,1358	0,2434	0,1750	0,1170	0,02818
<b>Q (kJ/mol)</b>	26,195	26,282	26,142	28,329	20,000
<b>t<sub>0</sub></b>	0,3975	0,3976	0,2053	0,4354	0,5766
<b>χ</b>	0,010	0,099	0,000	0,1000	0,1000
<b>α</b>	0,010	0,2581	0,000	0,1953	0,5783
<b>E<sub>rp</sub></b>	0,31	0,15	0,10	0,10	0,17

### 4.2.3. CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

El calor isostérico de adsorción es un parámetro muy importante en la separación de gases mediante adsorción física, ya que permite caracterizar las interacciones que tienen lugar entre el adsorbato y el adsorbente. Un valor elevado del calor isostérico de adsorción implica una fuerte interacción adsorbente-adsorbato. Además el calor de adsorción es un parámetro relevante para el diseño de procesos de adsorción, ya que el aumento de temperatura del adsorbente como consecuencia del calor desprendido durante la adsorción, influye tanto en el equilibrio como en la cinética de adsorción, y por tanto, en la eficacia de la separación [SIRCAR, 2002; YUNFENG, 2004; ZHU, 2000].

El calor isostérico,  $Q_{st}$ , se define como *el cociente entre el cambio infinitesimal en la entalpía del adsorbato y el cambio infinitesimal en la cantidad adsorbida* [DO, 1998]. Puede estimarse a partir de las isothermas de adsorción obtenidas a distintas temperaturas, por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron [HILL, 1949]:

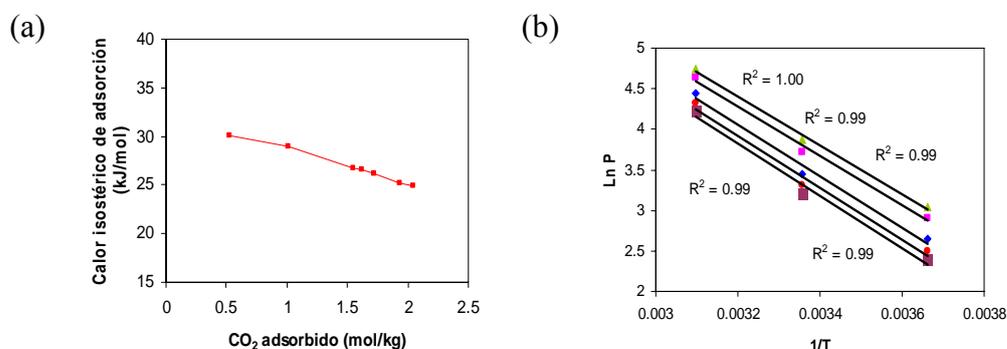
$$\frac{Q_{st}}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_n = \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{Q_{st}}{RT} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad [4.10]$$

donde  $P$  es la presión,  $T$  es la temperatura,  $R$  la constante universal de los gases, y  $n$  la cantidad adsorbida. Así, los valores de calor isostérico se obtienen a partir de la pendiente de la recta resultante de representar  $\ln P$  frente a  $1/T$  para una cantidad adsorbida constante. Tal y como se aprecia en la Figura 4.4 (b) existe una relación lineal entre  $\ln P$  y  $1/T$ , cuyos valores de  $R^2$  se representan en dicha figura.

De acuerdo con las hipótesis del modelo de Langmuir, el calor isostérico de adsorción debería ser constante e independiente de la cantidad adsorbida. Sin embargo, esto raramente ocurre en los sistemas reales, porque los efectos de la heterogeneidad superficial y de las interacciones adsorbato-adsorbente son generalmente significativos [JONG-SEOK, 2002].

Se han estimado los calores isostéricos de adsorción de CO<sub>2</sub> de los cinco biocarbones activados, en el intervalo de presiones cubierto por las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> realizadas a tres temperaturas (0, 25 y 50 °C), mediante la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron. En la Figura 4.4 (a) se puede ver la evolución del calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub> con la cantidad adsorbida para la muestra PA700-480R. Se observa que el calor isostérico va disminuyendo a medida que se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida. Este comportamiento se asocia a la heterogeneidad

energética del adsorbente, y es debido a que los primeros sitios en los que tiene lugar la adsorción son los sitios más energéticos. Esta heterogeneidad es el factor principal que determina la selectividad de un adsorbente para una especie en particular, en función de la temperatura, presión y composición de la mezcla gaseosa [PAN, 1998].



**Figura 4.4** (a) Evolución del calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub> para la muestra PA700-480R, calculado a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, (b) Isosteras de la muestra PA700-480R.

La Tabla 4.4 muestra los calores isostéricos promedio calculados para los cinco biocarbones activados. Puesto que todos los materiales son de naturaleza semejante, las diferencias observadas son probablemente debidas a la distribución del tamaño de microporos. Las muestras obtenidas a partir de la activación con oxígeno, AS3O650-83 y OS3OA650-110, presentan una microporosidad más estrecha que las obtenidas mediante activación con CO<sub>2</sub>, PA700-480R, ASA750-240R, OSA800-360R, lo que se traduce en un valor más elevado del calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Los calores isostéricos de los cinco carbones activos procedentes de residuos biomásicos, tienen unos valores entre 25-32 kJ/mol, que pueden ser considerados característicos de procesos de fisorción. Este valor es menor que el de otros adsorbentes de CO<sub>2</sub>, como las zeolitas cuyos valores rondan los 40 kJ/mol [LEE, 2002]. Por ello, el coste energético de la regeneración mediante procesos de separación por adsorción, mediante oscilación de temperatura (TSA) será menor, o bien, en el caso de un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA), los efectos térmicos, que tienden a reducir la productividad del adsorbente, también serán menores.

**Tabla 4.3** Calores isostéricos promedio de los cinco bioadsorbentes, calculados a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron

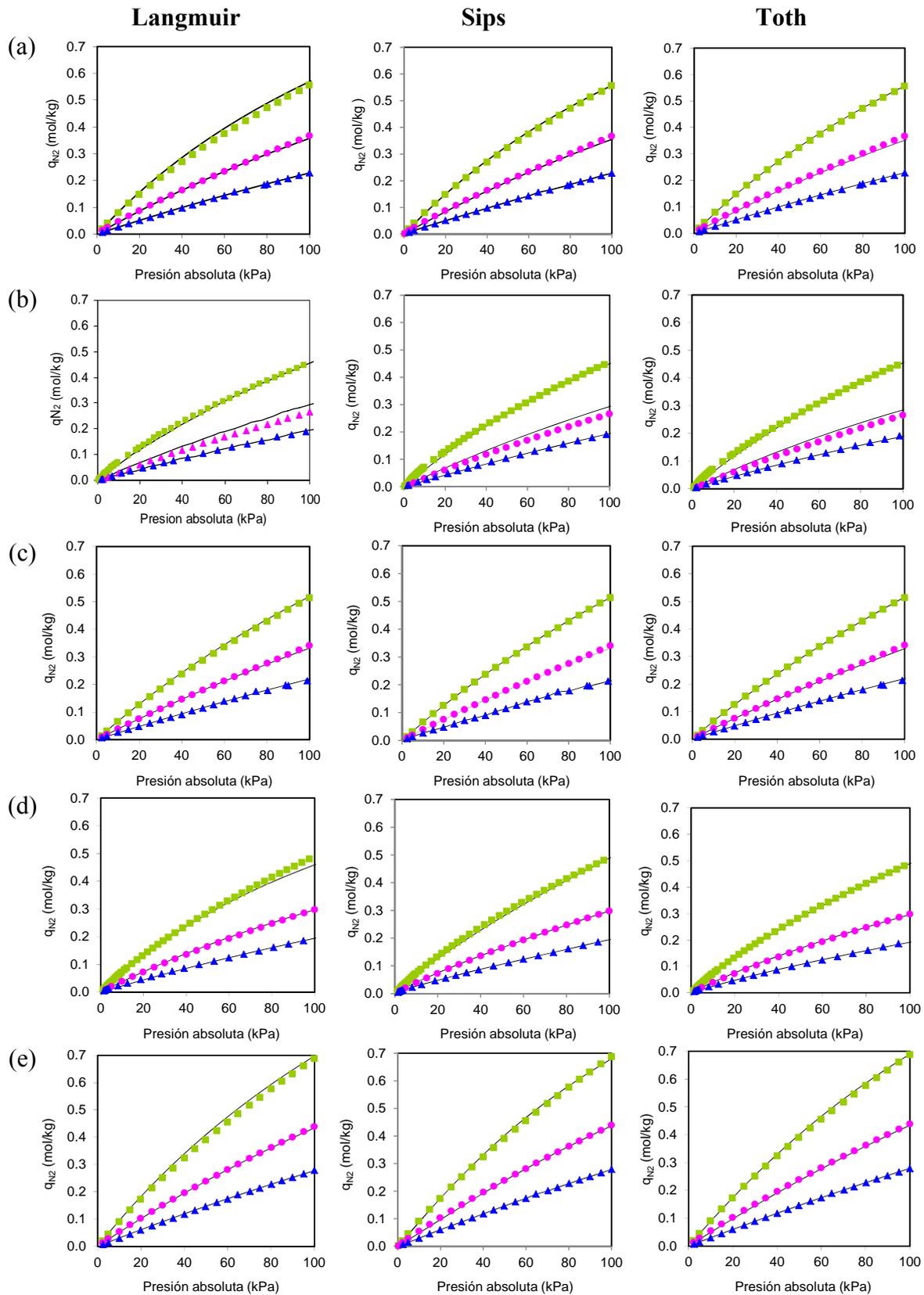
Muestra	$Q_{st}$ (kJ/mol)
PA700-480R	25,23
AS3O650-83	31,63
ASA750-240R	27,24
OS3O650-110	30,62
OSA800-360R	26,90

#### 4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $N_2$ A DIFERENTES TEMPERATURAS

A fin de estudiar la afinidad que presentan los cinco biocarbones activados por el  $N_2$ , se obtuvieron las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 0, 25 y 50 °C, y se ajustaron a los modelos de adsorción de Langmuir, Sips y Toth. Los resultados pueden observarse en la Figura 4.5, donde los símbolos representan los datos experimentales y las líneas representan las predicciones de los modelos.

Si se comparan las cantidades adsorbidas de  $N_2$  con las de  $CO_2$  a la misma temperatura (*cf.* Figura 4.3), se observa que las primeras son un orden de magnitud inferiores a las últimas, lo que indica una mayor afinidad de los adsorbentes por el  $CO_2$  que por el  $N_2$ . Además, la forma de las isotermas de  $N_2$  es diferente a la de las isotermas de  $CO_2$ , ya que tienen una forma completamente lineal, que refleja una baja afinidad adsorbato-adsorbente. Se trata, por tanto, de adsorbentes con potencial para ser usados en separación de mezclas  $N_2/CO_2$  procedentes de gas de chimenea.

En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros obtenidos tras el ajuste de las isotermas de  $N_2$  de nuestros cinco bioadsorbentes a los tres modelos, siguiendo el mismo procedimiento que se describió para las isotermas de  $CO_2$ .



**Figura 4.5.** Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 0 °C, cuadrado verde (■); 25 °C, círculo magenta (●); 50 °C, triángulo azul (▲), y modelos de adsorción de Langmuir, Sips y Toth (—) para las muestras: a) PA700-480R, b) AS30650-83, c) ASA750-240R, d) OS30650-110, e) OSA800-360R.

En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros obtenidos tras el ajuste de las isotermas de N<sub>2</sub> de los cinco bioadsorbentes a los tres modelos, siguiendo el mismo procedimiento que se describió para las isotermas de CO<sub>2</sub>.

En general, los valores de la capacidad de saturación,  $q_m$ , son muy inferiores a los obtenidos con las isotermas de CO<sub>2</sub>, debido a la menor afinidad de los biocarbones activados por el N<sub>2</sub>. Esto también se refleja en los valores del coeficiente de afinidad,  $b$ , que toman un valor, que en líneas generales es entre uno o dos órdenes de magnitud inferiores que los coeficientes de afinidad obtenidos para el CO<sub>2</sub> con los mismos modelos de ajuste. Por otro lado, tanto los valores del parámetro  $n$  del modelo de Sips, como los del parámetro  $t_0$  del modelo de Toth, toman valores más altos que los que tomaban para el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub>, más próximos a la unidad, indicando una menor heterogeneidad superficial por lo que la adsorción de N<sub>2</sub> no se ve tan favorecida, como la adsorción de CO<sub>2</sub>.

El modelo de Langmuir no es el modelo más adecuado para ninguna de nuestras cinco muestras, ya que si así fuera tanto el parámetro  $n$  del modelo de Sips como el parámetro  $t_0$  del modelo de Toth nos tendrían que dar un valor de uno y no es así. Por tanto el modelo de Toth es mejor para el caso de las muestras obtenidas a partir de una activación con bajos porcentajes de O<sub>2</sub> con valores más coherentes y con errores sino iguales a los del modelo de Sips, menores. Mientras que para las muestras obtenidas con activación CO<sub>2</sub> en un solo paso el mejor modelo de ajuste es el de Sips ya que a pesar de tener el mismo  $E_r$  que el modelo de Toth los valores de ajuste que nos da son más coherentes.

**Tabla 4.4.** Parámetros de de los modelos de Langmuir, Sips y Toth para las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los bioadsorbentes

Muestra	PA700-480R	AS300650-83	ASA750-240R	OS30650-110	OSA800360R
<b>Langmuir</b>					
<b>q<sub>m</sub> (mol/kg)</b>	1,7555	1,6041	2,2362	1,2764	2,6311
<b>b<sub>0</sub> (kPa)</b>	0,004654	0,003954	0,002980	0,005830	0,003549
<b>Q (kJ/mol)</b>	16,536	15,478	14,514	17,268	16,102
<b>E<sub>rp</sub></b>	0,18	0,24	0,06	0,17	0,06
<b>Sips</b>					
<b>q<sub>m</sub> (mol/kg)</b>	1,7555	1,6041	2,2362	1,2764	2,6311
<b>b<sub>0</sub> (kPa)</b>	0,004654	0,003954	0,002867	0,000804	0,004713
<b>Q (kJ/mol)</b>	16,498	15,653	14,541	16,303	16,293
<b>n</b>	0,9889	0,9719	1,0036	1,1260	0,9316
<b>E<sub>rp</sub></b>	0,18	0,27	0,06	0,12	0,06
<b>Toth</b>					
<b>q<sub>m</sub> (mol/kg)</b>	1,7555	1,6041	2,2362	1,2764	2,6311
<b>b<sub>0</sub> (kPa)</b>	0,004654	0,003954	0,001482	0,001919	0,005088
<b>Q (kJ/mol)</b>	16,391	7,9039	14,395	11,427	15,904
<b>t<sub>0</sub></b>	0,9029	1,0043	0,7348	0,6229	1,2767
<b>χ</b>	0,0000	2,9950	0,1000	1,7598	0,1000
<b>α</b>	0,0000	0,0000	0,0000	0,2793	0,0000
<b>E<sub>rp</sub></b>	0,18	0,24	0,06	0,13	0,06

#### 4.2.5. DETERMINACIÓN DE LA SELECTIVIDAD DE LOS ADSORBENTES EN MEZCLAS CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

En este Apartado se evaluará la selectividad de los cinco biocarbones activados en mezclas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a partir de los datos de equilibrio de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, a las temperaturas de 25 y 50 °C.

Como se ha visto anteriormente, las isothermas de N<sub>2</sub> de los materiales objeto de este estudio son lineales, de tipo Henry, lo que indica una interacción débil adsorbente-adsorbato, mientras que las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> son de Tipo I, indicando una interacción adsorbente-adsorbato más fuerte. Esta diferencia se debe al mayor momento cuadrupolar de la molécula de CO<sub>2</sub> respecto a la de N<sub>2</sub>. Además, la capacidad de equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> es muy superior a la del N<sub>2</sub>. Esto indica una elevada selectividad de equilibrio CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, parámetro relevante para la aplicación de estos adsorbentes en captura postcombustión, donde el N<sub>2</sub> es el componente mayoritario de los gases de chimenea.

La selectividad de un adsorbente,  $S$ , hacia un compuesto presente en una mezcla de gases, se define como el cociente entre las cantidades adsorbidas a una determinada presión parcial, dividido por el cociente entre dichas presiones parciales [RUTHVEN, 1984]:

$$S = \frac{q_1 / q_2}{P_1 / P_2} \quad [4.11]$$

donde  $q_i$  representa la cantidad adsorbida del compuesto  $i$  y  $P_i$  la presión parcial de  $i$  en la fase gas.

La selectividad se puede estimar *a priori* a partir de los datos de equilibrio de los compuestos puros, con objeto de comparar el potencial de distintos adsorbentes para su aplicación en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. No obstante, es más correcto evaluar la selectividad mediante experimentos de adsorción muticomponente, ya que los compuestos no se adsorben de manera independiente en centros activos diferentes, sino que existe adsorción competitiva entre las especies presentes en la fase gas. Es de esperar que la cantidad adsorbida de un adsorbato débil, como es el caso del N<sub>2</sub>, se vea reducida en presencia de un adsorbato más fuerte, como el CO<sub>2</sub>.

Así, utilizando los datos de equilibrio de adsorción monocompente, y considerando una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 15 kPa y de N<sub>2</sub> de 75 kPa [SUMIDA, 2012] se puede determinar la selectividad de nuestros cinco bioadsorbentes a 25 y 50 °C. La temperatura de 50 °C se podría encontrar en la alimentación a una unidad de captura postcombustión que se instalara tras la unidad de desulfuración. Los valores de selectividad calculados se muestran en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 25 y 50 °C de los cinco bioadsorbentes considerando una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 15 kPa y de N<sub>2</sub> de 75 kPa y utilizando los datos de equilibrio monocompente

Muestra	Selectividad CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	
	25 °C	50 °C
PA700-480R	21,6	18,3
AS3O650-83	27,3	19,9
ASA750-240R	20,6	19,1
OS3OO650-110	18,0	25,4
OSA800-360R	14,9	13,4

En la Tabla 4.5 se observa que a 25 °C el material más selectivo es AS3O650-83, mientras que a 50 °C es OSO650-110; ambos carbones han sido activados con oxígeno. Este comportamiento se puede explicar por el hecho de que estos adsorbentes presentan una microporosidad más estrecha que los materiales obtenidos mediante activación con CO<sub>2</sub> en un solo paso. Como se comentó en el Capítulo 3 estos materiales, AS3O650-83 y OSO650-110, presentan un efecto de tamiz molecular, lo que hace que el CO<sub>2</sub> pueda acceder mejor a ese tamaño de microporosidad haciendo que la adsorción de N<sub>2</sub> esta mucho más limitada.

También se puede ver en la Tabla 4.5, que el biocarbón que menor selectividad presenta tanto a 25 °C como a 50 °C, es OSA800-360R; esto está relacionado con su tamaño de microporos, ya que como se vio en el Capítulo 3, el tamaño de microporos estrechos de esta muestra, calculado a partir de la isoterma de CO<sub>2</sub> a 0 °C, era de 0,7 nm, siendo el mayor de los cinco biocarbones, y resultando en una peor separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

No obstante esta selectividad no es una selectividad real ya que ha sido calculada a partir de los compuestos puros, y se espera que sea mayor en condiciones reales.

#### 4.2.6. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA

A pesar que por su naturaleza los carbones activados son hidrofóbos esto no quiere decir que no adsorban agua. En efecto, dependiendo de los grupos funcionales que presente la superficie del carbón activado, la adsorción de agua a bajas concentraciones puede ser importante. Además, si la humedad relativa es elevada, la capacidad de adsorción de vapor de agua también puede llegar a serlo, haciendo que compita con la adsorción de otros gases [DO, 2000].

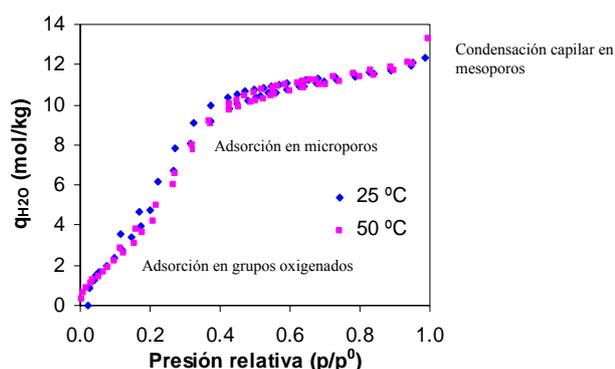
Es bien sabida la influencia que ejerce el vapor de agua sobre las propiedades adsorptivas de los carbones activados, ya que la capacidad de adsorción de los carbones activados puede disminuir de forma significativa debido a la coadsorción de vapor de agua [VAGNER, 2002]. Dado que nuestros adsorbentes van a tener una aplicación en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, donde puede llegar a haber porcentajes de agua de hasta el 10 % en el gas de chimenea [DESIDERI, 1999], es importante estudiar el efecto que el vapor de agua podría tener sobre los bioadsorbentes y sobre la captura de CO<sub>2</sub>.

En este apartado se estudia el equilibrio de adsorción del vapor de agua sobre los bioadsorbentes seleccionados, mediante la determinación de las isothermas de adsorción a dos temperaturas (25 y 50 °C). De esta manera, se evalúa la capacidad máxima de adsorción de vapor de agua por parte de los materiales seleccionados, a temperaturas que podrían encontrarse en una unidad de captura postcombustión, y en todo el intervalo de humedades relativas. Adicionalmente, en el Capítulo 5, se evaluará el efecto del vapor de agua sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones dinámicas, mediante la realización de curvas de ruptura multicomponente, representativas de los gases de chimenea.

Los carbones activados están compuestos por carbón grafitico y carbón amorfo. Los microporos son los intersticios entre las unidades grafiticas compuestas por unas pocas capas de grafito, y los grupos funcionales que se encuentran localizados en los extremos de los planos basales de las unidades grafiticas. Estos grupos funcionales están acomodados dentro de la región amorfa. Dado que existe una fuerte quimisorción entre las moléculas de agua y los grupos funcionales, es en la región amorfa donde se encuentran los primeros sitios de adsorción de agua, dando como resultado la formación

de *clusters* o grupos de moléculas de agua alrededor de los sitios de quimisorción. A medida que aumenta la presión de agua en la fase gas, el *cluster* de agua va creciendo hasta alcanzar un tamaño crítico, formado por cinco moléculas de agua, momento en el que alcanza suficiente energía de dispersión con los átomos de carbono, como para introducirse en los microporos. Los *clusters* de agua continuarán creciendo en tamaño dando lugar al llenado de los mesoporos, y cuando alcanzan presiones relativas en torno a 0,9 se produce la condensación capilar en la región de los mesoporos [Do, 2000]. Por tanto la adsorción de agua en los carbones activados tiene lugar en tres sitios: en los grupos funcionales, en los microporos y en la región de los mesoporos.

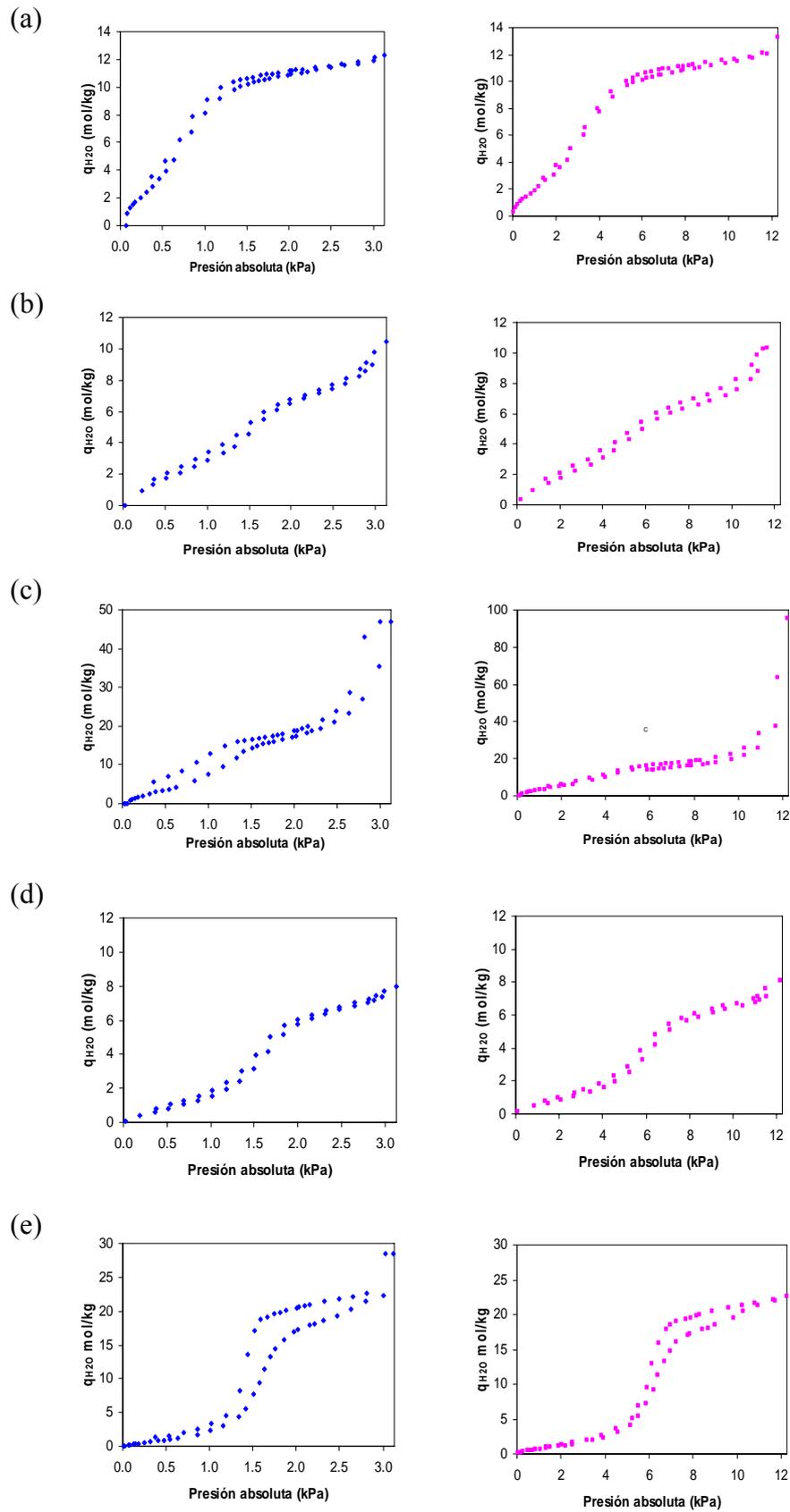
En la Figura 4.6 se muestran las isothermas de adsorción de agua a 25 y 50 °C de la muestra PA700-480R, donde se pueden observar perfectamente las tres zonas de adsorción antes descritas.



**Figura 4.6.** Isothermas de adsorción de H<sub>2</sub>O de la muestra PA700-480R, a 25 y 50 °C, con indicación de intervalos y los sitios de adsorción.

En la Figura 4.7 se muestran las isothermas de adsorción de agua de los cinco biocarbones activados a 25 y 50 °C. Se trata de isothermas de tipo de V, características de la adsorción de vapor de agua sobre carbones activados.

En la Figura 4.7 se puede observar que a presiones relativas bajas, que es donde tiene lugar la adsorción de agua sobre los grupos oxigenados, la muestra que adsorbe más vapor de agua es ASA750-240R, que tal y como vimos en Apartado 3.3 del Capítulo 3, es la que tiene un mayor contenido de oxígeno de los cinco carbones activados.



**Figura 4.7.** Isothermas de adsorción de  $H_2O$  a: 25 °C (■) y 50 °C (■), para los biocarbones PA700-480R (a), AS30650-83 (b), ASA750-240R (c), OS30650-110 (d), OSA800-360R (e).

En la Figura 4.7 se observa claramente la presencia de bucles de histéresis en los cinco biocarbones; aunque la magnitud del bucle no es igual para todas las muestras. El área de histéresis hasta presiones relativas de 0,4 es debida a la adsorción en los microporos, por tanto, proporciona información acerca de la estructura microporosa del material [JAKUBOV, 2008]. También podemos ver que para el caso de las muestras obtenidas a partir de los huesos y las cáscaras por activación con bajos porcentajes de oxígeno, el bucle es menor que para las obtenidas mediante activación con CO<sub>2</sub> al igual que la capacidad de adsorción de vapor de agua que también es menor al compararlas con las activadas con CO<sub>2</sub>. Esto refleja el menor valor del tamaño medio de microporo de las muestras activadas en O<sub>2</sub> así como su menor desarrollo textural tal y como vimos en el Capítulo 3. Así vemos que la muestra OSA800-360R es la que presenta un bucle de histéresis mucho más marcado indicativo de un mayor tamaño de microporo o incluso cierta mesoporosidad [HORIKAWA, 2013].

En la Tabla 4.6 se dan los valores de las capacidades de adsorción de agua, para los cinco carbones activados procedentes de residuos biomásicos, en función de la temperatura a una presión relativa de 0,88 (2,8 kPa a 25 °C y 10,9 kPa a 50 °C) próxima a la saturación. La adsorción de agua de los cinco carbones prácticamente no varía con la temperatura. Esto es debido a que en materiales muy microporosos la adsorción de agua no se ve apenas influenciada por la temperatura, al contrario de lo que sucede con los materiales mesoporosos en los que tiene una fuerte dependencia [HORIKAWA, 2013].

**Tabla 4.6** Adsorción de agua a 25 °C y 50 °C de los cinco bioadsorbentes, considerando una presión relativa de H<sub>2</sub>O de 0,88 ( 2,8 kPa a 25 °C y 10,9 kPa a 50 °C)

Muestra	Capacidad de adsorción de H <sub>2</sub> O (mol/kg)	
	25 °C	50 °C
PA700 -480R	11,7	11,7
AS3O650-83	8,3	8,3
ASA750 -240R	26,8	25,5
OS3O650-110	7,1	6,7
OSA800-360R	21,4	21,2

En la Tabla 4.7 se presentan los valores de adsorción de vapor de agua a 50 °C para una presión absoluta de vapor de agua de 2 kPa, de los cinco biocarbones activados preparados en este trabajo, y otros dos adsorbentes, la Zeolita 13 X y la Zeolita 5A.

A partir de los datos recogidos en la Tabla 4.7, se observa que la capacidad de adsorción de agua de nuestros materiales es mucho menor que las de ambas zeolitas, por lo que nuestros bioadsorbentes tendrían un comportamiento mejor en condiciones de trabajo en las que hubiera presencia de vapor de agua, como sería el caso de la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

**Tabla 4.7.** Adsorción de agua a 50 °C de los cinco biocarbones, la Zeolita 13 X y la zeolita 5A considerando una presión absoluta de H<sub>2</sub>O de 2 kPa

Muestra	Adsorción de H <sub>2</sub> O (mol/kg)
	50 °C
PA700-480R	3,3
AS3O650-83	1,7
ASA750-240R	5,2
OS3O650-110	0,8
OSA800-360R	1,1
Zeolita 13X <sup>a</sup>	12,1
Zeolita 5A <sup>a</sup>	10.9

<sup>a</sup> [WANG, 2009]

### 4.3. COMPENDIO DE RESULTADOS

Se ha visto que todos los bioadsorbentes preparados en este trabajo presentan isotermas de CO<sub>2</sub> de tipo I, características de adsorbentes microporosos, a las diferentes temperaturas en las que fueron evaluados.

A bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, nuestros materiales muestran capacidades de adsorción superiores a las de otros carbones activados, por lo que tienen *a priori* una buena aplicación potencial en condiciones postcombustión.

La selección del modelo de adsorción más adecuado depende del par adsorbato-adsorbente considerado, así como del rango de condiciones de adsorción evaluadas (presión y temperatura).

El calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub> de los bioadsorbentes tiene valores en torno a 25 kJ/mol, lo que indica que la adsorción es física. Además este valor es mucho menor que el que presentan otros materiales, tales como las zeolitas, lo que representa una ventaja en procesos de separación TSA y/o PSA.

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> presentan una forma lineal, tipo *Henry*, indicando una interacción adsorbente-adsorbato más débil, que en el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub>.

Los datos de equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> indican que el adsorbente presenta selectividad hacia el CO<sub>2</sub>.

Aunque los biocarbones objeto del presente estudio adsorben cantidades significativas de agua a humedades relativas elevadas, estas cantidades son inferiores a las de otros materiales, como las zeolitas.

Teniendo en cuenta los resultados del estudio del equilibrio de adsorción de los principales componentes del gas de chimenea, se concluye que el bioadsorbente óptimo para su aplicación en la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión es **PA700-480R**, es decir, los pélets obtenidos a partir de residuos de café postconsumo, activados en CO<sub>2</sub> a 700 °C en un solo paso. Este carbón presenta la mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a las temperaturas evaluadas, y su calor isostérico de adsorción es de 25,2 kJ/mol, lo que es favorable desde un punto de vista operacional en procesos TSA/VSA. Además, presenta una buena selectividad hacia el CO<sub>2</sub> sobre el N<sub>2</sub>, requisito indispensable en la captura postcombustión, ya que el N<sub>2</sub> es el componente mayoritario de los gases de chimenea. Por último, este adsorbente presenta menor capacidad de adsorción de vapor de agua que los otros biosorbentes activados con CO<sub>2</sub>, que presentan un desarrollo textural comparable, por lo que se espera que el efecto del vapor de agua sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> sea menor para este material.

## **5. PROCESOS CÍCLICOS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**



## 5.1. INTRODUCCIÓN

El proceso de adsorción puede estar determinado por la termodinámica y/o la cinética. En la mayoría de los casos, los procesos están controlados por el equilibrio de adsorción. Sin embargo, incluso en estos casos, la resistencia a la transferencia de materia juega un papel importante, ya que reduce el rendimiento en comparación con el caso ideal predicho por el equilibrio.

En un proceso controlado por el equilibrio, la selectividad dependerá de la afinidad relativa del adsorbente por los distintos adsorbatos a separar. Por tanto, la elección de un adsorbente adecuado será un factor fundamental para el éxito de la separación.

Los procesos cíclicos de adsorción-desorción se utilizan ampliamente en la industria de procesos, y se basan en la adsorción diferencial de uno o varios componentes de una mezcla. Estos procesos están constituidos al menos por dos etapas básicas: *adsorción*, donde la especie gaseosa a separar es adsorbida de forma preferente por el adsorbente, y *regeneración o desorción*, en la que el sólido adsorbente es regenerado para poder ser usado nuevamente. Durante la etapa de adsorción, la fase gaseosa se empobrece de la especie que experimenta la adsorción preferencial, y el producto obtenido se denomina *refinado*. Durante la etapa de desorción se obtiene un producto denominado *extracto*, que se encuentra enriquecido en la especie que se adsorbe preferentemente [RUTHVEN, 1994].

En el caso de la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión, el CO<sub>2</sub> sería separado de los gases de chimenea durante la etapa de adsorción, en la que se liberaría a la atmósfera un refinado empobrecido en CO<sub>2</sub>, y durante la regeneración se produciría una corriente enriquecida en CO<sub>2</sub> lista para su transporte y almacenamiento.

### 5.1.1. DINÁMICA DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

Si un fluido con una concentración constante de un componente a eliminar (adsorbato) es alimentado a un adsorbedor inicialmente libre de adsorbato, al comienzo del experimento, todo el adsorbato resultará adsorbido, y el efluente que abandona el adsorbedor (*refinado*) no contendrá adsorbato. A medida que transcurra el tiempo, el adsorbente comenzará a saturarse, comenzando por la zona más próxima a la entrada de la alimentación, y continuando hacia la salida del lecho. Este fenómeno se conoce como avance o migración de la zona de transferencia de materia (*Mass Transfer Zone, MTZ*)

con el tiempo. Una vez la *MTZ* ha alcanzado la salida del lecho, se produce el fenómeno conocido como *ruptura*: la concentración del adsorbato a la salida del adsorbedor comienza a aumentar, hasta que el lecho se satura por completo (alcanza el equilibrio), momento en el que la composición a la salida del lecho es idéntica a la de la alimentación.

La respuesta de un lecho de adsorbente inicialmente libre de adsorbato a un cambio de tipo escalón en la concentración de la alimentación se denomina *curva de ruptura*. En un sistema ideal en el que no existiese dispersión axial ni radial (flujo en pistón) y que tampoco existiese resistencia a la transferencia de materia, la concentración (o caudal) del adsorbato a la salida del adsorbedor sería una réplica exacta de la perturbación introducida en la alimentación (función escalón) aunque desplazada en el tiempo debido a la capacidad de retención del lecho. En un sistema real, la respuesta del lecho se desvía de la verticalidad a consecuencia de la dispersión axial y de la resistencia a la transferencia de materia [RUTHVEN, 1984].

Aunque la cinética del proceso de adsorción afecta a la forma del perfil de concentración (o caudal) a la salida del lecho, su naturaleza viene determinada por el equilibrio. Se distinguen tres casos extremos: equilibrio favorable, desfavorable y lineal. En el caso de que el equilibrio de adsorción sea favorable (isoterma Tipo I), como en el caso del CO<sub>2</sub> (v. Apartado 4.2.1), la respuesta del lecho alcanza un comportamiento estable. En el caso de equilibrio lineal o desfavorable (isoterma de adsorción Tipo III) será de tipo dispersivo [RUTHVEN, 1984].

La forma de la curva de ruptura está directamente relacionada con la extensión de la zona de transferencia de materia. Una curva de pendiente muy pronunciada indica una zona de transferencia de materia muy estrecha, comparada con la longitud del lecho, lo cual es muy positivo ya que indica que existe un buen coeficiente de transferencia de materia, y los experimentos cíclicos no se van a ver limitados por esa variable. Sin embargo, una curva muy prolongada, indica una zona de transferencia de materia muy ancha respecto a la longitud del lecho, en la que existe una resistencia a la transferencia de materia, o la cinética es muy lenta, con lo que un proceso cíclico de adsorción se vería muy ralentizado por dicho factor [MCCABE, 2005].

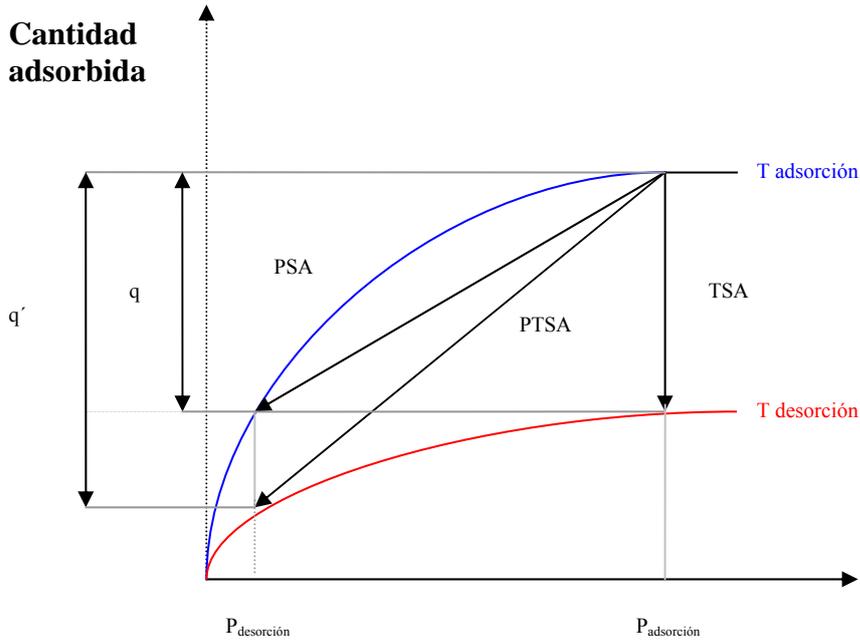
El tiempo de residencia de un lecho viene dado por la relación entre el volumen del lecho y el flujo volumétrico de alimentación. Se puede aumentar reduciendo el

caudal de alimentación, aumentando el volumen del lecho, o modificando la presión de la alimentación. La elección del tiempo de residencia es clave en adsorción, ya que si el tiempo de residencia resulta demasiado corto, no habrá adsorción significativa.

### 5.1.2. PROCESOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

En un proceso cíclico de adsorción-desorción la regeneración del adsorbente puede realizarse disminuyendo la presión total del sistema, proceso conocido como PSA, acrónimo del inglés procedente de *Pressure Swing Adsorption*, o aumentando la temperatura del lecho, proceso denominado TSA, del término inglés *Temperature Swing Adsorption*. Cuando la oscilación de presión tiene lugar entre presión atmosférica y vacío, a pesar de ser un caso particular de un proceso PSA, se emplea el término de VSA, *Vacuum Swing Adsorption* [RUTHVEN, 1984]. Cuando en la desorción se realizan simultáneamente el aumento de temperatura y la bajada de presión, el proceso se denomina PTSA (o VTSA). Los resultados presentados en este capítulo se han obtenido a partir de experimentos VSA y VTSA.

En un proceso industrial, la etapa de adsorción se detiene, por lo general, antes de que el lecho esté totalmente saturado, y la etapa de desorción se detiene antes de que el lecho esté completamente regenerado. Se denomina entonces *capacidad de trabajo* a la diferencia entre la cantidad adsorbida en las etapas de adsorción y regeneración, referida al adsorbato que presenta adsorción preferencial. La capacidad máxima de trabajo de un lecho de adsorción durante una operación cíclica viene determinada por el equilibrio en las condiciones (presión y temperatura) seleccionadas para llevar a cabo la adsorción y la regeneración, tal y como se esquematiza en la Figura 5.1. En condiciones de equilibrio, como las que representan las isotermas de adsorción de la figura, fijadas una presión y una temperatura para la etapa de adsorción, la capacidad de adsorción del lecho será tanto mayor cuanto más intensiva sea la regeneración ( $q' > q$ ).

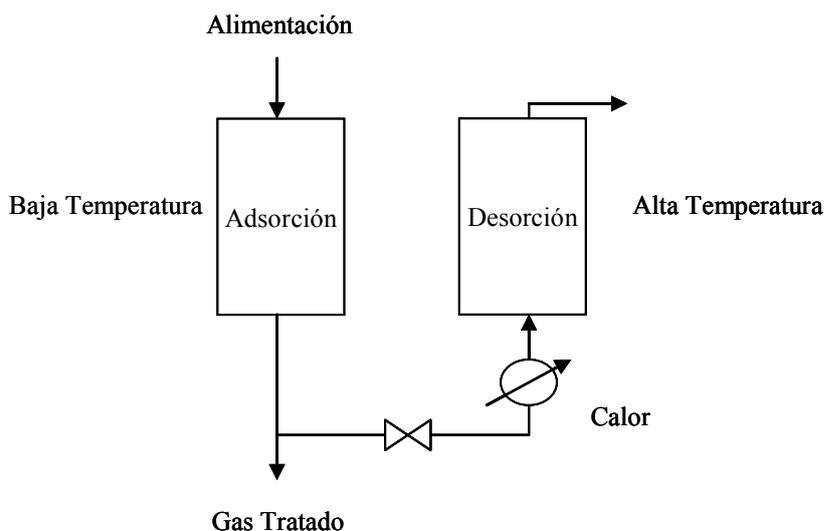


**Figura 5.1.** Esquema de una operación de separación mediante adsorción con cambio de presión (PSA), con cambio de temperatura (TSA), o bien mediante una combinación de ambas (PTSA).

#### 5.1.2.1. Adsorción con oscilación de Temperatura (TSA)

Los procesos cíclicos de adsorción TSA fueron los primeros en ser utilizados a escala industrial. En ellos la regeneración se realiza, generalmente, utilizando una corriente de gas precalentada, que puede ser la propia alimentación, o bien una fracción del refinado, aire, etc. La etapa de regeneración incluye el tiempo necesario para calentar, desorber, y enfriar el lecho. En general, los procesos TSA se llevan a cabo con dos lechos, con tiempos de adsorción y desorción similares, dando lugar a tiempos de ciclo muy largos (del orden de horas a días) [RUTHVEN, 1994]. Los ciclos TSA se utilizan con preferencia sobre los PSA en aquellos procesos en los que el adsorbato resulta fuertemente adsorbido por el adsorbente, y cuando el adsorbato está presente en concentraciones bajas (procesos de purificación). Por ejemplo, se utilizan procesos TSA para eliminar impurezas del aire en unidades de pre-purificación y para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV).

En la Figura 5.2 se puede ver un esquema simplificado de un proceso TSA.



**Figura 5.2.** Esquema de un proceso TSA con reciclado del refino.

La principal ventaja de la aplicación de un proceso TSA a la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión en una central térmica, es la disponibilidad de una corriente de vapor de baja temperatura como fuente de calor *in situ*. No obstante, uno de los principales inconvenientes para la aplicación de la tecnología TSA en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión es, aparte del tamaño de las instalaciones, la dilución del CO<sub>2</sub> que tendría lugar durante la etapa de regeneración del adsorbente con gas inerte caliente, utilizado como gas de purga. Para evitar esta dilución se podrían utilizar métodos alternativos de calentamiento como ESA (*Electrical Swing Adsorption*), utilizando la resistencia eléctrica del propio lecho [GRANDE, 2008]. La desventaja de este proceso es el consumo de energía eléctrica, por lo que sería preferible poder aprovechar el calor residual de una corriente de proceso. Otra opción consistiría en utilizar intercambiadores de calor indirectos embebidos en el propio lecho de adsorción, utilizando vapor condensante para llevar a cabo la regeneración, y agua para enfriar el lecho durante la adsorción, maximizando así su capacidad de trabajo [BONJOUR, 2002; DUTCHER, 2011; MEREL, 2008]. Con estos dispositivos se persiguen dos objetivos: evitar la dilución del CO<sub>2</sub> con el gas de purga caliente, y reducir el tiempo de ciclo a minutos y, con ello, el tamaño de los lechos de adsorción.

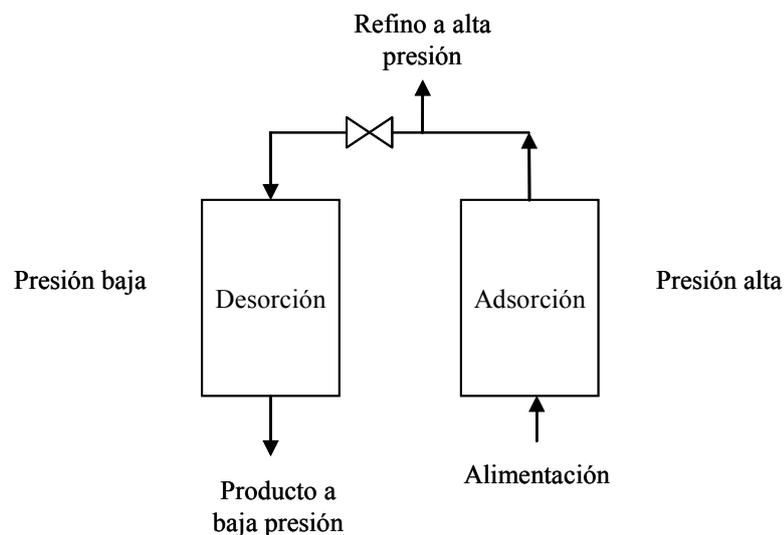
#### 5.1.2.2. Adsorción con oscilación de Presión (PSA)

Los procesos PSA presentan una ventaja fundamental sobre los TSA, y es que la presión del lecho puede ser modificada con mucha mayor rapidez de lo que puede ser modificada la temperatura. Sin embargo, la energía mecánica conlleva, en general, un

coste mayor que la térmica. En un proceso PSA, el componente mayoritario de los costes de operación es la energía mecánica necesaria para comprimir (y/o evacuar) los gases del proceso. Por este motivo, la tecnología PSA está especialmente indicada en el caso de disponer de una alimentación a presión elevada, como es el caso de los gases procedentes de gasificación a presión.

Las primeras patentes relacionadas con los procesos PSA datan de los años 30, y la regeneración mediante vacío fue originalmente propuesta por Guerin y Domine [GUERIN-MONTGAREUIL, 1964]. Las principales aplicaciones comerciales de los procesos PSA son la separación de aire para la obtención de oxígeno y nitrógeno, operaciones de deshumificación de aire y la purificación de hidrógeno [RUTHVEN, 1984].

En la Figura 5.3. se puede observar un esquema simplificado de un proceso PSA.



**Figura 5.3.** Esquema de un proceso PSA.

En el caso de la captura postcombustión, en la que es necesario tratar grandes caudales de una corriente a presión atmosférica, los requerimientos energéticos de un proceso VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) son menores que los de un proceso PSA convencional, dado que se evita la compresión de la alimentación (incluso teniendo en cuenta la compresión final del CO<sub>2</sub>).

Un proceso VSA puede considerarse una sucesión de etapas elementales, siendo las más habituales:

- **Adsorción:** el adsorbato fuerte (en nuestro caso CO<sub>2</sub>) presente en la alimentación es preferencialmente adsorbido de modo que la fase gas (refinado) se enriquece en el adsorbato débil (N<sub>2</sub>). Tiene lugar a la presión más elevada para favorecer el potencial de adsorción (en el caso de la captura postcombustión presión ligeramente superior a la atmosférica).
- **Purga con producto (*Rinse*):** consiste en recircular una fracción del producto y alimentarla en cocorriente con el fin de desplazar el volumen de refinado presente en el lecho tras la etapa de adsorción, y enriquecer la fase adsorbida. Se utiliza cuando se quiere recuperar la especie preferencialmente adsorbida con elevada pureza.
- **Evacuación (V):** recuperación del producto mediante reducción de la presión (vacío). Generalmente esta etapa se lleva a cabo en contracorriente para maximizar la pureza del producto (se evita la contaminación con el refinado acumulado a la salida del lecho).
- **Purga con refinado (Purga):** etapa de purga a baja presión con una fracción del refinado. Esta etapa generalmente se realiza para mejorar la recuperación, y se lleva a cabo en contracorriente (al igual que la evacuación), para concentrar el adsorbato fuerte que no haya sido desorbido a la entrada del lecho, evitando así que abandone el lecho con el refinado durante la etapa de adsorción.
- **Represurización (P):** recuperación de la presión de adsorción. Se puede realizar en cocorriente con la propia alimentación, o en contracorriente con una fracción del refinado (así se desplaza el adsorbato fuerte hacia la entrada del lecho, mejorando la pureza del refinado y la recuperación).
- **Ecualización de presiones:** etapa que permite conservar la energía del proceso conectando dos lechos que se encuentran a presiones distintas. Además de ahorrar energía, esta etapa permite mejorar la recuperación.

### 5.1.3. SISTEMAS DE CAPTURA POSTCOMBUSTIÓN MEDIANTE ADSORCIÓN

Los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> encuadrados en la tecnología de postcombustión, se basan en la separación del CO<sub>2</sub> de los humos generados en los procesos de combustión de los combustibles fósiles en grandes fuentes estacionarias, como es el caso de las centrales térmicas clásicas. Se asume que en una central térmica el sistema de captura de CO<sub>2</sub> estaría ubicado aguas abajo de las unidades de eliminación de los

contaminantes del gas de chimenea, después de la unidad de desulfuración y antes de ser emitido a la atmósfera.

En la actualidad, la adsorción se encuentra entre las tecnologías que se han propuesto para la captura y recuperación de CO<sub>2</sub> procedente de los gases de chimenea de centrales térmicas [EBNER, 2009]. Algunos autores afirman que mediante un proceso TSA utilizando un carbón activado como adsorbente, se puede recuperar el 90 % del CO<sub>2</sub> presente en los gases de chimenea, con una pureza del 90 % a unos costes inferiores a los de un proceso de adsorción con aminas [RADOSZ, 2008]. Otros también han indicado que la captura de CO<sub>2</sub> mediante ciclos PSA/VSA se perfila como una opción prometedora, en lo que respecta a los costes de inversión y de operación, [HO, 2008; LIU, 2012; WANG, 2012; ZHANG, 2008].

Kikkidines *et al.*, han puesto de manifiesto que es posible recuperar el 68,4 % del CO<sub>2</sub> a partir de una corriente con un 17 % de CO<sub>2</sub>. Estos autores obtuvieron una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> con una pureza del 99,997 % mediante un proceso VSA utilizando carbón activado como adsorbente [KIKKINIDES, 1993].

Así se han obtenido purezas de CO<sub>2</sub> de 58,8 % y recuperaciones de CO<sub>2</sub> de 91,6 %, al procesar una corriente de alimentación con un 13 % de CO<sub>2</sub> utilizando ciclos VSA [TAKAMURA, 2001]. Otros autores han conseguido purezas del 63 % con recuperaciones del 67 %, usando tres lechos simulando un proceso VSA, con un 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación [CHOU, 2004; LIU, 2012].

Con objeto de reducir los costes que suponen los procesos de compresión y almacenamiento, se requieren purezas de CO<sub>2</sub> del orden de 90-95 %, sin embargo, no es posible conseguir elevadas purezas y recuperaciones de CO<sub>2</sub> con un solo ciclo VSA, debido a la baja presión parcial del CO<sub>2</sub> en los gases de chimenea [WANG, 2012]. La pureza y la recuperación de CO<sub>2</sub> dependen en gran medida de la configuración del ciclo. Así por ejemplo, *la pureza* se podría mejorar realizando la adsorción a una presión ligeramente mayor que la atmosférica, añadiendo una etapa de despresurización en cocorriente hasta presión atmosférica, en la que se liberaría parte del N<sub>2</sub> presente en el lecho, enriqueciendo así la corriente producto en CO<sub>2</sub> [CHOU, 2004]. Otra opción, frecuentemente utilizada cuando el producto de interés es el adsorbato fuerte y este necesita ser recuperado con elevada pureza, consiste en añadir una etapa de purga en cocorriente, recirculando una fracción del producto. Esta etapa tendría lugar antes de la

etapa de regeneración a vacío (etapa de producción) [CHUE, 1995; KIKKINIDES, 1993]. Durante la misma, el CO<sub>2</sub> alimentado desplaza el N<sub>2</sub> presente en la porosidad del lecho, y además, debido al incremento de la presión parcial de CO<sub>2</sub>, se enriquece la composición de la fase adsorbida. De este modo, se incrementa la pureza del CO<sub>2</sub> obtenido en la etapa de producción posterior.

Para evitar alcanzar niveles de vacío más elevados, o para reducir el tiempo de ciclo, manteniendo una *recuperación* elevada, es posible introducir una etapa de purga con una fracción de refinado a una presión reducida, tras la etapa de vacío. De esta forma se favorece la regeneración del material, ya que se reduce aún más la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el lecho, favoreciendo su desorción, y el CO<sub>2</sub> desorbido es retirado más fácilmente debido al efecto de arrastre de la corriente de purga [NABIL, 2009]. Otra alternativa que permitiría una regeneración más profunda del adsorbente y por tanto una mayor recuperación, sería la combinación de una regeneración térmica junto con la etapa de vacío; es decir, un proceso VTSA. Los requerimientos energéticos de un proceso VTSA pueden ser menores que los de un proceso VSA, si existe una fuente de calor disponible (como es el caso de una central térmica) ya que con un ligero calentamiento se puede reducir el nivel de vacío necesario para llevar a cabo la regeneración, y por tanto, el consumo de trabajo mecánico [WANG, 2012].

La Agencia Internacional de la Energía (AIE), realizó en 1992 un informe analizando las diferentes tecnologías de separación para captura de CO<sub>2</sub>. Entre otras tecnologías, consideró los procesos PSA y TSA, y concluyó que todavía no resultaban adecuados para esta aplicación dado su elevado coste. Entre ambos procesos, se decantaba por PSA, debido al mayor tamaño de las instalaciones de TSA. Aunque en un principio se había estimado que el coste de la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, en una central térmica de carbón pulverizado, mediante un proceso PSA sería de 92 \$ por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado, posteriormente este valor fue revisado y corregido a 67 \$/t, coste comparable al de absorción con aminas, estimado en aquel momento en torno a 60 \$/t [ZHANG, 2008a; ZHANG, 2008b]. En los últimos años, los estudios en este campo se han multiplicado y se han conseguido muchos avances, que indican una notable reducción de costes de los procesos de adsorción aplicados a captura de CO<sub>2</sub> postcombustión [CHAFFEE, 2007; KO, 2005; CHOI, 2003; PARK, 2002; TAKAMURA, 2001; ISHIBASHI, 1996; CHUE, 1995; KIKKINIDES, 1993].

Recientemente se ha propuesto que la captura de CO<sub>2</sub> postcombustion mediante adsorción con adsorbentes carbonosos podría tener un coste de tan sólo 15€/t utilizando un proceso TSA intensificado [INVENTYS, 2013].

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL

En los capítulos anteriores se evaluó la idoneidad de los materiales desarrollados en este trabajo como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, tanto por sus características texturales como su comportamiento en condiciones de equilibrio. Esto ha permitido identificar las muestras con mayor potencial como adsorbentes de CO<sub>2</sub>. Sin embargo para estudiar su eficiencia en una operación de separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> es necesario evaluar su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en mezclas binarias y condiciones dinámicas. Además, el paso de escala de una operación de adsorción, requiere en primer lugar la obtención de datos experimentales mediante la realización de experimentos a escala de laboratorio.

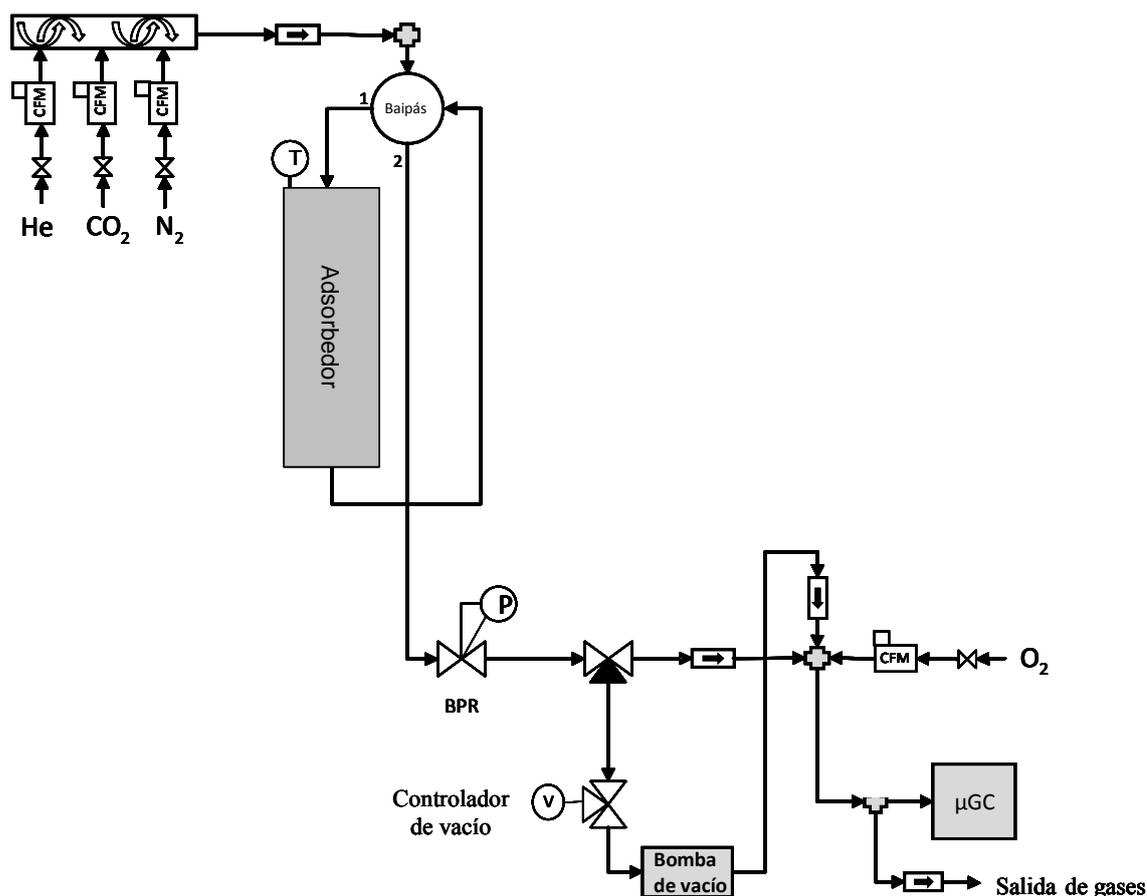
### 5.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para obtener las curvas de ruptura de los adsorbentes en distintas condiciones de operación, así como evaluar los mismos en operaciones cíclicas de adsorción-desorción, se utilizó un dispositivo experimental diseñado y puesto a punto por nuestro grupo de investigación (*ciclador*), cuyo esquema se puede ver en la Figura 5.4.

El lecho de adsorción se compone de un reactor de acero inoxidable, de 9,12 mm de diámetro interno y 203 mm de altura, colocado en posición vertical. En su interior se encuentra una placa porosa de 20 micras de luz de malla, sobre la que se coloca el lecho de adsorbente, con una altura máxima de unos 150 mm. La alimentación se introduce por su parte superior y la salida de gases tiene lugar por su parte inferior. El reactor está diseñado para operar en condiciones de presión de hasta 230 bares y 300 °C de temperatura.

El seguimiento de la temperatura del sólido durante el proceso se realiza con un termopar tipo K, de *Inconel*, embebido en el lecho, cuya distancia entre la punta del termopar y el borde superior del reactor se sitúa en 3,5 cm. La temperatura del sólido se controla mediante la acción de un controlador *PID* con dos salidas de control, la primera salida regula la potencia de una resistencia eléctrica de 800 W que se encuentra arrollada sobre el reactor, y la segunda acciona una electroválvula que permite el paso de una corriente de aire comprimido.

La presión del lecho se regula con la ayuda de un transductor de presión ( $\pm 10$  kPa), que actúa sobre una válvula de aguja de microcaudal de alta precisión, situada aguas abajo del reactor. El nivel de vacío se regula con ayuda de un controlador de vacío *Center One*, de *Oerlikon Leybold Vacuum*, que está conectado a un transductor de presión *Thermovac*, y que actúa sobre una electroválvula conectada a una bomba de vacío de membrana, marca *Pfeiffer*.



**Figura 5.4.** Esquema del dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo usado para la evaluación de los adsorbentes en condiciones dinámicas y operación cíclica (*ciclador*).

La corriente de alimentación del proceso se obtiene por mezcla de gases puros ( $N_2$ ,  $CO_2$ , y  $He$ ), cuyo caudal se regula mediante controladores de flujo másico, *Bronkhorst High Tech*.

Todos los elementos anteriormente descritos se controlan desde un ordenador al cual están conectados mediante un sistema SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*).

La composición del gas de salida se analiza mediante un micro-cromatógrafo CP-900 de dos canales, que permite un análisis semicontinuo de los gases de salida. El cromatógrafo tiene una columna de tamiz molecular de 5 Å, que se emplea para seguir la concentración de N<sub>2</sub>, y una columna *Hayesep A*, que permite el seguimiento de la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de salida, durante los experimentos de captura de CO<sub>2</sub>. El calibrado del detector TCD se llevó a cabo con mezclas gaseosas de concentración conocida.

El caudal a la salida del adsorbedor varía durante el experimento como resultado de la adsorción; para determinar su valor en cada momento, se procedió a añadir un caudal constante de oxígeno (compuesto que no se encuentra presente en la alimentación) a la corriente de salida del adsorbedor, antes de la toma de muestra del microcromatógrafo. El caudal de oxígeno usado fue de 15 cm<sup>3</sup>/min (alimentado mediante un controlador de flujo másico). Conocidos el caudal de O<sub>2</sub> añadido y la composición de la mezcla resultante, que es analizada por el microcromatógrafo, se puede calcular su caudal mediante un balance de materia al oxígeno, ya que este no está presente en la corriente que abandona el adsorbedor:

$$F_{o_2} = F_T \cdot y_{O_2} \quad [5.1]$$

Donde  $F_{o_2}$  hace referencia al caudal molar de O<sub>2</sub> añadido,  $F_T$  al caudal molar total de la corriente final, e  $y_{O_2}$  a la fracción molar de O<sub>2</sub> en dicha corriente, determinada mediante el microcromatógrafo.

Una vez determinado el caudal molar total,  $F_T$ , y conocida su composición, es sencillo calcular el caudal molar de cada adsorbato a la salida del adsorbedor:

$$F_i = F_T \cdot y_i \quad [5.2]$$

Donde  $F_i$  hace referencia al caudal molar de la especie  $i$ ,  $F_T$  al caudal molar total de la corriente de salida, e  $y_i$  a la fracción molar de  $i$  en dicha corriente, determinada mediante el microcromatógrafo.

### 5.2.2. CURVAS DE RUPTURA BINARIAS CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

En este apartado se pretende evaluar la idoneidad de los cinco carbones activados, que se han escogido en base a sus propiedades texturales y a sus capacidades de

adsorción de CO<sub>2</sub> en el equilibrio en condiciones estáticas, para su aplicación en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. Para ello se obtuvieron sus curvas de ruptura en mezclas binarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La obtención de curvas de ruptura, permite estimar la capacidad máxima de adsorción de los cinco bioadsorbentes (PA700-480R, AS3O650-83, ASA750-240R, OS3O650-110 y OSA800-360R) en condiciones de operación.

En estos experimentos se utilizó un caudal de alimentación de 60 cm<sup>3</sup>/min, de forma que el tiempo de residencia para todos los carbones activados fuera suficiente para la obtención de las curvas de ruptura (el volumen del lecho está limitado por el volumen del reactor disponible, aproximadamente 9 cm<sup>3</sup>). La cantidad de muestra utilizada fue la máxima que permitía el dispositivo, entre 2 y 4 g, según la densidad de empaquetamiento de cada material, de forma que el reactor estuviera prácticamente lleno (altura entre 14-15 cm). Para esta serie de experimentos la temperatura de adsorción se fijó en 50 °C y la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación se fijó en 14 % (balance N<sub>2</sub>). Estas condiciones pueden considerarse representativas de un gas de chimenea de una central térmica. En todos los experimentos se partió de un lecho regenerado y lleno de helio. Las curvas de ruptura de los cinco biocarbones activados se muestran en la Figura 5.5, donde cada punto corresponde a un cromatograma. El primer compuesto que se detecta a la salida del lecho es el N<sub>2</sub>, que sólo es ligeramente retenido por el adsorbente, mientras que el CO<sub>2</sub> no se detecta hasta transcurridos varios minutos.

El tiempo de ruptura fluctúa de una muestra a otra, desde unos 3 minutos para la muestra AS3O650-83, hasta 6 minutos y medio para la muestra PA700-480R, siendo por tanto esta última la que mayor tiempo de ruptura presenta. Estos resultados están en buena concordancia con la capacidad de equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales (*cf.* Capítulo 4).

Con respecto a la forma de las curvas de ruptura, las muestras activadas en oxígeno (AS3O650-83 y OS3O650-110) son las que menor pendiente presentan. Esto es debido a la mayor resistencia a la transferencia de materia que presentan estas dos muestras, como consecuencia de la ausencia de mesoporosidad y a la presencia de constricciones en la microporosidad de estas muestras (véase Capítulo 3). Este hecho, junto a sus tiempos de ruptura más cortos unos (3 minutos para el caso de AS3O650-83 y unos 4 minutos para el caso de OS3O650-110), no los hace muy adecuados para el proceso de separación de CO<sub>2</sub>.

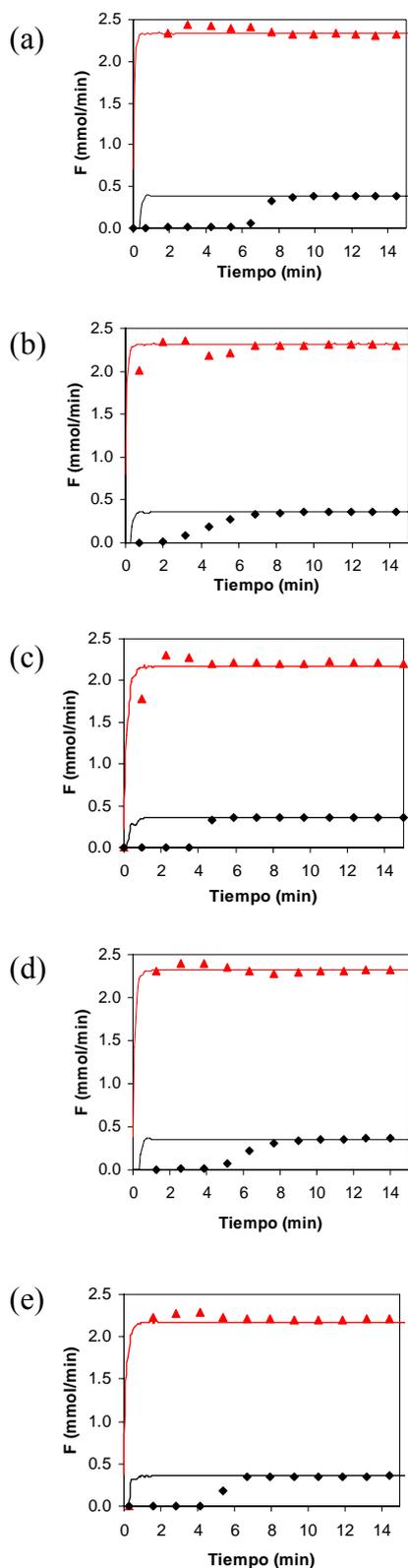
Las muestras activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso, presentan una mayor pendiente que las muestras activadas con O<sub>2</sub>, que es indicativo de una buena cinética de adsorción (baja resistencia a la transferencia de materia), en concordancia con su mayor desarrollo textural, tal y como se vió en el Capítulo 3. Estas muestras también presentan tiempos de ruptura relativamente largos (4 minutos y medio para AS750-240R, 5 minutos y medio para OSA800-360R, y 6 minutos y medio en el caso de PA700480R). Por tanto, estos tres adsorbentes parecen más adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> que los anteriores y, entre ellos, el que mejores resultados presenta es la muestra de pélets de café activada en CO<sub>2</sub>.

En la Figura 5.6 también se puede apreciar que durante los primeros minutos de la adsorción, antes de que el frente de CO<sub>2</sub> alcance la salida del lecho, se produce un aumento en el caudal de salida del N<sub>2</sub>, que instantáneamente supera al caudal de N<sub>2</sub> alimentado. Este efecto se denomina *roll-up* y es debido a la mayor afinidad hacia el CO<sub>2</sub> que hace que parte del N<sub>2</sub> que había sido inicialmente adsorbido sea desplazado por la adsorción preferencial de CO<sub>2</sub>.

Realizando un balance de materia al lecho, se puede calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> retenida por el adsorbente a un tiempo determinado. Si realizamos el balance a un tiempo suficientemente largo como para que se haya alcanzado el equilibrio ( $t_e$ ) y descontamos la cantidad de CO<sub>2</sub> almacenada en la porosidad del lecho y en el volumen muerto del equipo, se puede calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por el adsorbente en las condiciones ensayadas:

$$q_{CO_2} = \frac{\int_0^{t_e} (F_{CO_2,e} - F_{CO_2,s}) dt - \frac{P_{CO_2}}{RT} (\varepsilon V_L + V_m)}{m_{adsorbente}} \quad [5.3]$$

Donde  $q_{CO_2}$  son los moles de CO<sub>2</sub> adsorbidos por unidad de masa de adsorbente (mol/kg) una vez se ha alcanzado el equilibrio,  $F_{CO_2,e}$  es el caudal molar de CO<sub>2</sub> alimentado al reactor,  $F_{CO_2,s}$  es el caudal molar de CO<sub>2</sub> que abandona el reactor,  $P_{CO_2}$  es la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación (en equilibrio con el lecho),  $\varepsilon$  es la porosidad total del lecho,  $V_L$  es el volumen del lecho de adsorbente,  $V_m$  es el volumen muerto del equipo,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura a la que tiene lugar la adsorción y  $m_{adsorbente}$  es la masa de adsorbente utilizada.



**Figura 5.5.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> de los biocarbones: (a) PA700-480R, (b) AS30650-83, (c) ASA750-240R, (d) OS30650-110, y (e) OSA800-360R. Alimentación: 60 cm<sup>3</sup>/min con un 14 % CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) a 50 °C. Los símbolos representan el caudal molar de N<sub>2</sub> (▲) y de CO<sub>2</sub> (◆) a la salida del adsorbedor y las líneas representan el caudal molar alimentado de N<sub>2</sub> (—) y de CO<sub>2</sub> (---).

De esta forma, se ha calculado la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los diferentes materiales a partir de las curvas de ruptura presentadas en la Figura 5.6. Los resultados se presentan en la Tabla 5.1, en las dos unidades más frecuentemente utilizadas en la bibliografía para expresar la captura de CO<sub>2</sub>: en porcentaje en masa (masa de CO<sub>2</sub> por cada 100 g de adsorbente), y en mol de CO<sub>2</sub> por kg de adsorbente. En dicha Tabla 5.1 también se presenta la capacidad volumétrica, calculada a partir de la densidad del lecho ( $d_L$ ), y el tiempo de residencia empleado ( $t_R$ ). La densidad del lecho depende de la densidad del material, pero también de su empaquetamiento. El valor mostrado en la Tabla 5.1 se ha calculado dividiendo la masa del lecho de adsorbente (una vez regenerado) entre su volumen. El volumen de lecho está determinado por su altura, ya que el diámetro del reactor es constante. La altura del lecho se ha tratado de mantener aproximadamente constante, de modo que el tiempo de residencia se mantuviese en torno a los 10 s para todas las muestras.

En la Tabla 5.1 se observa que los bioadsorbentes obtenidos mediante activación con CO<sub>2</sub> son los que mayor capacidad de captura presentan, expresada por unidad de masa. Si referimos la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida al volumen del lecho, las muestras que presentan mayor capacidad pasan a ser PA700-480R y OS3O650-110, con 11,4 y 8,9 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, respectivamente. La capacidad volumétrica de un adsorbente es un parámetro importante, porque determina el tamaño de las instalaciones finales, que está directamente relacionado con el coste del proceso.

**Tabla 5.1.** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 50 °C y 130 kPa a partir de una mezcla con 14 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) de los cinco biocarbones seleccionados

Muestra	$d_L$ (kg/m <sup>3</sup> )	$t_R$ (s)	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub>		
			(mol/kg)	(%, masa)	(kg/m <sup>3</sup> )
PA700-480R	370	10	0,70	3,1	11,4
AS3O650-83	240	10	0,56	2,5	5,9
ASA750-240R	200	10	0,61	2,7	5,4
OS3O650-110	430	9	0,47	2,1	8,9
OSA800-360R	290	10	0,60	2,6	7,7

#### Efecto de la composición de la alimentación

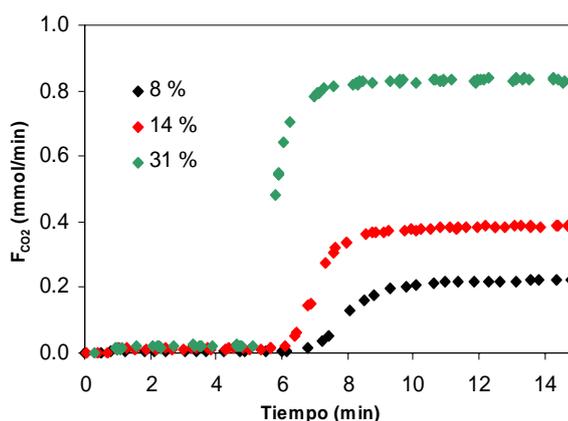
Con objeto de analizar la influencia de la composición de la corriente de alimentación sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, se obtuvieron curvas de ruptura con

diferentes porcentajes de CO<sub>2</sub> (8, 14 y 31 %, balance N<sub>2</sub>) manteniendo constante el caudal de alimentación (60 cm<sup>3</sup>/min) a 50 °C y 130 kPa. Estos tres porcentajes fueron seleccionados a fin de representar tres situaciones distintas de gases de postcombustión. En la Tabla 5.2 podemos ver los porcentajes de CO<sub>2</sub> en los gases de chimenea de algunos procesos industriales [IPCC, 2005].

**Tabla 5.2.** Porcentajes de CO<sub>2</sub> en los gases de chimenea de diversos procesos industriales

Proceso	% de CO <sub>2</sub>
Producción eléctrica con carbón	12 a 15
Gas natural	7 a 10
Producción de cemento	15 a 30
Refinerías	3 a 13
Industria del acero	15

La Figura 5.6 muestra las curvas de ruptura correspondientes a los tres porcentajes estudiados para la muestra PA700-480R. Al aumentar el caudal de CO<sub>2</sub> alimentado se reduce el tiempo de ruptura, ya que el frente de concentración tarda menos tiempo en alcanzar la salida del lecho: para una alimentación con un 8 % de CO<sub>2</sub> la ruptura se produce a los 7 min, para un 14 % a los 6 min, y para un 31 %, en torno a los 5 min. En la Figura 5.7 puede observarse que la pendiente de las curvas aumenta con la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación, debido a que se favorece el potencial de adsorción.



**Figura 5.6.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> a 50 °C y 130 kPa, usando como adsorbente PA700-480R y un caudal de alimentación de 60 cm<sup>3</sup>/min. Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: 8 % CO<sub>2</sub> (◆), 14% CO<sub>2</sub> (◆) y 31% CO<sub>2</sub> (◆).

La Tabla 5.3 recoge la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en las condiciones evaluadas. Como era de esperar, al aumentar el porcentaje de CO<sub>2</sub> en la corriente de

alimentación, aumenta la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, así por ejemplo, a una temperatura de 50 °C, al pasar de un 8 a un 14 % de CO<sub>2</sub>, la capacidad de captura de la muestra PA700-480R aumenta en un 40 %.

**Tabla 5.3.** Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación, sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

Muestra	T(°C)	% CO <sub>2</sub> alimentación	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub>		
			(mol/kg)	(%, masa)	(kg/m <sup>3</sup> )
PA700-480R	50	8	0,50	2,2	8,1
	50	14	0,70	3,1	11,4
	50	31	1,09	4,8	17,7

### Equilibrio multicomponente

Los datos de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> presentados en la Tabla 5.3, se corresponden con datos de equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> a partir de mezclas binarias CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Si existe adsorción competitiva, la capacidad adsorción de un compuesto a partir de una mezcla gaseosa será menor que la cantidad adsorbida a la misma presión parcial del mismo componente puro. Sin embargo, la obtención de datos de equilibrio de adsorción multicomponente es tediosa y está sometida a mayor error experimental que la adsorción de compuestos puros. Por este motivo, es habitual utilizar modelos de equilibrio multicomponente que contemplan la adsorción competitiva, pero basados en datos de equilibrio de los compuestos puros. El modelo de equilibrio de adsorción más sencillo que considera la competición de las moléculas presentes en la fase gas es la extensión del modelo de Langmuir. No obstante, en el Capítulo 4 se analizaron distintos modelos de equilibrio para la predicción de la adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> puros y se observó que el modelo de Langmuir subestimaba la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Otros modelos, como el de Sips, reproducían satisfactoriamente los resultados de adsorción monocomponente en todo el rango de presión y temperatura evaluado, tanto para el CO<sub>2</sub> como para el N<sub>2</sub>.

En el presente apartado se ha intentado realizar una predicción del equilibrio binario CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> utilizando una ecuación del modelo de Sips válida para sistemas multicomponentes [DO, 1998]:

$$q_e = q_m \frac{b_i P_i \left( \sum b_k P_k \right)^{\frac{1}{n-1}}}{1 + \left( \sum b_k P_k \right)^{\frac{1}{n}}} \quad [5.4]$$

Esta forma de la ecuación de Sips requiere que la capacidad de saturación,  $q_m$ , y el parámetro  $n$  sean iguales para todas las especies. Por este motivo, las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> fueron ajustadas al modelo monocomponente de Sips (Ecuación 4.4), empleando una metodología similar a la descrita en el Apartado 4.2.3, aunque en esta ocasión, los parámetros  $q_m$  y  $n$  fueron ajustados de forma conjunta para ambos gases y para una misma temperatura.

En la Tabla 5.4 se comparan los resultados experimentales obtenidos a partir de las curvas de ruptura binarias de la muestra PA700-480R, con los predichos por el modelo de Sips multicomponente a 50 °C. Se ha incluido además el valor del error relativo entre ambos valores:

$$E_{r,i} = \left( \frac{q_{cal,i} - q_{exp,i}}{q_{exp,i}} \right) \quad [5.5]$$

donde  $q_{cal}$  es la cantidad adsorbida de la especie  $i$  calculada mediante el modelo, y  $q_{exp,i}$  la determinada experimentalmente.

**Tabla 5.4.** Cantidad de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> adsorbido a 50 °C a partir de mezclas binarias CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Comparación entre las cantidades determinadas experimentalmente a partir de las curvas de ruptura y las predichas mediante el modelo multicomponente de Sips, para la muestra PA700-480R

Muestra	CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub>					N <sub>2</sub>				
		q <sub>exp</sub>	q <sub>cal</sub> <sup>*</sup>	E <sub>r</sub>	q <sub>cal</sub> <sup>**</sup>	E <sub>r</sub>	q <sub>exp</sub>	q <sub>cal</sub> <sup>*</sup>	E <sub>r</sub>	q <sub>cal</sub> <sup>**</sup>	E <sub>r</sub>
		(mol/kg)	(mol/kg)		(mol/kg)		(mol/kg)	(mol/kg)		(mol/kg)	
PA700-480R	8	0,50	0,52	0,48	0,48	0,52	0,23	0,24	0,76	0,13	0,87
	14	0,70	0,73	0,05	0,69	0,01	0,23	0,23	0,01	0,10	0,56
	31	1,09	1,15	0,15	1,13	0,13	0,05	0,20	0,80	0,06	0,94

\*Modelo de Sips monocomponente (Ecuación 4.4); \*\*Modelo de Sips multicomponente (Ecuación 5.4)

En la Tabla 5.4 se observa que la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> determinada experimentalmente encaja muy bien con la predicción del modelo multicomponente de Sips mientras que en el caso del N<sub>2</sub> se comete más error. Es necesario tener en cuenta que la determinación experimental de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido tiene asociado mayor error experimental, debido a que el caudal molar de este compuesto es más elevado, así como a la limitación experimental que implica el carácter semicontinuo del método de análisis, y a la reducida de la capacidad de adsorción de N<sub>2</sub> que hace que errores

pequeños en valor absoluto se conviertan en valores elevados del error relativo. En general cuando tiene lugar adsorción multicomponente, el valor de adsorción de  $N_2$  cae por debajo del valor de adsorción puro estimado por Sips, esto indica que en mezclas binarias  $CO_2-N_2$  se ve favorecida la adsorción de  $CO_2$ , por lo que se adsorbe menos  $N_2$  que el esperado por el equilibrio monocomponente.

### 5.2.3. CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE $CO_2$

En este Apartado se describen los experimentos cíclicos de adsorción-desorción que se han llevado a cabo con el biocarbón activado que mejores resultados ha proporcionado, PA700-480R. Se realizó un estudio paramétrico de los factores que influyen en un proceso cíclico de adsorción-desorción, simulando dos operaciones distintas: VSA y VTSA.

#### 5.2.3.1. Ciclos de adsorción-desorción VSA

El dispositivo experimental descrito en el Apartado 5.2.1 dispone de un sistema de vacío, que permite operar ciclos VSA. La elección del nivel de vacío utilizado durante la etapa de regeneración es un factor decisivo, ya que más del 70 % de la energía consumida en un proceso VSA corresponde a la bomba de vacío [ZHANG, 2008b]. Así, si la presión de vacío seleccionada fuese demasiado baja, los requerimientos energéticos serían muy altos y por tanto muy costosos. Por el contrario, si fuese demasiado elevada conseguiríamos una regeneración muy pobre, lo que se traduciría en una baja productividad [ZHANG, 2008b]. En este trabajo se ha seleccionado un nivel de vacío de 10 kPa.

El tiempo de la etapa de adsorción se fijó en un valor próximo al tiempo de ruptura de la muestra PA700-480R, de modo que durante esta etapa se utilizase la mayor parte del lecho, pero manteniendo una baja concentración de  $CO_2$  en el efluente (*refinado*).

Los cuatro parámetros principales que caracterizan la operación de los procesos cíclicos de adsorción-desorción de  $CO_2$  son: pureza del producto ( $CO_2$ ), pureza del refinado ( $N_2$ ), recuperación, y productividad.

La *pureza del producto* (%  $CO_2$ ) calculada en base libre de  $N_2$ , se ha determinado mediante la relación entre la suma de los promedios de las concentraciones de  $CO_2$  a la salida del lecho durante las etapas de recuperación, y la suma de los promedios de las

concentraciones de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{N}_2$  a la salida del lecho, durante las etapas de recuperación.

La *pureza del refinado* (%  $\text{N}_2$ ) calculada en base libre de  $\text{CO}_2$ , se ha determinado mediante la relación entre la suma de los promedios de las concentraciones de  $\text{N}_2$  a la salida del lecho durante las etapas de alimentación, y la suma de los promedios de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{N}_2$  a la salida del lecho, durante las etapas de alimentación.

La *recuperación de  $\text{CO}_2$*  (%) se define como la cantidad de  $\text{CO}_2$  obtenido durante las etapas de recuperación, con respecto a la cantidad total (mol de  $\text{CO}_2$ ) alimentada al lecho durante todo el ciclo.

La *productividad*, (mol  $\text{CO}_2/\text{kg} \cdot \text{h}$ ), se define como la cantidad de  $\text{CO}_2$  recuperada a la salida del lecho durante las etapas de recuperación, por unidad de masa de adsorbente y tiempo de ciclo.

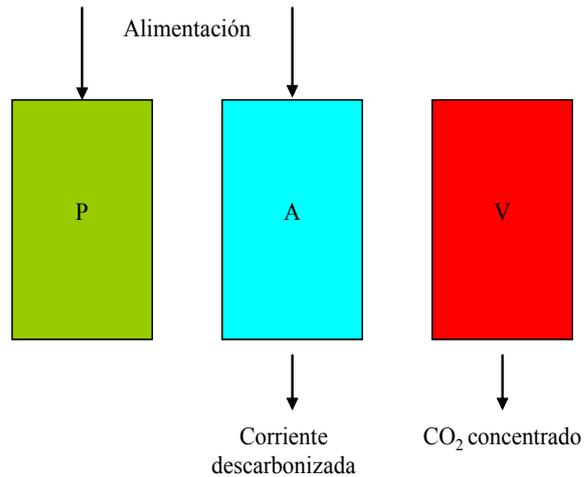
Hay que tener en cuenta que en función de la configuración del ciclo, el número de etapas que componen la alimentación y la recuperación variarán por lo que estos cuatro parámetros serán redefinidos para cada uno de los ciclos.

### **Ciclo tipo I: VSA de tres etapas**

El ciclo VSA más sencillo que podemos llevar a cabo está formado por tres etapas:

1. Presurización con alimentación (**P**)
2. Adsorción (**A**)
3. Regeneración a vacío (**V**)

En la Figura 5.7 se muestra un esquema con la configuración del ciclo.



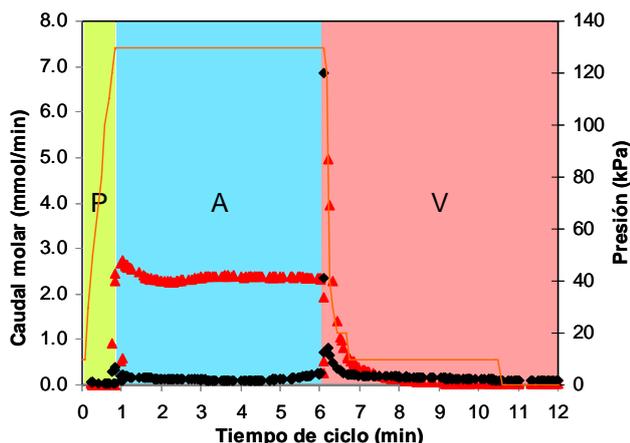
Lecho 1						Lecho 2					
P	A	A	A	A	A	V	V	V	V	V	V
V	V	V	V	V	V	P	A	A	A	A	A

**Figura 5.7.** Configuración de un ciclo VSA formado por tres etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + regeneración a vacío (V).

Una operación de adsorción está compuesta, al menos, por dos lechos, de modo que mientras uno de los lechos se encuentra en las etapas de presurización y adsorción, el otro lecho se encuentra en la etapa de regeneración a vacío, de forma que la corriente de gases de chimenea es alimentada continuamente a uno de los dos.

El tiempo de ciclo se fijó en 12 minutos dividido de la siguiente forma:  $t_A + t_P = t_V = 6$  min, para cumplir el requisito de consumo constante de alimentación, simulando un ciclo que operase con dos lechos. La temperatura se mantuvo a 50 °C durante todo el proceso, y se utilizó una alimentación de 60 cm<sup>3</sup>/min con un 13 % de CO<sub>2</sub>. La presión mínima de la línea de vacío se fijó en 0,5 kPa.

En la Figura 5.8 se muestran la evolución de la presión y de los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> a la salida del lecho durante todo el ciclo, correspondientes al estado cíclico estacionario (ciclos 10 a 28). Para facilitar la interpretación de la figura, se han diferenciado las distintas etapas que componen el ciclo.



**Figura 5.8.** Ciclo VSA I formado por tres etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + regeneración a vacío (V). Temperatura: 50 °C; alimentación con un 13 % de CO<sub>2</sub>; (♦) caudal molar de CO<sub>2</sub> en el efluente, (▲) caudal molar de N<sub>2</sub> en el efluente, — presión a la salida del adsorbedor.

El ciclo comienza con la etapa de presurización con la corriente de alimentación. Durante esta etapa, la salida del adsorbedor permanece cerrada, tal y como se muestra en la Figura 5.8. Al inicio de la etapa, la presión en el reactor es la más baja del ciclo, por lo que se tiene que recuperar la presión de la etapa de adsorción. Una vez alcanzada, se abre la salida del adsorbedor y tiene lugar la etapa de adsorción a una presión constante de 130 kPa. Durante esta etapa se produce un refinado empobrecido en CO<sub>2</sub> que sería venteado a la atmósfera. Aunque no se retiene el 100 % del CO<sub>2</sub> alimentado (ya que no partimos de un adsorbente completamente regenerado) el lecho no llega a saturarse por completo, ya que la etapa de adsorción se detiene antes de que se produzca la ruptura. Finalmente, tras transcurrir la mitad del tiempo de ciclo (6 min en este caso), se cierra la entrada del reactor (en una operación con dos lechos la alimentación sería enviada al otro lecho), y una electroválvula de tres vías, ubicada a la salida del reactor, conecta el mismo con la línea de vacío, dando lugar a la etapa de regeneración a vacío, que por la configuración del dispositivo experimental tiene lugar en cocorriente. Al comienzo de la etapa la presión del lecho se reduce rápidamente de 130 a 20 kPa, y a partir de este punto la presión continua reduciéndose de forma más lenta, alcanzando una presión final inferior a 5 kPa al final del ciclo.

La pureza, recuperación y productividad para este ciclo se han calculado de la siguiente forma:

$$\text{Pureza de refinado} = \frac{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt}{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_0^{t_A} F_{CO_2,s} dt} = 94 \%$$

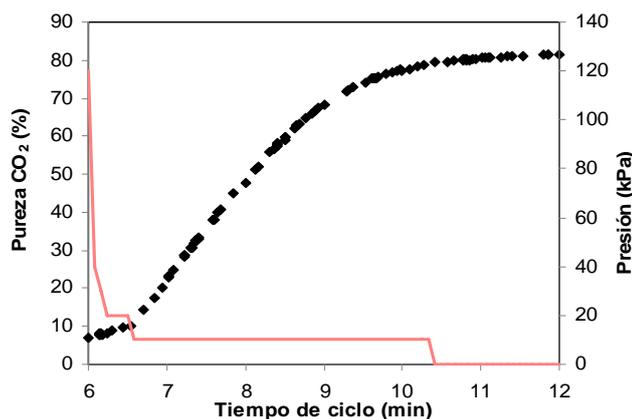
$$\text{Pureza de producto} = \frac{\int_{t_A}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_A}^{t_V} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_V} F_{N_2,s} dt} = 34 \%$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\int_{t_A}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{\int_0^{t_A} F_{CO_2,e} dt} = 54 \%$$

$$\text{Productividad} = \frac{\int_{t_A}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{t_{ciclo} \cdot m_{ads}} = 1,53 \text{ mol/kg} \cdot \text{h}$$

Donde  $F_{CO_2,e}$  es el caudal molar de  $CO_2$  a la entrada (mmol/min),  $F_{CO_2,s}$  y  $F_{N_2,s}$  son los caudales molares de  $CO_2$  y de  $N_2$  a la salida (mmol/min),  $t_A$  el tiempo de alimentación (min),  $t_V$  el tiempo de vacío (min),  $t_{ciclo}$  es el tiempo de ciclo en horas y  $m_{ads}$  la masa del adsorbente en kg.

La pureza del  $CO_2$  recuperado es muy baja, ya al comienzo de la etapa de regeneración todavía hay presente una importante cantidad de  $N_2$  tanto en el lecho como en el volumen muerto del equipo que contamina el producto. En la Figura 5.9 se muestra un detalle de la evolución de la pureza de  $CO_2$  de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío. Se puede ver como al final de la etapa de vacío se llega a alcanzar purezas del 80 %, no obstante la pureza promedio es inferior ya que al principio de la etapa la pureza de  $CO_2$  se sitúa por debajo del 10 %.



**Figura 5.9** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío.: (♦) % CO<sub>2</sub> y (—) presión del sistema.

Dado que durante los primeros segundos de la etapa de regeneración las purzas de CO<sub>2</sub> son muy bajas se subdividió la etapa de vacío en dos subetapas (V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub>) para conseguir una mayor pureza de producto. Así la subetapa V<sub>1</sub> iría desde 130 kPa hasta 20 kPa y la V<sub>2</sub> estaría por debajo de 20 kPa. Así esta nueva pureza quedaría definida por la siguiente integral:

$$\frac{\int_{t_{V1}}^{t_{V2}} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_{V1}}^{t_{V2}} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_{V1}}^{t_{V2}} F_{N_2,s} dt}$$

Donde  $F_{CO_2,s}$  y  $F_{N_2,s}$  son los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> a la salida (mmol/min),  $t_{V1}$  el tiempo de la primera subetapa de vacío (min) y  $t_{V2}$  el tiempo de la segunda subetapa de vacío (min).

Mediante este procedimiento se alcanzaron valores de pureza de CO<sub>2</sub> del 60 % frente al 34 % que se conseguía sin subdividir la etapa de vacío. De esta forma, la corriente generada durante la subetapa V<sub>1</sub> que presenta concentraciones de CO<sub>2</sub> similares a los de la alimentación se recircularía para realizar la etapa de presurización, mientras que la corriente obtenida en la subetapa V<sub>2</sub> que presenta mayores porcentajes de CO<sub>2</sub>, se recuperaría.

### Ciclo tipo II: VSA de cuatro etapas

Este ciclo VSA está formado por cuatro etapas:

1. Presurización con alimentación (**P**)
2. Adsorción (**A**)

3. Purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, **R**)
4. Regeneración a vacío (**V**)

En la Figura 5.10 se observa el esquema de esta configuración de ciclo.

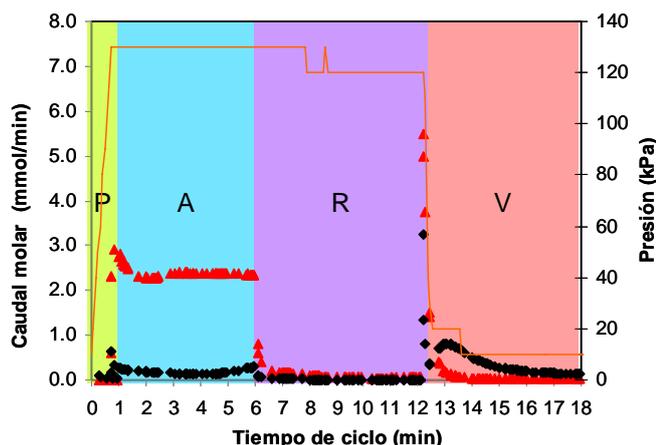
Lecho 1						Lecho 2						Lecho 3					
P	A	A	A	A	A	R	R	R	R	R	R	V	V	V	V	V	V
V	V	V	V	V	V	P	A	A	A	A	A	R	R	R	R	R	R
R	R	R	R	R	R	V	V	V	V	V	V	P	A	A	A	A	A

**Figura 5. 10.** Configuración de un ciclo VSA formado por cuatro etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V).

Con el fin de mejorar los resultados obtenidos con el ciclo I, para conseguir una mayor recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>, se incorporó una etapa de purga con producto (*Rinse*, R) entre las etapas de adsorción y regeneración a vacío. Puesto que en la unidad experimental, de un solo lecho, no es posible llevar a cabo la recirculación del producto, la etapa de purga se simuló empleando un caudal de CO<sub>2</sub> puro de 4,5 cm<sup>3</sup>/min, en donde la cantidad de CO<sub>2</sub> alimentada durante la etapa de *rinse* supone un 65 % del CO<sub>2</sub> alimentado durante la etapa de alimentación.

El tiempo de ciclo se estableció en 18 minutos, para mantener las etapas de presurización, adsorción y regeneración del ciclo I con la misma duración, y observar así el efecto de la nueva etapa sobre la recuperación y la pureza de CO<sub>2</sub>. En una operación real que funcionase con esta configuración, sería necesario disponer de tres lechos operando de forma simultánea, para tener un consumo constante de alimentación, tal y como se indica en la Figura 5.10 Puesto que se pretenden comparar los resultados de los ciclos I y II, se ha usado el mismo caudal de alimentación, 60 cm<sup>3</sup>/min, con igual composición, 13 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>), y la temperatura de trabajo se ha mantenido en 50 °C.

En la 5.11 se muestran los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> y la presión a la salida del adsorbedor, correspondientes al estado cíclico estacionario (ciclos 8 a 23). Para facilitar la interpretación de la figura, se han diferenciado las distintas etapas que componen el ciclo



**Figura 5.11.** Ciclo VSA II, formado por cuatro etapas: Presurización con alimentación (P) + Adsorción (A) + Rinse (R) + regeneración a Vacío (V). Temperatura: 50 °C; alimentación: 60 cm<sup>3</sup>/min con 13 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>); (♦) caudal molar de CO<sub>2</sub> en el efluente, (▲) caudal molar de N<sub>2</sub> en el efluente, (—) presión a la salida del adsorbedor.

El ciclo comienza al igual que el caso anterior con la etapa de presurización con la corriente de alimentación, con la salida del adsorbedor cerrada. La presión en el reactor es la más baja del ciclo, por lo que se tiene que recuperar la presión de la etapa de adsorción. Una vez alcanzada, se abre la salida del adsorbedor y tiene lugar la etapa de adsorción a una presión constante de 130 kPa, produciéndose en esta etapa un refinado empobrecido en CO<sub>2</sub> que sería venteado a la atmósfera. Tras esta etapa tiene lugar el *rinse* donde se desplazan los restos de N<sub>2</sub> que pudieran quedar, con un pequeño caudal de CO<sub>2</sub> (4,5 cm<sup>3</sup>/min). En la Figura 5.11 se puede apreciar como el % CO<sub>2</sub> tanto en las etapas de adsorción como en la de *rinse*, se sitúa por debajo del de alimentación indicativo de que queda retenido por nuestro material y que en ningún momento llega a romper. Finalmente, se cierra la entrada del reactor dando lugar a la etapa de regeneración a vacío, que por la configuración del dispositivo experimental tiene lugar en cocorriente al igual que en el ciclo tipo I. Al comienzo de la etapa, la presión del lecho se reduce rápidamente de 130 a 20 kPa, y a partir de este punto la presión continua reduciéndose de forma más lenta, alcanzando una presión final inferior a 10 kPa al final del ciclo.

En este tipo de configuración los cuatro parámetros a determinar quedan definidos por:

$$\text{Pureza del refinado} = \frac{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt}{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_0^{t_A} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{CO_2,s} dt} = 92 \%$$

$$\text{Pureza del producto} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_R}^{t_V} F_{N_2,s} dt} = 60 \%$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{\int_0^{t_R} F_{CO_2,e} dt} = 71 \%$$

$$\text{Productividad} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{t_{\text{ciclo}} \cdot m_{\text{ads}}} = 2,21 \text{ mol/kg} \cdot \text{h}$$

Donde  $F_{CO_2,e}$  es el caudal molar de  $CO_2$  a la entrada (mmol/min),  $F_{CO_2,s}$  y  $F_{N_2,s}$  son los caudales molares de  $CO_2$  y de  $N_2$  a la salida (mmol/min),  $t_A$  el tiempo de alimentación (min),  $t_R$  el tiempo de *rinse* (min),  $t_V$  el tiempo de vacío (min),  $t_{\text{ciclo}}$  es el tiempo de ciclo en horas y  $m_{\text{ads}}$  la masa del adsorbente en kg.

A la vista de estos resultados, resulta evidente el efecto positivo que tiene la etapa de *rinse* añadida sobre la pureza de  $CO_2$ , que pasa de un 34 a un 60 %, incrementándose cerca de un 50 %. Como se ha comentado previamente, la mejora de la pureza se debe a que la purga con  $CO_2$  desplaza el  $N_2$  presente en la porosidad del lecho al final de la etapa de adsorción (hay porcentajes de  $N_2$  del 90 % al final de la etapa de adsorción). Además, el incremento de la presión parcial de  $CO_2$  (que pasa de 17,28 kPa a 120 kPa) hace que la fase adsorbida se enriquezca en  $CO_2$ .

Al igual que para el ciclo tipo I se comprobó que la pureza de  $CO_2$  era muy baja en los primeros instantes de la etapa de regeneración, debido a que todavía hay presente una cantidad importante de  $N_2$ . Esto se puede apreciar en la Figura 5.12.

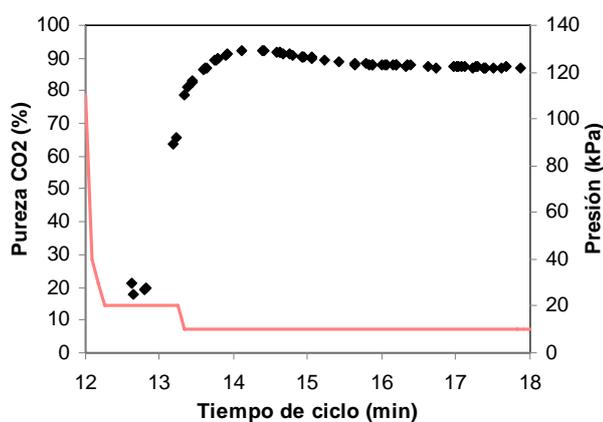
En dicha Figura 5.12 se puede apreciar que desde 120 kPa a 20 kPa la pureza de  $CO_2$  es muy baja (20%) mientras que al final de la etapa de regeneración alcanza valores del 90 %, por lo que al igual que el ciclo tipo I optamos por subdividir la etapa de regeneración en dos subetapas ( $V_1$  de 130 kPa a 20 kPa y  $V_2$  por debajo de 20 kPa).

Así esta nueva pureza quedaría definida por la siguiente integral:

$$\frac{\int_{t_{V1}}^{t_{V2}} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_{V1}}^{t_{V2}} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_{V1}}^{t_{V2}} F_{N_2,s} dt}$$

Donde  $F_{CO_2,s}$  y  $F_{N_2,s}$  son los caudales molares de  $CO_2$  y de  $N_2$  a la salida (mmol/min),  $t_{V1}$  el tiempo de la primera subetapa de vacío (min) y  $t_{V2}$  el tiempo de la segunda subetapa de vacío (min).

Aplicando este procedimiento se alcanzan valores de pureza de  $CO_2$  del 89 % frente al 60 % que se conseguía sin subdividir la etapa de vacío. De igual manera que en el caso anterior, el flujo de gases de la subetapa  $V_1$  se podría recircular para presurizar el lecho, mientras que el flujo de gases de la subetapa  $V_2$  con elevado porcentaje de  $CO_2$  sería recuperado.



**Figura 5.12.** Evolución de la pureza de  $CO_2$  de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío.: (♦) %  $CO_2$  y (—) presión del sistema.

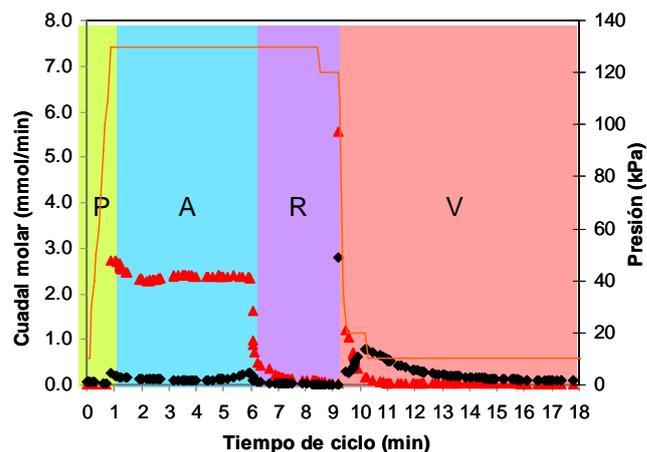
Dados los resultados positivos alcanzados al añadir la etapa de purga con  $CO_2$ , se procedió a estudiar ciclos alternativos que mantuviesen la configuración de cuatro etapas. Así, se evaluó el efecto de prolongar la etapa de vacío (V), con el objetivo de mejorar la recuperación de producto. Para poder comparar los resultados con el ciclo anterior, se conservó el tiempo de ciclo de 18 minutos. La extensión de la etapa de vacío, de 6 a 9 min, se compensó acortando el tiempo de la etapa de purga con  $CO_2$  de 6 a 3 min, aumentando el caudal de  $CO_2$  durante la misma, que pasó a ser de  $10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  suponiendo en este caso un 70 % del  $CO_2$  alimentado durante la etapa de alimentación.

La nueva distribución del tiempo de ciclo puede observarse en la Figura 5.13.

Lecho 1						Lecho 2						Lecho 3					
P	A	A	A	A	A	R	R	R	V	V	V	V	V	V	V	V	V
V	V	V	V	V	V	P	A	A	A	A	A	R	R	R	V	V	V
R	R	R	V	V	V	V	V	V	V	V	V	P	A	A	A	A	A

**Figura 5. 13.** Configuración de un ciclo VSA formado por cuatro etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (Rinse, R) + regeneración a vacío (V).

En la Figura 5.14 se muestran los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> y la presión a la salida del adsorbedor, correspondientes al estado cíclico estacionario (ciclos 8 a 19). Para facilitar la interpretación de la figura, se han diferenciado las distintas etapas que componen el ciclo.



**Figura 5.14.** Configuración del ciclo VSA II, formado por cuatro etapas: Presurización con alimentación (P) + Adsorción (A) + Rinse (R) + regeneración a Vacío (V), a una temperatura de 50 °C con un 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: (♦) Flujo molar CO<sub>2</sub>, (▲) Flujo molar N<sub>2</sub>, (–) presión a la salida del adsorbedor.

El ciclo comienza al igual que anteriormente con la etapa de presurización con la corriente de alimentación con la salida del adsorbedor cerrada para recuperar la presión de la etapa de adsorción. Una vez alcanzada, se abre la salida del adsorbedor y tiene lugar la etapa de adsorción a una presión constante de 130 kPa. Durante esta etapa se produce un refinado muy rico en N<sub>2</sub>. Tras esta etapa tiene lugar el *rinse* donde se desplazan los restos de N<sub>2</sub> que pudieran quedar, con un caudal de CO<sub>2</sub> de 10,5 cm<sup>3</sup>/min. Al igual que en el caso anterior se observa que el % CO<sub>2</sub>, tanto en las etapas de adsorción como en la de *rinse*, en ningún momento llega a romper. Finalmente, se cierra la entrada del reactor dando lugar a la etapa de regeneración a vacío, que tiene lugar en

cocorriente. Al comienzo de la etapa la presión del lecho se reduce rápidamente de 130 a 20 kPa, y a partir de este punto la presión continua reduciéndose de forma más lenta, alcanzando una presión final inferior a 10 kPa al final del ciclo.

En este tipo de configuración los cuatro parámetros a determinar quedan definidos por:

$$\text{Pureza del refinado} = \frac{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt}{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_0^{t_A} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{CO_2,s} dt} = 94 \%$$

$$\text{Pureza del producto} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_R}^{t_V} F_{N_2,s} dt} = 62 \%$$

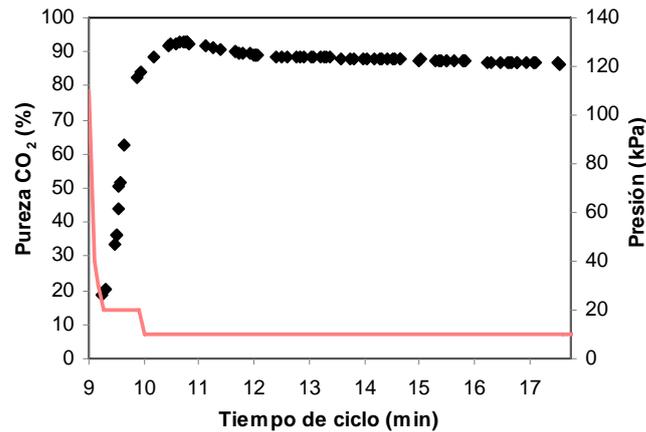
$$\text{Recuperación} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{\int_0^{t_R} F_{CO_2,e} dt} = 81 \%$$

$$\text{Productividad} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt}{t_{\text{ciclo}} \cdot m_{\text{ads}}} = 2,61 \text{ mol/kg/h}$$

Donde  $F_{CO_2,e}$  es el caudal molar de CO<sub>2</sub> a la entrada (mmol/min),  $F_{CO_2,s}$  y  $F_{N_2,s}$  son los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> a la salida (mmol/min),  $t_A$  el tiempo de alimentación (min),  $t_R$  el tiempo de *rinse* (min),  $t_V$  el tiempo de vacío (min),  $t_{\text{ciclo}}$  es el tiempo de ciclo en horas y  $m_{\text{ads}}$  la masa del adsorbente en kg.

Por tanto se ha mejorado la recuperación frente al ciclo tipo II anterior, pasando de un 71 % a un 81 % y se ha ganado un poco de pureza de CO<sub>2</sub> de un 60 % a un 62 %. La mejora de la recuperación, dado que no se ha alargado el tiempo de ciclo, se traduce en una mejora significativa de la productividad: 2,61 mol/kg · h.

Al igual que pasaba en los experimentos anteriores, durante los primeros instantes de la etapa de regeneración la pureza de CO<sub>2</sub> es baja tal y como se puede apreciar en la Figura 5.15.



**Figura 5.15.** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío: (◆) % CO<sub>2</sub> y (—) presión del sistema.

Se puede ver que a presiones entre 120 kPa y 20 kPa la pureza de CO<sub>2</sub> llega hasta un 40 %, mientras que a presiones por debajo de 20 kPa se alcanzan purezas del 90 %. Por tanto se optó por subdividir dicha etapa en dos tal y como se comentó anteriormente, quedando esta pureza definida por la integral:

$$\frac{\int_{t_{v1}}^{t_{v2}} F_{CO_2,S} dt}{\int_{t_{v1}}^{t_{v2}} F_{CO_2,S} dt + \int_{t_{v1}}^{t_{v2}} F_{N_2,S} dt}$$

Calculando la pureza de esta manera se alcanzaron valores del 89 % frente al 62 % que conseguíamos sin subdividir la etapa.

### Ciclo tipo III: VSA de 5 etapas

Este ciclo VSA está formado por cinco etapas:

1. Presurización con alimentación (**P**)
2. Adsorción (**A**)
3. Purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, **R**)
4. Regeneración a vacío (**V**).
5. Purga con N<sub>2</sub> (**P<sub>u</sub>**)

Con esta configuración, se pretende estudiar el efecto de introducir una etapa de purga a baja presión, reciclando una fracción del refinado producido durante la etapa de adsorción. Puesto que la unidad experimental tiene un único lecho, y por tanto no es posible llevar a cabo recirculaciones, esta etapa se ha llevado a cabo utilizando una corriente de N<sub>2</sub>. El objetivo de esta etapa es mejorar la recuperación de CO<sub>2</sub>, ya que la

corriente de  $N_2$  reduce aún más la presión parcial del  $CO_2$  en el lecho, favoreciendo su desorción, y además la purga de  $N_2$  sirve de corriente de arrastre para desplazar el  $CO_2$  desorbido. Se utilizó un bajo caudal de  $N_2$  ( $1,6 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) de forma que no se perdiese pureza en el producto.

En la Figura 5. se puede ver la configuración del ciclo de 5 etapas llevado a cabo experimentalmente. El tiempo de ciclo se ha mantenido en 18 minutos para poder comparar los resultados con los ciclos VSA de 4 etapas presentados en el Apartado anterior. La etapa de purga con  $N_2$  ( $P_u$ ) tiene lugar después de la etapa de vacío ( $V$ ), y a la misma presión que ésta, por lo que se ha decidido mantener la duración global de ambas etapas igual a la de la etapa de vacío del último ciclo presentado: 9 min. Es decir, se ha fijado un tiempo de vacío de 6 min y un tiempo de purga con  $N_2$  de 3 min.

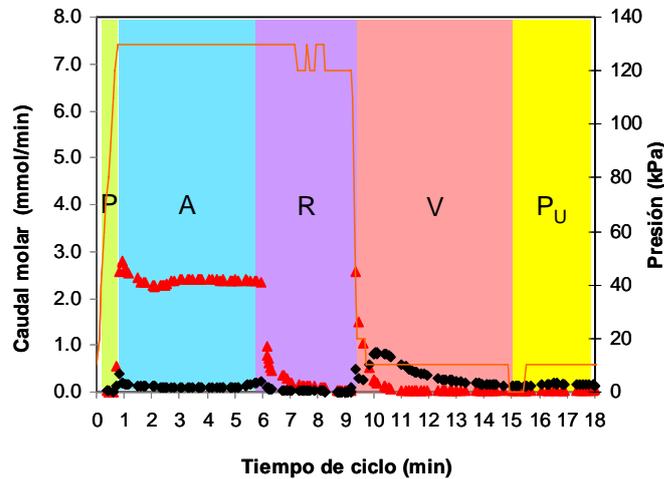
Lecho 1						Lecho 2						Lecho 3					
P	A	A	A	A	A	R	R	R	V	V	V	V	V	V	$P_u$	$P_u$	$P_u$
V	V	V	$P_u$	$P_u$	$P_u$	P	A	A	A	A	A	R	R	R	V	V	V
R	R	R	V	V	V	V	V	V	$P_u$	$P_u$	$P_u$	P	A	A	A	A	A

**Figura 5.16.** Configuración de un ciclo VSA formado por cinco etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con  $CO_2$  (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V)+ purga con  $N_2$  ( $P_u$ ).

En la Figura 5.17 se pueden observar los resultados correspondientes al estado cíclico estacionario (ciclos 7 a 19) de un ciclo de 5 etapas con la configuración descrita en la Figura 5. y con un caudal de purga de  $CO_2$  de  $10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , y de  $N_2$  de  $1,6 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

El ciclo comienza al igual que anteriormente con la etapa de presurización para recuperar la presión de la etapa de adsorción. Una vez alcanzada, se abre la salida del adsorbedor y tiene lugar la etapa de adsorción a una presión constante de 130 kPa. Durante esta etapa se produce un refinado muy rico en  $N_2$ . Tras esto tiene lugar el *rinse* donde se barren los restos de  $N_2$  que pudieran quedar con un caudal de  $CO_2$  de  $10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Al igual que pasaba anteriormente se observa que la concentración de  $CO_2$  tanto en las etapas de adsorción como en la de *rinse* se sitúa por debajo de la concentración de  $CO_2$  en la alimentación, indicativo de que queda retenido el adsorbente y que en ningún momento llega a romper. A continuación, se cierra la entrada del reactor dando lugar a la etapa de regeneración a vacío, en cocorriente. Al

comienzo de la etapa la presión del lecho se reduce rápidamente de 130 a 20 kPa, y a partir de este punto la presión continua reduciéndose de forma más lenta, alcanzando una presión final inferior a 10 kPa. Finalmente, para ayudar a la regeneración en vacío se combina el vacío con una pequeña purga con N<sub>2</sub> (1,6 cm<sup>3</sup>/min), manteniéndose la presión en todo momento por debajo de 10 kPa.



**Figura 5.17.** Configuración del ciclo formado por cinco etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V) + purga con N<sub>2</sub> (P<sub>u</sub>) a una temperatura de 50 °C con un 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación: (♦) Flujo molar CO<sub>2</sub>, (▲) Flujo molar N<sub>2</sub>, (-) presión a la salida del adsorbedor.

En este tipo de configuración los cuatro parámetros a determinar quedan definidos por:

$$\text{Pureza del refinado} = \frac{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt}{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_0^{t_A} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{CO_2,s} dt} = 95 \%$$

$$\text{Pureza del producto} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_V}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_R}^{t_V} F_{N_2,s} dt + \int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_V}^{t_{Pu}} F_{N_2,s} dt + \int_{t_V}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt} = 67 \%$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\int_{t_R}^{t_V} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_V}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}{\int_0^{t_R} F_{CO_2,e} dt} = 91 \%$$

$$\text{Productividad} = \frac{\int_{t_R}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}{t_{\text{ciclo}} \cdot m_{\text{ads}}} = 3,09 \text{ mol/kg} \cdot \text{h}$$

Donde  $F_{CO_2,e}$  es el caudal molar de CO<sub>2</sub> a la entrada (mmol/min),  $F_{CO_2,s}$  y  $F_{N_2,s}$  son los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> a la salida (mmol/min),  $t_A$  el tiempo de alimentación (min),  $t_R$  el tiempo de *rinse* (min),  $t_V$  el tiempo de vacío (min),  $t_{Pu}$  el tiempo de purga (min),  $t_{ciclo}$  es el tiempo de ciclo en horas y  $m_{ads}$  la masa del adsorbente en kg.

Si se compara esta configuración de ciclo con 5 etapas con el anterior de 4 etapas a igual caudal de *rinse* (10,5 cm<sup>3</sup>/min de CO<sub>2</sub>), se observa una mejora en la recuperación al introducir la etapa de purga durante la recuperación, pasando de un 81 a un 91 %. También se produce una mejora en la pureza del producto (de 62 a 67 %) y una mejora importante en la productividad que pasa de 2,61 mol/kg · h en el ciclo de 4 etapas a 3,09 mol/kg · h en el de cinco etapas.

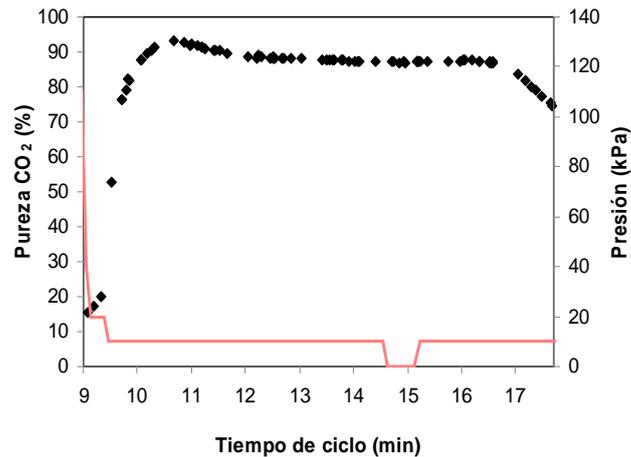
A la vista de los buenos resultados obtenidos, se partió de esta configuración para estudiar el efecto de distintos parámetros de operación. Así, se evaluó el efecto del caudal de purga de CO<sub>2</sub>, utilizando tres valores distintos: 8, 10,5 y 15 cm<sup>3</sup>/min. En la Tabla 5.5 se resumen los resultados de este estudio paramétrico.

En la Tabla 5.5 se observa que la pureza del producto pasa por un máximo con el caudal de purga de CO<sub>2</sub>. En las condiciones evaluadas, el caudal de 10,5 cm<sup>3</sup>/min es el que presenta una mejor relación pureza-recuperación. La cantidad de CO<sub>2</sub> alimentada durante la etapa de *rinse* supone para ese caso un 69 % del CO<sub>2</sub> alimentado durante la etapa de alimentación.

**Tabla 5.5.** Resultados del estudio paramétrico del efecto del caudal de purga de CO<sub>2</sub> para un ciclo VSA de cinco etapas (presurización + adsorción + purga con CO<sub>2</sub> + evacuación + purga con N<sub>2</sub>). Tiempo de ciclo: 18 minutos; temperatura: 50 °C; alimentación: 60 cm<sup>3</sup>/min con 13 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) a 130 kPa

Caudal de purga de CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Pureza refinado (% N <sub>2</sub> )	Pureza producto (% CO <sub>2</sub> )	Recuperación (%)	Productividad (mol CO <sub>2</sub> /kg·h)
8,0	95	70	74	2,31
10,5	95	67	91	3,09
15,0	95	63	79	3,21

Al igual que para los ciclos anteriores, durante los primeros instantes de la etapa de vacío la pureza de CO<sub>2</sub> es muy baja debido a que todavía hay presente una cantidad importante de N<sub>2</sub>, tal y como se puede apreciar en la Figura 5.18.



**Figura 5.18.** Evolución de la pureza de CO<sub>2</sub> de la corriente evacuada durante la etapa de producción a vacío: (♦) % CO<sub>2</sub> y (—) presión del sistema.

A presiones entre 120 kPa y 20 kPa la pureza de CO<sub>2</sub> llega hasta un 20 % mientras que a presiones por debajo de 20 kPa se alcanzan purezas del 90 %. Por tanto se subdividió dicha etapa en dos tal, quedando la pureza definida mediante la aplicación de:

$$\frac{\int_{t_{V1}}^{t_{pu}} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_{V1}}^{t_{pu}} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_{V1}}^{t_{pu}} F_{N_2,s} dt}$$

De esta manera se alcanzan valores de pureza de CO<sub>2</sub> del 82 % frente al 67 % que se conseguían sin subdividir la etapa.

Si se comparan los resultados obtenidos con las distintas configuraciones de ciclo simulando un proceso VSA, se puede concluir que los mejores resultados se han obtenido con la configuración de cinco etapas (presurización + adsorción + purga con CO<sub>2</sub> + evacuación + purga con N<sub>2</sub>) tal y como se puede ver en la Tabla 5.6. Además, el estudio paramétrico realizado con esta configuración de ciclo ha indicado que es posible optimizar las condiciones de operación para maximizar la recuperación y pureza de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 5.6.** Resultados del estudio de varias configuraciones para un ciclo VSA con diferente número de etapas; temperatura: 50 °C; alimentación: 60 cm<sup>3</sup>/min con 13 % de CO<sub>2</sub>, (balance N<sub>2</sub>) a 130 kPa

Número de etapas	Etapa de evacuación completa					Etapa de evacuación II
	Q <sub>RINSE</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Pureza de N <sub>2</sub> (%)	Pureza de CO <sub>2</sub> (%)	Recuperación (%)	Productividad (mol/kg · h)	Pureza de CO <sub>2</sub> (%)
3	-	94	34	54	1,53	60
4	4,5	92	60	71	2,21	89
4	10,5	94	62	81	2,61	89
5	8	95	70	74	2,31	79
5	10,5	95	67	91	3,09	82
5	15	95	63	79	3,21	81

**Tabla 5.7.** Resultados obtenidos en diferentes configuraciones de ciclo VSA que se pueden encontrar en la bibliografía

Autor	Adsorbente	% CO <sub>2</sub> alimentación	Temperatura (°C)	Número de etapas	Pureza de CO <sub>2</sub> (%)	Recuperación (%)
[ZHANG, 2008]	Zeolita 13X	12	40-50	6-9	82-83; 90-95	60-80; 60-70
[WANG, 2012]	Zeolita 13X-APG	15	25	4	64-85	57-79
[NA, 2001]	Carbón activado	17	30	8	99,8	34

En la Tabla 5.7 se muestran algunos resultados encontrados en la bibliografía para ciclos VSA. Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con los mostrados en la Tabla 5.7, se puede concluir que utilizando el adsorbente procedente de los pélets de café postconsumo, y configuraciones de ciclo relativamente sencillas, se obtienen mejores resultados que los obtenidos por otros autores. Además subdividiendo la etapa de regeneración en dos subetapas alcanzamos purezas de CO<sub>2</sub> próximas al 90 % requerido para que el CO<sub>2</sub> pueda ser transportado y almacenado.

### 5.2.3.2. Ciclos de adsorción-desorción VTSA

En este tipo de ciclos la regeneración se realiza mediante una acción conjunta de vacío y temperatura. Un aumento moderado de la temperatura en el lecho, junto con una reducción simultánea de la presión, permite acortar el tiempo de la regeneración y/o el nivel de vacío necesario, reduciendo el consumo energético de la bomba de vacío, por lo que se abaratan los costes del proceso.

Partiendo de los resultados obtenidos previamente en los ciclos VSA, se realizaron ciclos VTSA simulando una operación con tres lechos trabajando simultáneamente pero desfasados entre sí, con una configuración de ciclo en 6 etapas:

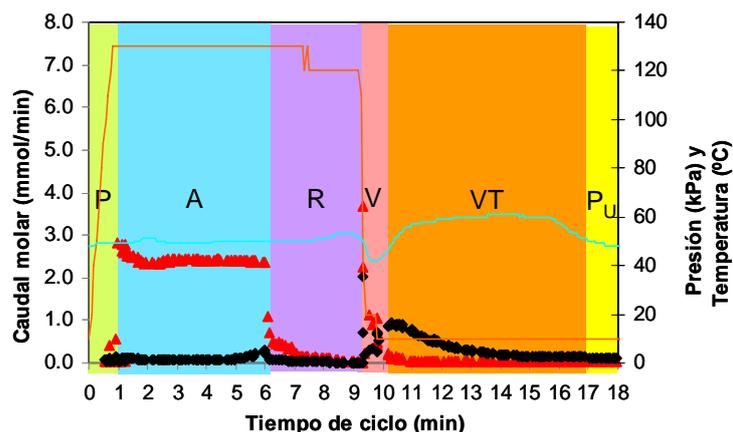
1. Presurización con alimentación (**P**)
2. Adsorción ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; 14% de  $\text{CO}_2$ ;  $50^\circ\text{C}$ ; 130 kPa) (**A**)
3. Purga con  $\text{CO}_2$  (o *Rinse*, **R**)
4. Regeneración con vacío (**V**),
5. Regeneración con vacío y temperatura (**VT**)
6. Purga con  $\text{N}_2$  (**P<sub>u</sub>**)

En esta configuración, la etapa de evacuación se ha subdividido a su vez en dos etapas (V y VT). La primera etapa consiste en una reducción de la presión desde 120 kPa a 20 kPa a temperatura constante. En la segunda etapa, se alcanza la presión final de 10 kPa y se aumenta la temperatura de forma simultánea, para mejorar la recuperación de  $\text{CO}_2$ . En la Figura 5. se muestra la configuración del ciclo VTSA realizada experimentalmente. El tiempo de ciclo se ha mantenido en 18 minutos para poder comparar los resultados con los ciclos VSA. El caudal utilizado durante la etapa de purga con  $\text{CO}_2$  fue el óptimo determinado en el estudio paramétrico realizado para los ciclos VSA, es decir  $10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{CO}_2$ .

Lecho 1						Lecho 2						Lecho 3					
P	A	A	A	A	A	R	R	R	V	VT	VT	VT	VT	VT	P <sub>u</sub>	P <sub>u</sub>	P <sub>u</sub>
VT	VT	VT	P <sub>u</sub>	P <sub>u</sub>	P <sub>u</sub>	P	A	A	A	A	A	R	R	R	V	VT	VT
R	R	R	V	VT	VT	VT	VT	VT	P <sub>u</sub>	P <sub>u</sub>	P <sub>u</sub>	P	A	A	A	A	A

**Figura 5. 19.** Configuración del ciclo VTSA formado por seis etapas a  $50^\circ\text{C}$  con 13 % de  $\text{CO}_2$  en la corriente de alimentación

En la Figura 5.20 se pueden observar los resultados correspondientes al estado cíclico estacionario (ciclos 5 a 23) de un ciclo VTSA de 6 etapas con la configuración descrita en la Figura 5. y con un caudal de purga de  $\text{CO}_2$  de  $10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , y de  $\text{N}_2$  de  $1,6 \text{ cm}^3/\text{min}$



**Figura 5.20.** Configuración del ciclo VTSA formado por seis etapas: Presurización (P) + Adsorción (A) + purga con  $\text{CO}_2$  (*Rinse*, R) + regeneración a vacío (V) + regeneración con vacío y temperatura (VT) + purga con  $\text{N}_2$  ( $P_u$ ), a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  con un 13 % de  $\text{CO}_2$  en la corriente de alimentación: ( $\blacklozenge$ ) Flujo molar  $\text{CO}_2$ , ( $\blacktriangle$ ) Flujo molar  $\text{N}_2$ , (—) presión a la salida del adsorbedor y (—) temperatura del adsorbedor.

El ciclo comienza con la etapa de presurización para recuperar la presión de la etapa de adsorción. Una vez alcanzada, se abre la salida del adsorbedor y tiene lugar la etapa de adsorción a una presión constante de 130 kPa. Durante esta etapa se produce un refinado muy rico en  $\text{N}_2$ . Tras esto tiene lugar el *rinse* donde se barren los restos de  $\text{N}_2$  que pudieran quedar con un caudal de  $\text{CO}_2$  de  $10,5\text{ cm}^3/\text{min}$ . Al igual que pasaba anteriormente se observa que la concentración de  $\text{CO}_2$  tanto en las etapas de adsorción como en la de *rinse* se sitúa por debajo de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación, indicativo de que queda retenido por el adsorbente y que en ningún momento llega a romper. A continuación, se cierra la entrada del reactor dando lugar a la etapa de regeneración a vacío, que por la configuración del dispositivo experimental tiene lugar en cocorriente. Al comienzo de la etapa, la presión del lecho se reduce rápidamente de 130 a 20 kPa, y a partir de este punto la presión continua reduciéndose de forma más lenta, alcanzando una presión final inferior a 10 kPa. Posteriormente, se realiza un calentamiento suave para ayudar a regenerar el adsorbente. Finalmente se combina el vacío con una pequeña purga con  $\text{N}_2$  ( $1,6\text{ cm}^3/\text{min}$ ), sin calentar, manteniéndose la presión en todo momento por debajo de 10 kPa.

En este tipo de configuración los cuatro parámetros a determinar quedan definidos por:

$$\text{Pureza del refinado} = \frac{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt}{\int_0^{t_A} F_{N_2,s} dt + \int_0^{t_A} F_{CO_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{N_2,s} dt + \int_{t_A}^{t_R} F_{CO_2,s} dt}$$

$$\text{Pureza del producto} = \frac{\int_{t_{VT}}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}{\int_{t_{VT}}^{t_{Pu}} F_{N_2,s} dt + \int_{t_{VT}}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\int_{t_{VT}}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}{\int_0^{t_R} F_{CO_2,e} dt}$$

$$\text{Productividad} = \frac{\int_{t_{VT}}^{t_{Pu}} F_{CO_2,s} dt}{t_{ciclo} \cdot m_{ads}}$$

Con la configuración mostrada en la Figura 5. , se han evaluado dos temperaturas de regeneración: 60 y 70 °C. Los resultados se resumen en la Tabla 5.8.

**Tabla 5.8.** Resultados obtenidos en los experimentos VTSA de seis etapas donde se evalúa la influencia de la temperatura utilizada durante la etapa de regeneración, con un tiempo de ciclo de 18 minutos a 50 °C y 13 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación

Temperatura de regeneración (°C)	Pureza N <sub>2</sub> (%)	Pureza CO <sub>2</sub> (%)	Recuperación (%)	Productividad (mol/kg · h)
60	95	82	82	2,67
70	96	85	89	3,03

El aumento de la temperatura durante la etapa de evacuación tiene un efecto beneficioso tanto sobre la recuperación como sobre la pureza de CO<sub>2</sub>. A su vez, el incremento de la temperatura de regeneración, de 60 °C a 70 °C, mejora considerablemente la recuperación, que alcanza el 89 %. La pureza de la corriente de CO<sub>2</sub> también aumenta de forma somera al aumentar la temperatura de evacuación.

Se hizo al igual que para el caso de los VSA subdividir la etapa de vacío en dos subetapas en función de la presión ( $V_1 > 20$  kPa y  $V_2 < 20$  kPa) para ver el efecto sobre la pureza de CO<sub>2</sub>, sin embargo se comprobó que en este caso la pureza de CO<sub>2</sub> no mejoraba notablemente comparado con los resultados anteriores (82 % para el VTSA regenerado a 60 °C y 90 % para el VTSA regenerado a 70 °C).

Comparando los resultados obtenidos con los ciclos VSA (Tabla 5.6) frente a los alcanzados con los ciclos VTSA (Tabla 5.8) se puede concluir que los ciclos VTSA implican una mejora notable frente a los ciclos VSA.

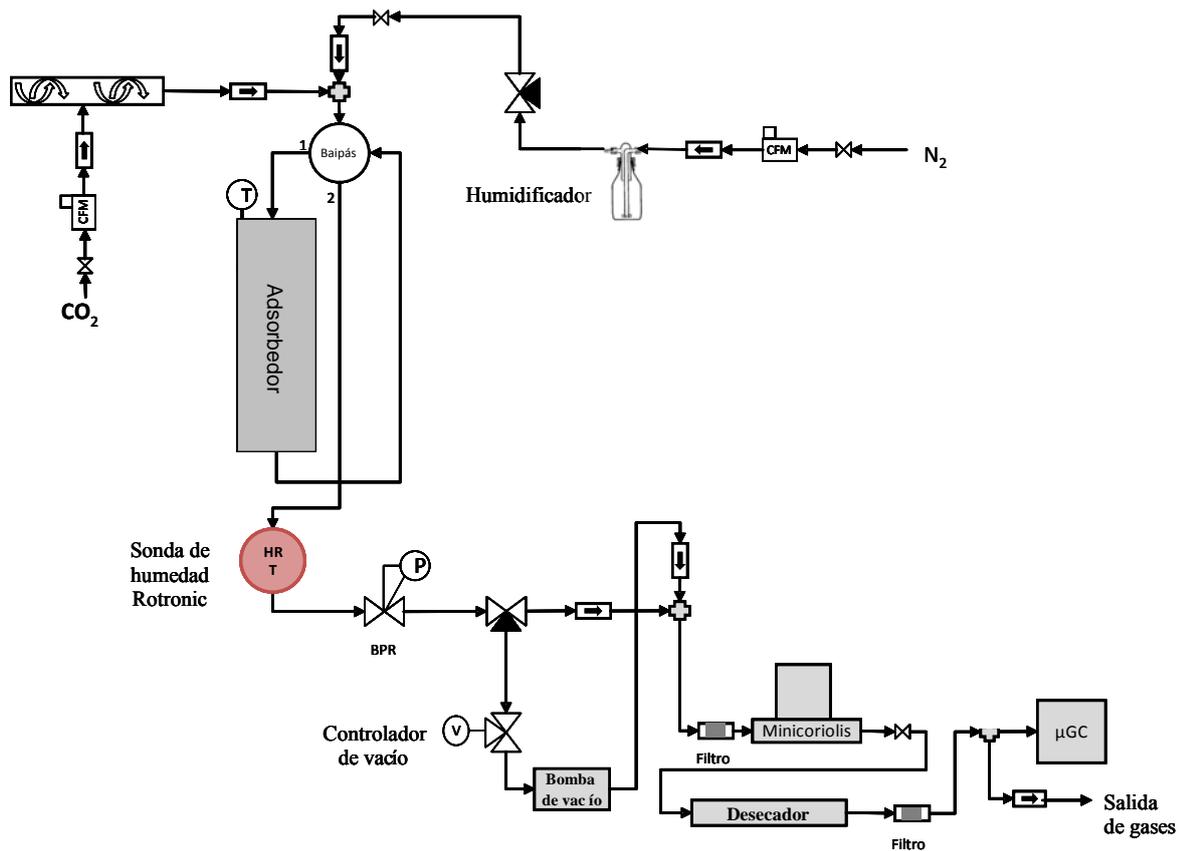
#### 5.2.4. EFECTO DEL VAPOR DE AGUA

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, el gas de chimenea contiene cantidades significativas de vapor de agua, dependiendo su valor absoluto de la temperatura de a la que se encuentre, y del lugar considerado (tras una unidad de desulfuración húmeda, por ejemplo, cabe esperar una corriente prácticamente saturada), pudiendo alcanzar porcentajes de vapor de agua del 10 % [DESIDERI, 1999]. La presencia de vapor de agua puede dar lugar a una reducción importante de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del adsorbente, por lo que ha de ser tenida en cuenta en las etapas de diseño del proceso de adsorción. Por este motivo, se ha considerado relevante evaluar el comportamiento de nuestros materiales en condiciones húmedas.

El objetivo de este apartado consiste en evaluar el efecto que ejerce el vapor de agua sobre la capacidad de adsorción y regeneración de los bioadsorbentes seleccionados. Para ello, se adaptó el dispositivo experimental de adsorción de un lecho mostrado en la Figura 5.4, y se obtuvieron curvas de ruptura de los cinco carbones procedentes de residuos biomásicos, en presencia y ausencia de vapor de agua en la corriente de entrada.

##### Dispositivo experimental

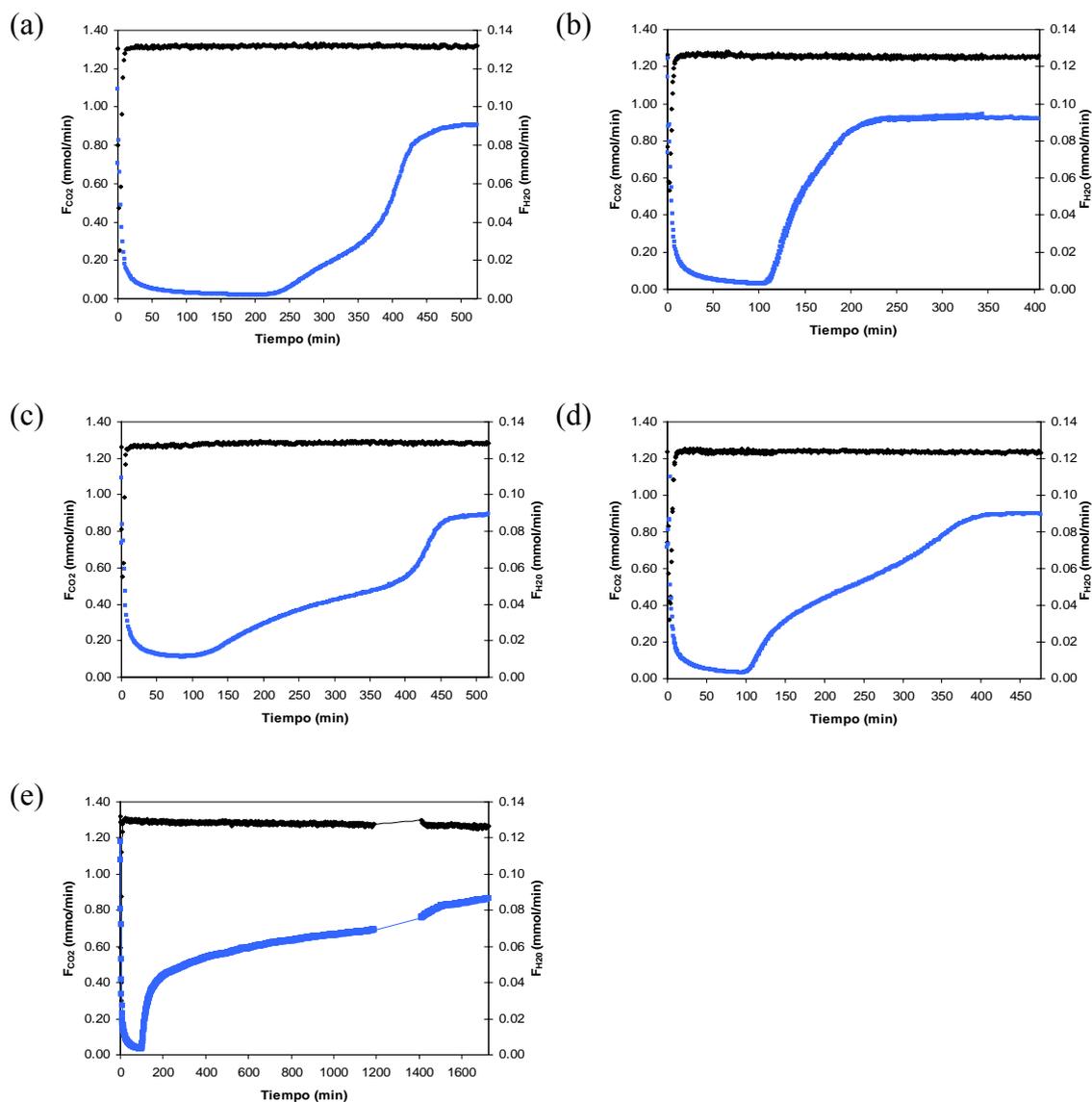
La Figura 5.21 muestra el esquema del dispositivo experimental modificado usado para llevar a cabo los experimentos en condiciones húmedas. El vapor de agua se introdujo haciendo pasar la corriente de N<sub>2</sub> a través de un borboteador con agua destilada. La corriente húmeda se mezcla con la corriente de CO<sub>2</sub> antes de ser alimentada al adsorbedor. Una válvula de dos vías situada entre el punto de mezcla y el adsorbedor permite realizar un *baipás* al mismo para analizar la composición de la corriente de alimentación antes de introducirla al adsorbedor. La humedad relativa (y la temperatura en el punto de medición) son monitorizadas de forma continua mediante una sonda *Hygroclip2 de Rotronic*, instalada en la línea de salida de gases, después del adsorbedor y antes del transductor de presión, como se muestra en la Figura 5.21. Para medir el caudal a la salida del reactor se instaló un medidor de caudal másico *Minicoriolis* de la marca *Bronkhorst*. Para evitar la llegada de humedad al microcromatógrafo y proteger la columna de tamiz molecular se instaló un desecador con anhídrona, aguas abajo del medidor de caudal másico y antes de la toma de muestra del microcromatógrafo.



**Figura 5.21.** Esquema del dispositivo experimental empleado para la evaluación de los bioadsorbentes en condiciones húmedas.

Antes de obtener las curvas de ruptura, el lecho fue regenerado a 150 °C en una corriente de N<sub>2</sub> y una vez regenerado, el lecho fue enfriado en N<sub>2</sub> hasta 25 °C. Con el lecho regenerado, lleno de N<sub>2</sub> y a 25 °C, se alimenta en baipás la mezcla ternaria N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, analizando su composición hasta que ésta alcanza un valor estable, momento en que es alimentada al adsorbedor (tiempo cero). La temperatura del adsorbedor se mantuvo constante a 25 °C durante la adsorción. El caudal de alimentación utilizado fue de 180 cm<sup>3</sup>/min y la concentración de CO<sub>2</sub> de 15 %. Utilizando estas condiciones, la corriente de alimentación contiene aproximadamente un 2 % de vapor de agua (56 % de humedad relativa).

En la Figura 5.22 se muestran los resultados de los experimentos de adsorción llevados a cabo en condiciones húmedas para los cinco bioadsorbentes objeto de estudio.



**Figura 5.22.** Experimentos de adsorción húmedos para los biocarbones PA700-480R (a), AS30650-83 (b), ASA750-240R (c), OS30650-110 (d), OSA800-360R (e). Temperatura 25 °C; presión 150 Pa; alimentación: 180 cm<sup>3</sup>/min con 15 % de CO<sub>2</sub>: (♦) caudal molar de CO<sub>2</sub> (mmol/min) y (■) caudal molar vapor de agua (mmol/min).

En la Figura 5.22 se observa que:

1. Los caudales molares de CO<sub>2</sub> y de vapor de agua a la salida del adsorbedor disminuyen a consecuencia de la adsorción. El caudal molar de CO<sub>2</sub> presenta un pequeño roll-up debido al desplazamiento de CO<sub>2</sub> a consecuencia de la adsorción de agua.
2. Los tiempos de ruptura del vapor de agua son muy largos en comparación con los del CO<sub>2</sub> (h vs min).
3. La adsorción de agua es un proceso mucho más lento que la adsorción de CO<sub>2</sub>.

4. La forma de las curvas de ruptura del vapor de agua no es igual para todas las muestras, así, el mayor tiempo de ruptura del vapor de agua lo presenta la muestra PA700-480R, esto es debido a que tal y como se vió en el Apartado 4.2.7 del Capítulo 4, esta muestra es la que presentaba un comportamiento más favorable en el equilibrio con respecto a la adsorción de vapor de agua a bajas concentraciones, con una pendiente más pronunciada. Y la muestra que más tarda en saturarse es OSA800-360R ya que como se vió en el Apartado 4.2.7 del Capítulo 4 era la muestra que presentaba una mayor capacidad de adsorción de vapor de agua, con el mayor bucle de histéresis característico de su mayor tamaño de microporo.

La cantidad de una especie  $i$  adsorbida a un tiempo  $t$  se puede calcular realizando un balance de materia al lecho, y descontando el gas almacenado en la porosidad del lecho y el volumen muerto del dispositivo experimental, tal y como se describe en la Ecuación 5.3. En la Tabla 5.9 se muestran la cantidad de agua y de CO<sub>2</sub> adsorbidas a dos tiempos de experimentación distintos: a los 15 min desde el comienzo del experimento (momento en que el caudal de CO<sub>2</sub> a la salida del adsorbedor ya es igual al caudal alimentado) y a un tiempo suficientemente largo para que el lecho se sature completamente (humedad relativa del efluente constante).

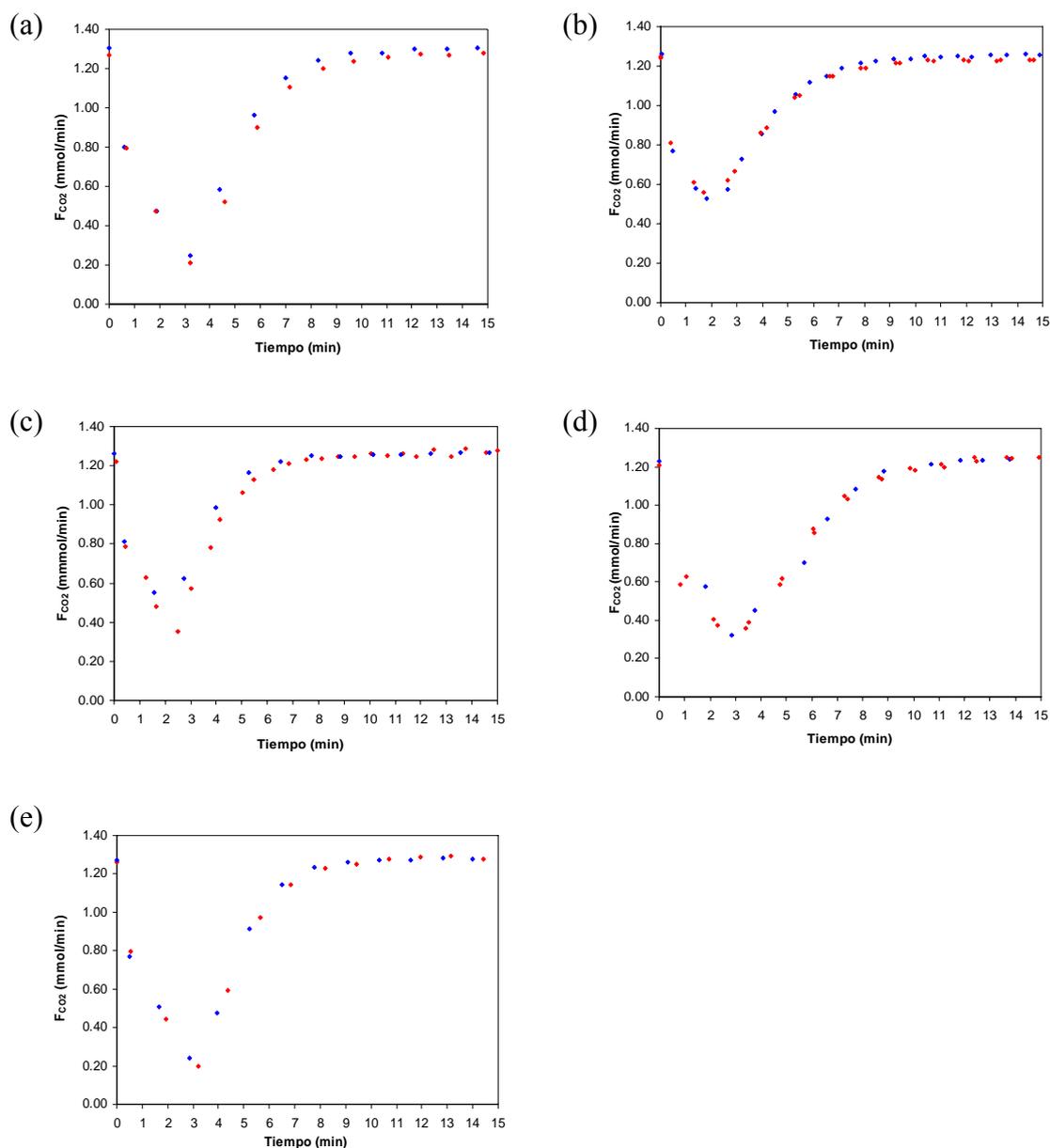
En la Tabla 5.9 se puede observar cómo varía la cantidad de vapor de agua y de CO<sub>2</sub> adsorbido en función del tiempo: a tiempos de adsorción cortos, la cantidad de agua adsorbida es muy pequeña, por lo que la adsorción de CO<sub>2</sub> apenas se ve afectada por la presencia de vapor de agua en la alimentación. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, la cantidad de agua adsorbida aumenta, desplazando parte del CO<sub>2</sub> previamente adsorbido.

**Tabla 5.9.** Experimentos de adsorción de una mezcla con 15 % CO<sub>2</sub>, 83 % N<sub>2</sub> y 2 % H<sub>2</sub>O a 150 kPa y 25 °C: efecto del tiempo sobre la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O

Muestra	Cantidad adsorbida a los		Cantidad adsorbida en el	
	15 min		equilibrio	
	(mmol/min)		(mmol/min)	
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
PA700-480R	1,36	0,24	1,36	9,14
AS3O650-83	1,19	0,36	0,66	5,49
ASA750-240R	1,43	0,37	1,32	12,74
OS3O650-110	1,19	0,20	0,89	4,95
OSA800-360R	1,29	0,13	1,29	13,9

Los resultados de adsorción tanto de CO<sub>2</sub> como de vapor de agua a saturación encajan perfectamente con lo predicho por el equilibrio que se analizó en el Capítulo 4. Para confirmar las observaciones anteriores, se comparó la evolución del caudal molar de CO<sub>2</sub> en el efluente al alimentar la corriente de alimentación húmeda, con la correspondiente respuesta en ausencia de vapor de agua, siguiendo el mismo protocolo experimental (Figura 5.23). Para evitar cualquier posible interferencia del vapor de agua, los experimentos en condiciones secas fueron realizados previamente a sus homólogos húmedos.

La Figura 5.23 permite corroborar que el efecto del vapor de agua sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> no es muy acusado, al menos para tiempos de adsorción de hasta 15 min, puesto que el caudal de CO<sub>2</sub> a la salida del lecho es prácticamente coincidente en ambas condiciones. No obstante, el caudal molar de CO<sub>2</sub> correspondiente al experimento de adsorción llevado a cabo con la alimentación húmeda, queda ligeramente por encima de la curva obtenida en ausencia de vapor de agua, lo que indica una pequeña reducción de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por el lecho.



**Figura 5.23.** Comparativa entre curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  obtenidas en condiciones secas y húmedas para los biosorbentes seleccionados. (♦) experimento seco (◆) experimento húmedo al 15 % de  $\text{CO}_2$  y un 2 % de vapor de agua en la corriente de alimentación y a 25 °C y 150 kPa.

En la Tabla 5.10 se muestra la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida durante los experimentos llevados a cabo con la alimentación seca. Se ha tomado un tiempo de integración de 15 min para favorecer la comparación con la Tabla 5.9. A este tiempo, el caudal y composición del efluente ya son estables (se ha alcanzado el equilibrio). Comparando la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido en ausencia de vapor de agua con los resultados mostrados en la Tabla 5.9, se ha calculado el porcentaje de disminución de la

capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> debido a la presencia de vapor de agua (~2 %) en la corriente de alimentación, para cada uno de los materiales.

**Tabla 5.10.** Comparación de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a un tiempo de 15 min durante los experimentos húmedo y seco

Muestra	Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> (alimentación seca)	Reducción de la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> en presencia de vapor de agua (%)	
	(mol/kg)	15 min	equilibrio
PA700-480R	1,44	5	5
AS3O650-83	1,21	2	45
ASA750-240R	1,56	8	15
OS3O650-110	1,20	1	25
OSA800-360R	1,48	13	13

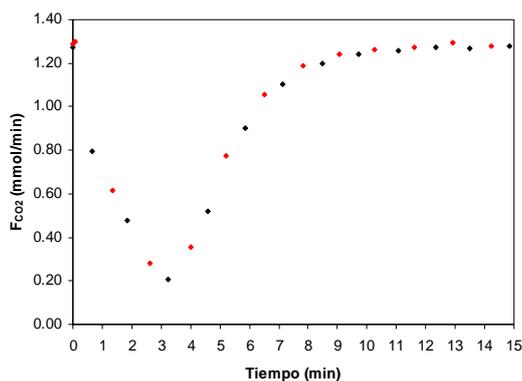
En la Tabla 5.10 se puede ver que la muestra PA700-480R es la que pierde menos capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua. El tiempo de ruptura del agua para esta muestra es el mayor de la serie (Figura 5.22), pese a que no es la muestra que presenta mayor capacidad de adsorción de vapor de agua una vez alcanzado el equilibrio. De hecho es la muestra que presenta menor capacidad de adsorción de vapor de agua tras los dos biocarbones activados con oxígeno (AS3O650-83 y OS3O650-110), ya que como se ve en la Tabla 5.9, las otras dos muestras activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso (ASA750-240R y OSA800-360R) llegaban a adsorber cantidades de vapor de agua en torno a 14 mmol/min. Sin embargo, a pesar que las muestras activadas con O<sub>2</sub> son las que presentan menor capacidad de adsorción de vapor de agua en el equilibrio, (como se vio en el Apartado 4.2.7), la Tabla 5.10 muestra que pierden más capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que las muestras activadas con CO<sub>2</sub> en un solo paso.

La muestra PA700-480R, solamente pierde un 5 % de su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de humedad relativa del 56 % a 25 °C y con un 15 % de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación. Esto constituye un resultado excelente en comparación con otros reportados en la literatura. Así para un tamiz molecular a 25 °C con humedades relativas del 30 % se obtuvo una reducción del 75 % en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> [SHEN, 1994]. En otro estudio con la Zeolita 13X, las capacidades de CO<sub>2</sub> se ven

reducidas hasta en un 99 % a 30 °C en presencia de un 3,4 % de vapor de agua en la corriente de alimentación [Li, 2008].

El hecho de que la adsorción de vapor de agua sea más lenta que la de CO<sub>2</sub> supone un factor importante, ya que los procesos de adsorción cíclicos trabajan con tiempos de adsorción cortos, por lo que la cantidad de agua adsorbida sería muy reducida, y como hemos comprobado, su efecto sobre la adsorción de CO<sub>2</sub>, somero. No obstante, es necesario tener en cuenta la presencia de vapor de agua en la alimentación, ya que si esta no es adecuadamente eliminada durante la etapa de regeneración, a lo largo de los ciclos se acumularía en el lecho, reduciendo progresivamente la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Algunos adsorbentes, como ciertos MOFs presentan una pérdida irreversible de capacidad de adsorción tras ser expuestos a vapor de agua [KIZZIE, 2011]. Por este motivo, se comprobó que los bioadsorbentes no hubiesen perdido capacidad de adsorción, tras haber realizado los experimentos de adsorción húmeda. Para ello, se repitieron los experimentos secos mostrados en la Figura 5.23 después de haber realizado los experimentos húmedos, y tras haber regenerado el lecho con una corriente de helio a 150 °C. En la Figura 5.24 se compara el caudal molar de CO<sub>2</sub> a la salida del adsorbedor durante el experimento seco original, realizado previamente a la introducción de vapor de agua, con el obtenido durante la repetición del experimento seco, tras haber realizado un experimento húmedo y haber regenerado el lecho a 150 °C, para la muestra PA700-480R. Como se puede observar en la figura, las curvas se superponen perfectamente. Es decir, el carbón activado ha recuperado el 100 % de su capacidad de adsorción original tras ser regenerado. Además, la regeneración se ha llevado a cabo a 150 °C; esta temperatura es relativamente baja si se compara con los 350 °C que se pueden llegar a necesitar para regenerar una zeolita [SIRCAR, 2003]. La adsorción de agua, como la del CO<sub>2</sub>, es totalmente reversible.



**Figura 5.24.** Repetición de un experimento de adsorción a 25 °C y 150 kPa con una alimentación 180 cm<sup>3</sup>/min con un 15 % CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) antes y después de haber llevado a cabo un experimento de adsorción en presencia de vapor de agua: (◆) experimento seco original, (♦) experimento seco realizado tras un experimento húmedo.

### 5.3. COMPENDIO DE RESULTADOS

Los resultados de los experimentos dinámicos de adsorción multicomponente realizados en un dispositivo de lecho fijo, han puesto de manifiesto que los adsorbentes preparados en este trabajo, a partir de residuos de café postconsumo, cáscara de almendra y huesos de aceituna, presentan buenas características para su aplicación en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

Los resultados experimentales obtenidos a partir de las curvas de ruptura binarias CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, están en buena concordancia con la predicción multicomponente del modelo de Sips, que utiliza los parámetros optimizados a partir del ajuste de las isothermas de adsorción de los compuestos puros.

En los experimentos cíclicos de adsorción-desorción realizados en el dispositivo de lecho fijo, utilizando la muestra PA700-480R como adsorbente, y operando en modo VSA, con una configuración de ciclo de 5 etapas (Presurización con alimentación (**P**), Adsorción (**A**), Purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, **R**), Regeneración a vacío (**V**) y Purga con N<sub>2</sub> (**P<sub>u</sub>**) se ha conseguido un producto concentrado de CO<sub>2</sub> con una pureza del 67 % y con una recuperación del 91 %, partiendo de una alimentación con un 14 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) a una temperatura de 50 °C, condiciones típicas de procesos postcombustión.

Mediante operación cíclica VTSA, con una configuración de ciclo de 6 etapas (Presurización con alimentación (**P**), Adsorción (**A**), Purga con CO<sub>2</sub> (*Rinse*, **R**), Regeneración con vacío (**V**), Regeneración con vacío y temperatura (**VT**), Purga con N<sub>2</sub> (**P<sub>u</sub>**), utilizando el mismo adsorbente, y partiendo de una alimentación con un 14 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) a una temperatura de 50 °C, condiciones típicas de procesos postcombustión se llegó a obtener una pureza del 85 % de CO<sub>2</sub> con una recuperación del 89 %.

La presencia de vapor de agua (~2 %) en la corriente de alimentación reduce ligeramente la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los adsorbentes. No obstante, a tiempos de adsorción cortos esta reducción es pequeña, ya que la adsorción de vapor de agua es mucho más lenta que la de CO<sub>2</sub> lo que hace que apenas afecte a la adsorción de CO<sub>2</sub> para estos tiempo cortos. Además, la magnitud de la pérdida de capacidad parece estar relacionada con las características texturales de las muestras, ya que afecta en más medida a aquellas que presentan una microporosidad más estrecha.

Por último, se ha comprobado que todos los adsorbentes pueden ser completamente regenerados tras la realización de experimentos de adsorción en condiciones húmedas, de modo que recuperan el 100 % de su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente Capítulo, la muestra que presenta mayor potencial para su aplicación en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión es el carbón activado PA700-480R.

## **6. CONCLUSIONES**



A partir del trabajo realizado y expuesto en la presente Memoria de Tesis, se extraen las siguientes *Conclusiones Principales*:

- I. La activación física en una sola etapa, sin realizar una carbonización previa, utilizando CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como agentes activantes, ha permitido obtener carbones activados, fundamentalmente microporosos, a partir de tres residuos biomásicos (café postconsumo, cáscara de almendra y huesos de aceituna) con buenas características para una aplicación en captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.
- II. Los residuos de café postconsumo pueden ser conformados mediante presión sin ayuda de ligantes. Además, la activación física con CO<sub>2</sub> en una sola etapa del material conformado, da lugar a un carbón activado con mejores características texturales que los procedentes de la activación, en iguales condiciones, de los residuos de café postconsumo no conformados.
- III. Se ha puesto de manifiesto que los adsorbentes preparados en nuestro laboratorio, a partir de residuos biomásicos, presentan características similares, e incluso superiores como adsorbentes de CO<sub>2</sub> en condiciones postcombustión, a las de otros adsorbentes carbonosos de referencia.
- IV. El estudio del equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> entre 0 y 50 °C, indica que los adsorbentes biomásicos seleccionados, presentan mayor afinidad por el CO<sub>2</sub> que por el N<sub>2</sub>. El calor isósterico de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales es del orden de 25 kJ/mol. Este valor es característico de procesos de fisisorción (fácilmente reversibles), y es inferior al presentado por otros adsorbentes como las zeolitas, o ciertos MOFs.
- V. Los estudios de adsorción dinámicos llevados a cabo en una unidad de adsorción de lecho fijo, utilizando mezclas binarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 30 y 50 °C, han confirmado que los adsorbentes biomásicos seleccionados presentan elevada selectividad por el CO<sub>2</sub>, y que es posible separar el CO<sub>2</sub> de una corriente diluida de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, representativa de condiciones postcombustión. Además, los adsorbentes pueden ser regenerados fácilmente, recuperando su capacidad de adsorción inicial.

- VI. De acuerdo con el estudio del equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>, y con los estudios de adsorción dinámicos realizados con mezclas binarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en el dispositivo de lecho fijo, la muestra procedente de pélets de café postconsumo, activada con CO<sub>2</sub> a 700 °C en una sola etapa con un tiempo de activación de 8 h, PA700-480R, es la que presenta mayor potencial como adsorbente de CO<sub>2</sub> en condiciones postcombustión.
- VII. En operación cíclica VSA, usando el dispositivo experimental de un lecho cargado con la muestra PA700-480R, se obtuvo un producto de CO<sub>2</sub> concentrado, con una pureza promedio de 67 % y con una recuperación de 91 %, trabajando a 50 °C y partiendo de una corriente de alimentación con un 13 % de CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>).
- VIII. En operación cíclica VTSA, usando las mismas condiciones anteriores y con la misma muestra, PA700-480R, se obtuvo un producto de CO<sub>2</sub> concentrado con una pureza promedio de 85 % y con una recuperación de 89 %.
- IX. Aunque los materiales de carbono son hidrófobos, las isothermas de adsorción de vapor de agua a 25 y a 50 °C, muestran que los adsorbentes biomásicos seleccionados presentan capacidades de adsorción significativas a humedades relativas elevadas. No obstante, las isothermas son de Tipo V, lo que indica que la adsorción de agua está menos favorecida, y por tanto es más fácilmente reversible, que en el caso de adsorbentes hidrofílicos (isothermas de adsorción Tipo I).
- X. Los estudios adsorción multicomponente, llevados a cabo en una unidad de adsorción de lecho fijo en condiciones húmedas, han puesto de manifiesto que la presencia de vapor de agua reduce la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los adsorbentes biomásicos. La pérdida de capacidad de adsorción parece estar relacionada con las características texturales de las muestras, afectando en más medida a las que presentaban una microporosidad más estrecha. No obstante, los adsorbentes recuperan completamente su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tras ser regenerados, al contrario que ocurre con otros adsorbentes, como los MOFs. Además, la regeneración de los adsorbentes objeto del presente trabajo es menos intensiva, desde el punto de vista energético, que en el caso de adsorbentes hidrofílicos como las zeolitas.

## **7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



- A.A.E:<http://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/documentacion/informes-y-estudios/datos-energeticos-2011>, 2011.
- Antal, M. J.J. y Varhegyi, G., *Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge*. Industrial & Engineering Chemistry Research 34, 703-717, 1995.
- Balci, S., Dogu T., y Yucel, H., *Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 60, 419-426, 1994.
- Bandosz, T.J. y Ania, C.O., *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*. Activated carbon surfaces in environmental remediation, Academic Press, ISBN: 9780123705365, 7, 2006.
- Bansal, R.C. y Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis Group, CRC Press, Boca Raton (USA), 2005.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. y Stocckli, H.F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York (USA), 1988.
- Barrow, G., *Química Física*. Editorial Reverté, España, 1975.
- Bilyeu, B., Brostow, W. y Menard, K.P., *Compuestos epóxicos termoestables y sus aplicaciones II. Análisis térmico*. Journal of Materials Education, 22, 109-131, 2007.
- Bonjour, J., Chalfen, J.B. y Meunier, F., *Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 5802 - 5811, 2002.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of American Chemical Society, 60, 309-319, 1938.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F. y Chambat, G., *Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and stem activated carbons from various lignocellulosic precursors*. Bioresource Technology, 100, 292-298, 2009.
- Cao, Q., Xie, K.-C., Lv, Y.-K. y Bao, W.-R., *Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob*. Bioresource Technology, 97, 110-115, 2006.

- Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R. y Lima, R.P., *Preparation of activated carbon 'membranes' by physical and chemical activation of cork*. Carbon, 37, 515-517, 1999.
- Chaffee, A.L., Knowles, G.P. y Liang, Z., *CO<sub>2</sub> capture by adsorption: materials and process development*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, 11-18, 2007.
- Charcolive, [www.charcolive.es](http://www.charcolive.es), Última visita: Mayo 2013.
- Choi, W.K., Kwon, T.I. y Yeo, Y.K., *Optimal operation of the pressure swing adsorption (PSA) process for CO<sub>2</sub> recovery*. Korean Journal of Chemical Engineering, 20, 617-623, 2003.
- Chou, C.T. y Chen, C.Y., *Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption*. Separation & Purification Technology, 39, 51-65, 2004.
- Chue, K.T., Kim, J.N. y Yoo, Y.J., *Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 591-598, 1995.
- CIEMAT (*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*), *Informe de Procesos de Captura de CO<sub>2</sub>*. Ambienta, 40-47, 2006.
- Crowley, T.J., *Abrupt Climate Change and Extinction Events*. Abstracts Presented to the Topical Conference on Global Catastrophes in Earth History: An Interdisciplinary Conference on Impacts, Volcanism, and Mass Mortality, 20-23, 1988.
- Davidson, R.M., *Postcombustion carbon-capture solid sorbents and membranes*. International Energy Agency (IEA), CCC/144, 2009.
- Desideri, U. y Paolucci, A., *Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants*. Energy Conversion & Management, 40, 1899-1915, 1999.
- Do, D.D. y Do, H.D., *A model for water adsorption in activated carbon*. Carbon, 38, 767-773, 2000.
- Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Vol. 2. Imperial College Press, London, 1998.
- Dodd, J.W. y Tonge, K.H., *Thermal methods*, Ed. Brian R. Currel. John Wiley & Sons, Londres, 1987.
- Dubinín, M.M., *Porous structure and adsorption properties of activated carbons*. Chemistry & Physics of Carbon, 2, 51-120, 1966.

- Dutcher, B., Adidharma, H. y Radosz, M., *Carbon Filter Porcess for Flue-Gas carbon Capture on carbonaceous sorbents: Steam-Aided Vacuum Swing Adsorption Option*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 9696-9703, 2011.
- Ebner, A.D. y Ritter, J.A., *State of the art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries*. Separation & Purification Technology, 44, 1273-1421, 2009.
- Evans, M.J.B., Halliop, E. y MacDonald, J.A.F., *The production of chemically-activated carbon*. Carbon, 37, 269-274, 1999.
- Evans, R.J. y Milne, T.A., *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass 2. Applications*. Energy & Fuels, 1, 311-319, 1987.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, H., Indraswati, N. y Ismadji, S., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*. Journal of Hazardous materials, 162, 616-645, 2008.
- Fernández, R. A., Castillo, E., Aja, M. R., Rey, M. C., García, F. I. y Huertemendia, M. M., *Obtención Carbones Activados Microporosos para la Purificación de Gases*, in *1ª Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, I Congreso Cubano de Minería*. 2005: La Habana.
- Fernández, V. T., *Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de Lignina Kraft*. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, 2006.
- Freundlich, H., *Ueber Kolloidfällung und Adsorption*. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, 1, 321-331, 1907.
- García, J., Pérez, P., *Materiales Zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. SBN: 978-84-7908-722-7, Universidad de Alicante, 2003.
- Garrido, J., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M. y Rodríguez-Reinoso, F., *Use of N<sub>2</sub> vs CO<sub>2</sub> in the characterization of activated carbons*. Langmuir, 3, 76-81, 1987.
- González, A.S., *Preparación de adsorbentes biomásicos para la captura de CO<sub>2</sub>*. Proyecto Fin de Master, Universidad de Oviedo, 2009.
- Grande, C.A. y Rodrigues, A.E., *Electric swing adsorption for CO<sub>2</sub> removal from flue gases*. Internacional .Journal Greenhouse Gas Control, 2, 194-202, 2008.

Grande, C.A., Ribeiro, R.P.P.L. y Rodrigues, A.E., *CO<sub>2</sub> capture from NGCC power stations using electric swing adsorption (ESA)*. Energy & Fuels, 23, 2797-2803, 2009.

Guerin-Montgareuil, P. y Domine D., *Process for separating a gaseous binary mixture by adsorption*. Patente número 3155468, USA, 1964.

Guo, Y., Yang, S., Yu, K., Zhao, J., Wang, Z. y Xu, H., *The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon*. Materials Chemistry & Physics, 74, 320-323, 2002.

Hill, T.L., *Statistical Mechanics of Adsorption. V. Thermodynamics and Heat of Adsorption*. Journal of Chemical Physics, 17, 520-535, 1949.

Ho, M.T., Allinson, G.W. y Wiley, D.E., *Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from Flue Gases using Pressure Swing Adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 4883-4890, 2008.

Horikawa, T., Sakao, N. y Do, D.D., *Effects of temperature on water adsorption on controlled microporous and mesoporous carbonaceous solids*. Carbon, 56, 183-192, 2013.

IEA, *WEO (World Energy Outlook)*. 2011.

Iniesta, E., Sánchez, F., García, A.N. y Marcilla, A., *Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells*. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 58-59, 967-981, 2001.

Iniesta, E., Sánchez, F., García, A.N. y Marcilla, A., *Yields and CO<sub>2</sub> reactivity of chars from almond shells obtained by a two heating step carbonisation process. Effect of different chemical pre-treatments and ash content*. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 58-59, 983-994, 2001.

INVENTYS, *disponible en: <http://www.inventysinc.com/>*, 2013.

IPCC, *Climate Change 2007: mitigation of Climate Change*, 2007.

IPCC, *La captación y el almacenamiento del dióxido de carbono*, 2005.

IPCC, *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, 1996.

- Ishibashi, M., Ota, H. y Akutsu, N., *Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method*. Energy Conversion & Management, 37, 929-933, 1996.
- Jakubov, T.S., Eduardo, J.B. y Juan, M.D.T.N., *Chapter Six - The Reasons Behind Adsorption Hysteresis*. En: Adsorption by Carbons, Elsevier, Amsterdam, vol. 133-145, 2008.
- Kaliyan, N. y Morey, R.V., *Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass*. Bioresource Technology, 101, 1082-1090, 2010.
- Kapoor, A. y Yang, R.T., *Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents*. Gas Separation & Purification, 3, 187-192, 1989.
- Kastanaki, E., Vamvuka, D., Grammelis, P. y Kakaras, E., *Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization*. Fuel Processing Technology 78, 159-166, 2002.
- Kikkinides, E.S., Yang, R.T. y Cho, S.H., *Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32, 2714-2720, 1993.
- Kizzie, A.C., Wong-Foy, A.G. y Matzger, A.J., *Effect of humidity on the performance of microporous coordination polymers as adsorbents for CO<sub>2</sub> capture*. Langmuir, 27, 6368-6373, 2011.
- Ko, D., Siriwardane, R. y Biegler, L.T., *Optimization of pressure swing adsorption and fractionated vacuum pressure swing adsorption processes for CO<sub>2</sub> capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 8084-8094, 2005.
- Kyaw, K., Shibata, T., Watanabe, F., Matsuda, H. y Hasatani, M., *Applicability of zeolite for CO<sub>2</sub> storage in a CaO-CO<sub>2</sub> high temperature energy storage system*. Energy Conversion & Management 38, 1025-1033, 1997.
- La-Chira, R.R., *Columnas de carbón activado*. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, México, 2010.
- Langmuir, I., *The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption*. Physical Review, 8, 149-176, 1916.

- Lee, J.-S., Kim, J.-H., Kim, J.-T., Suh, J.-K., Lee, J.-M. y Lee, C.-H., *Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X an Zeolite X/Activated carbon composite*. Journal Chemical Engineering, 47, 1237-1242, 2002.
- Lee, K.B. y Sircar, S., *Removal and recovery of compressed CO<sub>2</sub> from flue gas by a novel thermal swing chemisorption process*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 54, 2293, 2008.
- Li, G., Xiao, P., Webley, P. y Zhang, J., *Capture of CO<sub>2</sub> from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X*. Adsorption, 14, 415-422, 2008.
- Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A., *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism*. Carbon, 41, 267-275, 2003..
- Linares-Solano, A., López-González, J. D., Molina-Sabio, M. y Rodríguez-Reinoso, F., *Active carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 30, 65-72, 1980.
- Liu, Z., Wang, L., Kong, X., Li, P., Yu, J. y Rodrigues, A.E., *Onsite CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas by an Adsorption Process in a Coal-Fired Power Plant*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 7355-7363, 2012.
- Lua, A.C. y Guo, J., *Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO<sub>2</sub> activation for gaseous pollutant removal*. Carbon, 38, 1089-1097, 2000.
- Lua, A.C. y Yang, T., *Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell*. Journal of Colloid & Interface Science, 274, 594-601, 2004.
- MAGRAMA, (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). *Inventario de emisiones de gases de efecto invernadero de España, años 1990-2011*. 2013.
- Malbrunot, P., Vidal, D. y Vermesse, J., *Adsorbent helium density measurement and its effect on adsorption isotherms at high pressure*. Langmuir, 13, 539-544, 1997.
- Marcilla, A.F., *Carbones activados a partir de cáscaras de almendra*. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1982.
- Marsh, H. y Rodríguez-Reinoso, F., *Activated Carbon*. Elsevier ltd ISBN 13: 978 0 08 044463-5, San Diego (USA) 2006.

- Martín, C.F., Plaza, M.G., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C. y Centeno, T.A., *On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons*. Separation & Purification Technology, 74, 225-229, 2010.
- Martínez, J.M., *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.
- Martín-Martínez, J.M., Torregrosa-Maciá, R. y Mittelmeijer-Hazeleger, M.C., *Mechanism of adsorption of CO<sub>2</sub> in the micropores of activated anthracite*. Fuel, 74, 111-114, 1995.
- McCabe, W.L., Smith, J.C. y Harriot, P., *Unit operations of chemical engineering*. McGraw Hill Chemical Engineering Series, Boston, 2005.
- Merel, J., Clausse, M. y F.Meunier, *Experimental investigation on CO<sub>2</sub> post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13X and 5A zeolites*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 209-215, 2008.
- Molina-Sabio, M., González, M.T. y Rodríguez-Reinoso, F., *Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon*. Carbon, 34, 505-509, 1996.
- Morales, A.M., *Simulación molecular del equilibrio de adsorción mediante el método de Montecarlo*. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, 2006.
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marina, F., López-Ramón, M.V. y Alvarez-Merino, M.A., *Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons*. Carbon, 39, 1415-1420, 2001.
- Na, B.K., Koo, K.K., Eum, H.M., Lee, H. y Song, H.K., *CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by PSA process using activated carbon*. Korean Journal Chemical & Energy, 18, 220-227, 2001.
- Nabil, T., Georges, G. y Cecile, V., *Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3, 519-527, 2009.
- NOAA, (National Oceanic and Atmospheric Administration). *Earth System Research Laboratory*. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo> último acceso: 2 Mayo 2013.
- Noh, J.S. y Schwarz, J.A., *Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration*. Journal of Colloid and Interface Science, 130, 157-164, 1989.

- Oberlin, A., Vilely, M. y Combaz, A., *Influence of elemental composition on carbonization: pyrolysis of kerosene Shale and Kuckersite*. Carbon, 18, 347-353, 1980.
- Oliveira, E.L.G., Grande, C.A. y Rodrigues, A.E., *CO<sub>2</sub> sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures*. Separation & Purification Technology, 62, 137-147, 2008.
- Oreskes, N., *The Scientific Consensus on Climate Change*. Science, 306, 1686, 2004.
- Otowa, T., Nojima, Y. y Miyazaki, T., *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification*. Carbon, 35, 1315-1319, 1997.
- Pan, P., Ritter, J.A. y Balbuena, P.B., *Examination of the approximations used in determining the isosteric heat adsorption from the Clausius-Clapeyron equation*. Langmuir, 14, 6323-6327, 1998.
- Paraskeva, P., Kalderis, D. y Diamadopoulos, E., *Production of activated carbon from agricultural by-products*. Chemical Technology & Biotechnology, 83, 581-592, 2008.
- Park, J.H., Beum, H.T. y Kim, J.N., *Numerical analysis on the power consumption of the PSA process for recovering CO<sub>2</sub> from flue gas*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 4122-4131, 2002.
- Park, S.-J. y Jung, W.-Y., *Preparation and Structural Characterization of Activated Carbons Based on Polymeric Resin*. Journal of Colloid & Interface Science, 250, 196-200, 2002.
- Pis, J. J., Mahamud, M., Pajares, J. A., Parra, J. B. y Bansal, R.C., *Preparation of active carbons from coal. Part III. Activation of char*. Fuel Processing Technology, 57, 149-161, 1998.
- Pis, J.J., Fuertes, A.B., Pérez, A.J., Lorenzana, J., Mendioroz, S. y Pajares, J.A., *Modification of textural properties of Spanish coal derived chars by activation with carbon dioxide*. Fuel Processing Technology, 24, 305-310, 1990.
- Plaza, M.G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F. y Pis, J.J., *CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons*. Fuel, 86, 2204-2212 2007.

- Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Casal, M.D., Martín, C.F., Feroso, J., Rubiera F. y Pis, J.J. *Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents*, Journal of Environmental Engineering , 135, 426-432, 2009.
- Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Feroso J., Casal, M.D., Martín, C.F., Rubiera, F. y Pis, J.J. *Development of low-cost biomass bases adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture*. Fuel, 88, 2442-2447, 2009.
- Presser, V., McDonough, J., Yeon, S.-H. y Gogotsi, Y., *Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon*. Energy & Environmental Science, 4, 3059-3066, 2011.
- PTECO<sub>2</sub>, *Plataforma Tecnológica Española del CO<sub>2</sub>*. 2011.
- Radosz, M., Hu, X., Krutkramelis, K. y Shen, Y., *Flue-Gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low-cost multifunctional carbon filter for "Green" Energy Producers*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 3783-3794, 2008.
- Rodríguez, J.P., *Modificación y Caracterización Calorimétrica de Carbón Activado Granular, para la Remoción de Cd (II) y Ni (II) en Adsorción Simple y Competitiva*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- Rodríguez-Reinoso, F. y Molina-Sabio, M., *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview*. Carbon, 30, 1111-1118, 1992.
- Rodríguez-Reinoso, F., *Carbón activado. Estructura, preparación y aplicaciones*, Ed. CEDEX. Vol. 97, 1997.
- Rodríguez-Reinoso, F., López-González, J.d.D. y Berenguer, C., *Activated carbons from almond shells. I: preparation and characterization by nitrogen adsorption*. Carbon, 20, 513-518, 1982.
- Rodríguez-Reinoso, F., López-González, J.d.D. y Berenguer, C., *Activated carbons from almond shells. II: characterization of the pore structure*. Carbon, 22, 13-18, 1984.
- Rodríguez-Reinoso, F., *Physical Activation: Basis and Technology*. Ciencia y Tecnología del Carbón Activado. Universidad de Alicante, 1994.
- Roskill, *Metals and minerals reports. The Economics of Activated Carbon*, 8th Edition, roskill: London (UK) . 2008.

Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, K., *Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications*. Academic Press ISBN 0-12-598920-2, San Diego (USA) 1999.

Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and Sons, New York, 1984.

Ruthven, D.M., Farooq, S. y Knaebel, K.S., *Pressure swing adsorption*. John Wiley & Sons, Inc., 1994.

Sepúlveda, A., Bustamante, F., Silvestre, J., Suárez, S. y Orozco, N., *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. Cooperación Iberoamericana, Argentina, 2008.

Sevilla, M. y Fuertes, A.B., *Sustainable porous carbons with a superior performance por CO<sub>2</sub> capture*. *Energy & Environmental Science*, 4, 1765-1771, 2011.

Shen, C.M. y Worek, W.M., *Cosorption characteristics of solid adsorbents*. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 37, 2123-2129, 1994.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, L.A., Rouquerol, J. y Siemieniowska, T., *Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity*. *Pure & Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.

Sircar, S. y Cao, D.V., *Heat of adsorption*. *Chemical Engineering & Technology*, 25, 945-948, 2002.

Sircar, S. y Myers, A.L., *Gas Separation by Zeolites, Chapter 22. Handbook of Zeolite Science and Technology*. Eds. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, and P.K. Dutta, Marcel Dekker, Inc, New York, 2003.

Siriwardane, R.V., Shen, M.-S., Fisher, E.P. y Losch, J., *Adsorption of CO<sub>2</sub> on zeolites at moderate temperatures*. *Energy & Fuels*, 19, 1153-1159, 2005.

Siriwardane, R.V., Shen, M.-S., Fisher, E.P. y Poston, J.A., *Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon*. *Energy & Fuels*, 15, 279-284, 2001.

Snoeyink, V. L. y Weber, W. J., *The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups*. *Environmental Science & Technology*, 1, 228-234, 1967.

- Suaréz, L.C., *Interacción superficie-fluido*. En: Introducción a la catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 64-80, 2002.
- Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.-H. y Long, J.R., *Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 112, 724-781, 2012.
- Takamura, Y., Narita, S. y Aoki, J., *Evaluation of dual-bed pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub> recovery from boiler exhaust gas*. Separation & Purification Technology, 24, 519-528, 2001.
- Toles, C. A., Marshall, W. E., Johns, M. M., Wartelle, L. H. y McAloon, A., *Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production*. Bioresource Technology, 71, 87-92, 2000.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Wartelle, L.H. y McAloon, A., *Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production*. Bioresource Technology, 75, 197-203, 2000b.
- Torregrosa, R. y Martín-Martínez, J., *Activation of lignocellulosic materials: a comparison between chemical, physical and combined activation in terms of porous texture*. Fuel, 70, 1173-1180, 1991.
- Toth, J., *Adsorption. Theory, modeling and analysis*. Marcel Dekker, New York, 2002.
- Toth, J., *Isotherms equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces*, in *1st International Conference on Fundamentals of Adsorption*. 1983: Germany.
- Trading, Y.S., [http://ystradingcompany.com/almond\\_production/1015](http://ystradingcompany.com/almond_production/1015), 2012.
- UNEP/GRID-Arendal:<http://www.grida.no/publications/vg/climate/page/3058.aspx> 2002.
- Vagner, C., Fiqueneisel, G., Zimny, T. y Weber, J.V., *Water vapour adsorption on activated carbons: comparison and modelling of the isotherms in static and dynamic flow conditions*. Fuel Processing Technology, 77-78, 409-414, 2002.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. y Velan, M., *Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application two-parameter and three-parameter isotherm models*. Journal of Hazardous materials, B:133, 304-308, 2006.

Volesky, B., *Sorption and biosorption*. B.V. Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Montreal, 2003.

Wahby, A., Ramos-Fernández, J.M., Martínez-Escandell, M., Sepúlveda-Escribano, A., Silvestre-Albero, J. y Rodríguez-Reinoso, F., *High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO<sub>2</sub> Adsorption*. *Chemistry & Sustainability*, 3, 974-981, 2010.

Wang, L., Liu, Z., Li, P., Yu, J. y Rodrigues, A.E., *Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process*. *Chemical Engineering Journal*, 197, 151-161, 2012.

Wang, Y. y Levan, M.D., *Adsorption Equilibrium of carbon dioxide and water vapor on Zeolite 5A and 13X and Silica Gel: Pure components*. *Journal Chemical Engineering*, 54, 2839-2844, 2009.

Wendlandt, W.W., *Thermal Analysis*. 3<sup>a</sup> Ed., John Wiley and Sons, ISBN 0-471-88477-4, New York, 1986.

Wu, F.-C., Wu, P.-H., Tseng, R.-L. y Juang, R.-S., *Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption*. *Journal of Environmental Management*, 91, 1097-1102, 2010.

Yang, K., Peng, J. y Xia, H., *Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells*. Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2010. In Press.

Yang, T. y Lua, A.C., *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation*. *Microporous & Mesoporous Materials*, 63, 113-124, 2003.

Yong, Z., Mata, V. y Rodriguez, A.E., *Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures*. *Journal Chemical Engineering*, 45, 1093-1095, 2000.

Yoon, S.-H., Lim, S., Song, Y., Ota, Y., Qiao, W., Tanaka, A. y Mochida, I., *KOH activation of carbon nanofibers*. *Carbon*, 42, 1723-1729, 2004.

Yunfeng, H., Jeong-Ho, Y. y Seaton, N.A., *Adsorption equilibrium of binary methane/ethane mixtures in BPL activated carbon: isotherms and calorimetric heats of adsorption*. *Langmuir*, 20, 6668-6678, 2004.

Zanzi, R., Bai, X. y Capdevila, P., *Pyrolysis of Biomass in Presence of Steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products*, in *6° World Congress of Chemical Engineering*. Australia, 2001.

Zhang, J. y Webley, P.A., *Cycle Development and Design for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas by Vacuum Swing Adsorption*. *Environmental Science & Technology*, 42, 563-569, 2008a.

Zhang, J., Webley, P.A. y Xiao, P., *Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas*. *Energy Conversion and Management*, 49, 346-356, 2008.

Zhu, W., Kapteijn, F. y Moulijn, J.A., *Equilibrium adsorption of light alkanes in silicalite-1 by inertial microbalance technique*. *Adsorption*, 6, 159-167, 2000.

## **8. ANEXO**



---

## **PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL**

- Plaza M.G., González A. S., Pevida C., Pis J. J., Rubiera F. *Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture application*. Applied Energy, 99 272-279, 2012.
- González A. S., Plaza M. G., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C. *Postcombustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents from spent coffee grounds*. Energy Procedia. *En Prensa*.
- González A. S., Plaza M. G., Rubiera F., Pevida C. *Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture*. Chemical Engineering Journal, 230, 456-465, 2013.

## **PATENTES Y MODELOS DE UTILIDAD**

- Solicitud de Patente: P201331003. *Procedimiento de obtención de un adsorbente que utiliza residuos de café postconsumo y su utilización para la adsorción de CO<sub>2</sub>*.

## **COMUNICACIONES A CONGRESOS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL**

- González A. S., Plaza M. G., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C. *Towards inexpensive and sustainable postcombustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents*. 11<sup>th</sup> International Conference Greenhouse Gas Control Technologies, Kioto, 2012.
- González A. S., Plaza M. G., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C., *Captura de CO<sub>2</sub> postcombustión mediante adsorción con adsorbentes biomásicos*. XII Reunión del Grupo Español del Carbón, Madrid, 2013.

## **PARTICIPACIÓN EN OTRAS ACTIVIDADES A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL**

- 7th IEA GHG International CCS Summer School. University of Nottingham, from the 21<sup>st</sup>-26<sup>th</sup> of July, 2013.





## Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications

M.G. Plaza, A.S. González, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera\*

*Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain*

### HIGHLIGHTS

- ▶ Low-cost carbons with high CO<sub>2</sub> uptake and selectivity are produced from coffee grounds.
- ▶ Chemical activation is compared to physical activation.
- ▶ KOH activation leads to carbons with higher CO<sub>2</sub> uptake.
- ▶ Coffee grounds activated with CO<sub>2</sub> present higher CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 November 2011  
 Received in revised form 5 March 2012  
 Accepted 18 May 2012  
 Available online 22 June 2012

#### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture  
 Activated carbon  
 Coffee residues

### ABSTRACT

In this work spent coffee grounds from single-use capsules were used as the starting material for producing low-cost activated carbons. The activation conditions were selected and optimised to produce microporous carbons with high CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity, thus with potential to be used as adsorbents in postcombustion CO<sub>2</sub> capture applications. Two activation methods are compared: physical activation with CO<sub>2</sub> and chemical activation with KOH. The first method is considered less contaminant; however, leads to carbons with lower textural development and thus lower CO<sub>2</sub> adsorption capacity than those obtained by activation with KOH. On the other hand, multicomponent adsorption cyclic experiments pointed out that the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of physically activated carbons is higher than that of chemically activated carbons.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Global emissions of carbon dioxide, considered to be the main contributor of global warming, increased by 45% between 1990 and 2010. Consumption of coal and natural gas (responsible for about 40% and 20% of total CO<sub>2</sub> emissions, respectively) both grew in 2010 by 7% and cement production emissions (contributing 4% to the total) by 11%. Increased energy efficiency, nuclear energy and the growing contribution of renewable energy are not compensating for the globally increasing demand for power and transport. This illustrates the large and joint effort still required for mitigating climate change [1]. IEA analysis suggests that Carbon Capture and Storage (CCS) will play a vital role in worldwide, least-cost efforts to limit global warming, contributing around one-fifth of required emissions reductions in 2050 [2]. Although lower energy penalties can be expected from applying carbon capture (CC) to an integrated gasification combined cycle [3], this technology still seems a risky option to mitigate CO<sub>2</sub> emissions of coal fired power plants due to the cost associated to the

integrated gasification combined cycle (IGCC) technology [4]. The main attractive of postcombustion CO<sub>2</sub> capture is that it can be used for retrofitting existing facilities [5–7]. The CO<sub>2</sub> present in the flue gas produced at these sources can be separated for ulterior transport and storage by a number of techniques: absorption, adsorption, separation with membranes, cryogenic distillation, etc. [5,8,9]. Absorption with aqueous solutions of alkanolamines is a mature technology that has been extensively used in the sweetening of natural gas, and therefore is the natural extension for postcombustion applications, where CO<sub>2</sub> is present at low partial pressures. However, the high energy penalty associated to the regeneration of the solvent (steam consumption accounts for over 50% of the overall operating costs [10]) has driven much research effort in the search of less energy-intensive alternatives.

Adsorption, also a mature technology used industrially for the separation of air and the purification of H<sub>2</sub> among other applications [11,12], has been proposed as a candidate to reduce the cost associated to postcombustion CO<sub>2</sub> capture [13–16]. Many adsorbents have been studied for CCS applications: zeolites, activated carbons, calcium oxides, hydrotalcites, MOFs, etc. [14,17–22]. The high pore volume and tailoring properties make MOF promising adsorbents for gas separation applications yet they are not mature.

\* Corresponding author. Tel.: +34 985 11 90 90; fax: +34 985 29 76 62.  
 E-mail address: [frubiera@incarcsic.es](mailto:frubiera@incarcsic.es) (F. Rubiera).

Zeolite 13X is a mature adsorbent that presents high CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity, but requires relatively high energy for regeneration and its CO<sub>2</sub> adsorption capacity is highly sensitive to moisture [23] which represents an important drawback for post-combustion applications. The heat of adsorption of CO<sub>2</sub> over an activated carbon is ca. 20 kJ/mol [24] which is almost half of zeolite 13X [25] and nearly a quarter of Mg-MOF-74 [26]. Activated carbons present a series of advantages that makes them appealing adsorbents for postcombustion applications: low cost, stability under moisture conditions, and ease of regeneration [12,16,27–29].

The production of low-cost activated carbon from biomass residues either by physical or chemical activation is a well-established technology [30–32]. Physical activation is commonly carried out in a two-step process: first a carbonaceous precursor is carbonised in inert atmosphere and subsequently the resulting char is partially gasified with carbon dioxide, steam or air. Usually carbonisation temperature ranges between 673 and 1123 K, and activation temperature between 873 and 1173 K. Chemical activation makes use of dehydrating agents or oxidants (the most common being KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and ZnCl<sub>2</sub>), and can be carried out in a single step process at lower temperatures than physical activation. However, the use of chemical products is less desirable in an environmentally friendly scenario.

The consumption of easy-to-use single-cup serving coffee capsules has become very popular in the last few years, driving an increasing public concern about the disposal of the used capsules. Nestlé has addressed the subject by providing dedicated capsule collecting points (over 7000 in 15 countries by the end of 2010) with the final aim of recycling the aluminium [33]. Waste coffee is separated from the aluminium container and used together with other organic residues to form compost. Although the recovery of the aluminium used to produce the capsules is the most crucial part of this recycling process, the spent coffee grounds might have applications with greater added value than compost production. Of course, spent capsules are not the solely source of coffee grounds. Approximately 20% of the global production of green coffee beans (6.6 million tons in 2001/2002) are used for instant coffee production [34]. For each kg of soluble coffee produced, near 0.91 kg of coffee grounds are obtained [35]. Coffee grounds can be considered pollutant due to its high carbon content, which will consume a high amount of oxygen to degrade. Even more, by simply piling them up, they can ferment and/or combust spontaneously, so they cannot be disposed without being previously treated [35]. Coffee grounds are usually used as fuel in the boilers of the soluble coffee industry, as they present a heat value similar to that of coal [35,36]. However, it would be highly desirable to find alternative sustainable uses of this abundant residue from the food industry. Apart from burning and compost production, coffee grounds can be used for soil remediation, activated carbon production [37–41] or biodiesel production [42]. In the case of the exploitation of coffee grounds for biodiesel production, the resulting solid waste could still be used for the production of activated carbon [43]. Microwave heat treatment in air has been proposed as an energy-saving method for producing low surface area carbonaceous materials that might be useful for basic dye removal [39]. The production of activated carbon from coffee waste by chemical activation with carbonates for later use in industries of environmental engineering or foodstuff is patented [44]. Activated carbons from coffee grounds have also been obtained by chemical activation with phosphoric acid [37], mixtures of phosphoric acid and zinc chloride [41], and potassium hydroxide [38].

In the present work two different methods are studied for the production of low-cost carbon adsorbents from spent coffee grounds: chemical activation with KOH and physical activation with CO<sub>2</sub>. The properties of the final carbons depend on the preparation conditions: activating agent, temperature, and length

of the treatment. Focus was made in developing the narrow micro-porosity as this has proven to be the key factor in maximising CO<sub>2</sub> adsorption capacity in postcombustion conditions [45]. The texture of the carbons was characterised by physical adsorption, and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity in pure CO<sub>2</sub> flow was evaluated between 298 and 373 K by means of a thermogravimetric analyser. Moreover, adsorption/desorption cycles in pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, and also in diluted CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/He streams were carried out to prove the high selectivity, stability and ease of regeneration of these materials.

## 2. Materials and methods

Spent Nespresso® coffee grounds (from now on referred to as N) were used as the starting material for the development of activated carbons through two different methods: physical activation with CO<sub>2</sub> and chemical activation with KOH. Prior to any treatment, the spent coffee grounds were disposed in large trays and dried in a forced-air convection oven at 373 K for 4 h. The proximate and ultimate analyses are shown in Table 1. Table 2 summarises the experimental conditions of the activation processes carried out. To compare the different activation methods, the carbon yield was calculated and referred to the mass of dry coffee grounds (Table 3).

### 2.1. Activation with KOH

Prior to carry out the activation with KOH, a batch of 20 g of spent coffee grounds were carbonised in a ceramic reactor (i.d. 27 mm) inside a horizontal tube furnace (Carbolite) at 673 K under nitrogen flow (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) to reduce the volatile matter content of the starting material. To carry out the activation, 1 g of this low-temperature char (NCL) was placed forming a fine film over a ceramic tray, and covered with a layer of solid KOH. The mixture was then heated at 5 K min<sup>-1</sup> up to 673 K under 300 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of nitrogen flow in a GSM type furnace from Carbolite. This temperature was held for 1 h to allow KOH to melt, dehydrate and mix intimately with the coffee char [46]. Activation was completed by heating the mixture up to 873 K under 300 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of nitrogen flow, and holding this temperature for 1 h. After cooling down in nitrogen flow, the samples were thoroughly washed with distilled water until neutral pH was attained, and dried at 383 K for 24 h in a forced-air convection oven. Several weight ratios KOH/char were used: 1, 2, 3 and 4. The chemically activated samples were denoted as NCLKy, where y accounts for the KOH/char ratio used. It was also intended to activate the coffee grounds in a single stage, departing directly from the coffee grounds (N) instead of the low-temperature carbonised product (NCL), but the obtained carbon yields were excessively low (results not shown). The effect of activation temperature was also assessed at a fixed KOH/char ratio of 3. Only the results for the sample obtained at 973 K are presented (NCLK3b), due to the low carbon yield obtained at 1073 K.

### 2.2. Activation with CO<sub>2</sub>

Prior to carry out the activation with CO<sub>2</sub>, a batch of 20 g of spent coffee grounds were carbonised in a ceramic reactor (i.d.

**Table 1**  
Proximate and ultimate analyses of the Nespresso® coffee grounds (N) and the carbonised products at 673 and 873 K (NCL and NCH, respectively).

Sample	Proximate analysis (% db)		Ultimate analysis (% daf)			
	VM	Ash	C	H	N	O
N	82.9	1.3	56.4	7.0	2.6	34.0
NCL	24.9	3.4	81.2	3.7	4.8	10.3
NCH	4.5	14.6	86.3	2.5	4.9	6.3

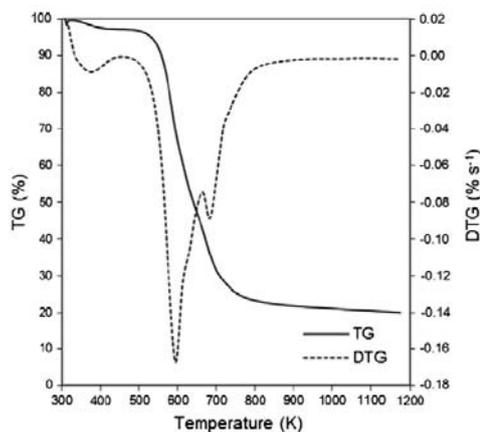
**Table 2**  
Description of the activation conditions used to produce activated carbons from spent coffee grounds.

Sample	Precursor	Temperature (K)	Heating rate (K min <sup>-1</sup> )	KOH/char (weight ratio)	Gas	Flow rate (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )
NCLK1	NCL	873	5	1	N <sub>2</sub>	300
NCLK2	NCL	873	5	2	N <sub>2</sub>	300
NCLK3	NCL	873	5	3	N <sub>2</sub>	300
NCLK4	NCL	873	5	4	N <sub>2</sub>	300
NCLK3b	NCL	973	5	3	N <sub>2</sub>	300
NCHA29	NCH	973	~25 (N <sub>2</sub> )	–	CO <sub>2</sub>	10
NCHA36	NCH	973	~25 (N <sub>2</sub> )	–	CO <sub>2</sub>	10
NCHA41	NCH	973	~25 (N <sub>2</sub> )	–	CO <sub>2</sub>	10

**Table 3**  
Carbon yield, point of zero charge and helium density of the samples.

Sample	Yield (g/100 g N)	Helium density (g cm <sup>-3</sup> )	pH <sub>PZC</sub>
N	100	1.37	5.2
NCL	29	1.31	8.6
NCH	23	1.44	9.6
NCLK1	7	1.76	7.6
NCLK2	12	1.57	7.4
NCLK3	13	1.55	7.9
NCLK4	15	1.79	7.9
NCLK3b	9	2.10	8.4
NCHA29	16	1.89	9.9
NCHA36	15	1.72	10.1
NCHA41	14	1.83	10.0

27 mm) inside a horizontal tube furnace at 873 K under nitrogen flow (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). This temperature is sufficient to produce a high quality charcoal with reduced volatile matter content (see Fig. 1 and Table 1). The resulting char (NCH) was then activated at 973 K using a carbon dioxide flow of 10 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> in batches of around 3 g in a double jacket quartz reactor (i.d. 20 mm) inside a vertical tube furnace up to three different burn-off degrees (defined as the g lost during activation per 100 g of initial char): 29%, 36% and 41%. The samples will be referred to as: NCHA29,



**Fig. 1.** Pyrolysis of Nespresso<sup>®</sup> coffee grounds in 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of nitrogen flow at a heating rate of 15 K min<sup>-1</sup>.

NCHA36 and NCHA41, respectively. The activation conditions were selected according to the results of a non-isothermal reactivity test carried out in a thermogravimetric analyser under CO<sub>2</sub> flow, and the research group experience [47–49]. Higher burn-off degrees were avoided to prevent the widening of the micropores. These activation conditions (low CO<sub>2</sub> flowrate and moderate temperature and burn-off) promote homogeneous gasification throughout the whole porous structure and the desired texture development in the micropore domain.

### 2.3. Characterisation

The density of the samples was measured through helium pycnometry at 308 K in an Accupyc 1330 from Micromeritics. The acid/basic character of the obtained carbons was assessed by measuring the pH of carbon suspensions in equilibrium with distilled water under inert atmosphere: the average pH for the suspensions with 10–18 wt.% solid is taken as the pH<sub>PZC</sub> [50]. The morphology of the samples was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a FEI Quanta<sup>™</sup> 650 FEG. The scarce inorganic matter found in the backscattered electron images was analysed by Energy Dispersive X-ray microanalysis (EDX).

The porous texture of the samples was characterised by physical adsorption of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at 77 and 273 K, respectively, in a TriStar 3000 apparatus from Micromeritics. Prior to adsorption measurements, the samples were evacuated overnight at 373 K. CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K allows the assessment of narrow microporosity (below 1 nm) whereas N<sub>2</sub> adsorption at 77 K covers wider porosity. The micropore volume was determined making use of the Dubinin–Radushkevich (DR) equation assuming an affinity coefficient of 0.34 for N<sub>2</sub> and 0.36 for CO<sub>2</sub> [51]. The average micropore width (L) was calculated through the Stoeckli–Ballarín equation [52]. The total pore volume (V<sub>p</sub>) was calculated from the amount of N<sub>2</sub> adsorbed at a relative pressure of 0.99, and the BET surface area from the Brunauer–Emmett–Teller equation [53].

### 2.4. CO<sub>2</sub> adsorption measurements

The CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the materials at 298 K and atmospheric pressure was assessed by means of a thermobalance TGA92, from Setaram, in pure CO<sub>2</sub> flow [54]. Prior to the adsorption measurements the samples were dried in 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of Ar flow at 373 K for 1 h, and then allowed to cool down to 298 K. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity is assessed from the mass gain experienced by the sample when the gas is switched from Ar to CO<sub>2</sub>, and is expressed in terms of mmol of CO<sub>2</sub> adsorbed per g of dry carbon. To assess the effect of temperature upon the CO<sub>2</sub> capture performance, the furnace temperature was raised at 0.5 K min<sup>-1</sup> up to 373 K under CO<sub>2</sub> flow once the adsorption equilibrium was attained at 298 K.

The cyclic behaviour of selected adsorbents was evaluated in a thermogravimetric analyser TGA/DSC1 STAR<sup>®</sup> System from Mettler Toledo. After an initial conditioning step carried out in 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of helium at 373 K for 1 h, the samples were subjected to adsorption and desorption cycles at a constant temperature of 323 K and at atmospheric pressure. Adsorption/desorption cycles were carried out by switching automatically the feed gas between helium and the desired adsorbate each 30 min. Four different feed compositions were studied: 100% CO<sub>2</sub>, 100% N<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub> in He and 10% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Due to the use of mixtures (multicomponent adsorption) the mass uptake is expressed as percentage. For each cycle, the initial mass (by the end of the previous desorption step in helium) was taken as reference; thus the value presented here refers to the working capacity of the adsorbent in the evaluated conditions.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 represents the pyrolysis of the starting coffee grounds under  $N_2$  flow at a heating rate of  $15\text{ K min}^{-1}$ . Adsorbed water is released at near 400 K. The greater mass loss takes place between 500 and 800 K, corresponding to the decomposition of volatiles present in the biomass. In this temperature range two maxima can be differentiated: the first at near 600 K, due to the decomposition of hemicellulose, with an elbow *ca.* 630 K attributed to cellulose, and the second at near 680 K due to the decomposition of lignin, which will be the main contributor to the final mass of the char [55]. The small and progressive mass loss above 800 K is due to the char consolidation. Oxygen rich feedstocks, with high hemicellulose and cellulose contents, such as the present case, are expected to lead to carbons with a predominantly microporous structure [56,57], which is highly desirable for the adsorption of carbon dioxide.

The starting Nespresso® coffee grounds present very low ash content (see Table 1), thus showing an adequate precursor for developing activated carbons. The volatile matter content is above 80 wt.%, which is typical for lignocellulosic materials commonly used in the preparation of activated carbons [32,47,48]. The spent coffee grounds present a mild acidic surface, related with its elevated oxygen content. The elemental analysis is in good agreement with published values for coffee grounds from different origins [35,39]. The EDX microanalysis of the ash showed variable amounts of Ca, Al, K, Si, and P and lesser amounts of Mg, Fe and Na.

Carbonisation increases the carbon content of the samples, due to the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin, rich in oxygen and hydrogen. Increasing carbonisation temperature from 673 to 873 K decreases the carbon yield from 29% to 23%, due to further primary decomposition of the biomass volatiles (mainly lignin in this temperature range) and through the secondary decomposition and stabilisation of the char [32]. The carbonised coffee grounds present a basic surface with a nitrogen content of near 5 wt.%, which are *a priori* suitable properties for the adsorption of  $CO_2$  [47,48,58–60].

The SEM images of the samples are shown in Fig. 2. The release of volatiles leads to a progressively less dense morphology, accompanied by a reduction in particle size. In the images it can be appreciated that physical activation preserves the morphology of the starting char whereas chemical activation causes substantial particle shrinkage. This effect has also been observed in the SEM images from other KOH biomass-based activated carbons [61]. Backscattered electron images showed scarce mineral matter in all the studied samples, and the EDX analysis showed no higher potassium concentration for sample NCLK3.

The carbon yield, helium density and  $pH_{PZC}$  of the materials are summarised in Table 3. The carbon yield of the chemically activated samples increased with the ratio KOH/char used at 873 K, but decreased by increasing the temperature for a ratio KOH/char of 3. The carbon yield of physical activation decreases with the burn off attained; that is, with the length of the treatment. For the burn off degrees considered, up to 41%, the yield of physical activation is similar or slightly above that of the chemical activation. Activation increases the density of the carbons due to the preferential elimination of the disorganised carbon that blocks the entrance of the internal porosity of the chars, and also to the break of bonds and the removal of cross-links and carbon atoms which facilitate the atomic rearrangement and thus the densification of the material. Densification is favoured with increasing temperature, as can be seen from comparison between samples NCLK3 and NCLK3b. For a given temperature, 973 K, chemical activation leads to denser carbons (NCLK3b) than physical activation (NCHA series). This could be a consequence of the greater particle

shrinkage produced by chemical activation. From Table 3 it can also be seen that activation with  $CO_2$  increases slightly the basicity of the carbon surface, leading to basic carbons, whereas samples treated with KOH are only slightly basic, with near neutral  $pH_{PZC}$ . The increase in pH observed for sample NCHA29 compared to that of char NCH can be attributed to the fact that the activation temperature is 100 K above that of carbonisation. The pH increase with burn off is probably due to formation of basic oxygen surface complexes during the activation process [62]. The lower pH observed for NCLK series compared to NCH and NCL might be attributed to the formation of acidic oxygen groups (R-COOH and R-OH) during KOH activation [46].

Figs. 3 and 4 show the adsorption isotherms of  $N_2$  and  $CO_2$  at 77 and 273 K, respectively. The shape of the  $N_2$  adsorption isotherms and the nearly absence of hysteresis loops point out that all the carbons are essentially microporous. This is highly desirable, as the micropore volume is intrinsically related to the  $CO_2$  adsorption capacity at atmospheric pressure [45]. NCL char presents almost negligible  $N_2$  adsorption due to diffusion limitations at this temperature; however its incipient microporosity results accessible to  $CO_2$  at 273 K. Char NCH, obtained at higher temperature, presents already accessible porosity to the  $N_2$  molecule at 77 K. The samples activated with  $CO_2$  (NCHA series) present an intermediate texture development between the NCH char and the samples activated with KOH (NCLK series), as can be seen from the amount adsorbed of  $N_2$  and  $CO_2$ .  $CO_2$  gasifies first the carbon, removing first the most reactive carbon deposits formed during carbonisation and then developing the microporosity of the initial char, NCH. The porosity formed upon KOH activation is believed to be due to the intercalation of potassium compounds in the carbon matrix that causes the separation and deformation of the lamellae [63]. These compounds are removed during the washing step leading to permanent porosity. Carbon can also be consumed in this process by potassium reduction and through gasification with evolved gases [64]. Table 4 summarises the textural parameters obtained from the analysis of the previously presented adsorption isotherms. It can be observed that the micropore volume ( $V_{DR}$ ) is in general very close to the total pore volume ( $V_p$ ); moreover, most of the developed porosity falls in the narrow microporosity domain (with the exception of sample NCLK3b). The average micropore widths calculated from the  $N_2$  adsorption isotherm ( $L_{DR}$ ) are close to 1 nm (with the exception of samples NCH and NCLK3b). As expected, the pore size widens with the burn off degree for physical activation (NCHA series). No significant differences were observed in the pore volume or pore size by changing the KOH/Char ratio at 873 K. However, an increase in temperature during KOH activation from 873 to 973 K leads to higher BET surface area and total pore volume, formed by wider porosity (see the broader knee of the  $N_2$  adsorption isotherm of sample NCLK3b in Fig. 3 and the linear shape of its  $CO_2$  adsorption isotherm in Fig. 4). This effect has been previously described [65]. Although higher BET surface areas have been reported for activated carbons obtained from coffee grounds activated with KOH at 1073 K [38], this work focuses on the development of the narrow microporosity to maximise  $CO_2$  adsorption. The BET surface areas of the chemically activated samples presented in this work ( $831\text{--}1082\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) can be favourably compared to activated carbons produced from coffee grounds by chemical activation with  $H_3PO_4$  [37] and mixtures of  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$  [41]. The narrow micropore volume ( $W_0$ ), and narrow micropore width ( $L_0$ ) assessed from the  $CO_2$  adsorption isotherms at 273 K by the DR method are also presented in Table 4. Both values are higher for the chemically activated samples, with the exception of NCLK3b, which presents a lower volume of narrow micropores, probably due to the collapse of pore walls at the higher temperature that leads to wider pores.

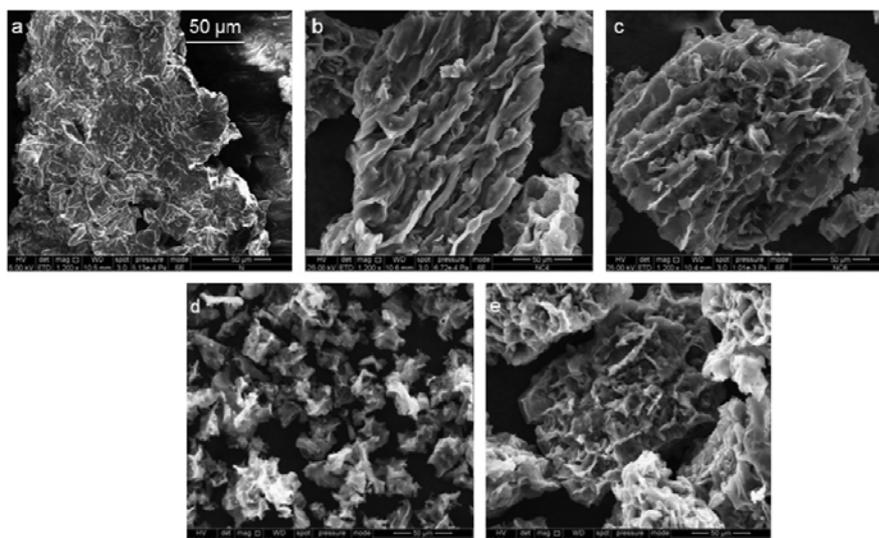


Fig. 2. SEM images of: (a) dried spent coffee grounds (N), (b) char carbonised at 673 K (NCL), (c) char carbonised at 873 K (NCH), (d) carbon activated with KOH (NCLK3), and (e) carbon activated with CO<sub>2</sub> (NCHA29).

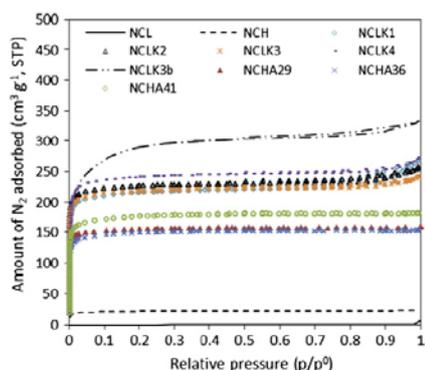


Fig. 3. Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K for the studied samples.

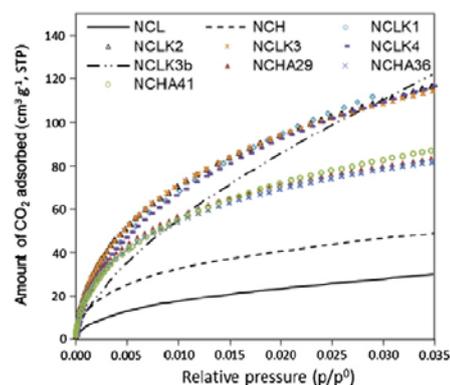


Fig. 4. Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> at 273 K for the studied samples.

Table 5 summarises the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the samples at 273 and 298 K in pure CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure. A commercial peat-based steam-activated carbon used for CO<sub>2</sub> adsorption, R2030CO2 from Norit, has also been included for reference purposes. The carbons obtained from Nespresso® coffee grounds present CO<sub>2</sub> adsorption capacities up to 4.8 mmol g<sup>-1</sup> at 273 K, and 3.0 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K, which are above that of the reference carbon. Samples activated with KOH present the largest CO<sub>2</sub> adsorption capacities, followed by the samples activated with CO<sub>2</sub> that are in the order of the reference carbon (slightly higher at 298 K). The chars present lower adsorption capacities due to their poor textural development. Note that although NCLK3b is the sample with the greatest adsorption capacity at 273 K, this does not hold at 298 K. As temperature increases (and so the kinetic energy of the gas molecules) only the narrower pores are useful for the adsorption of CO<sub>2</sub>.

Fig. 5 shows the results from the non-isothermal capture tests carried out in the thermogravimetric analyser: when temperature

is raised slowly from 298 to 373 K in CO<sub>2</sub> flow, the amount of CO<sub>2</sub> that remains adsorbed on the different samples falls from 2 to 3 mmol g<sup>-1</sup> to a value close to 0.6 mmol g<sup>-1</sup> due to the exothermic nature of the physisorption process. Note that the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed on series NCHA seems to be less sensitive to the slow heating than that of series NCLK. This implies that the adsorbent-adsorbate interactions are stronger for the samples activated with CO<sub>2</sub>. This can be attributed to their narrower porosity and their greater surface basicity.

Sample NCLK3 was subjected to cyclic adsorption/desorption experiments at 323 K and atmospheric pressure. These conditions can be considered representative of a postcombustion capture process. The corresponding results are summarised in Fig. 6: note that the first adsorption step (cycle 0) departs from a different initial state (after the conditioning step at 373 K) and so differs from the following cycles. A cyclic steady state is progressively reached,

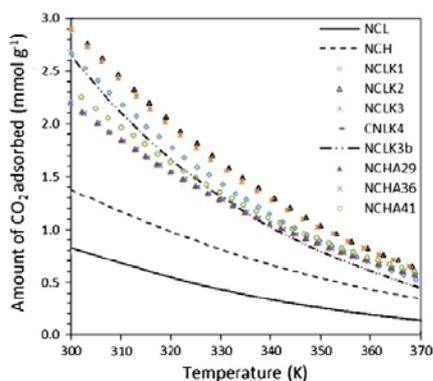
**Table 4**  
Textural parameters of the samples obtained from the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms.

Sample	N <sub>2</sub> adsorption at 77 K				CO <sub>2</sub> adsorption at 273 K	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>DR</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
NCL	–	–	–	0.01	0.09	0.6
NCH	84	0.03	2.1	0.04	0.14	0.5
NCLK1	831	0.34	1.1	0.41	0.41	0.6
NCLK2	876	0.36	1.0	0.40	0.36	0.6
NCLK3	840	0.34	1.0	0.37	0.36	0.6
NCLK4	925	0.38	1.1	0.42	0.33	0.6
NCLK3b	1082	0.44	3.0	0.51	0.22	0.6
NCHA29	593	0.24	0.8	0.24	0.25	0.5
NCHA36	568	0.24	1.0	0.24	0.25	0.5
NCHA41	590	0.24	1.3	0.28	0.27	0.6

S<sub>BET</sub>: surface area calculated by the BET equation; V<sub>DR</sub>: micropore volume determined by the DR equation from the N<sub>2</sub> adsorption isotherm at 77 K; L<sub>DR</sub>: average micropore width calculated through the Stoekli–Ballerini equation; V<sub>p</sub>: total pore volume calculated from the amount of N<sub>2</sub> adsorbed at 77 K at a relative pressure of 0.99; W<sub>0</sub>: narrow micropore volume determined by the DR equation applied to the CO<sub>2</sub> adsorption isotherm at 273 K; L<sub>0</sub>: width of narrow micropores calculated through the Stoekli–Ballerini equation.

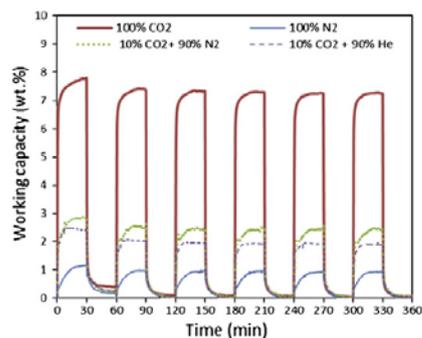
**Table 5**  
CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the samples at 298 K and 101 kPa.

Sample	CO <sub>2</sub> adsorption capacity (mmol g <sup>-1</sup> )	
	273 K	298 K
NCL	1.2	0.8
NCH	2.0	1.4
NCLK1	4.9	2.8
NCLK2	4.4	3.0
NCLK3	4.7	3.0
NCLK4	4.5	2.9
NCLK3b	3.2	2.7
NCHA29	3.5	2.2
NCHA36	3.4	2.3
NCHA41	3.6	2.4
R2030CO2	3.7	2.1



**Fig. 5.** Amount of CO<sub>2</sub> that remains adsorbed over the studied samples in pure CO<sub>2</sub> flow under a heating rate of 0.5 K min<sup>-1</sup>.

in which the mass uptake during the adsorption step equals that released during the desorption step. As expected, the mass uptake is maximum when the sample is exposed to pure CO<sub>2</sub> flow, reaching a steady value of 7.3 wt.% (equivalent to 1.66 mmol CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>)



**Fig. 6.** Adsorption/desorption cycles carried out at 323 K on NCLK3, using helium as purge gas during conditioning and desorption steps, and 100% CO<sub>2</sub> (red thick line), 100% N<sub>2</sub> (blue fine line), 10% CO<sub>2</sub> diluted in N<sub>2</sub> (green dots) or 10% CO<sub>2</sub> diluted in He (violet dashed line) as the feed gas during the adsorption step. (For interpretation of the references to colours in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

from cycle 3 onwards. The mass uptake when the sample is exposed to pure N<sub>2</sub> flow is substantially smaller: 0.9 wt.% (or 0.3 mmol N<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>). The ratio of the adsorption capacities of the pure components at atmospheric pressure is usually taken as a rough estimation of selectivity. The resulting CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> value for NCLK3 is 5 (molar basis). However, in the flue gas the CO<sub>2</sub> represents ordinarily between 3% and 15% by volume, being the main diluent N<sub>2</sub>. Therefore, to assess the adsorption behaviour in a flow with reduced partial pressure of CO<sub>2</sub>, more representative of the postcombustion conditions, two different cyclic experiments were carried out: the first with a feed gas consisting in 10% CO<sub>2</sub> in helium, and the second with 10% CO<sub>2</sub> in nitrogen. Obviously, in both cases the mass uptake experienced by the sample is well below that undergone in pure CO<sub>2</sub> flow due to the reduction in the partial pressure. When the diluting gas is helium (considered inert) the mass uptake (1.9 wt.%) is slightly below that experienced under nitrogen dilution (2.4 wt.%). This indicates that N<sub>2</sub> is coadsorbed with CO<sub>2</sub>. Assuming that the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed is independent of the nature of the diluting gas (only function of the partial pressure of CO<sub>2</sub>), the amount of N<sub>2</sub> coadsorbed can be estimated by difference. A more adequate estimation of selectivity is that given by the separation factor, defined as the ratio of the molar fractions in the adsorbed phase to that of the gas phase [27,66]. The resulting CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity for sample NCLK3 is 13 at cyclic steady state (cycles 3–5).

The same protocol was followed for sample NCHA29 (see Fig. 7). Note that although the working capacity in pure CO<sub>2</sub> is smaller compared to that of NCLK3 (6.6 vs. 7.3 wt.%), the difference seems to diminish at lower partial pressure of CO<sub>2</sub> (1.8 vs. 1.9 wt.% for CO<sub>2</sub> diluted in helium and 2.2 vs. 2.4 wt.% when the diluting agent used is nitrogen). The calculated CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of NCHA29 is higher than that of NCLK3: 6 vs. 5 if the data from pure component adsorption are used directly, and 18 vs. 13 using the proper definition of the separation factor and the data from the experiments with 10% CO<sub>2</sub>. The higher CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of NCHA29 compared to that of NCLK3 can be attributed to the narrower microporosity and/or the more basic character of the physically activated samples. These results, together with the environmental constraints associated to chemical activation, and the higher carbon yield of physical activation for low burn off degrees, encourages the use of physical activation for the production of CO<sub>2</sub> adsorbents from coffee wastes.

Future work will involve testing the materials in a fixed-bed adsorption unit to further study the multicomponent adsorption

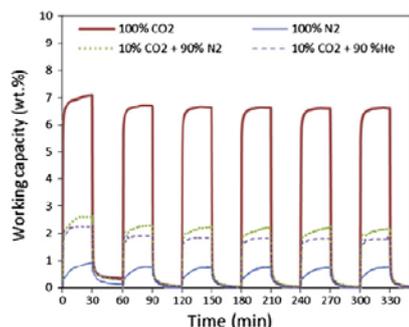


Fig. 7. Adsorption/desorption cycles at 323 K on CNHA29, using helium as purge gas during conditioning and desorption steps, and 100% CO<sub>2</sub> (red thick line), 100% N<sub>2</sub> (blue fine line), 10% CO<sub>2</sub> diluted in N<sub>2</sub> (green dots) or 10% CO<sub>2</sub> diluted in He (violet dashed line) as the feed gas during the adsorption step. (For interpretation of the references to colours in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

equilibrium and kinetics. Cyclic performance under different regeneration conditions: vacuum swing adsorption and/or temperature swing adsorption will also be evaluated [67].

#### 4. Conclusions

In this work low-cost microporous carbons were produced departing from spent Nespresso® coffee grounds through physical and chemical activation. The obtained carbons presented CO<sub>2</sub> adsorption capacities up to 4.8 mmol g<sup>-1</sup> at 273 K, and 3.0 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K, which are above that of a commercial activated carbon taken as reference. Samples activated with KOH showed superior textural development than samples activated with CO<sub>2</sub>. For KOH activation it was found that an increase in the activation temperature increased the wide micro- and mesopore volume of the sample at the expense of the ultramicroporosity.

Adsorption experiments carried out with pure CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure showed that activation with KOH leads to higher CO<sub>2</sub> adsorption capacities than activation with CO<sub>2</sub> due to the superior texture development of the chemically activated samples. However, multicomponent adsorption/desorption cyclic tests carried out at 323 K pointed out that the physically activated samples might be more selective towards CO<sub>2</sub> in postcombustion conditions. Moreover, physical activation presents higher carbon yield than chemical activation for low burn off degrees, and also a lower environmental impact (part of the separated CO<sub>2</sub> could even be used for activated carbon production).

#### Acknowledgements

Work carried out with financial support from the Spanish MICINN (Project ENE2008-05087). A.S.G. acknowledges a contract from the MICINN (FPI program), co-financed by the European Social Fund.

#### References

- [1] Olivier JG, Janssens-Maenhout G, Peters JAHW, Wilson J. Long-term trend in global CO<sub>2</sub> emissions – 2011 report. The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, European Union; 2011.
- [2] IEA. Carbon capture and storage. <http://iea.org/ccs/> [14.11.11].
- [3] Li S, Zhang X, Gao L, Jin H. Learning rates and future cost curves for fossil fuel energy systems with CO<sub>2</sub> capture: Methodology and case studies. *Appl Energy* 2012;93:348–56.

- [4] Hoffmann BS, Szkló A. Integrated gasification combined cycle and carbon capture: a risky option to mitigate CO<sub>2</sub> emissions of coal-fired power plants. *Appl Energy* 2011;88:3917–29.
- [5] IPCC. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: IPCC; 2005. p. 442.
- [6] IEA, UNIDO. Technology roadmap – carbon capture and storage in industrial applications. International Energy Agency, United Nations Industrial Development Organizations; 2011.
- [7] Finkenrath M. Cost of postcombustion carbon dioxide capture from power generation. In: I.E.A. IEA, editor. Paris Cedex: IEA, International Energy Agency; 2011.
- [8] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – the U.S. Department of Energy's Carbon sequestration program. *Int J Greenh Gas Control* 2008;2:9–20.
- [9] Olajire AA. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – a review. *Energy* 2010;35:2610–28.
- [10] Huang B, Xu S, Gao S, Liu L, Tao J, Niu H, et al. Industrial test and techno-economic analysis of CO<sub>2</sub> capture in Huaneng Beijing coal-fired power station. *Appl Energy* 2010;87:3347–54.
- [11] Malek A, Farooq S. Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure swing adsorption. *AIChE J* 1998;44:1985–92.
- [12] Sircar S, Golden TC, Rao MB. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* 1996;34:1–12.
- [13] Davidson RM. Post-combustion carbon-capture solid sorbents and membranes. In: I.C.C. Centre, editor. International Energy Agency (IEA); 2009.
- [14] Sjöström S, Krutka H. Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel* 2010;89:1298–306.
- [15] Ho MT, Allinson GW, Wiley DE. Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:4883–90.
- [16] Radosz M, Hu X, Krutkamelis K, Shen Y. Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for “green” energy producers. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:3783–94.
- [17] Zou Y, Rodrigues AE. Adsorbent materials for carbon dioxide. *Adsorpt Sci Technol* 2001;1(9):255.
- [18] Chaffee AL, Knowles GP, Liang Z, Zhang J, Xiao P, Webley PA. CO<sub>2</sub> capture by adsorption: materials and process development. *Int J Greenh Gas Control* 2007;1:11–8.
- [19] Yazaydin AOzr, Snurr RQ, Park T-H, Koh K, Liu J, LeVan MD, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach. *J Am Chem Soc* 2009;131:18198–9.
- [20] Choi S, Drese JH, Jones CW. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2009;2:796–854.
- [21] Hedin N, Chen L, Laaksonen A. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas—aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale* 2010.
- [22] Samanta A, Zhao A, Shimizu GKH, Sarkar P, Gupta R. Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents – A Review. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:1438–63.
- [23] F. Akhtar, L. Andersson, N. Keshavarzi, L. Bergström. Colloidal processing and CO<sub>2</sub> capture performance of sacrificially templated zeolite monoliths. *Appl Energy*, in press.
- [24] Himeno S, Komatsu T, Fujita S. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *J Chem Eng Data* 2005;50:369–76.
- [25] Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *J Chem Eng Data* 2004;49:1095–101.
- [26] Bao Z, Yu L, Ren Q, Lu X, Deng S. Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a magnesium-based metal organic framework. *J Colloid Interface Sci* 2011;353:549–56.
- [27] Yang RT. Gas separation by adsorption processes. London: Imperial College Press; 1997.
- [28] Siriwardane RV, Shen M-S, Fisher EP, Poston JA. Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. *Energy Fuels* 2001;15:279–84.
- [29] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Casal MD, Martín CF, Fermojo J, et al. Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents. *J Environ Eng* 2009;135:426–32.
- [30] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* 1992;30:1111–8.
- [31] Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. Boca Raton, FL: CRC Press; 2005.
- [32] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:1966–2005.
- [33] Nestlé. Perfecting our packaging solution. <http://www.nestle.com/ecolaboration/medias\_dyn/articles/1800/article/attachment-2.pdf> [cited 11.11.11].
- [34] Niro. Coffee. <http://www.niro.com/niro/cmsresources.nsf/fileName/BNA%20828\_GB\_COFFEE\_1007.pdf?file/BNA%20828\_GB\_COFFEE\_1007.pdf> [cited 11.11.11].
- [35] Silva MA, Nebra SA, Machado Silva MJ, Sanchez CG. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. *Biomass Bioenergy* 1998;14:457–67.
- [36] Sprules RK. Coffee-based solid fuel composition. United States Patent US 5910454; 1999.
- [37] Reffas A, Bernadet V, David B, Reinert L, Lhocine MB, Dubois M, et al. Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and

- adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J Hazard Mater* 2010;175:779–88.
- [38] Evans MJB, Halliop E, MacDonald JAF. The production of chemically-activated carbon. *Carbon* 1999;37:269–74.
- [39] Hirata M, Kawasaki N, Nakamura T, Matsumoto K, Kabayama M, Tamura T, et al. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *J Colloid Interface Sci* 2002;254:17–22.
- [40] Boonamnuayvitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Sep Purif Technol* 2005;42:159–68.
- [41] Namane A, Mekarzia A, Benrachedi K, Belhaneche-Bensema N, Hellal A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ . *J Hazard Mater* 2005;119:189–94.
- [42] Kondamudi N, Mohapatra SK, Misra M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *J Agric Food Chem* 2008;56:11757–60.
- [43] Franca AS, Nunes AA, Oliveira LS. Activated carbons based on solid residues from coffee biodiesel production. *J Biotechnol* 2008;136:5654–5.
- [44] Kuo N-W, Wu P-C. King Car Food Industrial Co., Ltd., Taipei (TW). Method for manufacturing activated carbon from coffee waste. United States Patent US 2003/0196954; 2003.
- [45] Martín CF, Plaza MG, Pis JJ, Rubiera F, Pevida C, Centeno TA. On the limits of  $CO_2$  capture capacity of carbons. *Sep Purif Technol* 2010;74:225–9.
- [46] Otowa T, Nojima Y, Miyazaki T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon* 1997;35:1315–9.
- [47] Plaza MG, Pevida C, Martín CF, Feroso J, Pis JJ, Rubiera F. Developing almond shell-derived activated carbons as  $CO_2$  adsorbents. *Sep Purif Technol* 2010;71:102–6.
- [48] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Feroso J, Casal MD, Martín CF, et al. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion  $CO_2$  capture. *Fuel* 2009;88:2442–7.
- [49] Pis JJ, Mahamud M, Pajares JA, Parra JB, Bansal RC. Preparation of active carbons from coal: Part III: activation of char. *Fuel Process Technol* 1998;57:149–61.
- [50] Noh JS, Schwarz JA. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J Colloid Interface Sci* 1989;130:157–64.
- [51] Dubinin MM. Properties of active carbons. In: Walker J, L P, editors. *Chemistry and physics of carbon*. New York: Marcel Dekker Inc; 1966. p. 51–120.
- [52] Stoeckli F, Ballerini L. Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* 1991;70:557–9.
- [53] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309–19.
- [54] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Feroso J, Arenillas A, Rubiera F, et al. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for  $CO_2$  capture. *J Therm Anal Calorim* 2008;92:601–6.
- [55] Cagnon B, Py X, Guillot A, Stoeckli F, Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour Technol* 2009;100:292–8.
- [56] Savova D, Apak E, Ekinci E, Yardim F, Petrov N, Budinova T, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy* 2001;21:133–42.
- [57] Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon* 1989;27:13–22.
- [58] Plaza MG, Pevida C, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ.  $CO_2$  capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* 2007;86:2204–12.
- [59] Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ, Pevida C. Ammoxidation of carbon materials for  $CO_2$  capture. *Appl Surf Sci* 2010;256:6843–9.
- [60] Plaza MG, García S, Rubiera F, Pis JJ, Pevida C. Evaluation of ammonia modified and conventionally activated biomass based carbons as  $CO_2$  adsorbents in postcombustion conditions. *Sep Purif Technol* 2011;80:96–104.
- [61] Tay T, Ucar S, Karagöz S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *J Hazard Mater* 2009;165:481–5.
- [62] Wang Z-M, Kanoh H, Kaneko K, Lu GQ, Do D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. *Carbon* 2002;40:1231–9.
- [63] Diaz-Terán J, Nevskaja DM, Fierro JLG, López-Peinado AJ, Jerez A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Micropor Mesopor Mater* 2003;60:173–81.
- [64] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 2003;41:267–75.
- [65] Oh GH, Park CR. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel* 2002;81:327–36.
- [66] Ruthven DM, Farooq S, Knaebel KS. *Pressure swing adsorption*. John Wiley & Sons, Inc.; 1994.
- [67] Plaza MG, García S, Rubiera F, Pis JJ, Pevida C. Post-combustion  $CO_2$  capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. *Chem Eng J* 2010;163:41–7.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

Energy Procedia 00 (2013) 000–000

Energy

Procedia

[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

GHGT-11

## Post-combustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents from spent coffee grounds

A.S. González, M.G. Plaza, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida\*

*Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080, Oviedo, Spain*

### Abstract

Post-combustion CO<sub>2</sub> capture can contribute to mitigate anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions in the short-to-medium term at relatively low technology risk. However, there are not post-combustion units installed yet on a commercial scale, and the considered first generation capture processes, based on absorption with amines, are energy intensive. Adsorption processes present scope for reducing the energy penalty of the capture step. In this work, carbons prepared from spent coffee grounds are evaluated as potential adsorbents for this application. They present high CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity, and a working capacity competitive to that of zeolite 13X with the appealing advantages of a significant lower cost, higher stability and easier regeneration.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd.

Selection and/or peer-review under responsibility of GHGT

Adsorption; CO<sub>2</sub> capture; post-combustion; activated carbon; coffee residues

### 1. Introduction

Carbon Capture and Storage (CCS) will play a vital role in worldwide efforts to limit global warming: in the least-cost efforts scenario, CCS will contribute to 19% of required emissions reduction by 2050 [1]. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture is one of the different mitigation options for anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions. This technology aims to separate the CO<sub>2</sub> present in flue gases produced at large stationary sources, to safely store it in geologic reservoirs avoiding its release to the atmosphere. The main advantages of this mitigation option are that existing power and industrial facilities could be retrofitted (given some requirements), and that the technology risk is lower than in alternative technologies [2]. The separation of CO<sub>2</sub> from flue gases can be carried out by different processes: absorption, adsorption, separation with membranes, cryogenic distillation, *etc.* [3]. Although there are not post-combustion units installed on a

---

\* Corresponding author. Tel.: +34-985-119-090; fax: +34-985-297-662.

E-mail address: [cpevida@incar.csic.es](mailto:cpevida@incar.csic.es).

commercial scale yet, the considered first generation capture processes are based on absorption with amines, which are energy intensive due to the heat required to regenerate the solvent. Different adsorption processes, such as pressure swing adsorption (PSA), temperature swing adsorption (TSA) and combinations of them are being studied in an attempt to reduce the energy penalty of the capture step [4–8]. Research focus has also been made in the adsorbent side; silicas, zeolites, activated carbons, metal organic frameworks, *etc.*, are being evaluated worldwide for this application [9–11]. Among them, activated carbons present a series of advantages such as ease of regeneration, low cost, and high stability in flue gas conditions [7].

The use of abundant waste products from industrial and agricultural activities for the production of low-cost activated carbons is an appealing option. Biomass-based activated carbons have good properties, comparable to those obtained with other precursors, such as coal or petroleum coke, and present multiple applications in medicine, engineering, environment, *etc.* Moreover, using biomass as feedstock would reduce the carbon footprint of the adsorbent production process, due to the CO<sub>2</sub> fixed during the biomass growth. Different biomass feedstock has been evaluated for preparing CO<sub>2</sub> adsorbents: olive stones, almond shells, and coffee grounds, among others [12–17].

Coffee is considered the second largest traded commodity in the world. The International Coffee Organization estimates that  $1.6 \times 10^9$  cups of coffee are drunk worldwide every day, and for each cup of coffee, around 10 g of coffee is brewed. Total production crop in 2010/2011 accounted for 134.2 million bags (trade of “green” coffee is made on a 60 kg bags basis) [18]. Instant coffee production consumes around 20% of the global production of green coffee beans and for each kg of soluble coffee produced near 0.9 kg of coffee grounds are obtained [19]. These residues are usually used as fuel in boilers or used for compost production [20]. However, recycling spent coffee grounds for the production of activated carbons is in the foreground in the hierarchy of waste management (Waste Framework Directive 2008/98/EC). If the preparation conditions are adequately controlled, it is possible to prepare activated carbons from spent coffee grounds with tailored properties in terms of micro texture and surface area [15]. In this study, the potential application of these carbons as adsorbents in post-combustion conditions is evaluated.

## 2. Materials and methods

Two microporous activated carbons obtained from spent coffee grounds by activation with CO<sub>2</sub> and KOH, NCHA29 and NCLK3, respectively, are the subject of the present study (preparation details and sample characterization can be found elsewhere [15]).

The equilibrium of adsorption of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the coffee based carbons was measured between 0 and 120 kPa at 0, 25 and 50 °C in a volumetric apparatus, TriStar 3000 from Micromeritics. Prior to the adsorption measurements the samples were evacuated overnight at 100 °C.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Equilibrium of adsorption

The adsorption isotherms of pure CO<sub>2</sub> at 0, 25 and 50 °C on samples NCLK3 and NCHA29 are shown in Fig. 1. Adsorption showed fully reversible by lowering the pressure (desorption path not shown) as

expected for physisorption processes. NCLK3 presents higher CO<sub>2</sub> uptake than NCHA29 over the entire temperature and pressure range due to its higher ultramicropore volume (0.36 vs. 0.25 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> [15]).

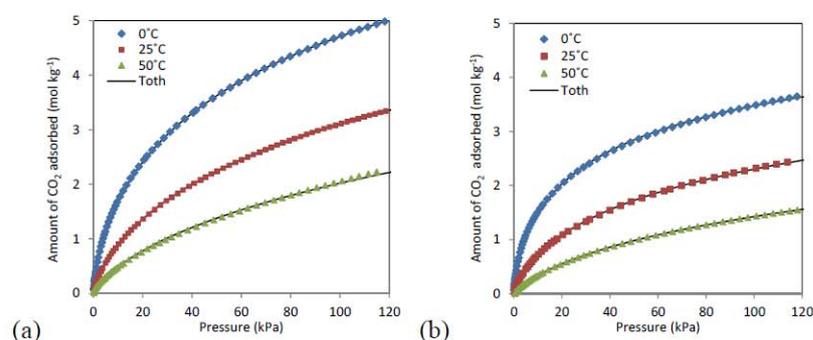


Fig. 1. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0, 25 and 50°C of samples NCLK3 (a) and NCHA29 (b).

The isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> was estimated from the experimental adsorption isotherms making use of the Clausius-Clapeyron equation:

$$Q_{st} = -R \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_n \quad (1)$$

where  $Q_{st}$  is the isosteric heat of adsorption at an adsorbed amount  $n$ ,  $T$  is the temperature,  $P$  is the pressure of the gas phase and  $R_g$  the universal constant of gases. Plotting  $(\ln P)$  against  $(1/T)$  at constant adsorbed amounts (isostere) yields a straight line which slope is equal to:  $-Q_{st}/R_g$  (Fig. 2).

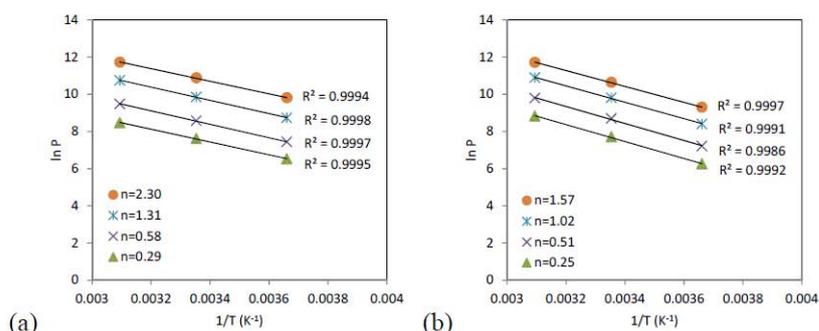


Fig. 2. Adsorption isosteres of CO<sub>2</sub> on NCLK3 (a) and NCHA29 (b).

On average, the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> on NCLK3 and on NCHA29 is 27.19 and 36.42 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. For carbon materials (essentially nonpolar adsorbents), the isosteric heat of adsorption depends mainly on the pore size distribution and secondly on the surface chemistry: values between 16 and 30 kJ mol<sup>-1</sup> have been reported for different types of commercial activated carbons [21, 22]. The higher value of sample NCHA29 compared to that of NCLK3 can be attributed to the narrower character of its microporosity [15]. Although the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> on NCHA29 is relatively high, it is still below of that of zeolite 13X (40 kJ mol<sup>-1</sup> [23]), which arises from the stronger electrostatic interactions between the CO<sub>2</sub> molecule and the polar surface of the zeolite. The higher the

isosteric heat of adsorption, the greater thermal effects will be expected during pressure swing adsorption (PSA) operation (reduction of the working capacity).

Adsorption models are very useful as they can predict the behaviour of the equilibrium of adsorption in a wide temperature and pressure operation range (by interpolation or extrapolation of the data obtained by direct measurement). The Toth model [24] is commonly used due to the simple form of its equation (2) and its correct behaviour at low and high pressures:

$$n = n_m b P / [(1 + (bP)^t)^{1/t}] \quad (2)$$

$n$  represents the concentration of the adsorbed phase,  $n_m$  the saturation capacity,  $P$  the pressure of the gas phase,  $t$  a parameter that represents the system heterogeneity ( $t \leq 1$ ) and  $b$  is the affinity constant which is considered temperature dependent according to Equation 3 [25]:

$$b = b_0 \exp[Q/R_g T_0 ((T_0/T) - 1)] \quad (3)$$

where  $b_0$  is the affinity at a reference temperature  $T_0$  (taken here as  $0^\circ\text{C}$ ),  $Q$  is a measure of the heat of adsorption,  $T$  the evaluated temperature and  $R_g$  the universal constant of gases. The optimal Toth parameters, presented in Table 1, were obtained by a nonlinear procedure to give the best fit to the experimental data (the sum of the total average relative error (ARE) [26] at the three evaluated temperatures was taken as the objective function). As can be seen from Fig. 1, this model describes satisfactorily the equilibrium of adsorption of pure  $\text{CO}_2$  in the studied range. Parameter  $t$  deviates greatly from unity, which indicates that the system  $\text{CO}_2$ -carbon is strongly heterogeneous. The product  $n_m b$  of Toth model represents the Henry constant, which is usually taken as a measure of the affinity of the adsorbate-adsorbent pair at low pressures; this value is greater for sample NCLK3.

Table 1. Optimal Toth parameters for the adsorption of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  on coffee based carbons between 0 and  $50^\circ\text{C}$

Sample	Adsorbate	$n_m$ (mol $\text{kg}^{-1}$ )	$b_0$ ( $\text{kPa}^{-1}$ )	$t$	$Q$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
NCLK3	$\text{CO}_2$	15.6034	0.0567	0.3586	28.71
	$\text{N}_2$	2.7182	0.0023	1.0000	15.65
NCHA29	$\text{CO}_2$	6.8286	0.1077	0.4432	34.95
	$\text{N}_2$	1.8466	0.0037	1.0000	16.05

In order to predict the equilibrium of adsorption of binary  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mixtures, the adsorption isotherms of pure  $\text{N}_2$  were measured in the same temperature range as those of  $\text{CO}_2$  (see Fig. 3). NCLK3 presents again higher  $\text{N}_2$  uptake than NCHA29, due to its greater micropore volume [15]. However, the adsorption capacity of  $\text{N}_2$  is, for both samples, nearly one order of magnitude lower than that of  $\text{CO}_2$ . This is attributed to the higher quadrupole moment of the  $\text{CO}_2$  molecule. The isosteric heat of adsorption of  $\text{N}_2$  on the coffee based carbons, calculated from the Clausius-Clapeyron equation, is nearly half that of  $\text{CO}_2$ : 15.70 and 16.04  $\text{kJ mol}^{-1}$  for NCLK3 and NCHA29, respectively, and remains constant with loading. Toth model was fitted to the experimental data following the same procedure as for  $\text{CO}_2$  adsorption (optimal parameters for  $\text{N}_2$  adsorption shown in Table 1). The best fit of the Toth equation leads to the Langmuir model ( $t=1$ : homogeneous system) for  $\text{N}_2$  adsorption (see the good agreement between the model and the experimental data in Fig. 3). In the Langmuir isotherm, parameter  $Q$  represents the isosteric heat of adsorption, which should be independent of coverage, which is in good agreement with

the results obtained from application of the Clausius-Clapeyron equation. The product  $n_m b$  for  $N_2$  adsorption on the carbons is two orders of magnitude lower than that of  $CO_2$ , indicating a much weaker adsorbate-adsorbent interaction.

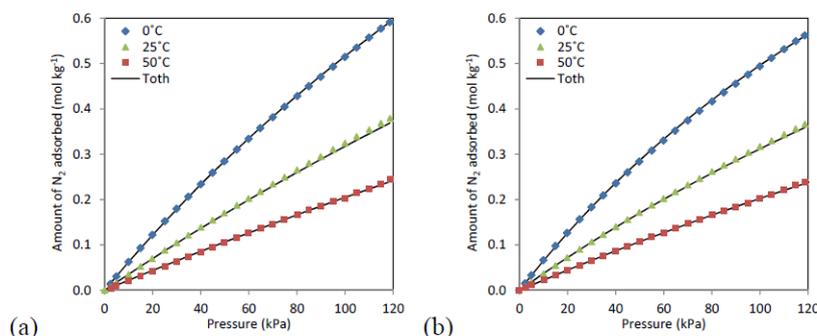


Fig. 3.  $N_2$  adsorption isotherms at 0, 25 and 50°C of samples NCLK3 (a) and NCHA29 (b).

The Ideal Adsorption Solution (IAS) [27] theory was used to predict the binary adsorption equilibrium of  $CO_2$  and  $N_2$  mixtures. MatLab code IAS written by D.D. Do [25] was used to obtain the multicomponent  $CO_2/N_2$  prediction using the pure component Toth model. Fig. 4 compares the binary adsorption isotherms at 25°C and a total pressure of 130 kPa, calculated by the IAS theory, with the pure Toth model for  $CO_2$  and  $N_2$  for the coffee based carbons. The binary adsorption isotherm of  $N_2$  is below that of the pure component while the pure and binary adsorption isotherms of  $CO_2$  are very close to each other. This implies that the presence of  $N_2$  (weak adsorptive) affects little the adsorption capacity of the strong adsorptive,  $CO_2$ , while the presence of  $CO_2$  reduces drastically the adsorption of  $N_2$  in a  $N_2/CO_2$  binary mixture. This behaviour has been reported for highly selective adsorbents, such as zeolite 13X, although it is less pronounced for some activated carbons [22]. Similar results were obtained at 50°C.

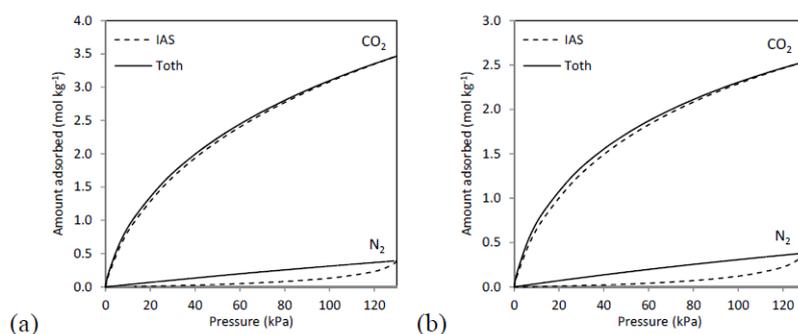


Fig. 4. Pure and binary  $CO_2$  and  $N_2$  adsorption isotherms at 25°C of samples NCLK3 (a) and NCHA29 (b), (solid lines: single Toth model; dashed lines: binary isotherms predicted by IAS Theory).

The equilibrium separation factor for a binary mixture of  $CO_2$  and  $N_2$  is defined by Equation 4 [28], where  $x$  refers to the molar fraction in the adsorbed phase and  $y$  to the molar fraction in the gas phase. A high separation factor is a key for the screening of adsorbents for a PSA process: the higher the separation factor, the higher product purity is expected [29].

$$S_{1/2} = (x_1/x_2) / (y_1/y_2) \quad (4)$$

Fig. 5 represents the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation factor for the coffee grounds based carbons at a total pressure of 130 kPa and 50°C, conditions that could be found in a postcombustion capture unit. These carbons are highly selective for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub>, especially at low CO<sub>2</sub> partial pressures, which are to be found in the flue gas. According to IAST predictions, sample NCLK3 presents higher selectivity than NCHA29 at a total pressure of 130 kPa and 50°C. Similar results were obtained at 25°C.

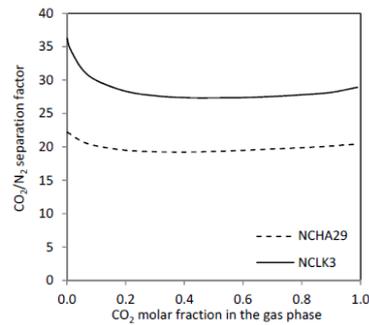


Fig. 5. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation factor at 130 kPa and 50°C of coffee grounds based carbons.

Apart from high selectivity, another important criterion for adsorbent selection in PSA processes is the working capacity (difference between the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed at the high pressure adsorption stage and the low pressure evacuation step). This can be preliminarily assessed from the pure equilibrium adsorption data (given that the strong adsorptive is little influenced by the presence of the less adsorptive).

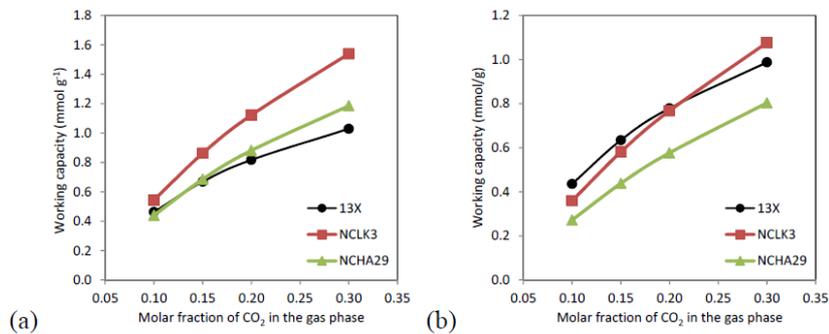


Fig. 6. Estimation of the working capacity from pure CO<sub>2</sub> adsorption on coffee grounds based carbons, NCLK3 and NCHA29, and zeolite 13X (data taken from [23]) at: (a) 20°C; and (b) 40°C, for a feed pressure of 130 kPa and an evacuation pressure of 5 kPa.

Fig. 6 compares the working capacities of the two samples under study with that of zeolite 13X, for a pressure swing adsorption process working between an evacuation pressure of 5 kPa and a feed pressure of 130 kPa at 20 and 40°C, for different CO<sub>2</sub> concentration in the feed gas. Obviously, as the partial pressure of CO<sub>2</sub> in the feed gas approaches the evacuation pressure, the working capacity tends to zero, and conversely, working capacity increases with the partial pressure of CO<sub>2</sub> in the feed gas. Note that

coffee based carbons, especially sample NCLK3, present working capacities comparable or even above that of zeolite 13 X under these conditions. Moreover, heat effects will tend to reduce the working capacity of the adsorbents, and these are expected to be smaller for sample NCLK3, due to its lower isosteric heat of adsorption.

#### 4. Conclusions

Carbons prepared from spent coffee grounds have shown high selectivity for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub> and a CO<sub>2</sub> working capacity competitive with zeolite 13 X, with the appealing advantage of a significant lower cost. Moreover, carbons are expected to present high stability in moisture conditions and to be easily regenerated by reducing the pressure of the system. Among the carbons under study, NCLK3 showed higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity, lower CO<sub>2</sub> isosteric heat of adsorption, and greater CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity between 0 and 50°C than NCHA29, showing more promising for post-combustion CO<sub>2</sub> capture applications.

#### 5. Acknowledgements

Work carried out with financial support from the Spanish MINECO (Project ENE2011-23467), co-financed by the European Regional Development Fund (ERDF). A.S.G. and M.G.P. acknowledge contracts from the MICINN FPI and CSIC JAE-Doc programs, respectively, co-financed by the European Social Fund.

#### References

1. GCCSI, *The Global Status of CCS: 2011*. Global CCS Institute. Canberra, Australia; 2011.
2. Kuramochi T, Ramirez A, Turkenburg W, Faaij A. Comparative assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies for carbon-intensive industrial processes. *Prog Energy Combust Sci* 2012; **38**(1): 87-112.
3. IPCC, *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. IPCC. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA; 2005.
4. Ishibashi M, Ota H, Akutsu N, Umeda S, Tajika M, Izumi J, Yasutake A, Kabata T, Kageyama Y. Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method. *Energ Convers Manage* 1996; **37**(6-8): 929-33.
5. Ho MT, Allinson GW, Wiley DE. Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption. *Ind Eng Chem Res* 2008; **47**(14): 4883-90.
6. Zhang J, Webley PA. Cycle development and design for CO<sub>2</sub> capture from flue gas by vacuum swing adsorption. *Environ Sci Technol* 2008; **42**(2): 563-9.
7. Radosz M, Hu X, Krutkramelis K, Shen Y. Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for "green" energy producers. *Ind Eng Chem Res* 2008; **47**(10): 3783-94.
8. Dutcher B, Adidharma H, Radosz M. Carbon filter process for flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: steam-aided vacuum swing adsorption option. *Ind Eng Chem Res* 2011; **50**(16): 9696-703.
9. Davidson RM, *Post-combustion carbon-capture solid sorbents and membranes*. International Energy Agency (IEA) Clean Coal Center (CCC): CCC/144; 2009.
10. Samanta A, Zhao A, Shimizu GKH, Sarkar P, Gupta R. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: a review. *Ind Eng Chem Res* 2012; **51**(4): 1438-63.
11. Lin L-C, Berger AH, Martin RL, Kim J, Swisher JA, Jariwala K, Rycroft CH, Bhowan AS, Deem MW, Haranczyk M, Smit B. In silico screening of carbon-capture materials. *Nat Mater* 2012; **11**(7): 633-41.
12. Plaza MG, Pevida C, Arias B, Casal MD, Martín CF, Feroso J, Rubiera F, Pis JJ. Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents. *J Environ Eng-ASCE* 2009; **135**(6): 426-32.





## Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture



A.S. González, M.G. Plaza, F. Rubiera\*, C. Pevida

*Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain*

### HIGHLIGHTS

- Sustainable carbon adsorbents optimised to develop narrow micropores for CO<sub>2</sub> capture at post-combustion conditions.
- CO<sub>2</sub> adsorption capacities at low pressures among the highest reported for carbon materials.
- Multicomponent experiments demonstrated the adsorbents capability of separating CO<sub>2</sub> (14%) and N<sub>2</sub> (balance).

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 May 2013

Received in revised form 27 June 2013

Accepted 28 June 2013

Available online 5 July 2013

#### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture

Adsorption

Biomass

Carbon materials

### ABSTRACT

Sustainable carbon adsorbents have been produced from biomass residues by single-step activation with CO<sub>2</sub>. The activation conditions were optimised to develop narrow micropores in order to maximise the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the carbons under post-combustion conditions. The equilibrium of adsorption of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> was measured between 0 °C and 50 °C up to 120 kPa for the outstanding carbons. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity measured at low pressures is among the highest ever reported for carbon materials (0.6–1.1 mmol g<sup>-1</sup> at 15 kPa and 25–50 °C), and the average isosteric heat of adsorption is typical of a physisorption process: 27 kJ mol<sup>-1</sup>. Dynamic experiments carried out in a fixed-bed adsorption unit showed fast adsorption and desorption kinetics and a high CO<sub>2</sub>-over-N<sub>2</sub> selectivity. These adsorbents are able to separate a mixture with 14% CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) at 50 °C, conditions that can be considered as representative of post-combustion conditions, and they can be easily regenerated.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

There is an urgent need to stabilise the greenhouse gas levels in the atmosphere before permanent damage is done to the climatic system [1]. Given the current energy scenario, the implementation of Carbon Capture for Use and Storage (CCUS) technologies at large scale is mandatory for achieving the required reduction of greenhouse gas emissions in time [2]. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture, in which CO<sub>2</sub> is separated after the combustion of fossil fuels in large stationary sources, can be exploited to retrofit existing facilities and newly designed plants, contributing to the overall mitigation effort in the mid-term. The main challenges of this technology are the high flow rate of flue gases and the low partial pressure of CO<sub>2</sub>, which reduces the separation potential. Although no post-combustion capture units have been installed yet at full scale, large demonstration projects are under way based on amine scrubbing. This technology is energy intensive due to the high steam consumption required to regenerate the diluted amine solvent: a

parasitic loss of 30% of the net power is expected from the use of MEA processes [3]. Adsorption is a separation technology with the potential to reduce the energy penalty of the capture step compared to amine scrubbing [4–8]. The main advantages of adsorption processes over amine scrubbing are the lower energy requirements and the higher capacity on a volume basis [9]. Although on a lower scale than the benchmark amine scrubbing, demonstration projects based on solid sorbents are also being developed to put this technology to the test [10]. A recent pilot scale study of CO<sub>2</sub> capture carried out with flue gases from an actual coal-fired power plant, has demonstrated that energy consumption of a VPSA process can be lower than that of the amine scrubbing based case [11].

The ideal post-combustion adsorbent needs to offer a series of characteristics: availability, CO<sub>2</sub> selectivity, sufficient adsorption capacity, a high stability (long life), ease of regeneration, and low cost. Carbon adsorbents fulfill all these requirements: they can be obtained at low cost from a renewable and globally available source (biomass), they are selective towards CO<sub>2</sub>, they can be easily regenerated, and unlike other physical adsorbents such as zeolites or MOFs, they are hydrophobic and show high stability in humid conditions.

\* Corresponding author. Tel.: +34 985 11 90 90; fax: +34 985 29 76 62.  
E-mail address: [frubiera@incar.csic.es](mailto:frubiera@incar.csic.es) (F. Rubiera).

As mentioned above, good quality and sustainable activated carbons and carbon molecular sieves can be obtained from biomass precursors [12,13]. The production of carbon adsorbents from biomass precursors involves either physical or chemical activation [14]. In chemical activation the precursor is carbonised in the presence of a chemical agent (KOH, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, etc.). Industrially, it is common to obtain activated carbons from wood by the phosphoric acid process; activation with KOH is also frequent. The main disadvantage of chemical activation is the thorough washing necessary to eliminate the excess of activating agent from the activated product. The chemical agent can represent up to 1000% of the precursor weight [15], and thus needs to be recycled to the process. Physical activation has a lower environmental impact, as it uses CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O or air as the activating agent. Although this process is generally carried out in a two-step procedure, in which the precursor is first carbonised in an inert atmosphere and then activated, it can also be carried out in a single step process [16–19]. The avoidance of a separate carbonisation step can reduce the operation and installation costs. Moreover, single-step activation of agricultural byproducts can lead to activated carbons with better characteristics, in terms of surface area and porosity development compared to those obtained by the two-step procedure [16,18]. Due to aforementioned advantages, single step activation with CO<sub>2</sub> was selected to prepare low-cost and sustainable carbon adsorbents from renewable biomass products: almond shells and olive stones. In previous studies, these precursors have been shown to be adequate to obtain microporous carbons with good properties for use as CO<sub>2</sub> adsorbents [20–22].

By changing the activation conditions during carbon production, the pore size distribution can be tailored to a particular application. For post-combustion capture, it is important to maximise the volume of micropores below 0.5–0.8 nm, as these are responsible for the adsorption of CO<sub>2</sub> at low partial pressures [23,24]. In this work, optimised carbons obtained by the single-step procedure were evaluated as CO<sub>2</sub> adsorbents under post-combustion conditions.

## 2. Materials and methods

Olive stones and almond shells were crushed and sieved, and samples with a particle size of between 1 and 3 mm were selected for further treatment. The elemental analysis and characterisation of the raw materials can be found elsewhere [20]. Single-step activation with CO<sub>2</sub> was carried out using a double-jacket quartz reactor in a vertical furnace. The effect of the holding time was assessed by preparing series of samples in a small reactor (I.D. 2 cm) loaded with nearly 3 g of raw biomass and using a flow rate of CO<sub>2</sub> of 100 sccm. The heating rate was 10 °C min<sup>-1</sup> in all cases. The overall yield of the process (g of carbon adsorbent obtained per 100 g of raw biomass) can be found in Tables 1 and 2.

The carbons obtained were characterised by physical adsorption of N<sub>2</sub> at –196 °C using a volumetric apparatus. The samples were evacuated overnight at 100 °C prior to the adsorption measurements. The total pore volume (V<sub>p</sub>) was estimated from the

amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. The Dubinin–Radushkevich (DR) equation [25] was used to estimate the total micropore volume from the adsorption isotherm of N<sub>2</sub> at –196 °C (V<sub>DR-N<sub>2</sub></sub>). The average micropore width (L) was calculated by means of the Stoeckli–Ballerini equation [26]. Apparent BET surface areas [27] are given for reference purposes.

The CO<sub>2</sub> adsorption capacity of all the prepared carbons was preliminarily evaluated in a thermogravimetric analyser at atmospheric pressure. Prior to the adsorption measurements, the samples were dried in situ in an Ar flow at 100 °C for 1 h, and then allowed to cool down to 25 °C. The CO<sub>2</sub> uptake was then evaluated from the mass gained by the sample when the feed gas was switched to a pure flow of CO<sub>2</sub>. Once the equilibrium was attained at 25 °C, the temperature was increased at 0.5 °C min<sup>-1</sup> up to 100 °C to evaluate the adsorption capacity in this temperature range. The final temperature of 100 °C was held for 1 h to ensure that equilibrium had been attained at this temperature. Finally, the samples were regenerated by switching the feed gas back to argon. The amount of CO<sub>2</sub> adsorbed is expressed as mmol per g of adsorbent. The mass of dry sample by the end of the drying step has been taken as the reference mass for the whole experiment (Ar adsorption at 100 °C is considered negligible). Buoyancy effects were corrected by running a blank experiment.

Once the most promising adsorbents had been identified, carbon production was scaled up using a larger reactor (I.D. 3.9 cm) keeping the superficial velocity constant. Two carbons were produced at the larger scale, one from each raw material: olive stones (OS) and almond shells (AS).

Gas separation processes can be driven by equilibrium or kinetic selectivity towards one adsorbate present in a gas mixture. Therefore it is of the utmost importance to study the equilibrium and dynamics of adsorption of an adsorbent for a particular application. The potential of the selected carbons, AS and OS, as adsorbents for post-combustion capture applications, was further evaluated by equilibrium and dynamic adsorption experiments.

To gain an insight into the equilibrium of adsorption of the major flue gas components under the conditions of interest for the post-combustion case, the adsorption isotherms of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were obtained at 0 °C, 25 °C and 50 °C between 0 and 120 kPa. Measurement of the adsorption isotherms at different temperatures entailed assessing the isosteric heat of adsorption by means of the Clausius–Clapeyron equation:

$$(-\Delta H) = -R_g \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_{C_\mu} \quad (1)$$

where (–ΔH) is the isosteric heat of adsorption at a selected adsorbed amount C<sub>μ</sub>, T is the temperature, P is the pressure of the gas phase and R<sub>g</sub> the universal constant of gases.

Equilibrium data were fitted to the Sips adsorption model:

$$C_\mu = C_{\mu\infty} \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (2)$$

**Table 1**  
Effect of holding time on overall yield, textural development, and CO<sub>2</sub> uptake of olive stones activated at 800 °C.

Holding time (h)	Overall yield (%)	N <sub>2</sub> adsorption at –196 °C				CO <sub>2</sub> uptake (mmol g <sup>-1</sup> )	
		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cc g <sup>-1</sup> )	V <sub>DR-N<sub>2</sub></sub> (cc g <sup>-1</sup> )	L <sub>02</sub> (nm)	25 °C	100 °C
0.5	25	539	0.22	0.21	0.59	2.4	0.7
1.0	23	623	0.26	0.24	0.58	2.5	0.7
1.5	22	687	0.30	0.26	0.60	2.7	0.7
2.0	20	774	0.32	0.30	0.60	2.7	0.7
4.0	18	956	0.40	0.37	0.93	2.9	0.7
6.0	10	1215	0.51	0.48	1.28	3.1	0.8
8.0	7	1063	0.49	0.41	2.45	3.1	0.8

**Table 2**  
Effect of holding time on overall yield, textural development, and CO<sub>2</sub> uptake of almond shells activated at 750 °C.

Holding time (h)	Overall yield (%)	N <sub>2</sub> adsorption at -196 °C				CO <sub>2</sub> uptake (mmol g <sup>-1</sup> )	
		S <sub>nit</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cc g <sup>-1</sup> )	V <sub>tot-42</sub> (cc g <sup>-1</sup> )	L <sub>42</sub> (nm)	25 °C	100 °C
0.5	25	451	0.22	0.18	0.67	2.3	0.8
1.0	20	540	0.24	0.21	0.63	2.5	0.8
1.5	NA	626	0.27	0.25	0.65	2.5	0.8
2.0	17	721	0.32	0.28	0.70	2.5	0.8
4.0	9	862	0.36	0.33	0.75	2.7	0.9
6.0	5	613	0.26	0.25	1.70	2.6	0.8

where  $C_{\mu}$  is the saturation capacity,  $b$  is the affinity constant,  $P$  is the pressure and  $n$  is a parameter that characterises the heterogeneity of the system. Parameters  $C_{\mu}$ ,  $b$ , and  $n$  were fitted to minimise the sum of square residuals (SQR) between the experimental data and the model prediction:

$$\text{SQR} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N (C_{\mu,exp} - C_{\mu,calc})^2 \right] \quad (3)$$

where  $N$  refers to the number of data points measured at each temperature  $T$ , and  $C_{\mu,exp}$  and  $C_{\mu,calc}$  refer to the amounts adsorbed at a pressure  $P$  and a temperature  $T$ , measured experimentally and calculated by the model, respectively.

The affinity constant was considered temperature dependent according to Eq. (3):

$$b = b_0 \exp \left[ \frac{Q}{R_g T_0} \left( \frac{T_0}{T} \right) - 1 \right] \quad (4)$$

where  $b_0$  is the affinity constant at a reference temperature ( $T_0$ ) (here taken as 0 °C),  $Q$  is a measure of the heat of adsorption, and  $R_g$  is the universal constant of gases. Parameter  $n$  was considered temperature dependent as expressed by the following equation [28]:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5)$$

Multicomponent dynamic adsorption experiments were carried out in a fixed bed adsorption unit consisting of a stainless steel adsorber of 9.12 mm internal diameter equipped with temperature control. The composition of the effluent was analysed by a gas microchromatograph, and its flow rate was determined by adding a known flow of oxygen before the analysis section. Further details of the experimental device can be found elsewhere [29]. The adsorbents were regenerated before the adsorption experiments by purging the bed with helium at 150 °C for 1 h. Binary CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> breakthrough curves were obtained by feeding a mixture with 14% CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) to the bed initially full of helium at the desired temperature. The temperature of the solid was kept constant during the experiments, and the pressure at the bed outlet was 120 kPa. Details of the adsorbent beds can be found in Table 6.

Breakthrough experiments were simulated using Aspen Adsorption V7.2. The fixed-bed adsorption model used makes the following assumptions: isothermal condition; negligible radial mixing; pressure drop given by Ergun equation; mass transfer described by a lumped overall resistance which is a linear function of the particle-averaged adsorbed phase concentration (linear driving force approximation); and multicomponent adsorption equilibrium described by the Sips model for pure components making use of the ideal Adsorbed Solution (IAS) Theory to account for competitive adsorption. Further details of the simulation environment and the model can be found elsewhere [30].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Sample preparation

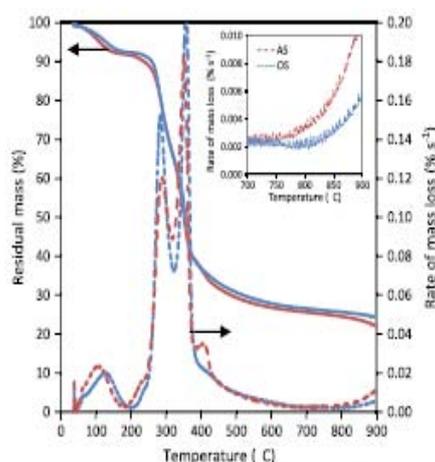
#### 3.1.1. CO<sub>2</sub> reactivity of raw materials

Fig. 1 shows the residual mass and the rate of mass loss profiles of raw olive stones and almond shells during heating at 15 °C min<sup>-1</sup> in CO<sub>2</sub> flow, recorded in a thermogravimetric analyser. Up to 700 °C, the profiles are similar to those obtained in inert atmosphere: the two distinct maxima observed in the derivative curves, at approximately 280 °C and 350 °C, are attributed to the thermal decomposition of biomass constituents: hemicellulose together with lignin and cellulose, respectively [31]. At 700 °C, the devolatilisation of biomass is nearly complete: the rate of mass loss tends to zero, and the remaining solid (*char*), which constitutes 26–27% of the starting mass, is mainly composed by carbon.

At 750 °C in the case of almond shells, and at 800 °C in the case of olive stones, the rate of mass loss starts to increase again slightly (see the inset in the upper right corner of the figure). This is due to carbon consumption from the endothermic reaction with CO<sub>2</sub>, which is responsible for the development of porosity:



The activation temperature plays an important role in porosity development: the temperature must be high enough for the reaction to occur. However, as the temperature increases, the reaction increases faster than the diffusion rate, which is undesirable for micropore formation. For this reason the onset reaction tempera-



**Fig. 1.** Comparison of mass loss profiles of raw olive stones (blue lines) and almond shells (red lines) during heating at 15 °C min<sup>-1</sup> in CO<sub>2</sub> flow. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

tures shown in Fig. 1, 750 °C in the case of almond shells, and 800 °C in the case of olive stones, were selected as the temperatures for activation in the fixed bed reactor.

### 3.1.2. Effect of holding time

Two series of carbons were produced from olive stones and almond shells by single step activation at the previously selected temperatures at a flow rate of 100 sccm of CO<sub>2</sub> in a fixed bed reactor (I.D. 2 cm) for increasing periods of time.

The adsorption isotherms of N<sub>2</sub> at –196 °C of the olive stones and almond shells series are of Type I according to the BDDT classification (see Supporting information), and do not show hysteresis loop, which is characteristic of microporous solids. This can also be observed by the ratio of micropore to total pore volume shown in Tables 1 and 2. However, as activation proceeds, there is a progressive opening of the knee which is associated with the widening of the micropores (see the steady increase in the average micropore width ( $L_{N_2}$ ) in Tables 1 and 2). The total pore volume,  $V_p$ , and BET surface area,  $S_{BET}$ , increase with soaking time, going through a maximum and decreasing above this point for both series (see Tables 1 and 2). This can be explained by the fact that at high activation times, the walls of adjacent micropores collapse, giving rise to wider micropores. The maximum pore volume (0.51 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) was attained for the olive stones, and for a holding time of 6 h (Table 1). The maximum total pore volume of the almond shells series (0.36 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) was attained for a holding time of 4 h (Table 2).

From the point of view of the intended application, post-combustion CO<sub>2</sub> capture, it is desirable to develop adsorbents with a high volume of micropores of narrow pore size, to maximise adsorption capacity and selectivity in the operation conditions (low partial pressure of CO<sub>2</sub>) [23,24]. The sample with the greatest micropore volume of the two series was obtained from olive stones by activation at 800 °C for 6 h (0.48 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). Among the almond shells series, the carbon activated for 4 h shows the greatest pore volume (0.33 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), with an average micropore size of 0.75 nm.

### 3.1.3. Sample screening: CO<sub>2</sub> uptake

The dynamic CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the activated samples at atmospheric pressure was evaluated in pure CO<sub>2</sub> flow between 25 °C and 100 °C using a thermogravimetric analyser. The amount of CO<sub>2</sub> adsorbed decreases with increasing temperature, as expected due to the exothermic nature of the physisorption process (the profiles of the adsorbed amount versus temperature can be found in Supporting information). At 25 °C, the adsorption capacity of the carbons lies between 2.3 and 3.1 mmol g<sup>-1</sup>, whereas at 100 °C the amount of CO<sub>2</sub> that remains adsorbed falls to 0.7–0.9 mmol g<sup>-1</sup> (see Tables 1 and 2). The samples that showed the highest CO<sub>2</sub> uptake at 25 °C, 3.1 mmol g<sup>-1</sup>, were the olive stones activated for 6 and 8 h. These carbons also present the highest total pore volume of the series (0.51 and 0.49 cc g<sup>-1</sup>, respectively). However, the carbon with the highest uptake at 100 °C, 0.9 mmol g<sup>-1</sup>, is that obtained from the almond shells by activation for 4 h. Although this sample has lower pore volume (0.36 cc g<sup>-1</sup>) than the aforementioned samples, its average micropore width is significantly narrower (0.75 nm versus 1.28–2.45 nm). As the temperature increases, only the most energetic adsorption sites (in the present case the narrowest pores) remain occupied.

### 3.1.4. Carbon production scale up

Carbon production was scaled up using a larger reactor in order to obtain a sufficient amount of adsorbent to carry out fixed-bed adsorption studies. Holding time was set to 6 h for the olive stones, and to 4 h for the almond shells, in accordance with the sample screening results. The resulting carbons will be referred to as OS, and AS, respectively. The overall yields obtained at the larger scale, shown in Table 3, are in good agreement with the series obtained

in the smaller reactor (see Tables 1 and 2). Likewise, the total pore volume and micropore volume of carbons OS and AS (Table 3) are very close to those obtained at the lower scale for the same holding time (Tables 1 and 2). The CO<sub>2</sub> uptake capacities at 25 °C and 100 °C, evaluated in the thermogravimetric analyser, shown in Table 3, are also in good agreement with those of Tables 1 and 2. These CO<sub>2</sub> uptakes are higher than those of commercial activated carbons evaluated in similar conditions [32].

### 3.2. Equilibrium of adsorption of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>

Figs. 2 and 3 and represent the adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> at 0 °C, 25 °C and 50 °C for carbons OS and AS, respectively. The shape of the adsorption isotherms is of Type I, although less steep than those of other adsorbents, like zeolite 13X. This implies that the adsorption capacity at low pressures is lower, but also that the adsorbent regeneration is easier by vacuum swing adsorption (VSA) processes.

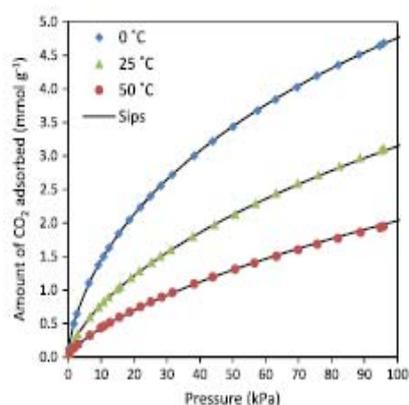
As expected, an increase in temperature diminishes the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed. Likewise, the adsorption capacity decreases with decreasing pressure. It is therefore important to assess the adsorption capacity at partial pressures of CO<sub>2</sub> that are generally encountered in flue gases (<30 kPa). Although other adsorbents with higher pore volumes can present higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity at higher pressures, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of carbons OS and AS in these conditions is high compared to other carbon materials (see Table 4); it is above that of commercial activated carbons such as Calgon BPL [33], Norit R1 Extra [34], or Norit R 2030 CO<sub>2</sub> which is commercialised as a CO<sub>2</sub> adsorbent [29]. At 25 °C, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of carbons AS and OS is between that of Brightblack™ at 20 °C and 30 °C, which is a carbon adsorbent specifically developed by ATMI Inc. to maximise CO<sub>2</sub> adsorption [35]. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity is also above that reported for high-surface-area carbon molecular sieves prepared from petroleum mesophase pitch (VR-5-M in Table 4), which not long ago were claimed to be the best result ever obtained for CO<sub>2</sub> adsorption with carbon-based materials [36]. Comparing carbons OS and AS, it can be seen that the adsorption capacity at 15 kPa of AS is above that of OS (Table 4). However, at atmospheric pressure, this trend is reversed (see Table 3 and Figs. 2 and 3). The lower adsorption capacity at higher pressure is related to the lower pore volume of AS; on the other hand, the narrower micropores of AS have a higher adsorption potential, which imparts higher adsorption capacity at lower pressures.

The adsorption isotherms of N<sub>2</sub> at 0 °C, 25 °C and 50 °C for carbons OS and AS are shown in Figs. 4 and 5, respectively. The shape of the N<sub>2</sub> adsorption isotherms is nearly linear: the amount of N<sub>2</sub> adsorbed increases linearly with pressure, indicating a weaker adsorbate–adsorbent interaction than that of CO<sub>2</sub>. It is important to highlight that the adsorption capacity of N<sub>2</sub> is significantly lower than that of CO<sub>2</sub>, as the ratio of the adsorption capacities for pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, is usually taken as an indicative of the equilibrium selectivity. However, selectivity is best assessed from multicomponent adsorption measurements, because the adsorption of a weaker adsorbate is reduced in the presence of a stronger adsorbate, as will be discussed later. The N<sub>2</sub> adsorption capacity of AS is lower than that of carbon OS. For post-combustion CO<sub>2</sub> capture applications, the lower the N<sub>2</sub> adsorption capacity the better, as this will improve the purity of the recovered CO<sub>2</sub>.

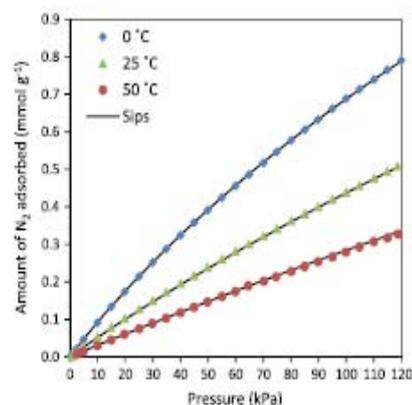
As can be seen from Figs. 2–5, the Sips model describes satisfactorily the equilibrium of adsorption of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the temperature and pressure range studied. The best-fit parameters are shown in Table 5. Parameter  $n$  characterises the heterogeneity of the system; it takes a value close to unity for N<sub>2</sub>, but deviates from this value for CO<sub>2</sub>, indicating a higher degree of heterogeneity for the latter adsorbate. On comparing the two carbons under study,

**Table 3**  
Overall yield, textural development, and CO<sub>2</sub> uptake of the carbons obtained from olive stones (OS) and almond shells (AS) at higher scale.

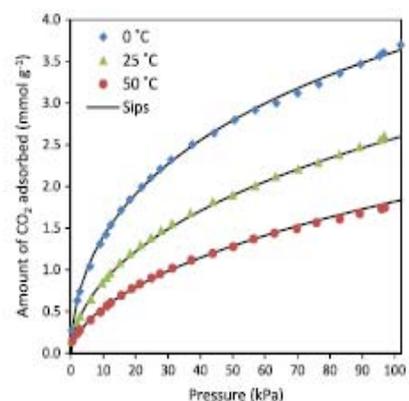
Sample	Temperature (°C)	Holding time (h)	Overall yield (%)	N <sub>2</sub> adsorption at -196 °C				CO <sub>2</sub> uptake (mmol g <sup>-1</sup> )	
				S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cc g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cc g <sup>-1</sup> )	t <sub>eq</sub> (nm)	25 °C	100 °C
OS	800	6	10	1113	0.51	0.45	0.94	3.0	0.7
AS	750	4	7	822	0.37	0.31	0.86	2.7	1.0



**Fig. 2.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of olive stone-based carbon (OS) at 0 °C, 25 °C and 50 °C.



**Fig. 4.** N<sub>2</sub> adsorption isotherms of olive stone-based carbon (OS) at 0 °C, 25 °C and 50 °C.



**Fig. 3.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of almond shell-based carbon (AS) at 0 °C, 25 °C and 50 °C.

it can be seen that the values of  $n$  and  $Q$  are higher for AS than for OS; this is attributed to the narrower porosity of carbon AS.

As it has been shown in Figs. 2–5, temperature strongly affects the equilibrium adsorption capacity at a given pressure. In an adsorptive separation process, the temperature is shifted during the adsorption step due to the exothermic nature of the adsorption process, and it is diminished during desorption, which is an endothermic process. This thermal effect tends to reduce the adsorbent performance, as it reduces the equilibrium capacity during the adsorption step and increases the equilibrium capacity during the regeneration step. The extent of the temperature change is driven by the isosteric heat of adsorption, which is a critical variable for the design of an adsorptive separation process. Fig. 6 represents the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> for carbons AS and OS as a function of loading. The is-

osteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> presents a soft downward trend with the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed, which indicates a small degree of heterogeneity. For carbon adsorbents, this heterogeneity is usually related to the pore size distribution [37]; AS presents a slightly higher isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> at low loadings than OS due to its narrower pore size. However, the average value of the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> is similar for both samples: 27 kJ mol<sup>-1</sup>. This value is significantly lower than those reported for Zeolite 13 X, 36–37 kJ mol<sup>-1</sup> [33,38], or for several MOFs: 40–90 kJ mol<sup>-1</sup> [7], due to the weaker adsorption forces involved. The isosteric heat of adsorption of N<sub>2</sub> is nearly half that of CO<sub>2</sub>: 15–16 kJ mol<sup>-1</sup>, which is commonly attributed to its lower quadrupole moment. The isosteric heats of adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are in good agreement with those reported for other carbon adsorbents: Calgon BPL (30 and 16 kJ mol<sup>-1</sup> for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, respectively) [33], BrightBlack™ (28–26 and 16 kJ mol<sup>-1</sup> for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, respectively) [35], etc.

The isosteric heat of adsorption predicted by the Sips model with the temperature dependence form as given by Eqs. (4) and (5), is expressed by [28]:

$$(\Delta H) = Q - (\alpha R_g T_0) n^2 \ln \left( \frac{C_\mu}{C_\mu - C_\mu} \right) \quad (6)$$

The dependence of the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> with loading as predicted by Eq. (6) at 25 °C lies in between the behaviour previously observed for carbons OS and AS (Fig. 6). For N<sub>2</sub> adsorption, the values predicted by the Sips model are in general in good agreement with those calculated directly from the experimental adsorption isotherms at 0 °C, 25 °C and 50 °C, except at very low loadings, due to an intrinsic limitation of the model [28]. Other commonly used adsorption models, like Langmuir or Toth, present a greater deviation from the experimental data, hence the Sips model was considered to be more adequate for describing the equilibrium of adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the temperature and pressure range studied.

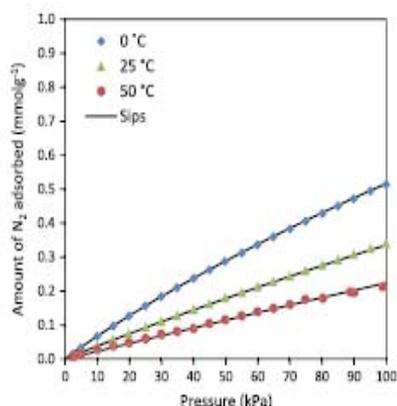


Fig. 5.  $N_2$  adsorption isotherms of almond shell-based carbon (AS) at 0 °C, 25 °C and 50 °C.

Table 5

Sips parameters for the adsorption of  $CO_2$  and  $N_2$  on carbons OS and AS between 0 °C and 50 °C.

	OS		AS	
	$CO_2$	$N_2$	$CO_2$	$N_2$
$C_{ps}$	15.27	3.62	10.74	3.34
$b_0$	0.0029	0.0022	0.0028	0.0017
$n$	1.562	1.058	1.883	1.053
$Q$	19.804	13.414	21.146	11.522
$\alpha$	0.5461	0.4045	0.3483	0.4751

Table 6

Adsorption bed characteristics.

Sample	OS	AS
Mass of adsorbent (g)	2.8	2.0
Bed density ( $kg\ m^{-3}$ )	295	205
Particle density ( $kg\ m^{-3}$ ) <sup>a</sup>	536	517
Solid density ( $kg\ m^{-3}$ ) <sup>b</sup>	1969	1996
Bed void	0.45	0.60
Particle void	0.73	0.74

<sup>a</sup> Determined by mercury intrusion at 0.1 MPa.

<sup>b</sup> Determined by helium pycnometry.

### 3.3. Fixed-bed adsorption experiments

To assess the performance of OS and AS under post-combustion conditions, dynamic experiments were carried out in the fixed-bed

Table 4

$CO_2$  adsorption capacity of carbonaceous solid adsorbents.

Sorbent	Temperature (°C)	Pressure (kPa)	Capacity ( $mmol\ g^{-1}$ )	Method	Reference
BPL	25	15	0.70	Volumetric	[33]
Norit AC 1 Extra	25	15	0.54	Gravimetric	[34]
Brightblack™	20	15	1.21	Volumetric	[35]
Brightblack™	30	15	0.89	Volumetric	[35]
VR-5-M	25	15	0.89	Manometric	[36]
Norit R2030 $CO_2$	25	15	0.84	Volumetric	This work
OS	25	15	1.02	Volumetric	This work
AS	25	15	1.08	Volumetric	This work
VR-5-M	50	15	0.43	Manometric	[36]
Norit R2030 $CO_2$	50	15	0.47	Volumetric	This work
OS	50	15	0.58	Volumetric	This work
AS	50	15	0.68	Volumetric	This work

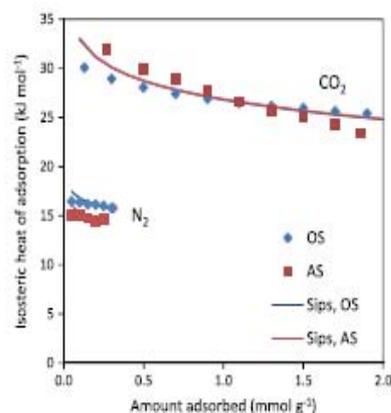


Fig. 6. Isotheric heat of adsorption of  $CO_2$  and  $N_2$  on carbons derived from almond shells (red squares) and from olive stones (blue diamonds). Symbols represent the values calculated through the Clausius-Clapeyron equation from the adsorption isotherms at 0 °C, 25 °C and 50 °C, and solid lines represent the prediction of the Sips model. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

adsorption unit described in Section 2. The characteristics of the adsorption beds can be found in Table 6. Although the helium density of sample AS is slightly higher than that of OS, the particle and bed density of OS are greater than those of AS. The adsorber was filled to nearly its maximum volumetric capacity (maximum height 15 cm) for both samples, which implies that a lower loading of AS is possible on a mass basis.

Fig. 7a represents the binary breakthrough curve of a mixture of 14%  $CO_2$  (balance  $N_2$ ) at 30 °C and 120 kPa for carbon AS (the adsorption bed was initially full of helium). Two consecutive experimental runs are represented by empty and filled symbols (see the good repeatability).  $N_2$  reaches the adsorber outlet almost instantly (breakthrough time < 0.6 min). During nearly 5 min, all the incoming  $CO_2$  is adsorbed, and a decarbonised effluent leaves the adsorber; i.e., AS can *de facto* separate the  $CO_2$  from a binary  $N_2/CO_2$  stream with a partial pressure of  $CO_2$  representative of post-combustion conditions. A roll-up can be observed in the  $N_2$  curve (the molar flow rate of  $N_2$  in the effluent is temporally greater than that fed to the column) due to the preferential adsorption of  $CO_2$ . Once equilibrium is attained, the molar flow rates of  $CO_2$  and  $N_2$  in the effluent equal those fed to the column. After 60 min, the completely saturated bed (in equilibrium with the feed) was regenerated by switching the feed gas to 60 sccm of helium (the temperature was kept constant at 30 °C during desorption). Fig. 7b shows the desorption curves for  $CO_2$  and  $N_2$ . AS

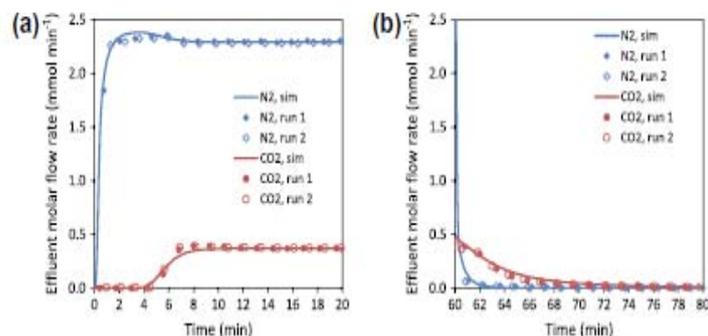


Fig. 7. Evolution of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> molar flow rates at the adsorber outlet during: (a) the breakthrough of a binary mixture (14% CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>) at 30 °C and 1.2 bar over a bed of AS initially full of helium, and (b) desorption of previously adsorbed CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by purging the bed with helium. Symbols represent the experimental data, and solid lines the simulation results.

expected, due to the stronger nature of CO<sub>2</sub> adsorption, N<sub>2</sub> was more readily displaced by helium. Nevertheless, CO<sub>2</sub> is desorbed relatively easily, by simply purging the bed at 30 °C, without the need for heating, which is interesting from the point of view of the energy consumption of the final application. This is in good agreement with the moderate value observed for the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub>. The stronger the adsorption (higher value of the isosteric heat of adsorption) the harder will be to regenerate the sorbent (higher energy consumption). The sorbed amount of each component was calculated by making a mass balance to the adsorber, subtracting the gas in the void space: 0.92 and 0.17 mmol g<sup>-1</sup> for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, respectively. Note that the N<sub>2</sub> adsorbed from the gas mixture is roughly half of the adsorption capacity for the pure component at the same partial pressure, while the adsorption capacity for CO<sub>2</sub> (strong adsorbate) is less influenced by the presence of N<sub>2</sub> (weak adsorbate).

It is common to define an equilibrium separation factor as:

$$\alpha_{AB} = \frac{x_A/x_B}{y_A/y_B} \quad (7)$$

where  $x$  and  $y$  refer to the molar fractions in the adsorbed and fluid phases at equilibrium [39]. The higher the separation factor, the higher the purity of the product that can be expected in an adsorption process [40]. Few studies give experimentally calculated selectivities from multicomponent adsorption experiments; the reported values are most frequently based on pure adsorption data, or in the best of cases, on IAST predictions. Moreover, comparison between different adsorbents needs to be carried out carefully as the separation factor varies with the experimental conditions (pressure, temperature, and composition of the gas phase). The CO<sub>2</sub>-over-N<sub>2</sub> equilibrium separation factor of AS, calculated from the above presented multicomponent experiment, is 33. In the same conditions, the Sips adsorption model for the pure components, predicts a separation factor of 20, and the IAS theory, making use of the Sips model for the pure components, gives 43. The pure component adsorption models do not consider competitive adsorption; hence the amount adsorbed is overestimated (especially in the case of the weak adsorbate), resulting in an underestimation of the real selectivity of the adsorbent. The difference observed between the separation factor calculated from the multicomponent experiment and that predicted by IAST may be attributed to: (1) intrinsic experimental error in the determination of the adsorbed amounts from the multicomponent mixture, (2) insufficient quality of the pure component equilibrium data, (3) limitation of the Sips adsorption model to reproduce the equilibrium of adsorption of the pure components, and/or (4) non-idealities of the adsorbed phase [41]. In any

case, the separation factor of AS can be considered high for a non-functionalised adsorbent. Recently, a separation factor of 44 has been reported for a K–N-doped carbon at 25 °C and 100 kPa for a mixture with 10% CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) [42]. However, the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> of the latter material (40–60 kJ mol<sup>-1</sup>) is also higher than that of the carbons presented here.

Experimental curves were simulated using Aspen Adsorption software assuming the Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) to account for the competitive adsorption between CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> and making use of the Sips model for the pure components. From Fig. 7 it can be observed that the simulation satisfactorily reproduces the experimental adsorption and desorption curves. Axial dispersion is negligible due to the small dimension of the column (the curve obtained under the assumption of plug flow (not shown) is coincident with that obtained considering axial dispersion). The values of the overall mass transfer coefficients that reproduced the experimental data best were 0.2 s<sup>-1</sup> and 0.04 s<sup>-1</sup> for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, respectively. These values are relatively high, especially for CO<sub>2</sub>, compared to the linear driving force parameters reported for commercial activated carbon Norit R 2030 CO<sub>2</sub> [43]. In fact, a sensitivity analysis showed that increasing the mass transfer coefficient of CO<sub>2</sub> above 0.2 s<sup>-1</sup> has no further effect on the shape of the simulated breakthrough curve for CO<sub>2</sub>. A low overall mass transfer resistance is highly desirable for rapid swing processes. The effective overall mass transfer resistance can be estimated from the sum of the extra- and intraparticle mass transfer resistances [39]:

$$\frac{1}{k} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\epsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (8)$$

where  $k$  is the overall effective mass transfer coefficient (s<sup>-1</sup>),  $R_p$  is the particle radius,  $k_f$  is the external fluid film mass transfer coefficient,  $D_p$  is the pore diffusivity,  $\epsilon_p$  is the particle porosity,  $r_c$  is the crystal or micropore radius,  $K$  is a dimensionless Henry constant, and  $D_c$  is the intracrystalline or micropore diffusivity. Under most circumstances, intraparticle resistance is of greater importance than external film resistance in determining the overall mass transfer rate [39]. If the film coefficient is estimated through the Wakao and Funazkri correlation [44], the first term of Eq. (8) becomes 0.02 s (reciprocal time constant: 45 s<sup>-1</sup>); i.e., the external mass transfer is not governing the overall rate. The pore diffusivity can be estimated from the Knudsen ( $D_k$ ) and molecular diffusivities ( $D_m$ ) using the Bosanquet equation:  $1/D_p = \tau(1/D_m + 1/D_k)$ , where  $\tau$  is a tortuosity factor. The molecular diffusivities of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in helium were estimated from the Chapman–Enskog theory [45], and the Knudsen diffusion was calculated for an average pore size of 1.84 nm (estimated from N<sub>2</sub> adsorption at -196 °C). Assuming

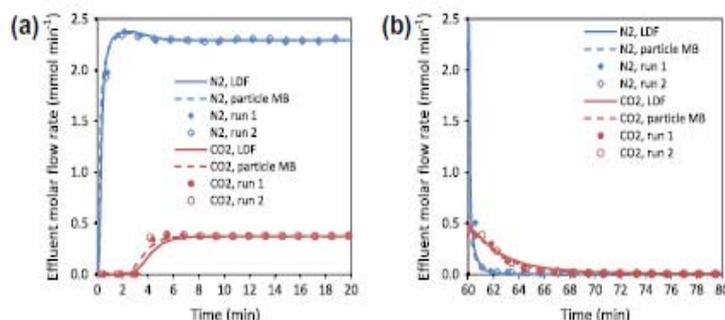


Fig. 8. Evolution of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> molar flow rates at the adsorber outlet during: (a) the breakthrough of a binary mixture (14% CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>) at 50 °C and 1.2 bar over a bed of AS initially full of helium, and (b) desorption of previously adsorbed CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by purging the bed with helium. Symbols represent the experimental data, and solid lines the simulation results.

a tortuosity factor of 4, the pore diffusivity is of the order of  $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ , which leads to a second term of Eq. (8), related to the mass transfer resistance in the macropores, of the order of 0.6–0.8 s, which is one order of magnitude higher than the extraparticle resistance term. Diffusion in the micropores, which have an average size close to that of the molecular size of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, is probably the rate limiting mechanism. Andrieu and Smith studied the adsorption rate parameters of CO<sub>2</sub> in Calgon BPL activated carbon and found that its apparent time constant for micropore diffusion was  $0.106 \text{ s}^{-1}$  at 30 °C [46]. This parameter is not far from the overall mass transfer coefficient found for AS. Bae and Lee studied the apparent time constants for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on the carbon molecular sieve CMS-T3A from Takeda (average micropore diameter 0.4 nm) between 20 °C and 40 °C, and found that the relative order was CO<sub>2</sub> > N<sub>2</sub>, in good agreement with our experimental results; the larger quadrupole moment and polarizability of CO<sub>2</sub> compared to that of N<sub>2</sub> leads to stronger molecular interactions and faster sorption rates [47]. This trend in the magnitude of the mobility parameters (CO<sub>2</sub> > N<sub>2</sub>) has been observed for other molecular sieving carbons [48].

To assess the effect of adsorption temperature, the breakthrough curves were obtained at 50 °C, which is a plausible temperature for a flue gas exiting a desulfurisation unit. The corresponding curves for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are shown in Fig. 8. The CO<sub>2</sub> breakthrough time is reduced due to the lower adsorption capacity at the higher temperature, but the separation efficiency is preserved: for nearly 4 min, a CO<sub>2</sub>-free effluent is produced. Fig. 8b shows the desorption curves of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at 50 °C. Not surprisingly, CO<sub>2</sub> desorbs faster at the higher temperature; the CO<sub>2</sub> content of the effluent falls below 1% after only 8 min. The total

amounts of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> desorbed are  $0.61$  and  $0.13 \text{ mmol g}^{-1}$ , respectively, which leads to an experimental equilibrium separation factor of 30. The IAST predictions at 50 °C leads to a separation factor of 36, which is close to the experimental value. The selectivity of sample AS is not substantially affected by the increase in the adsorption temperature from 30 °C to 50 °C.

The breakthrough curves at 50 °C were also simulated using Aspen Adsorption; the values of the overall mass transfer coefficients that reproduced the experimental data best were  $0.2 \text{ s}^{-1}$  and  $0.06 \text{ s}^{-1}$  for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, respectively. The simulated adsorption and desorption curves for N<sub>2</sub> reproduce the experimental data fairly well. The overall mass transfer coefficient for N<sub>2</sub> increases with increasing temperature, as expected. In fact, it follows an Arrhenius dependence on temperature, with a calculated activation energy of  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$ , that is close to the isosteric heat of adsorption. This is expected of microporous diffusion control [49]. The simulation results present a greater deviation from the experimental CO<sub>2</sub> curves. A better approximation was not possible using the linear driving force (LDF) approximation, as increasing the overall mass transfer coefficient of CO<sub>2</sub> above  $0.2 \text{ s}^{-1}$  has no further effect on the shape of the simulated curve. A better agreement was achieved by using a model that solves the material balance for the particle more rigorously (Particle MB; Fig. 8). A constant effective adsorbed phase diffusivity for N<sub>2</sub> of  $4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (equivalent to an overall mass transfer coefficient of  $0.06 \text{ s}^{-1}$  assuming micropore diffusion control); and of  $4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for CO<sub>2</sub> were assumed. Again, it was observed that increasing the value of the adsorbed phase diffusivity for CO<sub>2</sub> above this value has no significant effect on the shape of the CO<sub>2</sub>

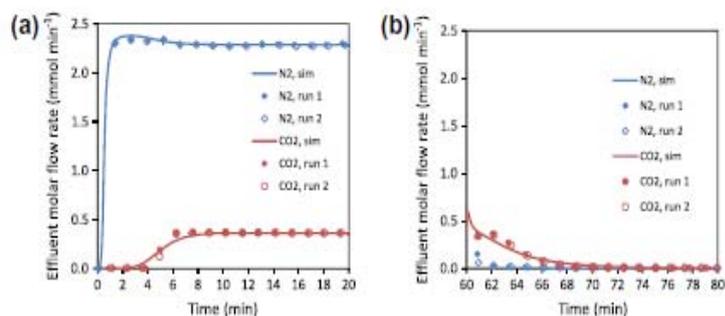


Fig. 9. Evolution of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> molar flow rates at the adsorber outlet during: (a) the breakthrough of a binary mixture (14% CO<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>) at 50 °C and 1.2 bar over a bed of OS initially full of helium, and (b) desorption of previously adsorbed CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by purging the bed with helium. Symbols represent the experimental data and solid lines the simulation results.

curve. Mass transfer resistance does not appear to be rate-limiting for CO<sub>2</sub> in the temperature range studied.

Fig. 9 shows the CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> breakthrough curves at 50 °C for carbon OS. The CO<sub>2</sub> breakthrough time is roughly 1 min higher than that of AS, mainly due to its higher bed density. On a mass basis, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of OS in the evaluated experimental conditions, 0.58 mmol g<sup>-1</sup>, is slightly below that of AS. The experimental equilibrium separation factor (20) is also lower than that of AS in the same experimental conditions evaluated. The higher selectivity of AS is attributed to its narrower porosity. The separation factor of OS calculated by IAST (18) is very close to the experimental value. In the present case, the simulation satisfactorily describes the experimental data making use of the IDF approximation, with an overall mass transfer coefficient of 0.2 s<sup>-1</sup> for CO<sub>2</sub> and 0.07 s<sup>-1</sup> for N<sub>2</sub>. The mass transfer coefficient for N<sub>2</sub> is slightly higher than that used to carry out the simulation with carbon AS, in good agreement with the wider micropore size of sample OS (lesser resistance to mass transfer). As before, mass transfer does not seem to be the rate-limiting mechanism for CO<sub>2</sub> (increasing the mass transfer coefficient above 0.2 s<sup>-1</sup> has no further effect on the shape of the simulated breakthrough curve for CO<sub>2</sub>).

#### 4. Conclusions

Low cost and sustainable adsorbents were produced from two renewable agricultural residues, olive stones and almond shells, by single-step activation with CO<sub>2</sub>. The activation conditions were optimised to maximise the micropore volume of the final carbons with a narrow micropore size, adequate for CO<sub>2</sub> adsorption at low pressures. Optimal conditions were used to scale up the carbon production process.

The optimised adsorbents showed a high CO<sub>2</sub> adsorption capacity (up to 4.8 mmol g<sup>-1</sup> at 101 kPa and 0 °C). The CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 15 kPa, a partial pressure that could be encountered in the flue gases entering a post-combustion capture unit, is 1.0–1.1 mmol g<sup>-1</sup> at 25 °C and 0.6–0.7 mmol g<sup>-1</sup> at 50 °C. This adsorption capacity for CO<sub>2</sub> is among the highest reported for carbon materials. The adsorption capacity for N<sub>2</sub> is substantially lower than for CO<sub>2</sub> (factor above 1:7). The Sips adsorption model can be used to describe the adsorption of pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> between 0 °C and 50 °C up to 120 kPa on the adsorbents selected.

Multicomponent experiments, carried out in a fixed bed unit, demonstrated that the adsorbents are capable of separating a binary stream containing 14% CO<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>) at 50 °C, which is the temperature of flue gases after a desulfuration unit. Moreover, the adsorbents showed fast adsorption and desorption kinetics, which is necessary for their implementation in rapid swing adsorption processes, and they are easily regenerated, which will reduce the cost of the regeneration step.

The binary CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> adsorption and desorption experiments demonstrated that the amount of N<sub>2</sub> adsorbed is substantially reduced in the presence of CO<sub>2</sub> compared to pure component adsorption data, while the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed (strong adsorbate) is little influenced by the presence of N<sub>2</sub> (weak adsorbate). A fixed-bed adsorption model based on a lumped overall mass transfer resistance making use of the linear driving force approximation, and using IAST to account for competitive adsorption, adequately describes the adsorption kinetics of N<sub>2</sub>. Calculated coefficients for the macropore and the external film resistances showed that these are not determining the overall mass transfer rate. Moreover, the overall mass transfer coefficient for N<sub>2</sub> showed an Arrhenius dependence with temperature, which is indicative of micropore diffusion control. A sensitivity analysis was carried out increasing the overall mass transfer coefficient for CO<sub>2</sub>: mass transfer resistance does not seem to be the rate-limiting step for this adsorbate.

#### Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Spanish MINECO (Project ENE2011-23467), co-financed by the European Regional Development Fund (ERDF). M.G.P. acknowledges funding from the CSIC (JAE-Doc program), and A.S.G. acknowledges a contract from the MINECO (FPI program); both programs are co-financed by the European Social Fund.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.118>.

#### References

- [1] IPCC, Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: B. Metz, O. Davidson, P. Bosch, R. Dave, L. Meyer (Eds.), Climate change 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, 2007, pp. 851.
- [2] GCCSI, The Global Status of CCS: 2011, Global CCS Institute, Canberra, Australia, 2011.
- [3] GCCSI, CO<sub>2</sub> capture technologies: post combustion capture (PCC), in: G.C. Institute (Ed.), Global CCS Institute, 2012.
- [4] M.T. Hu, G.W. Allinson, D.E. Wiley, Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4883–4890.
- [5] M. Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, Y. Shen, Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for "green" energy producers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3783–3794.
- [6] S. Sjöström, H. Krutka, Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel* 89 (2010) 1298–1306.
- [7] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438–1463.
- [8] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 760–774.
- [9] B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale, Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: a patent review, *Appl. Energy* 102 (2013) 1439–1447.
- [10] DOE/NETL, Advanced Carbon Dioxide capture R&D program: technology update, in: U.S.D.O.E.a.N.E.T. Laboratory (Ed.), 2011.
- [11] Z. Liu, L. Wang, X. Kong, P. Li, J. Yu, A.E. Rodrigues, On-site CO<sub>2</sub> capture from flue gas by an adsorption process in a coal-fired power plant, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 7355–7363.
- [12] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 1966–2005.
- [13] A.R. Mohamed, M. Mohammadi, G.N. Darzi, Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 1591–1599.
- [14] F. Rodríguez-Reinos, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon* 30 (1992) 1111–1118.
- [15] T. Otowa, R. Yamabata, M. Itoh, Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon, *Gas Sep. Purif.* 7 (1993) 241–245.
- [16] F. Rodríguez-Reinos, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, I. Pérez-Lledó, C. Prado-Burguete, A comparison of the porous texture of two CO<sub>2</sub> activated botanic materials, *Carbon* 23 (1985) 19–24.
- [17] A.C. Lua, J. Guo, Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO<sub>2</sub> activation for gaseous pollutant removal, *Carbon* 38 (2000) 1089–1097.
- [18] D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yavuz, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass Bioenergy* 21 (2001) 133–142.
- [19] K. Yang, J. Peng, H. Xia, L. Zhang, C. Srinivasakannan, S. Guo, Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 41 (2010) 367–372.
- [20] M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Ferosmo, M.D. Casal, C.F. Martín, F. Rubiera, J.J. Pis, Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture, *Fuel* 88 (2009) 2442–2447.
- [21] M.G. Plaza, C. Pevida, C.F. Martín, J. Ferosmo, J.J. Pis, F. Rubiera, Developing almond shell derived activated carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 102–106.
- [22] M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Evaluation of ammonia modified and conventionally activated biomass based carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents in postcombustion conditions, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 96–104.
- [23] C.F. Martín, M.G. Plaza, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, T.A. Centeno, On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons, *Sep. Purif. Technol.* 74 (2010) 225–229.

- [24] V. Presser, J. McDonough, S.-H. Yoon, Y. Gogotsi, Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3059–3066.
- [25] M.M. Dubinin, Properties of active carbons, in: P.L. Walker Jr. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker Inc, New York, 1966, pp. 51–120.
- [26] F. Stoeckli, L. Ballerini, Evolution of microporosity during activation of carbon, *Fuel* 70 (1991) 557–559.
- [27] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [28] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Singapore, 1998.
- [29] M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 41–47.
- [30] AspenTech, *Aspen Adsim* 2004.1, 2005.
- [31] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 42 (1997) 159–175.
- [32] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7165–7172.
- [33] K.T. Chue, J.N. Kim, Y.J. Yoo, S.H. Cho, R.T. Yang, Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 591–598.
- [34] F. Dreisbach, R. Staudt, J.J. Keller, High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon, *Adsorption* 5 (1999) 215–227.
- [35] M.D. Hornbostel, J. Bao, G. Krishnan, A. Nagar, I. Jayaweera, T. Kobayashi, A. Sanjurjo, J. Sweeney, D. Garruthers, M.A. Petruska, L. Dubois, Characteristics of an advanced carbon sorbent for CO<sub>2</sub> capture, *Carbon* 56 (2013) 77–85.
- [36] A. Wahby, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escobedo, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinos, High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO<sub>2</sub> adsorption, *ChemSusChem* 3 (2010) 974–981.
- [37] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 369–376.
- [38] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1095–1101.
- [39] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [40] S. Jain, A.S. Moharir, P. Li, G. Wozny, Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2003) 25–43.
- [41] E. Richter, S. Wilfried, A.L. Myers, Effect of adsorption equation on prediction of multicomponent adsorption equilibria by the ideal adsorbed solution theory, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 1609–1616.
- [42] Y. Zhao, X. Liu, K.X. Yao, L. Zhao, Y. Han, Superior capture of CO<sub>2</sub> achieved by introducing extra-framework cations into N-doped microporous carbon, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4725–4734.
- [43] T.L.P. Dantas, F.M.T. Lima, I.J. Silva Jr., D.C.S. de Azevedo, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, R.F.P.M. Moreira, Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 11–19.
- [44] N. Wakao, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of sherwood numbers, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1375–1384.
- [45] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [46] J. Andrieu, J.M. Smith, Rate parameters for adsorption of CO<sub>2</sub> in beds of carbon particles, *AIChE J.* 26 (1980) 944–948.
- [47] Y.S. Bae, C.H. Lee, Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure, *Carbon* 43 (2005) 95–107.
- [48] S.W. Rutherford, D.D. Do, Characterization of carbon molecular sieve 3A, *Langmuir* 16 (2000) 7245–7254.
- [49] K. Chihara, M. Suzuki, K. Kawazoe, Interpretation for the micropore diffusivities of gases in molecular-sieving carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 64 (1978) 584–587.



### Justificante de presentación electrónica de solicitud de patente

Este documento es un justificante de que se ha recibido una solicitud española de patente por vía electrónica, utilizando la conexión segura de la O.E.P.M. Asimismo, se le ha asignado de forma automática un número de solicitud y una fecha de recepción, conforme al artículo 14.3 del Reglamento para la ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes. La fecha de presentación de la solicitud de acuerdo con el art. 22 de la Ley de Patentes, le será comunicada posteriormente.

Número de solicitud:	P201331003	
Fecha de recepción:	04 julio 2013, 11:56 (CEST)	
Oficina receptora:	OEPM Madrid	
Su referencia:	2013-0392	
Solicitante:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC)	
Número de solicitantes:	1	
País:	ES	
Título:	PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN ADSORBENTE QUE UTILIZA RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO Y SU UTILIZACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE CO2	
Documentos enviados:	Descripción.pdf (25 p.) Reivindicaciones.pdf (4 p.) Resumen.pdf (1 p.) Dibujos.pdf (6 p.) OLF-ARCHIVE.zip	package-data.xml es-request.xml application-body.xml es-fee-sheet.xml feesheet.pdf request.pdf
Enviados por:	CN=NOMBRE UNGRIA LOPEZ JAVIER - NIF 05211582N,OU=500050022,OU=FNMT Clase 2 CA,O=FNMT,C=ES	
Fecha y hora de recepción:	04 julio 2013, 11:56 (CEST)	
Codificación del envío:	0C:23:52:23:02:EC:E1:55:EE:53:4E:03:ED:52:AF:48:20:76:30:3D	

/Madrid, Oficina Receptora/



MINISTERIO  
DE INDUSTRIA, TURISMO  
Y COMERCIO



Oficina Española  
de Patentes y Marcas

(1) MODALIDAD:	<b>PATENTE DE INVENCION</b> <b>MODELO DE UTILIDAD</b>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
(2) TIPO DE SOLICITUD:	PRIMERA PRESENTACION ADICION A LA PATENTE EUROPEA ADICION A LA PATENTE ESPAÑOLA SOLICITUD DIVISIONAL CAMBIO DE MODALIDAD TRANSFORMACION SOLICITUD PATENTE EUROPEA PCT: ENTRADA FASE NACIONAL	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
(3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN:	MODALIDAD: N.º SOLICITUD: FECHA SOLICITUD:	
4) LUGAR DE PRESENTACION:		OEPM, Presentación Electrónica
(5) DIRECCION ELECTRONICA HABILITADA (DEH):		
(6-1) SOLICITANTE 1:	DENOMINACION SOCIAL:  NACIONALIDAD: CODIGO PAIS: DNI/CIF/PASAPORTE: CNAE: PYME:  DOMICILIO: LOCALIDAD: PROVINCIA: CODIGO POSTAL: PAIS RESIDENCIA: CODIGO PAIS: TELEFONO: FAX: PERSONA DE CONTACTO:  MODO DE OBTENCION DEL DERECHO:  INVENCION LABORAL: CONTRATO: SUCESION:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC)  España ES Q2818002D  Serrano nº 117 MADRID 28 Madrid 28006 España ES  <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
(7-1) INVENTOR 1:	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CODIGO PAIS: DNI/PASAPORTE:	GONZALEZ GARCIA ANA SILVIA España ES
(7-2) INVENTOR 2:	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CODIGO PAIS: DNI/PASAPORTE:	GONZALEZ PLAZA MARTA España ES
(7-3) INVENTOR 3:	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CODIGO PAIS: DNI/PASAPORTE:	PEVIDA GARCIA COVADONGA España ES

(7-4) INVENTOR 4:	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: DNI/PASAPORTE:	RUBIERA GONZALEZ FERNANDO España ES
(8) TÍTULO DE LA INVENCION:		PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN ADSORBENTE QUE UTILIZA RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO Y SU UTILIZACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE CO2
(9) PETICIÓN DE INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA:	SI NO	[ ] [✓]
(10) SOLICITA LA INCLUSION EN EL PROCEDIMIENTO ACELERADO DE CONCESIÓN	SI NO	[ ] [✓]
(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA:	SI NO	[ ] [✓]
(12) DEPÓSITO:	REFERENCIA DE IDENTIFICACIÓN: INSTITUCIÓN DE DEPÓSITO: NÚMERO DE DEPÓSITO: ACCESIBILIDAD RESTRINGIDA A UN EXPERTO (ART. 45.1. B):	
(13) DECLARACIONES RELATIVAS A LA LISTA DE SECUENCIAS:	LA LISTA DE SECUENCIAS NO VA MÁS ALLÁ DEL CONTENIDO DE LA SOLICITUD LA LISTA DE SECUENCIAS EN FORMATO PDF Y ASCII SON IDENTICOS	[ ] [ ]
(14) EXPOSICIONES OFICIALES:	LUGAR: FECHA:	
(15) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:	PAÍS DE ORIGEN: CÓDIGO PAÍS: NÚMERO: FECHA:	
(16) AGENTE/REPRESENTANTE:	APELLIDOS: NOMBRE: CÓDIGO DE AGENTE:  NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: DNI/CIF/PASAPORTE:  DOMICILIO: LOCALIDAD: PROVINCIA: CÓDIGO POSTAL: PAÍS RESIDENCIA: CÓDIGO PAÍS: TELÉFONO: FAX: CORREO ELECTRÓNICO:  NÚMERO DE PODER:	UNGRIA LOPEZ JAVIER 0392/1  España ES  AVDA. RAMON Y CAJAL, 78 MADRID 28 Madrid 28043 España ES  oepm@ungria.es  201101882
(17) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:	DESCRIPCIÓN:	[✓] N.º de páginas: 25

REIVINDICACIONES: DIBUJOS: RESUMEN: FIGURA(S) A PUBLICAR CON EL RESUMEN: ARCHIVO DE PRECONVERSION: DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN: LISTA DE SECUENCIAS PDF: ARCHIVO PARA LA BUSQUEDA DE LS: OTROS (Aparecerán detallados):	<input checked="" type="checkbox"/> N.º de reivindicaciones: 26 <input checked="" type="checkbox"/> N.º de dibujos: 8 <input checked="" type="checkbox"/> N.º de páginas: 1 <input checked="" type="checkbox"/> N.º de figura(s): 1 <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N.º de páginas: <input type="checkbox"/> N.º de páginas: <input type="checkbox"/>
(18) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASA PREVISTO EN EL ART. 162 DE LA LEY 11/1986 DE PATENTES. DECLARA: BAJO JURAMENTO O PROMESA SER CIERTOS TODOS LOS DATOS QUE FIGURAN EN LA DOCUMENTACIÓN ADJUNTA:  DOC COPIA DNI: DOC COPIA DECLARACIÓN DE CARENCIA DE MEDIOS: DOC COPIA CERTIFICACIÓN DE HABERES: DOC COPIA ÚLTIMA DECLARACIÓN DE LA RENTA: DOC COPIA LIBRO DE FAMILIA: DOC COPIA OTROS:	<input type="checkbox"/>  <input type="checkbox"/> N.º de páginas: <input type="checkbox"/> N.º de páginas:
(19) NOTAS:	
(20) FIRMA:	FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE: NOMBRE UNGRIA LOPEZ LUGAR DE FIRMA: JAVIER - NIF 05211582N FECHA DE FIRMA: MADRID 04 Julio 2013

### RESUMEN

#### PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN ADSORBENTE QUE UTILIZA RESIDUOS DE CAFÉ POSTCONSUMO Y SU UTILIZACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material adsorbente con capacidad para adsorber CO<sub>2</sub>, que utiliza residuos de café postconsumo. El procedimiento de obtención comprende el secado del residuo, su conformación, en ausencia de ligantes, y su activación térmica en presencia de un agente activante, que preferentemente es CO<sub>2</sub>. Las características texturales y de densidad del material obtenido
- 10 por el procedimiento de la invención, que también se protege, lo convierten en un candidato ideal para la adsorción de CO<sub>2</sub>, y preferentemente en la captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.