



## Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de carbones activados a partir de  
sarmiento para adsorción selectiva de CO<sub>2</sub>

Autor

Gabriel Arner Val

Directores

Manuel Azuara Medel

Joan J. Manyà Cervelló

Escuela Politécnica Superior de Huesca

2017



## Agradecimientos a:

---

Los directores Manuel Azuara Medel y Joan J. Manyà Cervelló por su disponibilidad, su apoyo y colaboración durante todo el proyecto.

Belén González por su contribución y ayuda en la realización de los experimentos.

A mis compañeros y amigos que en todo momento fueron una fuente de moral y motivación.



## **RESUMEN**

Actualmente, los combustibles fósiles siguen representando la principal fuente de energía mundial, en consecuencia el incremento de los gases de efecto invernadero (GEI) debido a la actuación antrópica es incesante y, además, el agotamiento de estas fuentes de energía no renovables está próximo. Por ello, se deben estudiar fuentes de energía que no comprometan el medio ambiente que nos rodea y que sean renovables, así como tecnologías limpias que representen una solución a la problemática de las emisiones contaminantes procedentes de la actividad industrial. En este trabajo se han desarrollado carbonos activados (ACs), los cuales suponen una novedosa alternativa para la adsorción de CO<sub>2</sub> en procesos de post-combustión. Además, presentan unos requerimientos de energía bajos y son competitivos en términos de coste. El origen de los ACs es la biomasa (cuarta fuente energía renovable que más energía produce mundialmente), concretamente sarmiento, biomasa lignocelulósica procedente de la poda anual de las viñas y que representa un residuo que alcanza 1,9 ton ha<sup>-1</sup> en base seca en España. De esta forma, se valorizaría este residuo vegetal, pudiendo ser una solución importante para su gestión en la actividad agrícola.

Para la preparación de los diversos ACs, el material de partida ha sido sarmiento y biochar de sarmiento, material resultante de su pirólisis. Para ello, se han realizado diferentes procesos de activación, que incluyen la activación física con CO<sub>2</sub> y la activación química con KOH, determinando los efectos del tratamiento sobre las propiedades y el rendimiento de los ACs producidos como adsorbentes en proceso de post-combustión. Las medidas de las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> para los ACs producidos han sido llevadas a cabo a 0, 25 y 75 °C y a una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 15 kPa, considerado el valor más alto habitual en la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión. Por otro lado, las selectividades aparentes CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> han sido medidas a 25 y 75 °C en un analizador termogravimétrico en atmósfera de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Por último, se ha realizado la evaluación de las relaciones entre las principales propiedades estructurales de los ACs (superficie aparente específica y volumen de poros específico) y su rendimiento en términos de adsorción de CO<sub>2</sub> y la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

## **PALABRAS CLAVE**

Sarmiento, captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión, carbonos activados, biochar, caracterización



## **ABSTRACT**

Currently, fossil fuels continue to represent the main source of energy in the world, therefore the increase of greenhouse gases (GHG) due to anthropic action is incessant and, in addition, the depletion of these non-renewable energy sources is near. Therefore, we must study energy sources that do not compromise the environment that surrounds us and they are renewable, as well as clean technologies that represent a solution to the problem of pollutant emissions from industrial activity. In this work, activated carbon (ACs) have been developed, which represent a novel alternative for the adsorption of CO<sub>2</sub> in post-combustion processes. In addition, they have low energy requirements and they are cost competitive. The origin of the ACs is the biomass (the fourth renewable energy source that produces more energy worldwide), namely vine shoot, lignocellulosic biomass from the annual pruning of vines and representing a residue reaching 1.9 tonnes ha<sup>-1</sup> on a dry basis in Spain. In this way, this vegetal residue would be valued, being able to be an important solution for its management in the agricultural activity.

For the preparation of the various CAs, the starting material has been vine shoot and vine shoot-derived biochar, material resulting from its pyrolysis. For this purpose, different activation processes have been carried out, including the physical activation with CO<sub>2</sub> and the chemical activation with KOH, determining the effects of the treatment on the properties and the performance of the ACs produced as adsorbents in the post-combustion process. Measurements of the CO<sub>2</sub> adsorption capacities for the produced ACs have been carried out at 0, 25 and 75 °C and at a CO<sub>2</sub> partial pressure of 15 kPa, considered the highest value common in post-combustion CO<sub>2</sub> capture. On the other hand, the apparent selectivities CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> have been measured at 25 and 75 °C in a thermogravimetric analyzer under CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere. Finally, the relationship between the main structural properties of the ACs (specific surface area and specific pore volume) and their performance in terms of CO<sub>2</sub> adsorption and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity has been evaluated.

## **KEYWORDS**

Vine shoot, post-combustion CO<sub>2</sub> capture, activated carbon, biochar, characterization



# ÍNDICE GENERAL

---

1. CONTEXTO Y ANTECEDENTES	
1.1. Problemática del aumento de emisiones de CO <sub>2</sub> .....	1
1.2. Carbones activados.....	1
1.3. Preparación de los carbones activados: activación física y química.....	4
1.4. Concepto de biochar.....	6
1.5. Conversión termoquímica.....	7
1.5.1. Pirólisis lenta.....	9
1.6. Biomasa y sarmiento .....	11
2. OBJETIVOS.....	15
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	15
3.1. Materiales.....	15
3.2. Activación.....	17
3.3. Caracterización .....	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1. Propiedades estructurales.....	24
4.1.1. Distribución de ultramicroporos.....	26
4.2. Adsorción.....	28
4.2.1. Isotermas adsorción/desorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C.....	28
4.2.2. Isotermas adsorción/desorción de CO <sub>2</sub> a 25 °C.....	31
4.2.3. Isotermas adsorción/desorción de CO <sub>2</sub> a 75 °C.....	34
4.3. Selectividad.....	36
4.3.1. Análisis termogravimétrico a 25 °C.....	36
4.3.2. Análisis termogravimétrico a 75 °C.....	38
5. CONCLUSIONES.....	39
6. BIBLIOGRAFÍA.....	41
7. NOMENCLATURA.....	48
7.1. Variables.....	48
7.2. Acrónimos.....	48
ANEXO I. CARACTERIZACIÓN DEL SARMIENTO.....	53
ANEXO II. EQUIPOS.....	55

ANEXO III. MATRIZ DE PEARSON.....58

ANEXO IV. TERMOGRAMAS.....59

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1.1 Carbón activado formado a partir de biochar de sarmiento.

Figura 1.2 Esquema del proceso de formación de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos y sus posibles aplicaciones.

Figura 1.3 Esquema del proceso de pirólisis lenta.

Figura 1.4 Producción de biomasa (IDAE, 2007).

Figura 1.5 Sarmiento de vid.

Figura 2.1 Esquema del proceso de pirólisis lenta.

Figura 3.1 Tamices utilizados para conseguir el tamaño de partícula de interés.

Figura 3.2 Carbones activados (ACs) desarrollados en el marco del proyecto

Figura 3.3 Termobalanza.

Figura 4.1 Isotermas de N<sub>2</sub> de los biochars a -196 °C.

Figura 4.2 Isotermas de N<sub>2</sub> de los ACs activados físicamente y activados por mezcla física a -196 °C.

Figura 4.3 Isotermas de N<sub>2</sub> de los ACs activados por impregnación húmeda a -196 °C.

Figura 4.4 Distribución de los ultramicroporos de los biochars.

Figura 4.5 Distribución de los ultramicroporos de los ACs.

Figura 4.6 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los biochars en función de la presión absoluta.

Figura 4.7 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los ACs activados físicamente y activados por mezcla física en función de la presión absoluta.

Figura 4.8 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los ACs activados por impregnación húmeda en función de la presión absoluta.

Figura 4.9 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 25 °C por los ACs más interesantes en función de la presión absoluta (excluyendo los ACs activados por impregnación húmeda).

Figura 4.10 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 25 °C por los ACs activados por impregnación húmeda en función de la presión absoluta.

Figura 4.11 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 75 °C por los ACs más interesantes en función de la presión absoluta (excluyendo los ACs activados por impregnación húmeda).

Figura 4.12 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 75 °C por los ACs activados por impregnación húmeda en función de la presión absoluta.

Figura II.1 Planta de pirólisis.

Figura II.2 Reactor de lecho fijo.

Figura IV. A-Q Termogramas de todos los ACs a 25 °C.

Figura IV. A-F Termogramas de los ACs de interés a 75 °C.

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1.1 Rendimiento de cada una de las fracciones según el tipo de pirólisis. (Mohan et al., 2006; IEA, 2007).

Tabla 3.1 Condiciones de formación de los biochars considerados como ACs en el reactor de la planta de pirólisis.

Tabla 3.2 Condiciones de formación de los ACs en el reactor de lecho fijo.

Tabla 4.1 Resultados de las propiedades estructurales y la capacidad de adsorción a 0 °C de los ACs.

Tabla 4.2 Capacidades de adsorción a 25 °C de los ACs más interesantes.

Tabla 4.3 Capacidades de adsorción a 75 °C de los ACs más interesantes.

Tabla 4.4 Resultados del análisis termogravimétrico de los ACs de interés a 25 °C.

Tabla 4.5 Resultados del análisis termogravimétrico de los ACs de interés a 75 °C.

Tabla I.1 Análisis inmediato del sarmiento de vid (Azuara et al., 2017).

Tabla I.2 Análisis elemental del sarmiento de vid (Azuara et al., 2017).

Tabla I.3 Análisis de la materia inorgánica del sarmiento de vid (Azuara et al., 2017).

Tabla III. 1 Tabla de correlaciones de Pearson para las variables estudiadas.

# 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1. 1. Problemática del aumento de emisiones de CO<sub>2</sub>

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI)<sup>1</sup> del planeta y sus emisiones son una de las principales causas del calentamiento global y de la acidificación de los océanos. En los últimos siglos, se ha producido un incremento de las emisiones de CO<sub>2</sub> que se atribuye a la actuación antrópica debida mayormente a los procesos de combustión en la actividad industrial y la dependencia mundial por las fuentes de energía no renovables como los combustibles fósiles (petróleo, carbón o gas natural). De hecho, las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) se han incrementado desde la era preindustrial, con un aumento de un 78 % entre 1970 y 2010 según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC). Por ello, es necesario incidir en el estudio de nuevas tecnologías limpias y en la búsqueda de fuentes de energía renovables alternativas, que en consecuencia supondrían una reducción de la concentración de los GEI en la atmósfera.

Actualmente, una de las tecnologías más estudiadas para la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión se basa en procesos de absorción química que utilizan disolventes a base de aminas. Sin embargo, esta tecnología presenta inconvenientes: altos requerimientos de energía, la corrosión de los equipos y la degradación del disolvente (Sethia et al., 2015). Por ello, la utilización de adsorbentes sólidos en lugar de disolventes a base de amina representa una alternativa prometedora, ya que supone reducir en buen grado la energía utilizada en el proceso de captura.

## 1. 2. Carbones activados

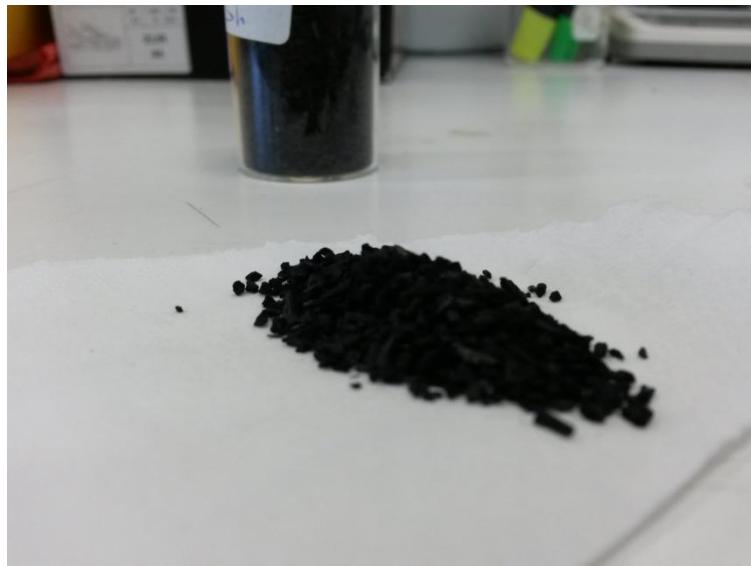
Para el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> se ha probado con numerosos sólidos adsorbentes tales como los carbones (Creamer et al., 2016), polímeros porosos (Silvestre-Albero et al., 2014) y zeolitas<sup>2</sup> (Hudson et al., 2012). Los primeros, los adsorbentes sólidos basados en carbones, se consideran de mayor interés debido principalmente a un requerimiento energético bajo, un coste bajo, una tolerancia alta a la humedad del gas de

---

<sup>1</sup> Gases atmosféricos que absorben y emiten radiación dentro del infrarrojo. Tienen una gran importancia en el calentamiento del planeta, alcanzando unos valores de temperatura aptos para la existencia de vida.

<sup>2</sup> Minerales aluminosilicatos microporosos.

combustión por su carácter hidrofóbico<sup>3</sup> y una alta estabilidad química y mecánica (Yang et al., 2016). Hay que destacar que estos adsorbentes carbonosos al ser constituidos por residuos lignocelulósicos<sup>4</sup> o biochar generado a partir de estos residuos, se suponen todavía mejores desde el punto de vista de la sostenibilidad. Por ello, los carbones activados (ACs) (*Figura 1.1*) son los adsorbentes carbonosos de origen renovable y económicamente viables que se van a desarrollar en este trabajo para su aplicación en procesos de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión.



*Figura 1.1 Carbón activado a partir de biochar de sarmiento.*

Los ACs ya formados son materiales de carbono característicos por el alto desarrollo de su área superficial interna y su porosidad, destacando su capacidad para adsorber compuestos químicos procedentes de líquidos y gases. Se consideran unos adsorbentes efectivos y por ello, presenta numerosas aplicaciones como la separación y purificación del aire (Kacem, 2015), la remediación de suelos (Hilber, 2010) y la ayuda en los procesos de catálisis<sup>5</sup> (Matos, 2014), debido a su elevada área específica superficial

---

<sup>3</sup> Repele las moléculas de agua.

<sup>4</sup> Materia seca vegetal formada polímeros de carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) y un polímero aromático (lignina).

<sup>5</sup> Proceso por el cual se aumenta la velocidad de la reacción con la ayuda del catalizador.

específica, su adecuada distribución de poros y relativamente elevada fuerza mecánica (Zanzi, 2001).

El estado actual de conocimiento pone de manifiesto que es necesario desarrollar ACs capaces, no únicamente de retener la mayor cantidad posible de CO<sub>2</sub>, sino también que presenten elevadas selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Para ello, resulta clave el desarrollo de ACs con porosidad “hecha a medida”. En los últimos años, se ha prestado especial atención al desarrollo de los mismos con una alta proporción de ultramicroporos (diámetros de poros < 0,7 nm). Esta estructura porosa facilita la adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones parciales (10-15 kPa) con alta selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ( $\approx 40$ ) (Hao et al., 2013), confiriendo a los ACs un gran potencial para ser usados en captura en post-combustión, dado que los gases de combustión tienen, por lo general, una concentración de CO<sub>2</sub> del 10–15 % vol., siendo el N<sub>2</sub> el componente mayoritario.

Los ultramicroporos (tamaño de poro < 0,7 nm) representan un papel muy importante durante la adsorción de CO<sub>2</sub> como se ha dicho anteriormente. En estudios previos se obtuvieron carbones físicamente activados a partir de hidrochar con gran cantidad de volumen de ultramicroporos, siendo este parámetro el que afecta a la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, así como a la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, y no el área específica superficial. En este estudio se obtuvo un valor máximo de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de 1,45 mmol g<sup>-1</sup> a 0°C y 10 kPa (Hao et al., 2013). En otro estudio se obtuvo un volumen de ultramicroporos importante en ACs generados por activación con KOH de biochar formado a partir de cascarillas de arroz (0,15 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) lo que dio lugar a unas capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> aún mayores que en el anterior estudio, entre 1,9 y 2,1 mmol g<sup>-1</sup> a 0°C y 10 kPa (Li et al., 2015).

Existen estudios que se centran solamente en la producción de ACs a partir de sarmiento mediante activación física o química (Corcho-corral et al., 2005; Nabais et al., 2010), y lo que interesa es estudiar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos ACs, lo cual no se ha llegado a estudiar todavía.

Cabe destacar que ante una gran variedad de adsorbentes o ACs, se seleccionan los más adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión, por lo que hay que atender a las siguientes características (Hao et al. 2013; Yang et al., 2017):

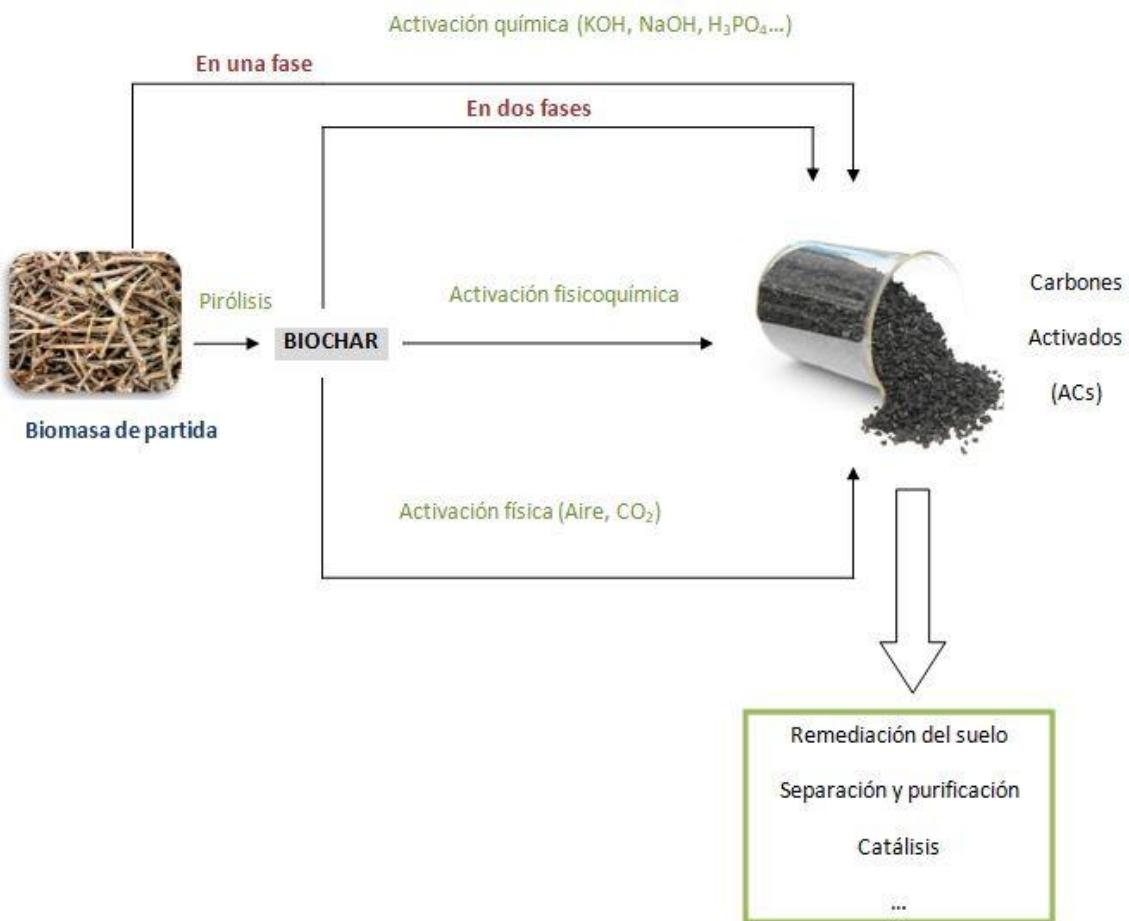
- Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> alta a presiones parciales bajas (0,5-15 kPa)

- Selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> alta
- Calor de adsorción bajo o moderado
- Cinética de adsorción rápida.

La preparación de los ACs suele conllevar dos fases. La primera corresponde a la fase en la que a partir de la biomasa de partida se obtiene biochar o hidrochar, mediante pirólisis o carbonización hidrotermal respectivamente. La segunda fase hace referencia a la activación del char producido a temperaturas altas (600-1000 °C) bien de forma física, mediante vapor, CO<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>, o bien de forma química con KOH o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. De esta forma se llevaría a cabo la formación de la estructura porosa. El material resultante presentará unas propiedades físico-químicas que dependen del material de partida, las condiciones de carbonización, las condiciones de activación y los agentes de activación (Shahkarami et al., 2015).

### **1. 3. Preparación de los carbones activados: activación física y química**

Pueden nombrarse dos procesos principales en la activación de los ACs: la activación física y química (*Figura 1.2*).



*Figura 1.2 Esquema del proceso de formación de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos y sus posibles aplicaciones.*

La activación física se lleva a cabo en dos fases, en primer lugar se realiza una pirólisis de la biomasa partida y, a continuación, el char resultante es activado con gases oxidantes como el CO<sub>2</sub> a una temperatura comprendida entre 600 y 1000 °C. Por otro lado, la activación química puede ser realizada en una o dos fases. Consiste en la impregnación de la biomasa inicial directamente o del char resultante de la pirólisis con un compuesto químico (compuestos deshidratantes y/o oxidantes). Seguidamente, se llevaría a cabo su calentamiento en atmósfera inerte a unas temperaturas entre 400 y 800°C. Destacar que la activación física y química pueden realizarse simultáneamente (Yahya, 2015; Ioannidou, 2007).

La activación química supone la formación de ACs con un área superficial grande, sin embargo, los lavados de los carbones resultantes para eliminar los residuos de los reactivos y materia inorgánica (ceniza) del material de partida suponen un inconveniente, ya que se aumenta el tiempo operacional y la energía consumida, dando

lugar a un proceso caro y, desde el punto de vista medioambiental, no adecuado (Abioye, 2015). En cuanto a la activación física, los ACs se obtienen por activación a altas temperaturas y el control de la porosidad es mucho menor (Hernández-Montoya, 2012).

Por tanto, la producción de ACs puede suponer impactos al medioambiente, por lo que se puede utilizar para su evaluación el Análisis del Ciclo de Vida (ACV)<sup>6</sup>. La impregnación es el procedimiento que representa el mayor impacto al medioambiente en el proceso de formación de ACs (Hjaila et al., 2015). Se establece en 11,10 kg CO<sub>2</sub> eq/Kg AC el impacto potencial al cambio climático por los ACs (Bernardo et al., 2016).

#### **1. 4. Concepto de biochar**

Como se ha dicho anteriormente, para la formación de ACs, en general, se debe llevar a cabo un proceso de activación del biochar. El biochar es un material sólido obtenido por conversión termoquímica de biomasa en defecto de O<sub>2</sub> (IBI, 2014) y que se produce a temperaturas relativamente bajas, por debajo de los 700 °C (Sharpley y Moyer, 2000). De esta forma, se reduciría el material de partida un tercio de su masa como resultado de la pirólisis (explicado en el apartado siguiente), aumentándose la estabilidad y produciéndose además variaciones en sus propiedades físico-químicas.

El uso del biochar está inspirado en una antigua civilización de la Amazonía, actualmente de Brasil. Terra Preta do Indio es como se denomina el suelo, con su característico color negro, que fue producido por antiguas culturas gracias a la combustión de los residuos y la materia fecal con poca presencia de oxígeno dando lugar a estos suelos fértiles a largo plazo, denominados oxisoles (Factura et al., 2010).

Cabe destacar la capacidad del biochar de aumentar la fertilidad del suelo, debido a su alta resistencia a la descomposición de la materia orgánica. También presenta una gran capacidad para retener nutrientes aportando a suelos pobres carbono muy resistente a su mineralización<sup>7</sup>, el cual es absorbido por las plantas acelerando el desarrollo de las mismas (Jackson, 2002).

---

<sup>6</sup>Proceso por el que se evalúa el impacto medioambiental del producto, proceso o actividad.

<sup>7</sup>Proceso de descomposición de la materia orgánica por la acción de los microorganismos presentes en el suelo, liberándose nitrógeno inorgánico (amonio).

Actualmente, los GEI principales son el CO<sub>2</sub> y el metano (CH<sub>4</sub>) que son liberados a la atmósfera por la descomposición o quema de ingentes cantidades de residuos forestales y otras biomasas. Estas emisiones se podrían reducir o evitar convirtiendo la biomasa por pirólisis en biochar, obteniéndose estructuras químicamente más estables, y añadiendo el mismo al suelo (Woolf et al., 2010).

El biochar también puede reducir las emisiones antropogénicas de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), debidas principalmente al extendido uso de los fertilizantes sintéticos de nitrógeno en la actividad agrícola, que representan un 60% del total de emisiones (IPCC, 2014).

Cabe destacar que se ha estudiado si realmente la incorporación de biochar en el suelo reduce las emisiones de N<sub>2</sub>O y se ha llegado a conclusiones de que se reducen un 54% en estudios de laboratorio y de campo. Sin embargo, influyen en las emisiones de N<sub>2</sub>O múltiples factores como son el tipo de biochar utilizado (según el material de partida), las condiciones de pirólisis, la tasa de aplicación de fertilizantes al suelo o la textura del suelo (Cayuela et al., 2014).

Es de importancia, además, la utilización de los gases de combustión, que se liberan durante el proceso de pirólisis procedentes de una fracción significativa de la materia prima junto con el hidrógeno, como fuente de energía. Esta fuente de energía supondría una alternativa al uso de fuentes de energía no renovables, energía fósil, reduciendo las emisiones de GEI a la atmósfera (Cowie et al., 2015).

En definitiva, la utilización de biochar supone una ayuda en la prevención del calentamiento global, obteniendo materiales carbonosos de origen renovable sin aumentar las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Además da lugar a un aumento del potencial de secuestro de C y genera energía renovable reduciendo el impacto del calentamiento global.

## **1. 5. Conversión termoquímica**

La biomasa se encuentra formada básicamente por carbono (50-60 %), oxígeno (30-40 %), hidrógeno (5-7 %), nitrógeno (< 0,5 %) y carece prácticamente de azufre. Además, se encuentra un elevado porcentaje de materia volátil (75-85 %), y muy bajo en cenizas

(< 5 %). Destacar que presenta también un elevado poder calorífico<sup>8</sup>. Por todo ello, la biomasa presenta una composición química muy adecuada para ser sometida a un aprovechamiento termoquímico (Domene, 2014).

Los procesos de conversión termoquímica más utilizados son la combustión, la gasificación y la pirólisis. Todos ellos tienen como objetivo someter la biomasa a elevadas temperaturas (entre 300 y 1500 °C) en atmósferas controladas, son de la misma naturaleza y están estrechamente relacionados. La principal diferencia entre la combustión, la gasificación y la pirólisis radica en la atmósfera en la que se realizan (oxidante, reactiva e inerte respectivamente). Como resultado pueden obtenerse productos líquidos (aceites pirolíticos), gases de combustión, syngas (gas sintético o de gasificación) y sólidos (residuos carbonosos o char y carbón).

La combustión representa el proceso de conversión termoquímica más ampliamente desarrollado y extendido para el aprovechamiento energético de la biomasa y se lleva a cabo a una temperatura determinada y conlleva la oxidación completa gracias al oxígeno que se encuentra en el aire, liberándose agua y CO<sub>2</sub>. Cabe destacar que pueden obtenerse cenizas como subproductos de este proceso, debidas a la combustión incompleta.

Por otro lado, la gasificación es el proceso que comprende la transformación termoquímica de la biomasa de partida, en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) y a una temperatura determinada, que se caracteriza por la utilización de una cantidad de agente oxidante inferior a la de un proceso de combustión completa. De esta forma, se obtiene un gas combustible de bajo poder calorífico que puede ser utilizado para la generación de energía (eléctrica, mecánica y calorífica). Este gas resultante está constituido por CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hidrógeno, agua, pequeñas cantidades de hidrocarburos más pesados y otros gases inertes (Vargas, 2012).

Sin embargo, el proceso de conversión termoquímica de importancia a la hora de la formación de los ACs es el proceso de pirólisis, ya que es el proceso que da lugar al biochar que se utiliza para la activación. La pirólisis consiste en la descomposición física-química de las sustancias orgánicas que componen la biomasa en ausencia de

---

<sup>8</sup> Cantidad de energía que se puede liberar al producirse una reacción química de oxidación por unidad de masa o volumen.

oxígeno. La pirólisis se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 700°C. Puesto que las reacciones que tienen lugar son endotérmicas, se realiza un aporte externo de calor (Castillo, 2008).

Cabe destacar que la temperatura utilizada en el proceso influye en el área superficial y en la distribución de poros, ambas variables relacionadas con las propiedades de adsorción del biochar obtenido. En un estudio (Song, 2014), se realizó una pirólisis de una muestra de lodos residuales a diferentes temperaturas (400, 450, 500 y 550 °C). El biochar es alcalino de por sí, y se concluyó que un incremento en la temperatura ocasionaba un aumento de la alcalinidad. Además, el aumento de la temperatura suponía un aumento del área superficial BET<sup>9</sup> de acuerdo con otros estudios (Bagreev et al., 2001; Méndez et al., 2013) y el área de microporos también presentaba una tendencia a aumentar. Finalmente, el biochar a 550 °C fue el que obtuvo un mayor valor de área superficial BET y una mayor área de microporos.

### 1. 5. 1 Pirólisis lenta

Se pueden diferenciar tres tipos de pirólisis (lenta, rápida e intermedia) y como se puede observar en la *Tabla 1.1* se recogen los rendimientos de cada uno de los tres tipos teniendo en cuenta las características que definen a cada uno de ellos: la velocidad de transmisión de calor y el tiempo de residencia de la biomasa a elevada temperatura (Suriapparao, 2017).

*Tabla 1.1 Rendimiento de cada una de las fracciones según el tipo de pirólisis.  
(Mohan et al., 2006; IEA, 2007).*

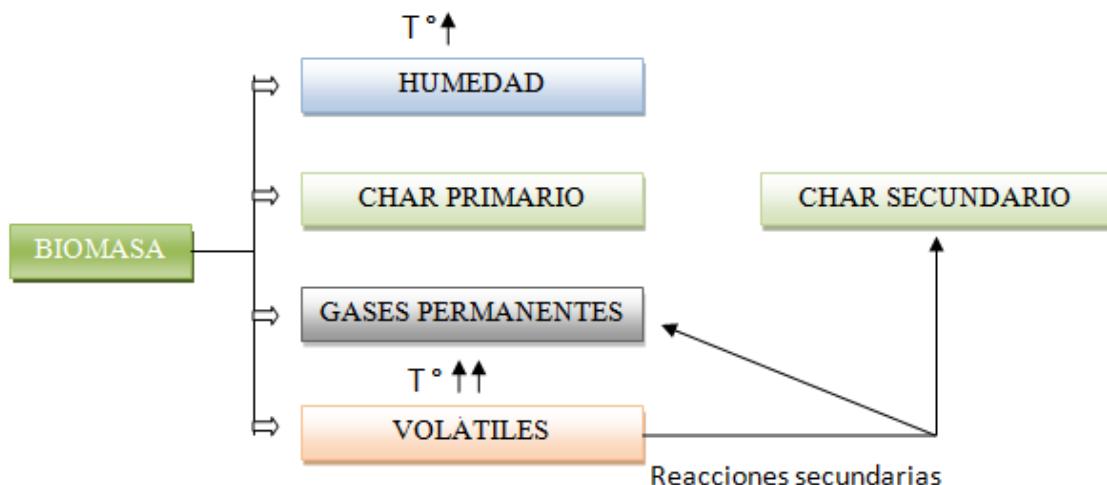
Proceso	Temperatura	T residencia	Líquido	Sólido	Gas
		vapores		(biochar)	(syngas)
<b>Pirólisis lenta</b>	400-700°C $< 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	15-120 min	30 % (70% agua)	35 %	35%
<b>Pirólisis rápida</b>	500°C $<100^{\circ}\text{C s}^{-1}$	< 2 s	75 % (25 % agua)	12 %	13 %
<b>Pirólisis intermedia</b>	450-550°C $<50^{\circ}\text{C min}^{-1}$	2-10 min	50 % (50 % agua)	25 %	25 %

<sup>9</sup> Método Brunauer, Emmett y Teller.

La pirólisis lenta se lleva a cabo a presión atmosférica, a una velocidad de calentamiento reducida ( $< 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) y una temperatura pico entre los 400-700°C. Este tipo de pirólisis se considera el más adecuado, ya que presenta un mayor rendimiento de producción de biochar (Demirbas, 2004). Esto quiere decir que en esas condiciones de proceso de pirólisis se producirá una mejora del rendimiento a biochar ( $y_{\text{char}}$ ) (Ecuación 2.1), es decir, habrá una mayor cantidad de biomasa que se haya transformado a biochar. Por lo tanto, será el cociente entre  $m_{\text{char}}$ , la masa seca de char que se obtiene tras la pirólisis, y  $m_{\text{bio}}$ , la masa de biomasa de partida que se lleva a pirólisis en base seca (Manyà, 2012):

$$y_{\text{char}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{bio}}} \quad (2.1)$$

Este tipo de proceso de conversión termoquímica se basa básicamente en dos grupos de reacciones: primarias y secundarias (*Figura 1.3*).



*Figura 1.3 Esquema del proceso de pirólisis lenta.*

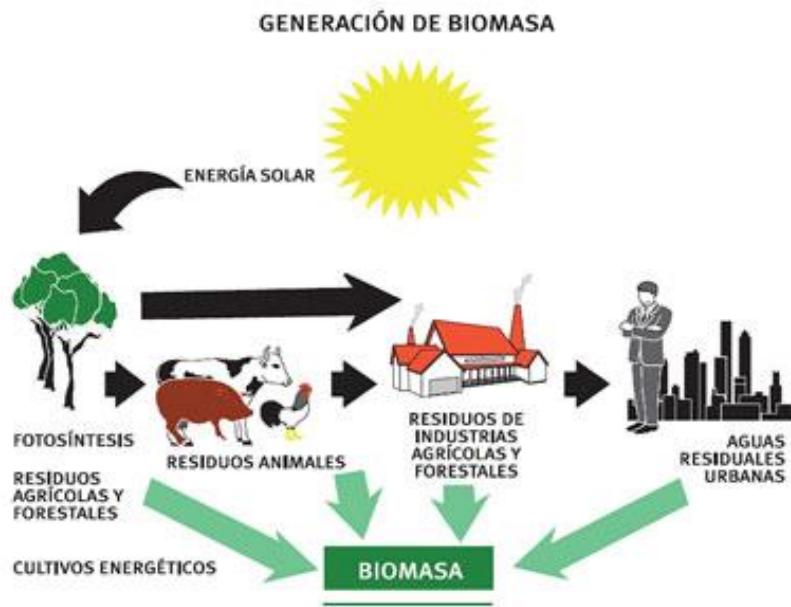
Este mecanismo de pirólisis consiste en un aumento de temperatura que produce que progresivamente se pierda la humedad contenida en el material de partida y seguidamente se obtiene el denominado char primario, desprendiéndose gases y vapores de pirólisis. Al elevarse las temperaturas en mayor grado se desprenden a continuación los compuestos volátiles, éstos al interaccionar con la matriz sólida van a desencadenar las reacciones secundarias que pueden dar lugar a más gases permanentes y más char (secundario) gracias a procesos de polimerización/condensación (Manyà et al., 2014).

De forma general, cuanto mayor sea la temperatura final del proceso de pirólisis lenta menor será el rendimiento a biochar (Antal et al., 2000). Por el contrario, un aumento del tiempo de residencia de la fase vapor dentro de la matriz sólida supone una mejora en el rendimiento a biochar (Wang et al., 2011). Se incrementa sustancialmente la producción secundaria de biochar por un mayor contacto con la fase vapor. Esto se produce gracias a la repolimerización de la fase volátil, y se daría con mayor magnitud cuando el flujo de gas a través del lecho de partículas fuese pequeño. Es de importancia conocer la eficiencia energética que va asociada a estas reacciones secundarias, ya que reducen en buen grado la cantidad de energía demandada en el proceso al tratarse de reacciones exotérmicas (Manyà, 2012).

Por lo tanto, en este trabajo los biochars se han generado mediante pirólisis lenta de la biomasa de partida, sarmiento de vid. Mediante la activación de biochar de sarmiento ya se pueden formar distintos ACs.

### **1. 6. Biomasa y sarmiento**

La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS14588 para catalogar la “biomasa” como “conjunto de la materia orgánica, de origen vegetal o animal, y los materiales que proceden de su transformación natural o artificial”. Esta definición engloba aquellos residuos derivados de las actividades agrarias, forestales y ganaderas, y de los subproductos de la industria agroalimentaria, y de la transformación de la madera. También se pueden incluir los cultivos energéticos orientados a la producción de biomasa para combustión o gasificación (*Figura 1.4*). Los biocombustibles que son generados a partir de la biomasa y que son considerados una energía renovable, se pueden presentar en forma: sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales), líquida (bioalcoholes, biodiésel) o gaseosa (biogás, hidrógeno).



*Figura 1.4 Producción de biomasa (IDAE, 2007).*

La biomasa lignocelulósica se muestra como una materia prima prometedora para la producción de combustibles renovables. Los materiales lignocelulósicos constituyen principalmente una mezcla de polímeros de carbohidratos, la celulosa y la hemicelulosa, y polímeros aromáticos, la lignina. La cantidad que se encuentra de cada una de ellos depende del tipo de material. En general, la presencia de celulosa representa entre el 30 y 50 %, de hemicelulosas entre el 20 y 40 % y de lignina entre el 10 y el 30 % (Pandey et al., 2014).

La utilización de biomasa como recurso energético en lugar de los combustibles fósiles comúnmente empleados, supone una serie de ventajas que convierten a la biomasa en un elemento de gran relevancia para el equilibrio territorial, sobre todo en zonas rurales, y en una futura fuente de empleo:

- Reducción de contaminantes como ácido clorhídrico (HCl), monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>).
- Disminución de partículas.
- No contribución al efecto invernadero gracias al ciclo neutro de CO<sub>2</sub>.
- Reducción de los peligros derivados del escape de gases tóxicos y combustibles.
- Aprovechamiento de residuos agrícolas, lo que evita su quema en el entorno.
- Mejora socioeconómica de las áreas rurales.
- Reducción de incendios forestales.

- Menor necesidad de importar combustibles.

Cabe destacar que el ciclo de la biomasa se considera neutro. Las plantas toman el CO<sub>2</sub> presente en la atmósfera, ello les permite obtener el oxígeno y el carbono necesarios para formar materia orgánica. Al producirse la combustión de la biomasa se une el oxígeno con el carbono de nuevo y se libera energía que puede ser aprovechada para la generación de calor. Por tanto, como se ha utilizado para la combustión materia orgánica que se ha formado gracias a la captación del CO<sub>2</sub> por parte de las plantas, se considera que no se incrementa el efecto invernadero siendo una fuente de energía respetuosa con el medio ambiente.

Actualmente, se promueve el uso de la biomasa gracias a políticas que favorecen el desarrollo y estudio de esta destacable fuente de energía. Desde el descubrimiento del fuego, la biomasa constituye la principal fuente de energía durante miles de años y hoy en día supone más del 10 % del abastecimiento energético mundial, ocupando el cuarto lugar de las fuentes de energías renovables más utilizadas mundialmente (Saidur et al., 2011). Hay que destacar que la biomasa está disponible en todos los lugares del mundo, sin embargo pueden encontrarse dificultades en su disposición por los costes de transportes en algunas zonas. En zonas rurales se sigue utilizando como fuente de calor para cocinar y en países en vías de desarrollo más de un tercio del consumo total de energía se basa en la biomasa (Heidenreich, 2016). A nivel mundial, el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático establece que la biomasa sea partícipe en 2100 entre un 25 y 46 % de la producción mundial de energía (IDAE, 2007).

La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) considera que esta fuente de energía ayudaría a alcanzar dos de los objetivos de desarrollo del milenio: “erradicar la pobreza y el hambre y garantizar la sostenibilidad del medio ambiente” (IDAE, 2007).

El presente trabajo pretende estudiar el desarrollo de ACs obtenidos a partir del residuo agrícola lignocelulósico procedente de la poda de la vid, el sarmiento. La elección del mismo se debe a su disponibilidad gracias a los viñedos de Viñas del Vero S.A situados en Barbastro (Huesca) y por los resultados obtenidos con este material de partida en estudios previos (Azuara et al., 2017).

El sarmiento de vid, vástago o rama de cepa de vid (*Figura 1.5*), brota anualmente del tronco y una vez que las estructuras de crecimiento vegetal de la planta llegan a la madurez, se convierten en los racimos de uva. En primavera tras el desborre (aparición de las primeros brotes), se desarrollan las hojas y se lleva a cabo la floración. Una vez realizada la vendimia, se efectúa la poda de la vid en la época de receso invernal, en la cual se limita su actividad y permite mejorar la producción del año siguiente.



*Figura 1.5 Sarmientos de vid*

El agricultor se encarga de la poda anual de las viñas en la gran mayoría de los casos con un podado manual (tijeras de podar), posteriormente se procede a la recogida y el apilado de sarmientos utilizando un sarmentador. Los sarmientos de vid, dada su escasa humedad (20 %), son apilados directamente en los parques de almacenamiento (IDAE, 2008). Destacar que estos se quemaban sin más en el campo durante la cosecha devolviendo la materia orgánica al suelo, sin embargo esto supone un riesgo para la salud de las viñas debido al *inoculum* (Duca et al., 2016).

España lidera el ranking mundial de exportaciones de vino en volumen según el informe realizado por el Observatorio Español del Mercado del Vino en el año 2016. Por ello, en España el sector vitivinícola tiene una gran presencia y relevancia, llegando a producir 29 millones de hectolitros en la campaña 2015/2016 (OEMV, 2016). Alrededor de  $1,9 \cdot 10^6$  toneladas de sarmiento son cosechadas por año en España, y se supone un residuo del mismo que alcanza  $1,9 \text{ ton ha}^{-1}$  en base seca (Azuara et al., 2017).

El sarmiento de vid como biomasa lignocelulósica es adecuado para la producción de los ACs, ya que el desarrollo de los mismos tiene que ser a partir de material de partida que contenga elevadas cantidades de carbono (Heschel et al., 1995). De esta forma, la formación de los ACs a partir de biochar de sarmiento de vid va a suponer una vía de

valorización de estos residuos generados por las explotaciones agrícolas, además de evitar riesgos en la salud de las viñas asociados al *inoculum*.

## 2. OBJETIVOS

---

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo y la caracterización de ACs a partir de biochar derivado de sarmiento atendiendo a su actuación como sólidos adsorbentes en condiciones de post-combustión. Para lograr este objetivo, es necesaria la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Analizar los métodos de activación que se han propuesto previamente y seleccionar aquellos que tengan mayor potencial para conseguir ACs con una fracción importante de ultramicroporos.
- Preparar distintos ACs y evaluar su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en condiciones de equilibrio a distintas presiones parciales y a temperaturas comprendidas entre 25 y 75 °C.
- Determinar las selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de los ACs desarrollados para el intervalo de temperaturas arriba indicado.
- Interpretar y comparar los resultados obtenidos con los obtenidos por otros autores.

## 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Materiales

El sarmiento que se ha utilizado en este estudio se obtuvo de los viñedos de la bodega Villas del Vero (42° 3' 40,174" N- 5° 27,53" E), la más grande que se encuentra en la Comarca del Somontano de Barbastro (Huesca).

Los biochars formados a partir de los sarmientos de vid de Viñas del Vero y que se han utilizado en este estudio se han obtenido en el marco de estudios previos realizados en el seno del equipo de investigación (Biochar Research Lab de la EPS). Corresponden a biochars generados en un estudio de la influencia de la atmósfera de pirólisis en la producción de biochar (Azuara et al., 2017). Para la producción de los mismos se llevó a cabo un triturado y tamizado de los sarmientos de vid, y posteriormente la pirólisis.

Además se realizó un análisis inmediato y elemental, y se determinó el contenido de materia inorgánica mediante fluorescencia de rayos X (Anexo I).

Para la formación de los ACs, estos biochars de sarmiento son triturados y, para conseguir un tamaño de partícula comprendido entre 0,6 y 1,6 mm, separados utilizando dos tamices (*Figura 3.1*).



*Figura 3.1 Tamices utilizados para conseguir el tamaño de partícula de interés.*

Sin embargo, cabe destacar que para los ACs desarrollados por oxidación en una fase, se parte de sarmientos de vid sin ser sometidos previamente a pirólisis, y con un tamaño de partícula comprendida entre 0,8 y 3 mm.

En este trabajo, se ha llevado a cabo la activación del biochar *BC-N2-0.1-600* para la formación de los respectivos ACs, ya sea mediante un proceso de activación física con CO<sub>2</sub>, o mediante una etapa de activación química con hidróxido de potasio (KOH).

El biochar *BC-N2-0.1-600* se obtuvo a partir de la pirólisis lenta de sarmientos de vid en una planta de pirólisis (Anexo II) operando bajo las condiciones siguientes: temperatura final de 600 °C, presión absoluta de 0,1 MPa, y atmósfera de N<sub>2</sub> (600 mL min<sup>-1</sup> STP<sup>10</sup>). El mismo fue obtenido añadiendo unos 400 g de sarmiento en el reactor de la planta de pirólisis, el material fue calentado con una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar la temperatura de 600 °C y manteniendo esa temperatura 60 minutos a la presión y atmósfera citada anteriormente (Azuara et al., 2017; Manyà et al. 2016).

---

<sup>10</sup> Condiciones Estándares para Gases

### **3.2 Activación**

En la *Figura 3.2* se pueden observar los 17 ACs desarrollados en el presente trabajo.

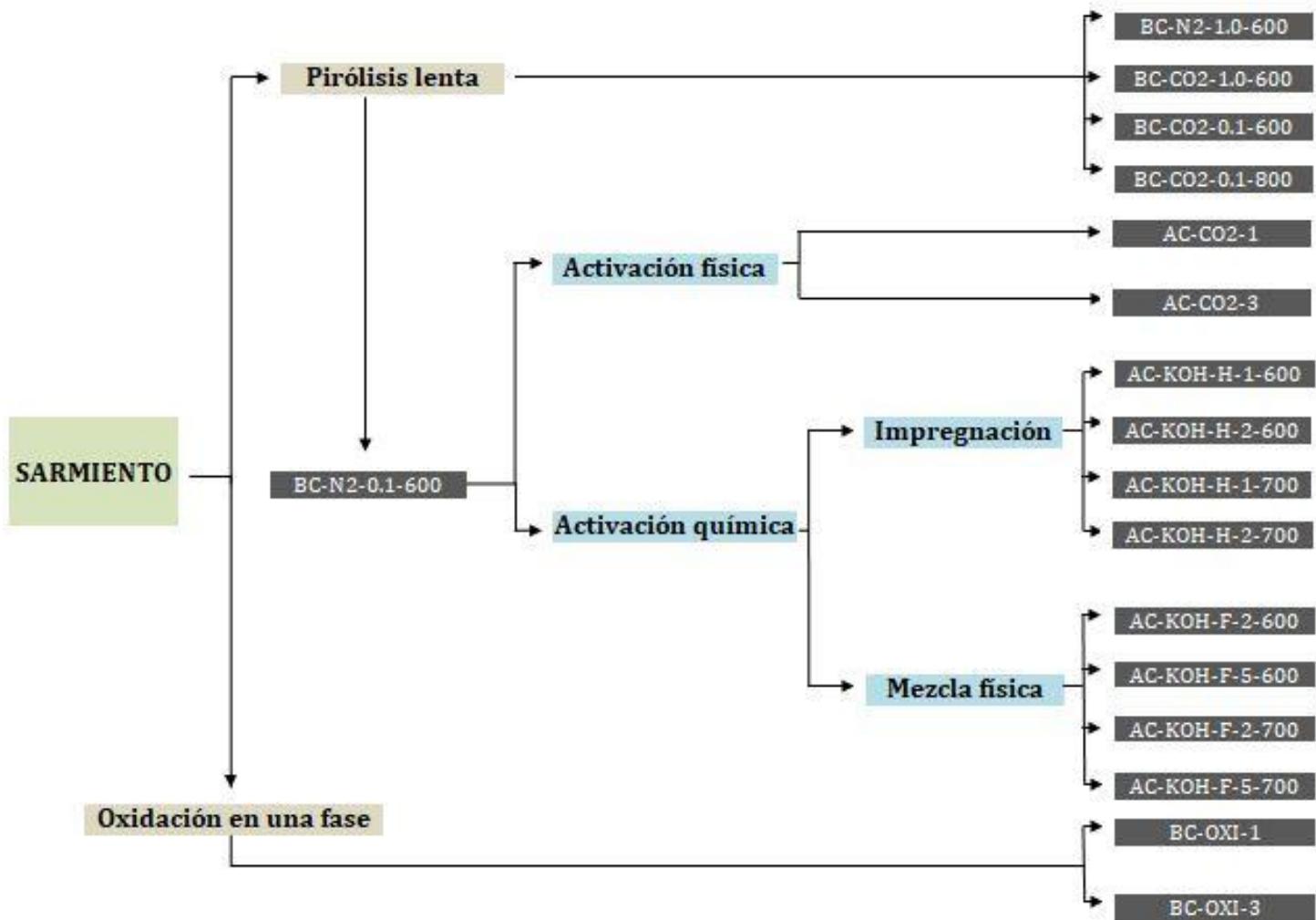


Figura 3.2: Carbonos activados (ACs) desarrollados en el marco del proyecto.

Para la activación física, 10 g del biochar *BC-N2-0.1-600* se calientan a 800°C (González et al., 2013; Nabais et al., 2010) con una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> en el reactor de lecho fijo a escala de laboratorio (Anexo II), a través del cual circula un caudal constante de CO<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) a presión atmosférica. Se han establecido dos tiempos de residencia a la temperatura final (1 h y 3 h), con el fin de comprobar el efecto de la conversión del carbono. Los dos ACs formados se denominan de la siguiente forma a lo largo del estudio *AC-CO2-1* y *AC-CO2-3*, siendo el último número el indicador de la temperatura de residencia a la temperatura final.

Para la activación química con KOH, se han utilizado dos métodos: a) impregnación húmeda y b) mezcla física. Para la impregnación, las proporciones másicas KOH/Biochar son 1:1 y 2:1. Por ello, a 10 g del biochar *BC-N2-0.1-600* se añaden 44,5 y 89 mL de una solución de KOH (4 M) respectivamente. Una vez realizadas las impregnaciones y las filtraciones, se lleva a cabo un lavado con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) y múltiples lavados con agua desionizada hasta conseguir un pH neutro, y por último, se realiza el secado de las muestras a 110°C en un horno convencional durante toda la noche. Las temperaturas de carbonización posterior de las mezclas resultantes en atmósfera de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) se establecen en 600 y 700 °C con una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>, llevándose a cabo la activación en el mismo reactor de lecho fijo citado anteriormente. Para la mezcla física, las proporciones KOH/Biochar son 2:1 y 5:1. Destacar que el KOH es molido hasta conseguir un tamaño de partículas menor de 1,5 mm. Las condiciones de carbonización son las mismas que en el caso de la impregnación húmeda y se utiliza de nuevo el mismo reactor de lecho fijo. Estos ACs formados son indicados de la siguiente forma: *AC-KOH-H-1-600*, *AC-KOH-H-2-600*, *AC-KOH-H-1-700*, *AC-KOH-H-2-700*, *AC-KOH-F-2-600*, *AC-KOH-F-5-600*, *AC-KOH-F-2-700* y *AC-KOH-F-5-700*. De esta forma, se refleja el método utilizado, haciendo referencia H a la impregnación húmeda y F a la mezcla física, la masa utilizada de KOH por masa de biochar y la temperatura de carbonización utilizada.

Además de los 10 ACs descritos anteriormente, se estudia la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 7 carbones vegetales (también considerados como ACs en el contexto del presente trabajo):

1. Diferentes biochars (BC) de sarmiento obtenidos en la misma planta de pirólisis, pero bajo condiciones distintas. *BC-N2-0.1-600*, *BC-N2-1.0-600*, *BC-CO2-0.1-*

600, BC-CO2-1.0-600 y BC-N2-0.1-800, así denominados de acuerdo a la atmósfera de pirólisis utilizada, la presión absoluta aplicada en MPa y la temperatura final del proceso.

2. Dos carbones vegetales que se obtienen a partir de la carbonización de sarmiento a presión atmosférica, en una atmósfera de aire diluido (3 % vol. O<sub>2</sub>) y a una temperatura final de 650 °C (Plaza et al., 2014). De esta forma, en esta atmósfera definida, 10 g de sarmiento, en este caso con un tamaño de partícula comprendido entre 0,8 y 3 mm, son calentados hasta la temperatura final de 650 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, a presión atmosférica. Todo ello en el reactor de lecho fijo, anteriormente utilizado en la activación física y química. En este caso, se han establecido dos tiempos de residencia a la temperatura final (1 h y 3 h). De esta forma se obtienen dos ACs por oxidación en un paso. Según el tiempo en horas en que se mantiene la temperatura final en el proceso se denominarán BC-OXI-1 y BC-OXI-3.

De forma resumida, se puede observar las condiciones experimentales llevadas a cabo tanto en el reactor de la planta de pirólisis como en el reactor de lecho fijo para el desarrollo de los ACs de interés en nuestro trabajo en la *Tabla 3.1* y la *Tabla 3.2*.

*Tabla 3.1 Condiciones de formación de los biochars considerados como ACs en el reactor de la planta de pirólisis.*

Muestra	Atmósfera	Presión (MPa)	Temperatura final (°C)	ACs
Sarmiento	N <sub>2</sub>	0,1	600	BC-N2-0.1-600
Sarmiento	N <sub>2</sub>	1	600	BC-N2-1.0-600
Sarmiento	CO <sub>2</sub>	0,1	600	BC-CO2-0.1-600
Sarmiento	CO <sub>2</sub>	1	600	BC-CO2-1.0-600
Sarmiento	N <sub>2</sub>	0,1	800	BC-N2-0.1-800

*Tabla 3.2 Condiciones de formación de los ACs en el reactor de lecho fijo.*

Muestra	Ratio KOH/BC	Atmósfera	Presión (MPa)	Temperatura final (°C)	ACs
BC-N2-0.1-600	-	CO <sub>2</sub>	0,1	800	AC-CO2-1

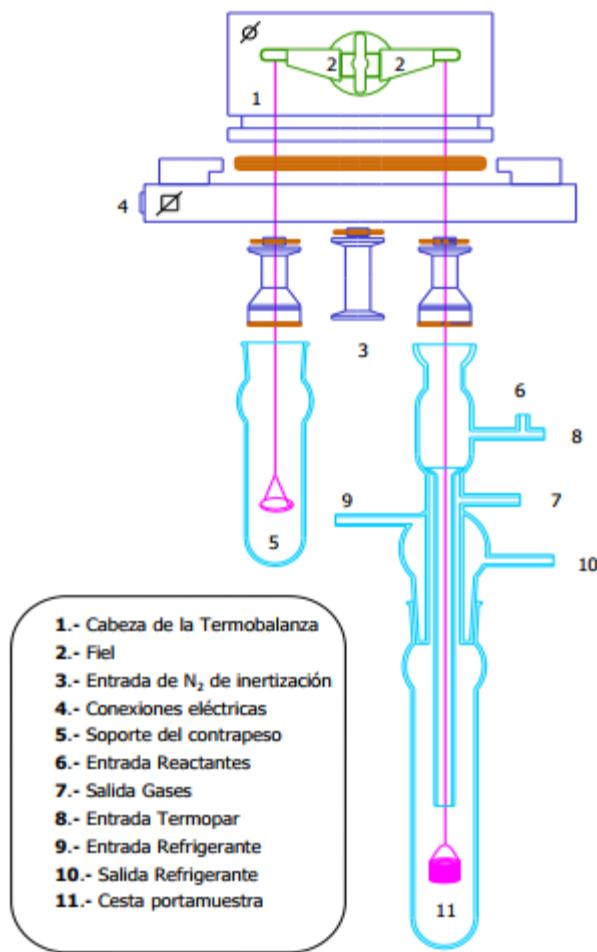
<b>BC-N2-0.1-600</b>	-	CO <sub>2</sub>	0,1	800	<b>AC-CO2-3</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	1/1	N <sub>2</sub>	0,1	600	<b>AC-KOH-H-1-600</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	2/1	N <sub>2</sub>	0,1	600	<b>AC-KOH-H-2-600</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	1/1	N <sub>2</sub>	0,1	700	<b>AC-KOH-H-1-700</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	2/1	N <sub>2</sub>	0,1	700	<b>AC-KOH-H-2-700</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	2/1	N <sub>2</sub>	0,1	600	<b>AC-KOH-F-2-600</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	5/1	N <sub>2</sub>	0,1	600	<b>AC-KOH-F-5-600</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	2/1	N <sub>2</sub>	0,1	700	<b>AC-KOH-F-2-700</b>
<b>BC-N2-0.1-600</b>	5/1	N <sub>2</sub>	0,1	700	<b>AC-KOH-F-5-700</b>
<b>Sarmiento</b>	-	Aire diluido (3% vol O <sub>2</sub> )	0,1	650	<b>BC-OXI-1</b>
<b>Sarmiento</b>	-	Aire diluido (3% vol O <sub>2</sub> )	0,1	650	<b>BC-OXI-3</b>

### 3.3 Caracterización

Una vez obtenidos los 17 adsorbentes, se realizan las siguientes pruebas de caracterización:

- Se obtienen las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C, gracias a ASAP 2020 de Micromeritics que integra técnicas de adsorción de gases, para determinar la superficie específica aparente BET a presiones relativamente pequeñas ( $p/p_0 = 0.01\text{--}0.15$ ) y el volumen de microporos (de diámetro inferior a 2 nm) por el método t-plot.
- Se obtienen las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 0°C con el fin de estimar la distribución de los tamaños de poro y el volumen de ultramicroporos (diámetros inferiores a 0,7 nm). Además, se obtendrán las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a dos temperaturas adicionales (25 y 75 °C) para aquellas muestras que exhiban un mayor volumen de ultramicroporos.
- Con el fin de evaluar la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de cada uno de los adsorbentes, se realizan ensayos de adsorción con N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a una presión absoluta de 101,3 kPa y a dos temperaturas distintas (25 y 75 °C). Estos ensayos se realizarán en una termobalanza CI Electronics MK2 (Anexo II) partiendo de una cantidad de masa inicial pequeña, de aproximadamente 15 mg, de esta forma se evitan los efectos difusionales internos que podrían interferir en los resultados. En primer

lugar, se desgasifica la muestra con flujo de helio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$  STP) a  $150^\circ\text{C}$  durante 1 h. Seguidamente, se deja enfriar hasta la temperatura en cuestión ( $25^\circ\text{C}$  y  $75^\circ\text{C}$ ) y se intercambia el flujo de helio por el de  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$  STP). La selectividad relativa  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  se obtendrá como el ratio molar  $\text{CO}_2$  absorbido /  $\text{N}_2$  absorbido en las mismas condiciones. En la *Figura 3.3* se puede observar el esquema general de una termobalanza.



*Figura 3.3 Termobalanza.*

Cabe destacar que los resultados de caracterización de las propiedades estructurales y de adsorción se obtuvieron gracias a equipos de experimentación procedentes de servicios externos al proyecto de investigación. A partir de los mismos se extrajeron los datos de interés y en el apartado siguiente se exponen los resultados totales del presente trabajo.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este apartado se presentan los resultados que se han obtenido siguiendo la metodología experimental citada anteriormente. A continuación se exponen los valores de las propiedades estructurales estudiadas y la capacidad de adsorción que se han obtenido de cada uno de los ACs producidos en este trabajo a 0 °C (*Tabla 4.1*).

*Tabla 4.1 Resultados de las propiedades estructurales y la capacidad de adsorción a 0 °C de los ACs.*

Muestras	Área superficial aparente específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )		Volumen de poros específico ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )				Adsorción de CO <sub>2</sub> a 0°C (mmol g <sup>-1</sup> )	
	S <sub>BET1</sub> <sup>11</sup>	S <sub>BET2</sub> <sup>12</sup>	V <sub>t</sub> <sup>13</sup>	V <sub>mic</sub> <sup>14</sup>	V <sub>DA</sub> <sup>15</sup>	V <sub>ultra</sub> <sup>16</sup>	15 kPa	101.3 kPa
<b>BC-N2-0.1-600</b>	1.91	228	ND <sup>17</sup>	ND	0.126	0.052	1.03	1.94
<b>BC-N2-1.0-600</b>	1.24	244	ND	ND	0.134	0.085	1.16	2.11
<b>BC-CO2-0.1-600</b>	2.48	252	ND	ND	0.142	0.082	1.18	2.18
<b>BC-CO2-1.0-600</b>	46.3	254	ND	ND	0.143	0.085	1.20	2.21
<b>BC-N2-0.1-800</b>	374	439	ND	ND	0.230	0.121	1.70	3.50
<b>BC-OXI-1</b>	32.9	205	ND	ND	0.139	0.091	0.92	1.50
<b>BC-OXI-3</b>	35.7	194	ND	ND	0.133	0.078	1.00	1.53
<b>AC-CO2-1</b>	593	426	0.261	0.181	0.233	0.135	1.80	3.53
<b>AC-CO2-3</b>	767	526	0.374	0.242	0.285	0.144	1.90	4.11
<b>AC-KOH-F-2-600</b>	538	447	0.236	0.180	0.265	0.120	1.76	3.19
<b>AC-KOH-F-2-700</b>	1032	722	0.489	0.343	0.337	0.146	1.92	4.38
<b>AC-KOH-F-5-600</b>	864	591	0.405	0.284	0.289	0.134	1.78	3.74

<sup>11</sup> Calculado a partir del dato de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C.

<sup>12</sup> Calculado a partir del dato de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

<sup>13</sup> Volumen total.

<sup>14</sup> Volumen de microporos.

<sup>15</sup> Volumen hallado mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Kaganer.

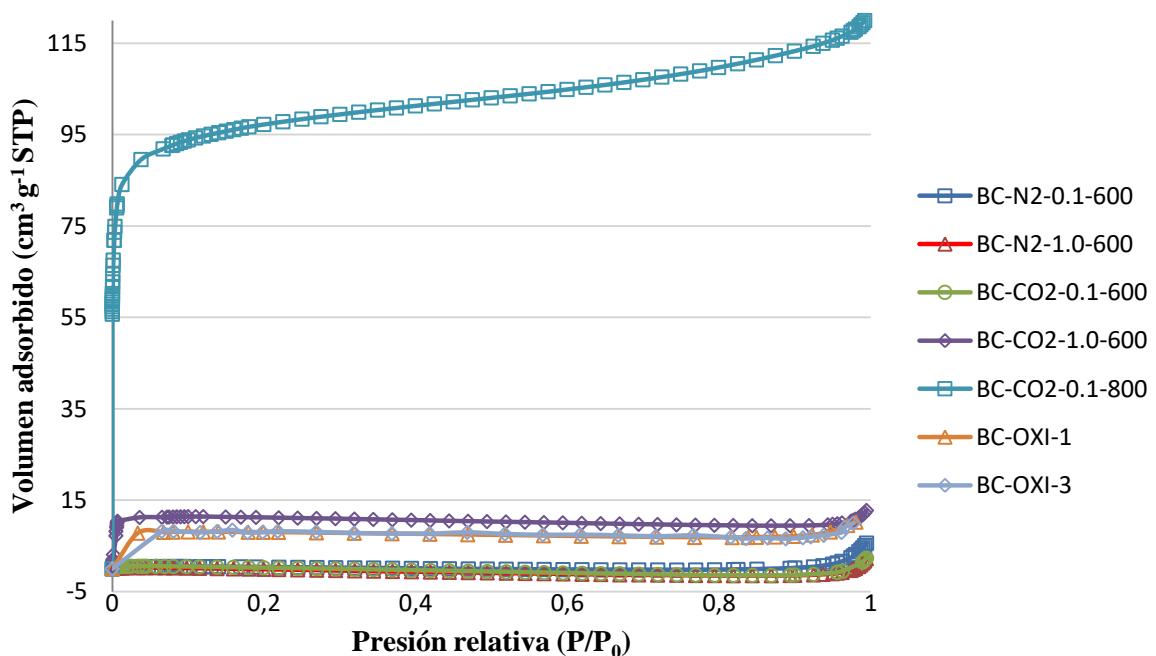
<sup>16</sup> Volumen de ultramicroporos.

<sup>17</sup> No determinado.

<b>AC-KOH-F-5-700</b>	1439	861	0.674	0.491	0.497	0.195	2.32	6.15
<b>AC-KOH-H-1-600</b>	704	495	0.291	0.237	0.290	0.167	2.16	4.21
<b>AC-KOH-H-1-700</b>	1101	678	0.541	0.376	0.404	0.203	2.44	5.44
<b>AC-KOH-H-2-600</b>	1305	849	0.534	0.442	0.498	0.196	2.30	6.10
<b>AC-KOH-H-2-700</b>	1671	726	0.670	0.572	0.415	0.186	2.29	5.49

#### 4. 1. Propiedades estructurales

La medida de la adsorción de N<sub>2</sub> da información sobre el área superficial y la estructura porosa de los sólidos. Por ello, se han obtenido las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C que, en general, son las más utilizadas en este temática. De esta forma, se determina la superficie específica (al igual que con las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C), el volumen de poros (V<sub>t</sub>, V<sub>mic</sub> y V<sub>DA</sub>) y las distribuciones de tamaño de poro correspondientes. En la *Figura 4.1*, *Figura 4.2* y *Figura 4.3* se representa el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido a diferentes presiones parciales para cada uno de los ACs. Cabe destacar que para el tratamiento de los datos obtenidos y el cálculo de la superficie específica de las muestras (S<sub>BET1</sub> y S<sub>BET2</sub>) se ha aplicado el método BET, Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer et al., 1938).



*Figura 4.1 Isotermas de N<sub>2</sub> de los biochars a -196 °C.*

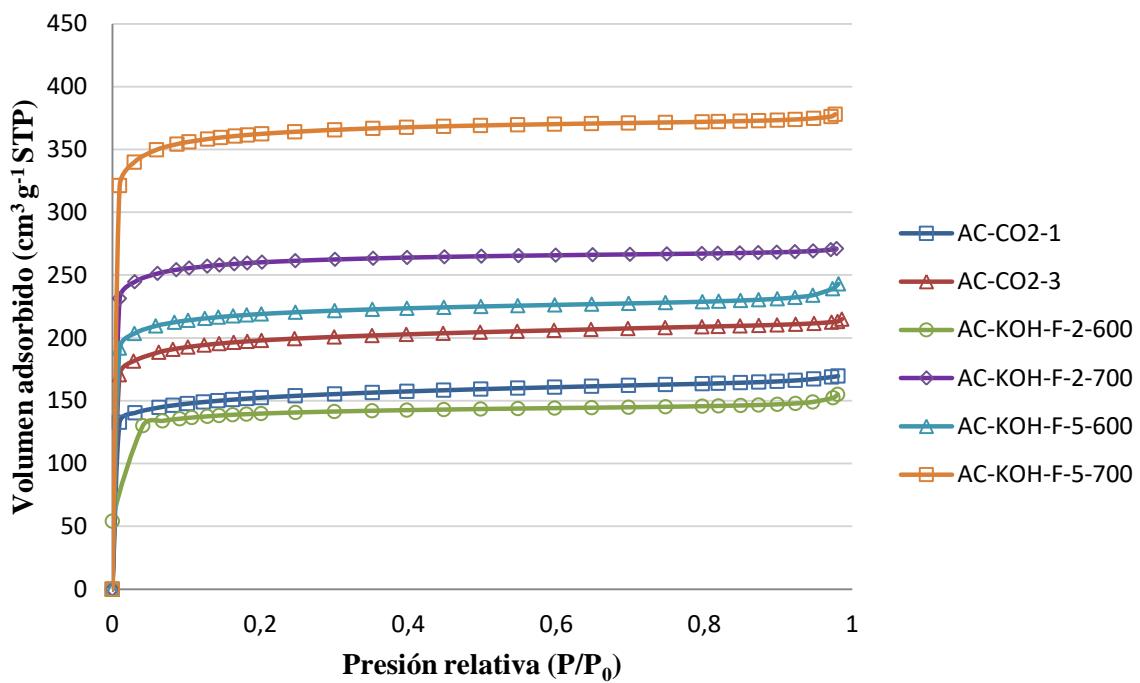


Figura 4.2 Isotermas de  $N_2$  de los ACs activados físicamente y activados por mezcla física a -196 °C.

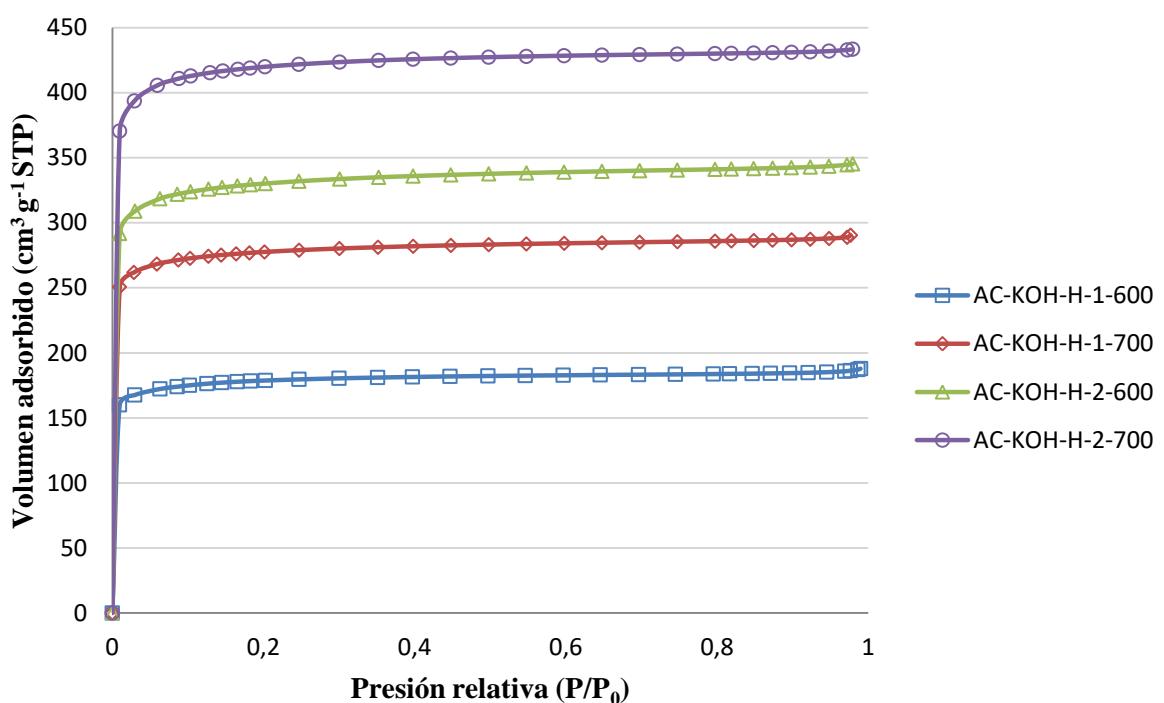
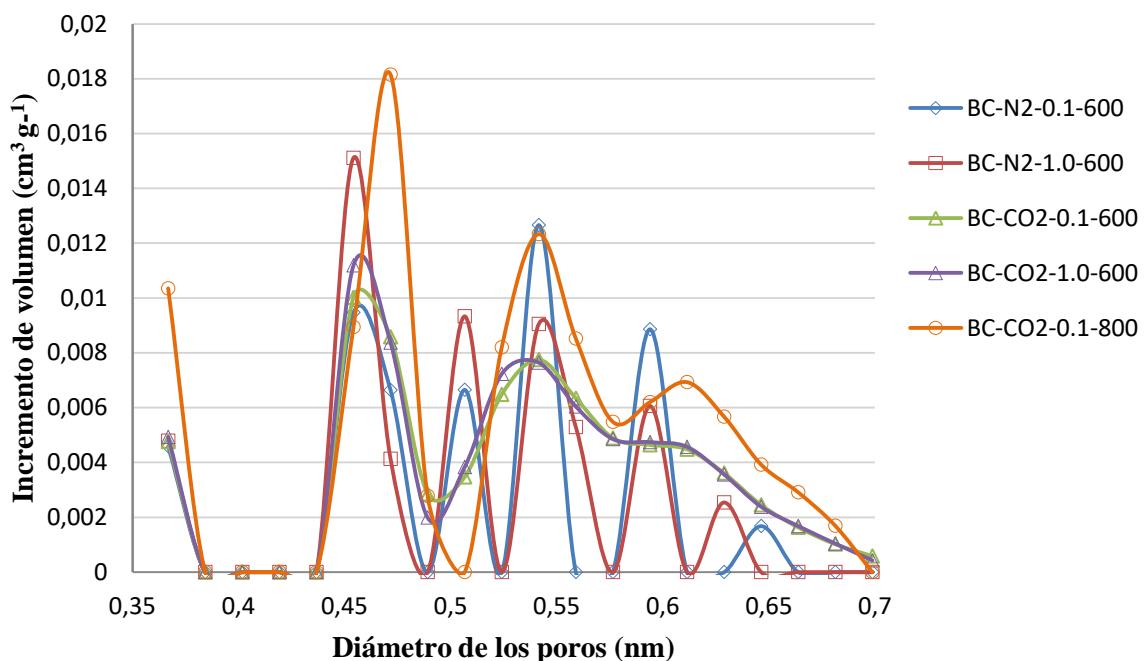


Figura 4.3 Isotermas de  $N_2$  de los ACs activados por impregnación húmeda a -196 °C.

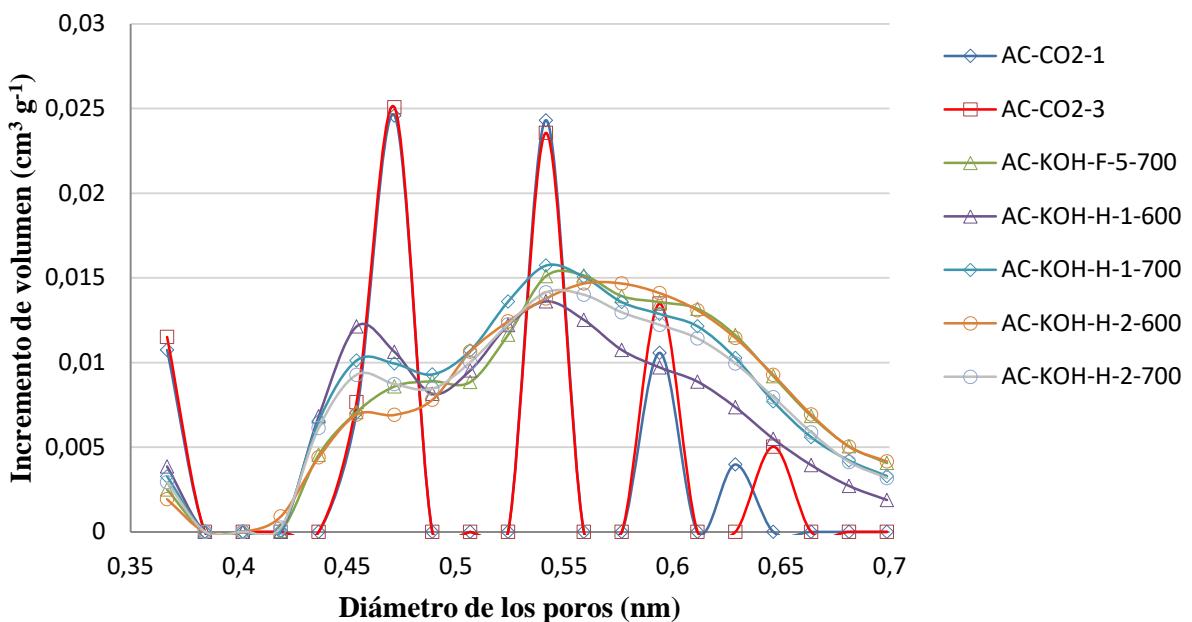
#### 4. 1. 1 Distribución de los ultramicroporos

Los biochars presentan una estructura porosa representada prácticamente de forma única por ultramicroporos. Los biochars, que no son carbones activados, como se puede observar presentan una adsorción de N<sub>2</sub> baja a -196 °C y esto se ve reflejado en una  $S_{BET1}$ <sup>11</sup> baja y unos valores de volumen total ( $V_t$ ) y volumen de microporos ( $V_{mic}$ ) no fiables. Este resultado se debe a que las moléculas de N<sub>2</sub> presentan una capacidad de difusión muy baja entre los ultramicroporos de los biochars a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub> (-196 °C), a temperaturas criogénicas (Kim et al., 2016). Por ello se han hallado los valores de área superficial a partir de la isoterma de CO<sub>2</sub> a 0 °C ( $S_{BET2}$ ), al igual que el volumen de ultramicroporos ( $V_{ultra}$ ).

La distribución de los ultramicroporos de los ACs considerados de mayor interés (explicado más adelante en este estudio el por qué) se ha podido llevar a cabo y exponer de forma gráfica gracias al método DFT (dentro del software utilizado de Micromeritics) como se puede observar en la *Figura 4.4* y la *Figura 4.5*.



*Figura 4.4 Distribución de los ultramicroporos de los biochars.*



*Figura 4.5 Distribución de los ultramicroporos de los ACs.*

Todos los ACs presentan ultramicroporos con un tamaño comprendido entre 0,35 y 0,7 nm. Como se puede apreciar en ambas gráficas, los biochar generados con atmósfera de N<sub>2</sub> y los ACs obtenidos por activación física presentan una distribución del tamaño de los ultramicroporos discontinua con muy pocos puntos que contribuyan al volumen de ultramicroporos ( $V_{ultra}$ ). Por otro lado, los biochars formados con atmósfera de CO<sub>2</sub> y los ACs producidos por activación química presentan numerosos puntos y una distribución más continua. Sin embargo, las distribuciones que se observan en ambos gráficos no se consideran fiables y son, en general, excesivamente discontinuas describiendo formas inesperadas lo que puede deberse a un fallo en el método. Hubiese sido interesante una repetición de este análisis, sin embargo esta caracterización es realizada por servicios externos y supone un alto coste.

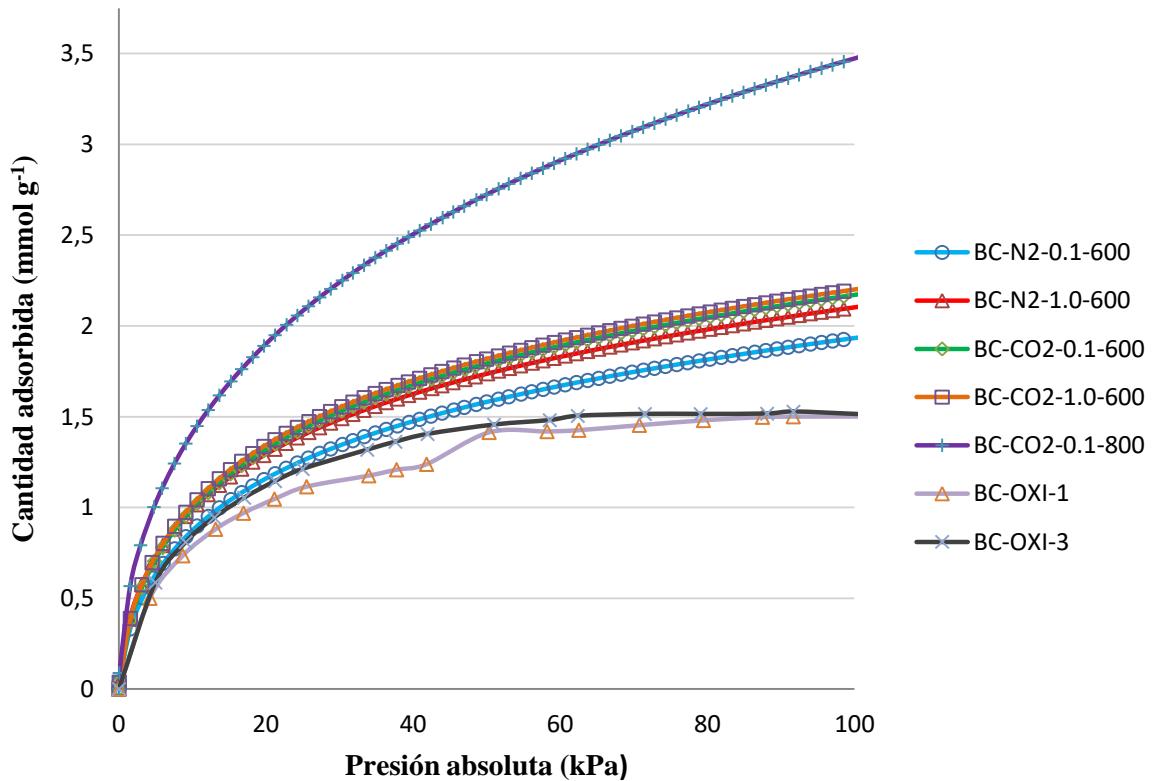
Como se puede observar en la *Tabla 4.1*, los ACs formados por activación química mediante impregnación húmeda son los que presentan un mayor volumen de ultramicroporos, desde un volumen de 0,141  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  hasta el volumen máximo obtenido de 0,166  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . En estudios previos resultaron valores menores. Se obtuvo un valor entre 0,072 y 0,128  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  en hidrochars formados a partir de bioresiduos físicamente activados con CO<sub>2</sub> a 800 °C (Hao et al., 2013). En chars formados a partir de cascarilla de arroz y activados químicamente con KOH a diferentes temperaturas de 640 °C a 780 °C, resultaron unos valores entre 0,08 y 0,15  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  (Li et al., 2015). En otro estudio, se

obtuvieron valores entre  $0,079\text{--}0,115\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  en chars formados a partir de quitosano y activados químicamente con KOH a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Li et al., 2017). Por lo tanto, en este trabajo se han obtenido resultados del volumen de ultramicroporos ligeramente mayores que en la bibliografía buscada.

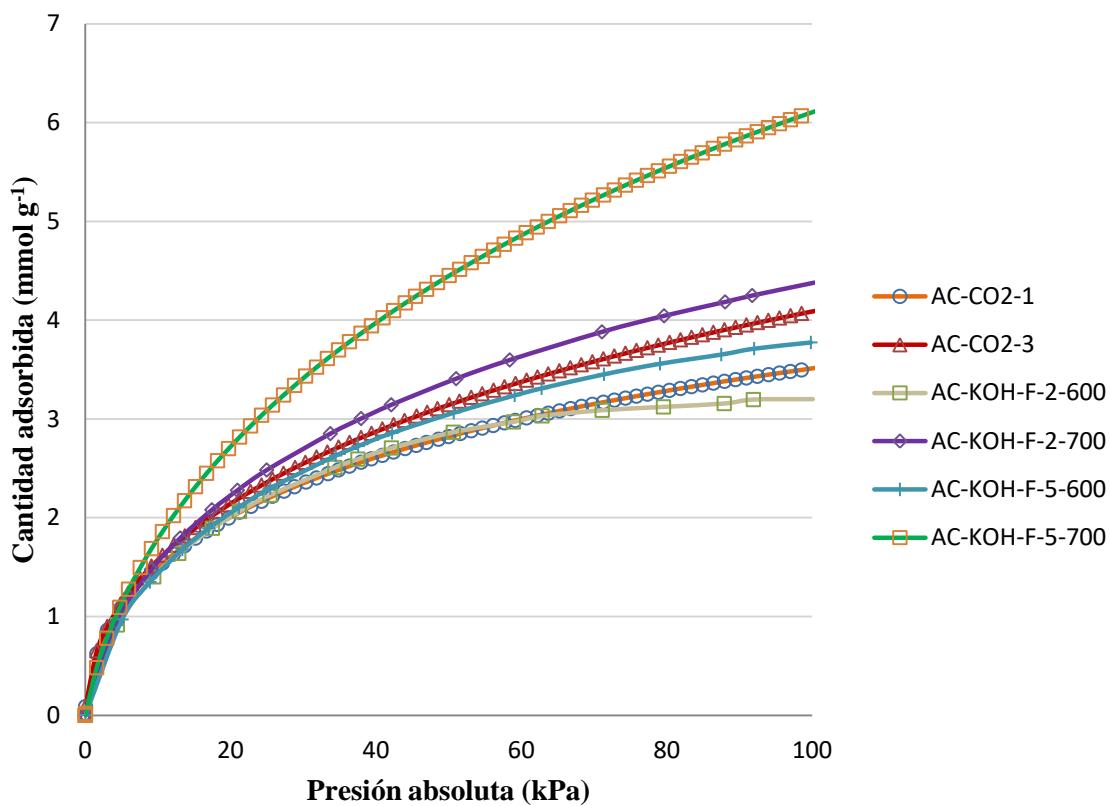
## 4. 2 Adsorción

### 4. 2. 1 Isoterma de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C

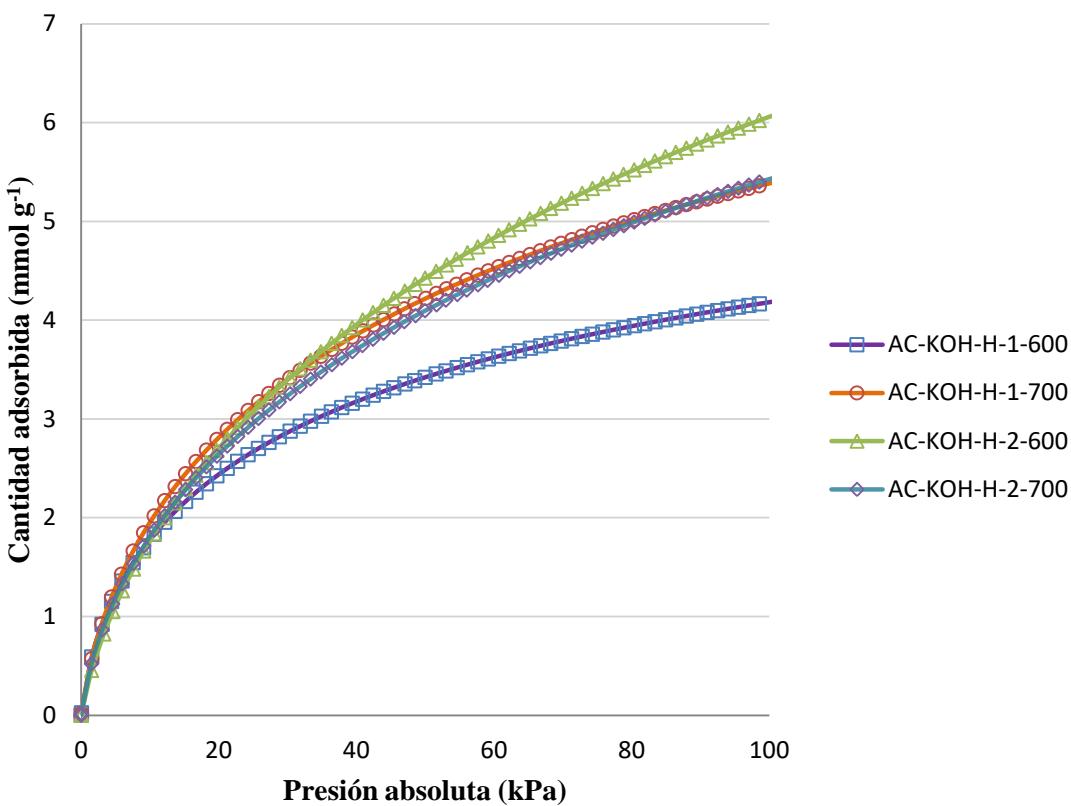
Por otro lado, los valores de adsorción de CO<sub>2</sub> según la presión absoluta de cada uno de los ACs generados se pueden observar gráficamente en la *Figura 4.6*, en la *Figura 4.7* y en la *Figura 4.8*.



*Figura 4.6 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los biochars en función de la presión absoluta.*



*Figura 4.7 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los ACs activados físicamente y activados por mezcla física en función de la presión absoluta.*



*Figura 4.8 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por los ACs activados por impregnación húmeda en función de la presión absoluta.*

Los resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> a 15 kPa de todos los ACs, obtenidos gracias a las isotermas de CO<sub>2</sub> a 0 °C, dan resultados bastante favorables. Cabe destacar principalmente los resultados con una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, es decir, los ACs formados por impregnación húmeda (2,16-2,44 mmol g<sup>-1</sup>) y la muestra AC-KOH-F-5-700 (2,32 mmol g<sup>-1</sup>). Es interesante remarcar también la similaridad en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> entre la muestra BC-N2-0.1-800 (1,70 mmol g<sup>-1</sup>) y los ACs activados físicamente (1,80 y 1,90 mmol g<sup>-1</sup>). Además hay que destacar que este biochar con una buena capacidad de adsorción al ser producido en una etapa supone un ahorro energético y económico, a la vez que más respetuoso con el medioambiente. De igual forma, aunque los ACs activados físicamente (también con una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> buena) se hayan producido en dos etapas como de forma general, suponen un ahorro operacional y una menor afección al entorno comparados con los ACs activados químicamente. Por ello, a pesar de no ser los que mayores capacidades

de adsorción tienen a 0° C van a seguir siendo estudiados con las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 25 y 75 °C.

Conociendo los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C a 15 y 101,3 kPa, además de los resultados obtenidos de las diferentes propiedades estructurales estudiadas es de gran interés conocer qué correlación guardan todos estos datos. Por ello, se ha realizado una tabla de correlaciones, la matriz de Pearson, que se encuentra en el Anexo III del presente trabajo. Como conclusión se obtiene, gracias al p-valor que resulta un estadístico representativo, que todas las propiedades estructurales guardan correlación con las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> a ambas presiones, siendo la que presenta mayor correlación el volumen de ultramicroporos como se había concluido en estudios previos (Hao et al., 2013).

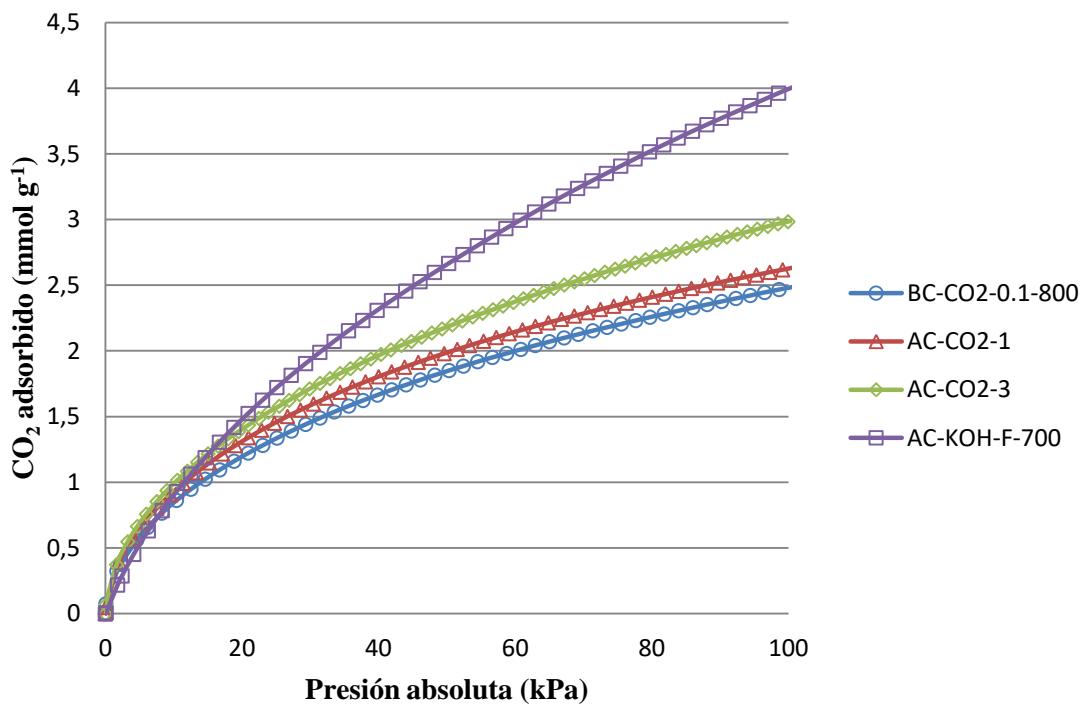
#### **4. 2. 2 Isotermia de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C**

Seguidamente, gracias a las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> se han obtenido las capacidades de adsorción a 25 °C en función de la presión absoluta pero, en este caso, solo de los ACs considerados como los adsorbentes más interesantes a partir de los primeros resultados con la isotermia de CO<sub>2</sub> a 0 °C: BC-N2-0.1-800, los ACs activados físicamente (AC-CO2-1 y AC-CO2-3), AC-KOH-F-5-700 y los ACs activados por impregnación húmeda (AC-KOH-H-1-600, AC-KOH-H-2-600, AC-KOH-H-1-700, AC-KOH-H-2-700). De esta forma, incrementando la temperatura las condiciones de experimentación se acercan más a una situación real. Sus resultados se exponen en la *Tabla 4.2* y, gráficamente, en la *Figura 4.9* y *Figura 4.10*.

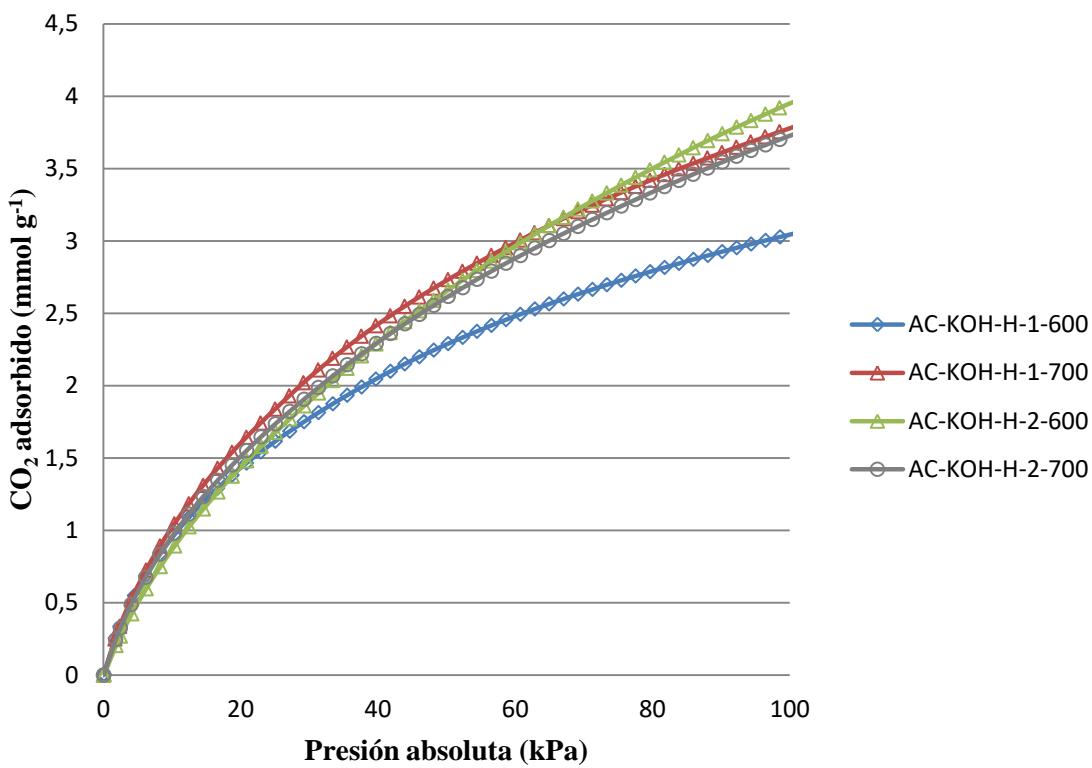
*Tabla 4.2Capacidades de adsorción a 25 °C de los ACs más interesantes.*

<b>Muestras</b>	<b>Adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	
	<b>15 kPa</b>	<b>101.3 kPa</b>
<b>BC-N2-0.1-800</b>	1,02	2,51
<b>AC-CO2-1</b>	1,14	2,64
<b>AC-CO2-3</b>	1,22	3
<b>AC-KOH-F-5-700</b>	1,18	4,05
<b>AC-KOH-H-1-600</b>	1,2	3,07
<b>AC-KOH-H-1-700</b>	1,31	3,82
<b>AC-KOH-H-2-600</b>	1,15	4,01

<b>AC-KOH-H-2-700</b>	1,23	3,78
-----------------------	------	------



*Figura 4.9 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 25 °C por los ACs más interesantes en función de la presión absoluta (excluyendo los ACs activados por impregnación húmeda).*



*Figura 4.10 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 25 °C por los ACs activados por impregnación húmeda en función de la presión absoluta.*

De acuerdo a estas isotermas, a 15 kPa resultan valores de adsorción interesantes. La muestra BC-N2-0.1-800 aunque es la que menos adsorbe CO<sub>2</sub> dentro de este grupo de ACs considerados, sigue presentando una capacidad de adsorción buena (1,02 mmol g<sup>-1</sup>). Por otro lado, la muestra activada por mezcla física (AC-KOH-F-5-700), a pesar de su elevadas proporciones másicas KOH/Char (5:1) que supone un consumo de gran cantidad de reactivo, no tiene una capacidad adsorción alta respecto los demás ACs (1,18 mmol g<sup>-1</sup>). Se han obtenido valores altos de adsorción para los ACs activados físicamente (1,14-1,22 mmol g<sup>-1</sup>), de hecho la muestra AC-CO<sub>2</sub>-3 ya presenta una capacidad de adsorción mayor que algunos ACs impregnados y se encuentra cerca del AC del que se ha obtenido el mayor valor , AC-KOH-H-1-700 (1,31 mmol g<sup>-1</sup>), esto supone un gran hallazgo.

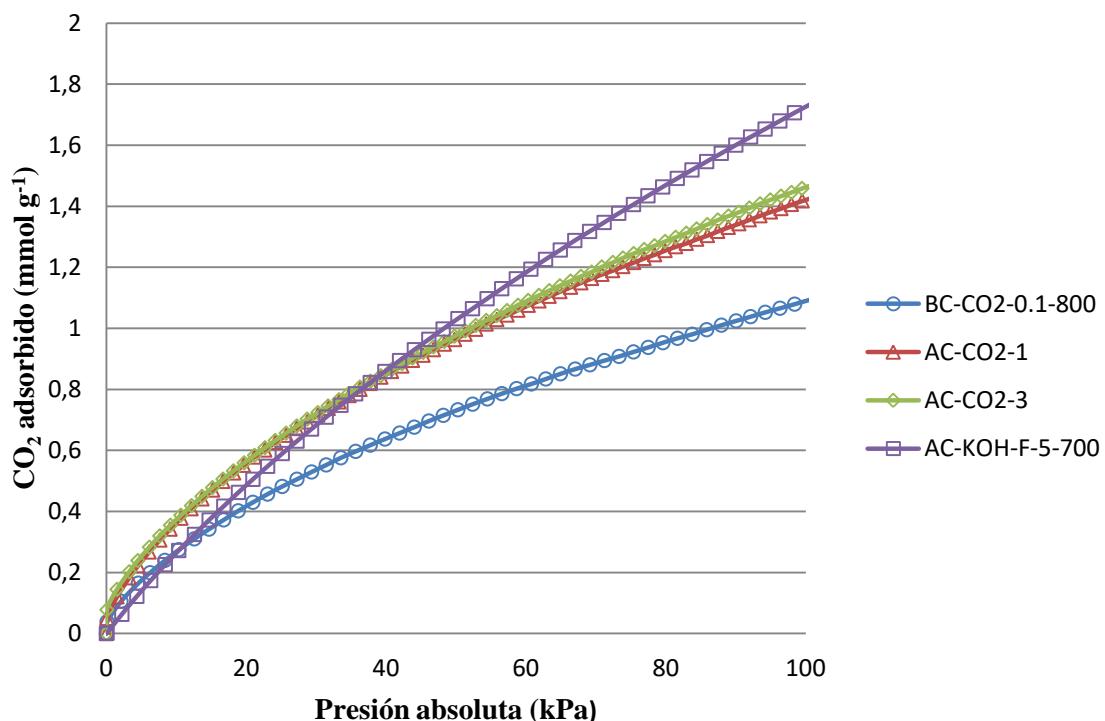
Dados estos resultados de gran interés, se ha llevado a cabo una situación experimental más para evaluar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos ACs, a 75 °C.

#### 4. 2. 3 Isoterma de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 75 °C

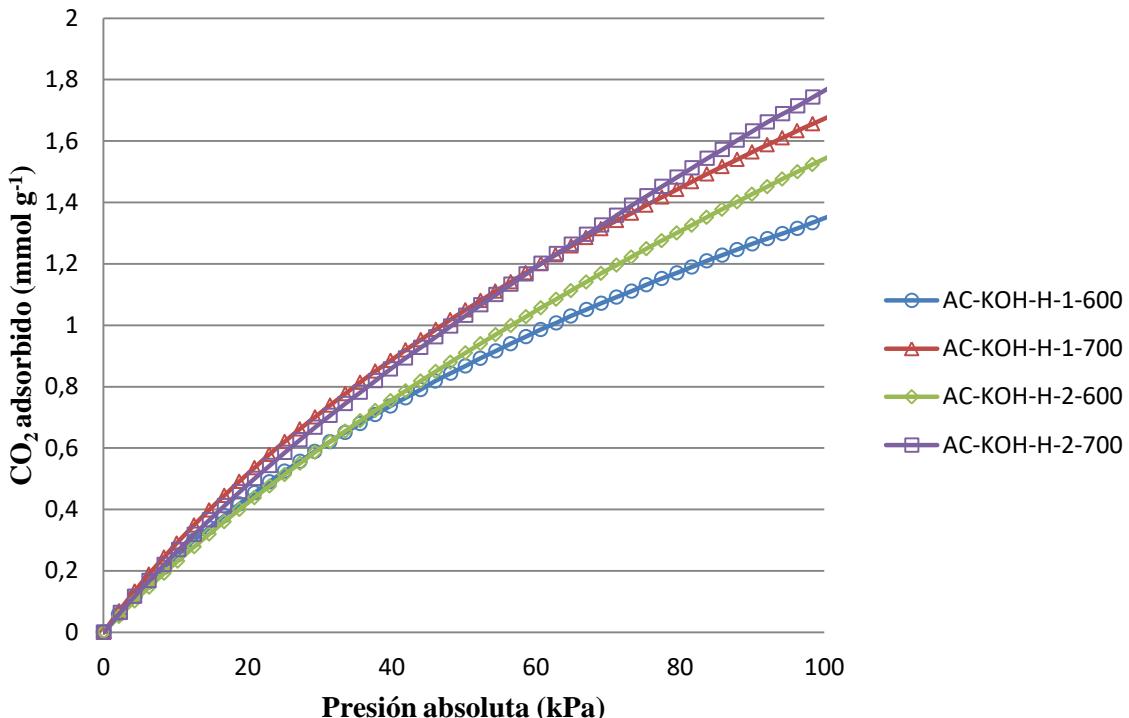
Por último, se han obtenido las capacidades de adsorción a 75 °C de los ACs, que hemos considerados como interesantes ya en el apartado anterior, en función de la presión absoluta (*Tabla 4.3*) gracias a las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> de nuevo (*Figura 4.11* y *Figura 4.12*).

*Tabla 4.3 Capacidades de adsorción a 75 °C de los ACs más interesantes.*

Muestras	Adsorción de CO <sub>2</sub> a 0°C (mmol g <sup>-1</sup> )	
	15 kPa	101.3 kPa
<b>BC-N2-0.1-800</b>	0,342	2,51
<b>AC-CO2-1</b>	0,466	2,64
<b>AC-CO2-3</b>	0,47	3
<b>AC-KOH-F-5-700</b>	0,372	4,05
<b>AC-KOH-H-1-600</b>	0,34	3,07
<b>AC-KOH-H-1-700</b>	0,4	3,82
<b>AC-KOH-H-2-600</b>	0,32	4,01
<b>AC-KOH-H-2-700</b>	0,366	3,78



*Figura 4. 11 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 75 °C por los ACs más interesantes en función de la presión absoluta (excluyendo los Acs activados por impregnación húmeda).*



*Figura 4.12 Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido a 75 °C por los ACs activados por impregnación húmeda en función de la presión absoluta.*

Como se puede observar a 75 °C y 15 kPa, se obtienen resultados diferentes y difieren en mayor grado que a 25 °C. Los ACs activados físicamente conforme se ha aumentado la temperatura han obtenido mayores valores de adsorción respecto a los demás y ahora son los que presentan una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (0,466-0,47 mmol g<sup>-1</sup>). El biochar BC-N2-0.1-800 continúa presentando una capacidad de adsorción buena (0,342 mmol g<sup>-1</sup>), incluso supera a ACs activados químicamente (AC-KOH-H-1-600 y AC-KOH-H-2-600). En cuanto a la muestra AC-KOH-H-1-700, que anteriormente a 0 °C y a 25 °C había sido la que mayor capacidad de adsorción había obtenido, en este caso no ha sido así (0,4 mmol g<sup>-1</sup>). Destacar que durante todo el estudio los ACs activados por impregnación húmeda han presentado capacidades de adsorción a 0 °C, 25 °C y 75 °C elevadas y similares a pesar de unas proporciones másicas KOH/Char diferentes (1:1 y 2:1).

Finalmente, cabe destacar que todas las isotermas estudiadas en este apartado son consideradas isotermas de tipo I , ya que la adsorción se lleva a cabo a presiones relativamente bajas y los valores de adsorción de CO<sub>2</sub> de los ACs producidos asociados a ellas han resultado satisfactorios. A esta temperatura de 75 °C se han obtenido valores de adsorción incluso mayores que en estudios previos a 50 °C.

Una vez estudiadas las adsorciones a estas temperaturas, habría que calcular que saldría más rentable y eficiente si llevar a cabo un enfriamiento de los gases de combustión para que alcanzaran una temperatura de 25 °C o realizar un calentamiento hasta la temperatura de 75°C.

#### **4.3 Selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

Otra prueba de caracterización que se ha llevado a cabo en el presente trabajo, como se ha explicado en la metodología experimental, es el cálculo de las selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de los distintos ACs a dos temperaturas: 25 y 75 °C. De esta forma, los resultados que se van exponer a continuación darán una visión más amplia de la efectividad de los ACs que se han generado. Destacar que el dato de selectividad importante que se ha considerado es el obtenido a los 2 min de entrar en contacto la muestra con cada uno de los gases al dejarlos fluir después de la gasificación. Se ha escogido este tiempo, ya que en una situación real en post-combustión el adsorbente no va a estar por mucho tiempo y lo que interesa es que adsorba rápidamente. Además, al igual que en el apartado anterior a la hora de determinar las adsorciones, se han considerado 25 y 75 °C las condiciones de temperatura más reales y cercanas a un caso normal de salida de los gases de combustión.

##### **4. 3. 1 Análisis termogravimétrico a 25 °C**

Mediante la termobalanza se han obtenido los resultados del análisis termogravimétrico de los ACs a 25 °C (*Tabla 4.4*) y se exponen gráficamente mediante termogramas en el Anexo IV.

*Tabla 4.4 Resultados del análisis termogravimétrico de los ACs a 25 °C.*

Muestras	Adsorción de CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) a 25°C y 101,3 kPa (30-60 min)	Adsorción de CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) a 25°C y 101,3 kPa (2 min)	% de capacidad de adsorción conseguida (2 min)	Selectividad CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> en ratio molar a 25 °C (2 min)
<b>BC-N2-0.1-600</b>	0,96	0,58	60,42	290
<b>BC-N2-1.0-600</b>	1,22	0,69	56,56	52,2
<b>BC-CO2-0.1-600</b>	1,07	0,78	72,84	32,6
<b>BC-CO2-1.0-600</b>	1,09	0,77	70,64	27,8
<b>BC-N2-0.1-800</b>	1,88	1,46	77,66	87,8
<b>BC-OXI-1</b>	1,01	0,81	80,20	22,6
<b>BC-OXI-3</b>	0,9	0,76	84,44	41
<b>AC-CO2-1</b>	2,16	1,82	84,26	120,6
<b>AC-CO2-3</b>	2,65	2,02	76,23	107,9
<b>AC-KOH-F-2-600</b>	2,52	1,36	53,97	39,3
<b>AC-KOH-F-2-700</b>	2,86	2,12	74,13	68,4
<b>AC-KOH-F-5-600</b>	3,01	2,41	80,07	88,2
<b>AC-KOH-F-5-700</b>	3,72	2,87	77,15	77,6
<b>AC-KOH-H-1-600</b>	2,96	2,48	83,78	153,8
<b>AC-KOH-H-1-700</b>	2,99	2,52	84,28	92,1
<b>AC-KOH-H-2-600</b>	3,01	2,41	80,07	31,4
<b>AC-KOH-H-2-700</b>	4,14	3,01	72,70	24,4

Gracias al porcentaje de capacidad de adsorción conseguida pasados 2 minutos una vez que entran en contacto el adsorbente<sup>18</sup> y el adsorbato<sup>19</sup>, se obtiene información sobre la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub>. Como se puede observar en la *Tabla 4.4* cabe destacar la muestra AC-CO2-1 (84,26 %) y la muestra AC-KOH-H-1-700 (84,28 %) por presentar de las mejores cinéticas de adsorción. Además, ambos ACs han dado resultados satisfactorios en cuanto a adsorción como se ha observado anteriormente. Interesante observar que las muestras obtenidas por oxidación en una fase (en atmósfera de aire diluido) han adsorbido muy rápido siendo BC-OXI-3 la que presenta mayor cinética de

<sup>18</sup> Sólido capaz de retener en superficie un componente presente en fluidos.

<sup>19</sup> Componente retenido (adsorbido) en superficie por el sólido adsorbente.

adsorción. En general, han dado cinéticas elevadas los ACs activados por impregnación húmeda y los activados con proporciones másicas KOH/Char 5:1 por adición física.

En cuanto a las selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> durante el tiempo establecido de 2 minutos de contacto entre las muestras y cada uno de estos gases, resulta interesante que el valor más alto se ha obtenido con el biochar *BC-N2-0.1-600* (290), seguido de la muestra *AC-KOH-H-1-600* y de los ACs activados físicamente (120,6-107,9).

De acuerdo a la *Tabla 4.4* también se puede destacar que los biochars presentan mayores valores de cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> y de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a menor presión. Además, se puede observar que los biochars formados en atmósfera de CO<sub>2</sub> adsorben más rápido que los de atmósfera de N<sub>2</sub> (exceptuando la muestra *BC-N2-0.1-600* con 77,66 % de adsorción a 2 min), sin embargo estos últimos presentan mejores selectividades.

#### **4. 3. 2 Análisis termogravimétrico a 75 °C**

En este caso, se presentan los resultados de las selectividades a 75 °C de los ACs que se han considerado interesantes en el apartado 4.2, sin embargo cabe recalcar que no se han podido obtener los resultados correspondientes a los ACs activados físicamente por falta de tiempo (*Tabla 4.5*).

*Tabla 4.5 Resultados del análisis termogravimétrico de los ACs de interés a 75 °C.*

Muestras	Adsorción de CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) a 75°C y 101,3 kPa (30-60 min)	Adsorción de CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) a 75°C y 101,3 kPa (2 min)	% de capacidad de adsorción conseguida (2 min)	Selectividad CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> en ratio molar a 75 °C (2 min)
<b><i>BC-N2-0.1-800</i></b>	0,442	0,187	42,31	160,8
<b><i>AC-KOH-F-5-700</i></b>	0,676	0,223	32,99	58,4
<b><i>AC-KOH-H-1-600</i></b>	0,718	0,344	47,91	83,6
<b><i>AC-KOH-H-1-700</i></b>	0,982	0,402	40,94	229,3
<b><i>AC-KOH-H-2-600</i></b>	0,693	0,23	33,19	245,2
<b><i>AC-KOH-H-2-700</i></b>	0,855	0,317	37,08	32,2

La cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> de los ACs de interés ha disminuido en buen grado comparando con los resultados a 25 °C. Destacando el biochar *BC-N2-0.1-800* con la segunda mejor cinética (42,31 %) y los ACs activados con las proporciones másicas KOH/Char más pequeñas (1:1) por impregnación húmeda siendo la muestra *AC-KOH-H-1-600* la que ha adsorbido más en rápido (47,91 %).

En cuanto a las selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (2 min), como se esperaba, en general, se han visto aumentadas respecto los resultados a 25 °C. Esto es debido a una menor adsorción del N<sub>2</sub> a 75 °C. Cabe destacar la buena selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> del biochar *BC-N2-0.1-800* de nuevo (160,8) y la de la muestra *AC-KOH-H-1-700* (229,3), sin embargo la que ha obtenido el valor más alto de selectividad, la muestra *AC-KOH-H-2-600* (245,2), se supone como un valor no fiable porque aparentemente parece un error debido a que ha aumentado muy显著amente respecto a 25 °C.

## 5. CONCLUSIONES

---

Una vez desarrollados los experimentos y analizados los resultados obtenidos, se presentan las siguientes conclusiones del trabajo en relación a los objetivos propuestos:

- 1) De todas las propiedades estructurales estudiadas, el volumen de ultramicroporos es la más correlacionada con la capacidad de adsorción a 0°C y 15 kPa según la matriz de Pearson.
- 2) A partir de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C se ha obtenido que los ACs activados con KOH por vía húmeda (además del *AC-KOH-F-5-700*) presentan las mejores adsorciones a 15 kPa, sin embargo a 25 °C las capacidades de adsorción de los ACs activados físicamente con CO<sub>2</sub> son parecidas a las de estos ACs activados con KOH. Con ambas isothermas de adsorción a 0 y 25 °C, la muestra *AC-KOH-H-1-700* ha presentado los mayores valor de adsorción de CO<sub>2</sub>.
- 3) Por otro lado, a partir de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 75 °C, la capacidad de adsorción a 15 kPa es ligeramente mayor para los ACs activados con CO<sub>2</sub> comparados con todos los demás ACs de interés. Por tanto, suponen tanto un ahorro energético como económico, y, desde un punto de vista medioambiental, un procedimiento más

respetuoso con el entorno comparándolo con los ACs de impregnación a los cuales se asocian mayores requerimientos de energía y consumo de reactivos.

- 4) En cuanto a las selectividades son en general muy buenas, especialmente para los ACs activados físicamente con CO<sub>2</sub> y para los ACs activados con KOH con proporciones másicas (1:1).
- 5) El biochar *BC-N2-0.1-800* presenta un muy buen comportamiento, buena capacidad de adsorción y buenos valores de selectividad a 25 y 75 °C, porque aunque presenta capacidades de adsorción algo inferiores a los ACs activados físicamente con CO<sub>2</sub> en dos fases, el mismo se ha activado por una única fase lo que implica un procedimiento más sostenible que los demás ACs estudiados debido al ahorro operacional.
- 6) Por todo ello, se deduce que los ACs activados físicamente con CO<sub>2</sub> y el activado por impregnación húmeda *AC-KOH-H-1-700* son los 2 potencialmente mejores para ser testeados en estudios posteriores .Para trabajos posteriores sería interesante el estudio de la entalpía de adsorción en función de la temperatura, para tener un mayor conocimiento sobre las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, y también del nivel de recubrimiento.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

---

- Abioye, A. M., Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293.
- Antal, M. J., Allen, S. G., Dai, X., Shimizu, B., Tam, M. S., & Grønli, M. (2000). Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4024-4031.
- Azuara, M., Sáiz, E., Manso, J. A., García-Ramos, F. J., & Manyà, J. J. (2017). Study on the effects of using a carbon dioxide atmosphere on the properties of vine shoots-derived biochar. *Journal Of Analytical & Applied Pyrolysis*, 124, 719-725. Disponible en:10.1016/j.jaat.2016.11.022.
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., Locke, D.C. (2001). Pore structure chemistry of absorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*, 39, pp. 1971 – 1979
- Bernardo, M., Lapa, N., Matos, I., Fonseca, I. (2016). Critical discussion on activated carbons from bio-wastes : environmental risk assessment = Un análisis crítico del uso de carbones activados obtenidos a partir de bioresiduos: evaluación de riesgos medioambientales. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 40, 18-21.
- Brunauer,S., Emmett. P., Teller, E. (1938). *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Cayuela, M., van Zwieten, L., Singh, B., Jeffery, S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. (2014). Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems And Environment*, 191(Environmental Benefits and Risks of Biochar Application to Soil), 5-16.
- Castillo, E. (2008). Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano. Disponible en: [http://www.tecnicana.org/pdf/2009/tec\\_v13\\_no21\\_2009\\_p18-23.pdf](http://www.tecnicana.org/pdf/2009/tec_v13_no21_2009_p18-23.pdf)
- CEN/TS14588. Especificación técnica sobre biocombustibles sólidos – Terminología, definiciones y descripciones. Comité Europeo de Normalización.

Corcho-Corral, B.; Olivares-Marín, M.; Valdes-Sánchez, E.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. (2005). Development of Activated Carbon Using Vine Shoots (*Vitis Vinifera*) and Its Use for Wine Treatment. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 644-650.

Cowie, A., Woolf, D., Gaunt, J., Brandao, M., Anaya de la Rosa, R., Cowie, A. (2015). Biochar, carbon accounting and climate change, in: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation, Second ed. EartScan, pp. 763-794.

Creamer, A. E.; Gao, B. (2016). Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 7276-7289.

Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on biochar yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, pp. 243–248.

Detailed kinetic mechanism of gas-phase reactions of volatiles released from biomass pyrolysis. (2016). *Biomass and Bioenergy*, 60.

Domene Vico, Antonio (2014). Valoración de residuos ligno-celulósicos mediante vías termoquímicas. Universidad de Alicante.

D. Duca , G. Toscano , A. Pizzi , G. Rossini , S. Fabrizi , G. Lucesoli ( 2016 ). Evaluación de las características de los residuos de poda de viña para aplicaciones energéticas: efecto de diferentes tratamientos a base de cobre. *J. Agric. Eng.* , 47, págs. 22 – 27.

Factura, H., Bettendorf, T., Buzie, C., Pieplow, H., Reckin, J., Otterpohl, R. (2010). Terra Preta sanitation: Re-discovered from an ancient Amazonian civilization- Integrating sanitation, bio-waste management and agriculture. *Water Sci. Technol.* 61, 2673-2679.

González, A. S.; Plaza, M. G.; Rubiera, F.; Pevida, C. (2013). Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.*, 230, 456-465.

Hao, W., E. Björkman, M. Lilliestrale, N. Hedin. (2013). Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>. *Applied Energy*, 112, p. 526-532.

Heidenreich, S., Müller, M., & Foscolo, P. U. (2016). *Advanced biomass gasification : new concepts for efficiency increase and product flexibility*. London, UK : Academic Press is an imprint of Elsevier, 2016.

Hernández-Montoya, V., García-Servin, J., Bueno-López, J.I. (2012). Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons. In: Virginia Hernández Montoya (Ed.). Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, InTech.

Heschel, W., Klose, E. (1995). *Fuel*. 74, 1786–1791.

Hilber, I., Buchelli, T.D. (2010). Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: a review. *Global NEST J*; 12 (3):305-317.

Hjaila, K., Baccar, R., Sarrà, M., Gasol, C. M., Blánquez, P. (2013). Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. *J Environ Manage*; 130:242-247.

Hudson, M. R.; Queen, W. L.; Mason, J. A.; Fickel, D. W.; Lobo, R. F.; Brown, C. M. (2012). Unconventional, Highly Selective CO<sub>2</sub> Adsorption in Zeolite SSZ-13. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1970-1973.

IBI. (2014). Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, p. 60.

IDAE. (2007). Energía de la biomasa. Manuales de Energías Renovables. ISBN: 978-84-96680-15-9.

IDAE. (2008). Energía de la biomasa. Experiencias con biomasa agrícola y forestal para uso energético. ISBN: 978-84-96680-32-6.

IEA. (International Energy Agency). (2007). Bioenergy Project Development & Biomass Supply. IEA publications.

Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renew Sustain Energy Rev*; 11:1966–2005.

IPCC. (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (Eds.) Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer., Geneva, Switzerland.

Jackson L. (2002). The role of ecological restoration in conservation biology. Estados Unidos: Ediciones Fielder and Jain.

Kacem, M., Pellerano, M., Delebarre, A. (2015). Pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances. *Fuel Process Technol*; 138: 271–283.

Kim, K. C.; Yoon, T.; Bae, Y. (2016). Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 294-301.

Kumar, S.; Agrawalla, A.; Singh, R.K. (2011); “Thermogravimetric Analysis of Groundnut Cake”, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 2, No. 4.

Li, D.; Ma, T.; Zhang, R.; Tian, Y.; Qiao, Y. (2015). Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char. *Fuel*, 139, 68-70.

Li, D.; Zhou, J.; Zhang, Z.; Li, L.; Tian, Y.; Lu, Y.; Qiao, Y.; Li, J.; Wen, L. (2017). Improving low-pressure CO<sub>2</sub> capture performance of N-doped active carbons by adjusting flow rate of protective gas during alkali activation. *Carbon*, 114,496-503.

Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental science & technology*, 46(15), pp. 7939-7954.

Manyà, J. J., Ortigosa, M. A., Laguarta, S., & Manso, J. A. (2014). Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar. *Fuel*, 133(0), 163-172. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.019>

Manyà, J. J.; Alvira, D.; Azuara, M.; Bernin, D.; Hedin, N. (2016). Effects of Pressure and the Addition of a Rejected Material from Municipal Waste Composting on the Pyrolysis of Two-Phase Olive Mill Waste. *Energy Fuels*, 30, 8055-8064.

Matos, I., Silva, M.F., Ruiz-Rosas, Vital, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Castanheiro, J.E., Fonseca, I.M. (2014). Methoxylation of  $\alpha$ -pinene over mesoporous carbons and microporous carbons: A comparative study. *Microporous Mesoporous Mater*; 199:66–73.

Méndez, A., Tarquis, A.M., Saa-Requejo, A., et al. (2013). Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere*, 93, pp. 668 - 676

Mohan, D., Pittman, C., & Stele, P. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20, 848-889.

Nabais, J. M. V.; Laginhas, C.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M M L Ribeiro (2010). Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 8-13.

Nguyen, B. T., Lehmann, J., Hockaday, W. C., Joseph, S., & Masiello, C. A. (2010). Temperature Sensitivity of Black Carbon Decomposition and Oxidation. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 3324-3331.

OEMV. Observatorio Español del Mercado del Vino (2014). Informes. Disponible en: <http://www.oemv.es/esp/informes-1p.php>

Pandey, A., Negi, S., Binod, P., & Larroche, C. (2014). *Pretreatment of biomass: processes and technologies*. Amsterdam. Elsevier.

Plaza, M. G.; González, A. S.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. (2014). Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 114, 551-562.

Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renew Sustain Energy Rev*. 15, 2262–89.

Sethia, G., A. Sayari. (2015). Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO<sub>2</sub> capture. *Carbon*, 93, p. 68-80.

Shahkarami, S.; Dalai, A. K.; Soltan, J.; Hu, Y.; Wang, D. (2015). Selective CO<sub>2</sub> Capture by Activated Carbons: Evaluation of the Effects of Precursors and Pyrolysis Process. *Energy Fuels*, 29, 7433-7440.

Sharpley, A., Moyer, B. (2000). Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *J. Environ. Qual.* 29, 1462-1469.

Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Martínez-Escandell, M.; Rodríguez-Reinoso, F. (2014). Micro/Mesoporous Activated Carbons Derived from Polyaniline: Promising Candidates for CO<sub>2</sub> Adsorption. *Ind Eng Chem Res*, 53, 15398-15405.

Song, X., Xue, X., Chen, D., He, P., & Dai, X. (2014). Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere*, 109, 213-220. Disponible en: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.070.

Suriapparao, D., & Vinu, R. (2017). Effects of Biomass Particle Size on Slow Pyrolysis Kinetics and Fast Pyrolysis Product Distribution. *Waste And Biomass Valorization*, 1-13.

Vargas Salgado, CA. (2012). Estudio comparativo de la utilización de las tecnologías de gasificación Downdraft y lecho fluidizado burbujeante para la generación de energía eléctrica en aplicaciones de baja potencia. Universitat Politècnica de València.

Wang, L., Trninic, M., Skreiberg, Ø., Gronli, M., Considine, R., & Antal, M. J. (2011). Is Elevated Pressure Required To Achieve a High Fixed-Carbon Yield of Charcoal from Biomass? Part 1: Round-Robin Results for Three Different Corncob Materials. *Energy & Fuels*, 25(4), 3251.

Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* 1, 56.

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural biowaste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renew Sustain Energy Rev*; 46:218–235.

Yang, M.; Guo, L.; Hu, G.; Hu, X.; Chen, J.; Shen, S.; Dai, W.; Fan, M. (2016). Adsorption of CO<sub>2</sub> by Petroleum Coke Nitrogen-Doped Porous Carbons Synthesized by Combining Ammonoxidation with KOH Activation. *Ind Eng Chem Res*, 55, 757-765.

Yang, J.; Yue, L.; Hu, X.; Wang, L.; Zhao, Y.; Lin, Y.; Sun, Y.; Da Costa, H.; Guo, L. (2017). Efficient CO<sub>2</sub> Capture by Porous Carbons Derived from Coconut Shell. *Energy Fuels*, 31, 4287-4293.

Zanzi, R. (2001). Pyrolysis of biomass, dissertation, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm.

## 7. NOMENCLATURA

---

### 7.1 Variables

$m_{char}$	Masa de biochar obtenido.
$m_{bio}$	Masa de biomasa de partida utilizada.
$\gamma_{char}$	Rendimiento del biochar.
$S_{BET}$	Área superficial obtenida gracias al método Brunauer, Emmett y Teller.
$V_t$	Volumen total.
$V_{mic}$	Volumen de microporos.
$V_{DA}$	Volumen de poros obtenido gracias a la ecuación dubinin-radushkevich-kaganer.
$V_{ultra}$	Volumen de ultramicroporos

### 7.2 Acrónimos

ACs	Carbones Activados
ACV	Análisis del Ciclo de Vida
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
BET	Brunauer–Emmett–Teller
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GEI	Gases de efecto invernadero
IBI	Iniciativa Internacional para el Biochar
IDAE	Instituto para la Diversificación y el Ahorro de la Energía
IEA	Agencia Internacional de Energía

IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
OEMV	Observatorio Español del Mercado del Vino
RD	Real Decreto
XRF	Fluorescencia de rayos X



# **ANEXOS**



## ANEXO I. CARACTERIZACIÓN DEL SARMIENTO

---

En cuanto a la caracterización de los sarmientos de vid ya triturados y tamizados para la formación del biochar, es importante la realización de un análisis inmediato y elemental. Por ello, el procedimiento que se realizó se basa en procedimientos estandarizados ASTM (D3173 para la humedad, D3174 para las cenizas, y D3175 para la materia volátil), además se determinó el contenido en materia inorgánica mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en el Servicio de Difracción de Rayos X y Fluorescencia del Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. De esta forma, pudieron obtener resultados del análisis inmediato de la biomasa de partida, el sarmiento, expresados en porcentaje en masa (*Tabla 4.1*), del análisis elemental (*Tabla 4.2*) y resultados del análisis mediante XRF, apareciendo los compuestos con una composición mayor del 1% (*Tabla 4.3*) (Azuara et al., 2017):

*Tabla I.1 Análisis inmediato de los sarmientos de vid.*

Inmediato (% masa)	
Ceniza	0.99 ± 0.05
Humedad	7.97 ± 0.68
Compuestos volátiles	68.1 ± 1.19
Carbono fijado	22.9 ± 1.91

*Tabla I.2 Análisis elemental de los sarmientos de vid.*

Elemental (% masa, en base daf)	
C	47.1 ± 0.14
H	5.29 ± 0.09
N	0.66 ± 0.05
S	0.56 ± 0.13
O	46, 39

*Tabla I.3 Análisis de la materia inorgánica de los sarmientos de vid.*

Materia inorgánica (% masa de cenizas)	
CaO	58.3 ± 0.25

<b>K<sub>2</sub>O</b>	18.4 ± 0.12
<b>MgO</b>	6.66 ± 0.14
<b>SiO<sub>2</sub></b>	5.73 ± 0.08
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.51 ± 0.11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.57 ± 0.07
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1.24 ± 0.04

## ANEXO II. EQUIPOS

---

### Planta de pirólisis a presión

Hace referencia al equipo utilizado para la formación del biochar de sarmiento (*BC-N2-0.1-600*) utilizado como material de partida para las activaciones y formación de los respectivos ACs. También se desarrollan los biochars *BC-N2-1.0-600*, *BC-CO2-0.1-600*, *BC-CO2-1.0-600* y *BC-N2-0.1-800* explicados en el apartado de 3.2 de este trabajo. En la *Figura II.1* puede observarse la instalación donde se han desarrollado estos biochars de sarmiento.

La planta de pirólisis presenta un reactor (140 mm de diámetro y 465 mm de longitud) que se encuentra constituido por un cuerpo cilíndrico con fondo semiesférico construido en aleación AVESTA 253MA. Presenta unas condiciones de diseño y operación máximas de 3,0 MPa y 900 °C, además de aproximadamente 6 litros totales de volumen. La planta se encuentra constituida, además de por un reactor de alta presión y temperatura, por un horno radiante de alta temperatura, un elevador, un sistema de pesaje, y un sistema de control y adquisición de señales.



*Figura II.1 Planta de pirólisis*

### Reactor de Lecho Fijo

El proceso de activación de los distintos ACs se ha llevado a cabo en un reactor vertical de lecho fijo de 25 mm de diámetro y 500 mm de longitud (*Figura II. 2*), fabricado en

vidrio borosilicato, utilizado bajo las condiciones de temperatura final y velocidad de calentamiento definidas en los experimentos descritos en la *Tabla 3.2* y colocando una masa por ensayo de alrededor de 10 g.



*Figura II. 2 Reactor de lecho fijo.*

### Análisis Termogravimétrico

Los resultados experimentales se han obtenido a presión atmosférica mediante la utilización de una termobalanza CI Electronics MK2 con precisión de 0.1 µg (*Figura 4.5*).

El análisis por termogravimetría consiste en una técnica experimental basada en la medida de la variación de la masa de una muestra sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser tanto una pérdida como una ganancia de masa. El registro de estos cambios permite un posterior análisis que aporta información sobre la descomposición de la muestra o su posible reacción con otros componentes (Kumar et al., 2011). Además, se puede obtener la representación de la masa o del porcentaje de masa, en función del tiempo o de la temperatura, lo que se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Como se puede observar en la *Figura 3.3* se representa un esquema de este equipo experimental. El reactor está constituido por dos tubos concéntricos, un tubo de cuarzo

de 24 mm de diámetro interno y otro de 10 mm de diámetro interno, además se dispone de un horno que puede trabajar a temperaturas de hasta 1200 °C. La muestra se cuelga en una cestilla de hilo de platino (14 mm de diámetro y 8 mm de altura) para reducir la resistencia a la transferencia de masa alrededor de la muestra. Como gases reactivos se han utilizado en el presente trabajo el helio, para la gasificación, y el dióxido de carbono y el nitrógeno para estudiar la capacidad de adsorción de dióxido de carbono y la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. El caudal de los mismos se controla mediante una serie de controladores de flujo másico, los gases son introducidos por la parte superior del reactor. La reacción tiene lugar a la temperatura de interés controlada gracias a la presencia del termopar en la parte interior del reactor, ya que obtiene valores de temperatura que se alcanzan en la muestra

El primer paso de la experimentación consistió en la realización de un blanco para determinar al error asociado al empuje de los gases. Este error se ha utilizado para la corrección de los resultados obtenidos.

Destacar que gracias a un programa informático se controlan las condiciones de operación que incluyen el tipo de gas inerte utilizado, el caudal de éste que circula por la entrada de inertización y de reactantes, la rampa de calentamiento, la temperatura pico y por último, el tiempo del experimento.

## ANEXO III. MATRIZ DE PEARSON

---

*Tabla III. 1. Tabla de correlaciones de Pearson para las variables estudiadas.*

		S <sub>BET1</sub>	S <sub>BET2</sub>	VDA	V <sub>ultra</sub>	15 kPa	101,3 kPa
S <sub>BET1</sub>	P.Corr <sup>20</sup>	1	0,96426	0,96063	0,94413	0,92622	0,95726
	Sig.	--	4,65908E-10	9,52641E-10	1,25287E-8	9,56733E-8	1,74654E-9
S <sub>BET2</sub>	P.Corr	0,96426	1	0,98159	0,94175	0,92557	0,97435
	Sig.	4,65908E-10	--	3,37708E-12	1,70052E-8	1,01909E-7	3,9877E-11
VDA	P.Corr	0,96063	0,98159	1	0,94736	0,93174	0,98275
	Sig.	9,52641E-10	3,37708E-12	--	8,09481E-9	5,42497E-8	2,08655E-12
V <sub>ultra</sub>	P.Corr	0,94413	0,94175	0,94736	1	0,96233	0,94899
	Sig.	1,25287E-8	1,70052E-8	8,09481E-9	--	6,87272E-10	6,42392E-9
15 kPa	P.Corr	0,92622	0,92557	0,93174	0,96233	1	0,96817
	Sig.	9,56733E-8	1,01909E-7	5,42497E-8	6,87272E-10	--	1,97746E-10
101,3 kPa	P.Corr	0,95726	0,97435	0,98275	0,94899	0,96817	1
	Sig.	1,74654E-9	3,9877E-11	2,08655E-12	6,42392E-9	1,97746E-10	--

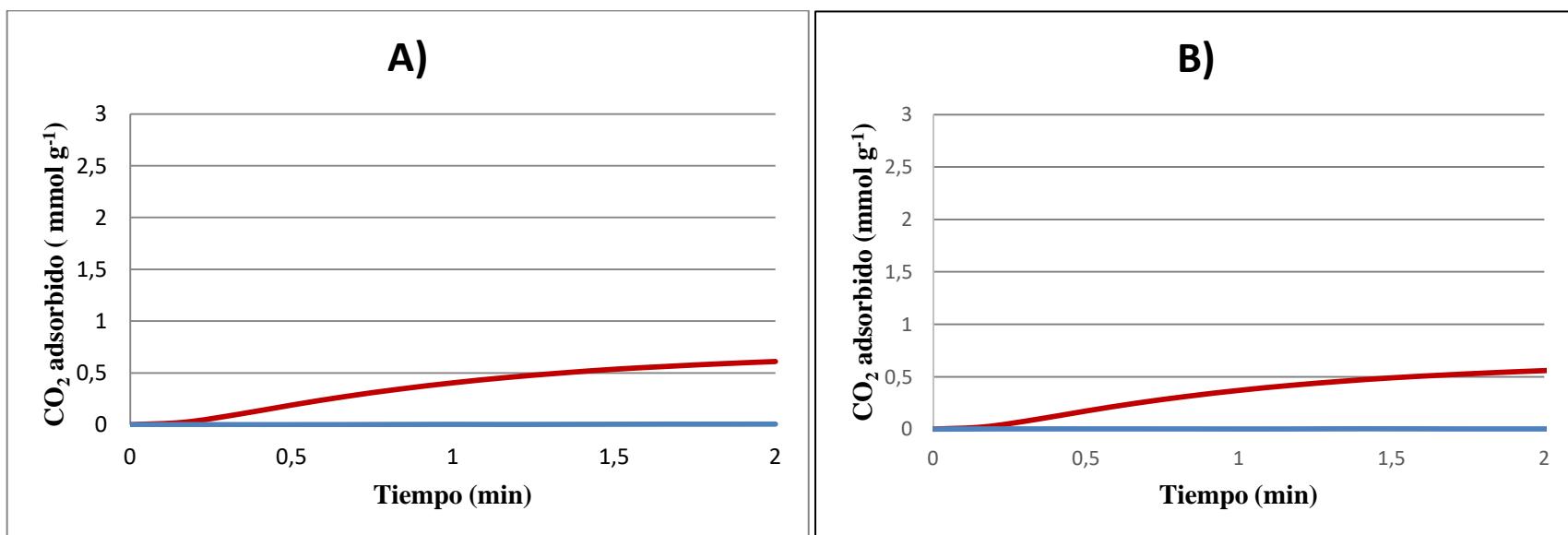
<sup>20</sup> Correlación de Pearson

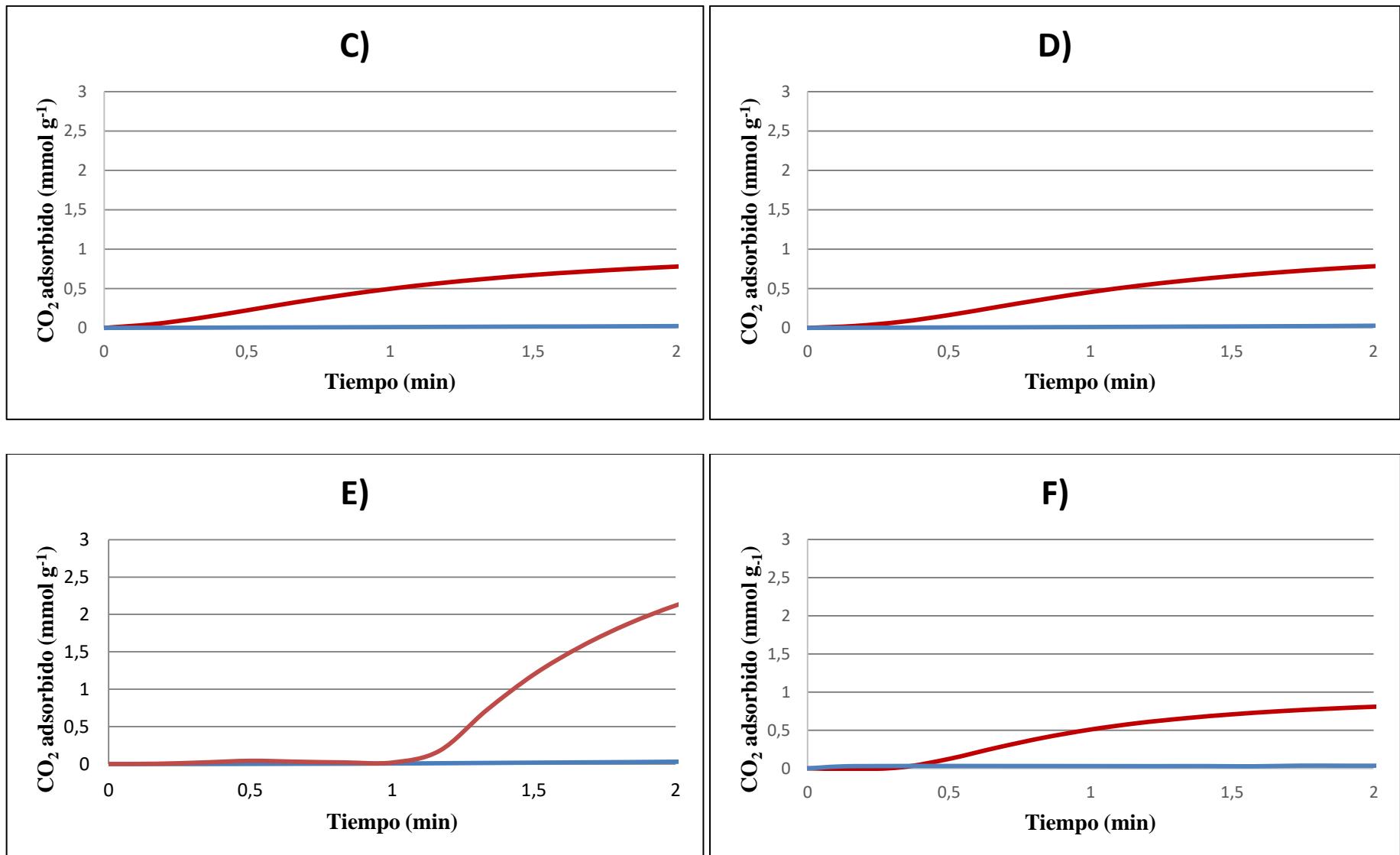
## ANEXO IV. TERMOGRAMA

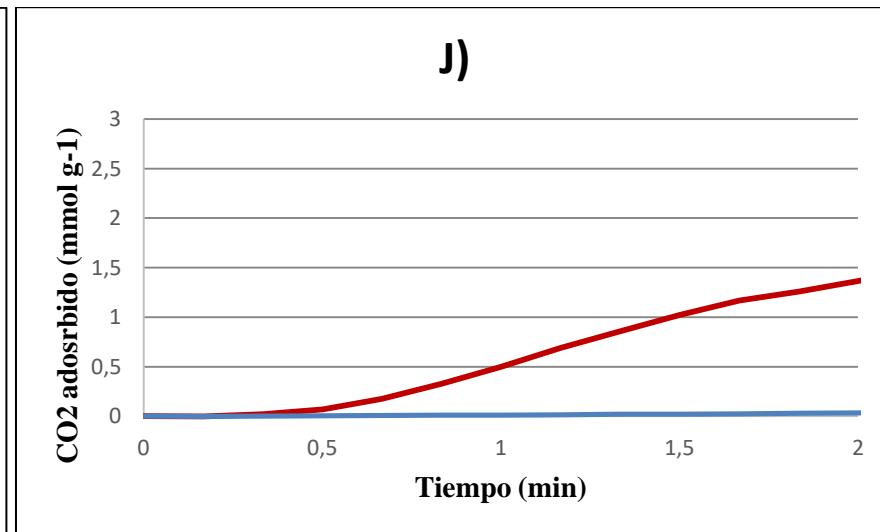
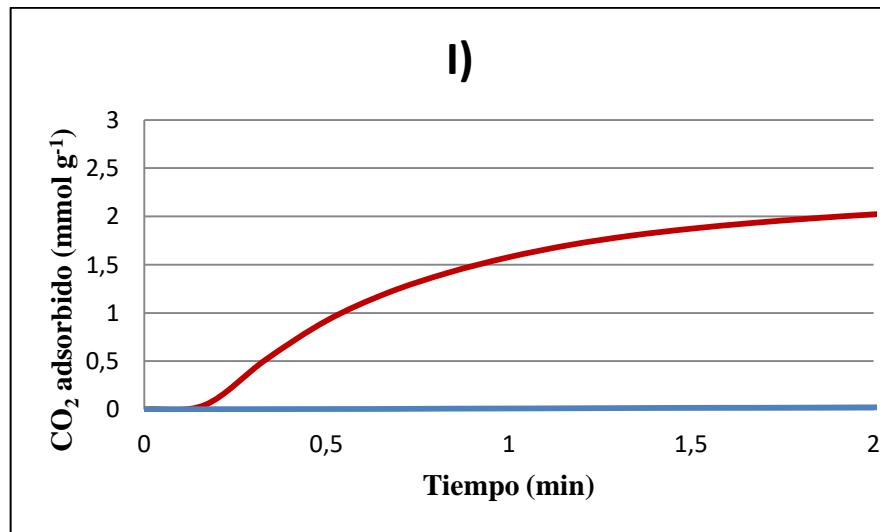
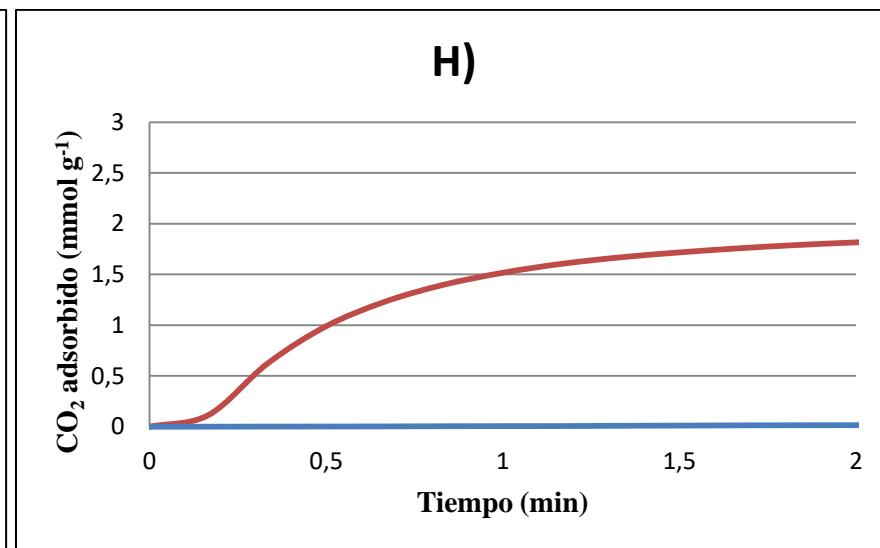
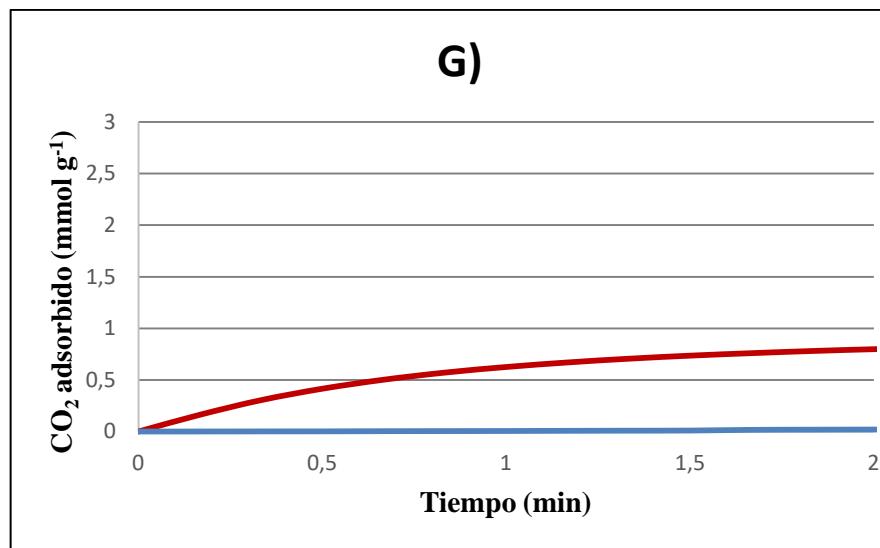
---

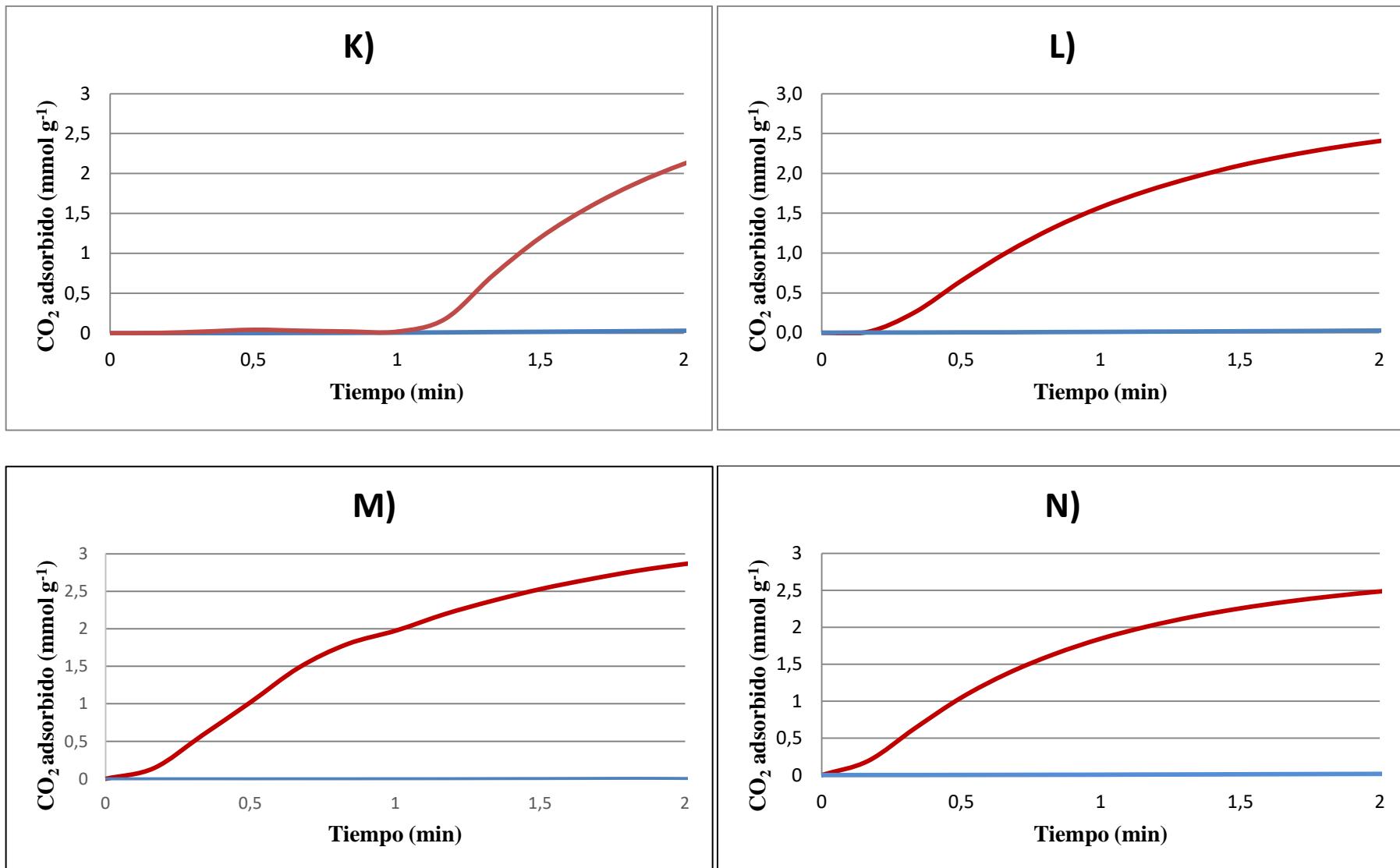
### Análisis termogravimétrico a 25 °C

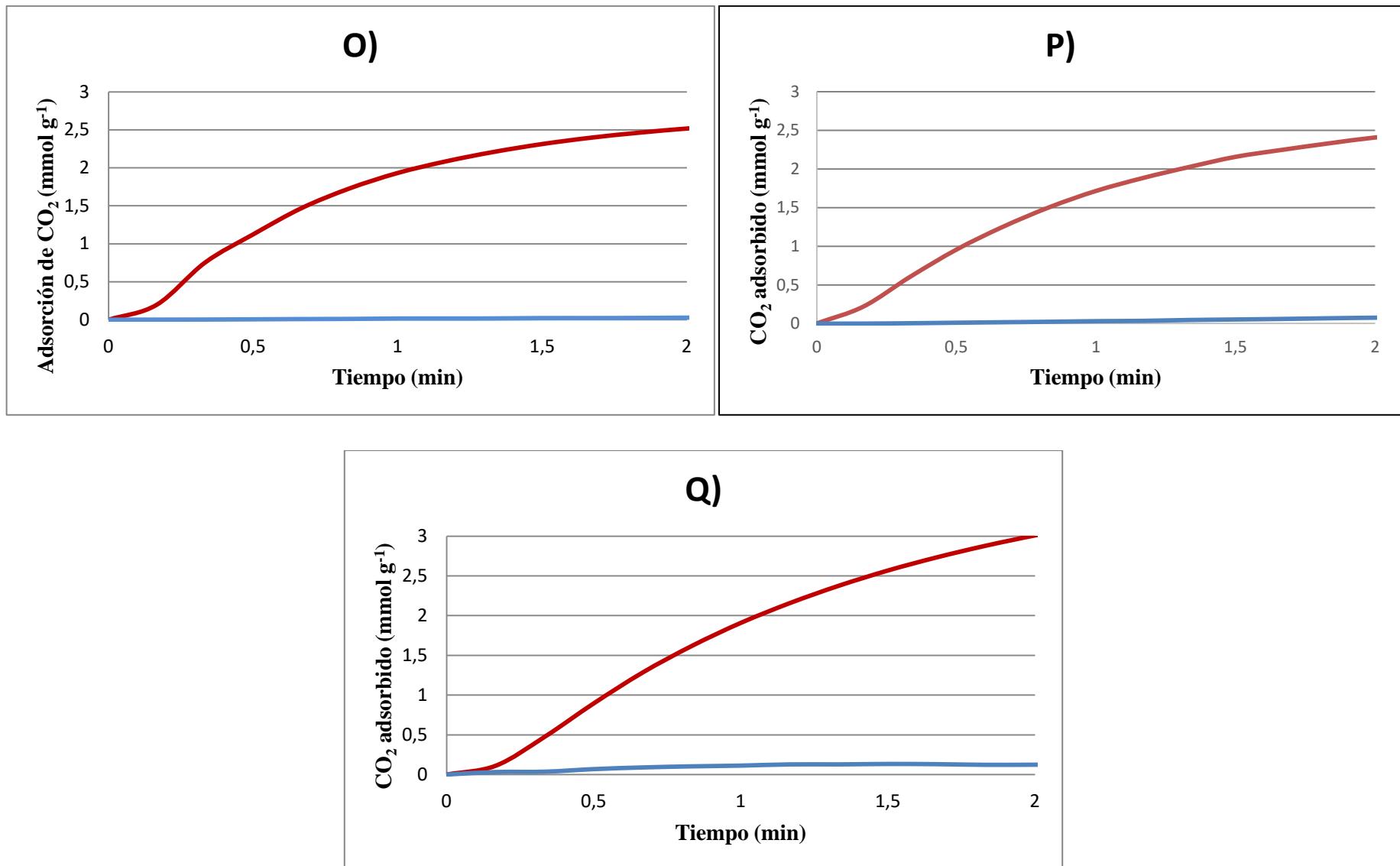
A continuación, se presentan los termogramas obtenidos mediante la termobalanza a una temperatura de 25 °C, en los cuales se pueden observar gráficamente la curva de adsorción de CO<sub>2</sub> (color rojo) y la curva de adsorción de N<sub>2</sub> (Color azul). A partir de los mismos se han obtenido las selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de cada uno de los ACs.









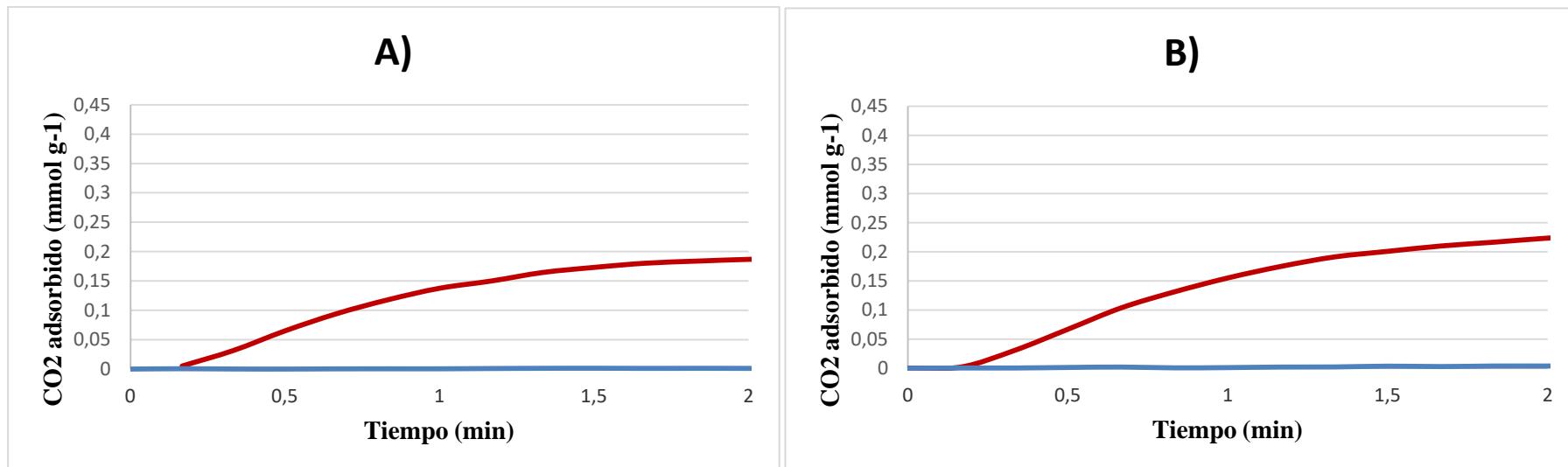


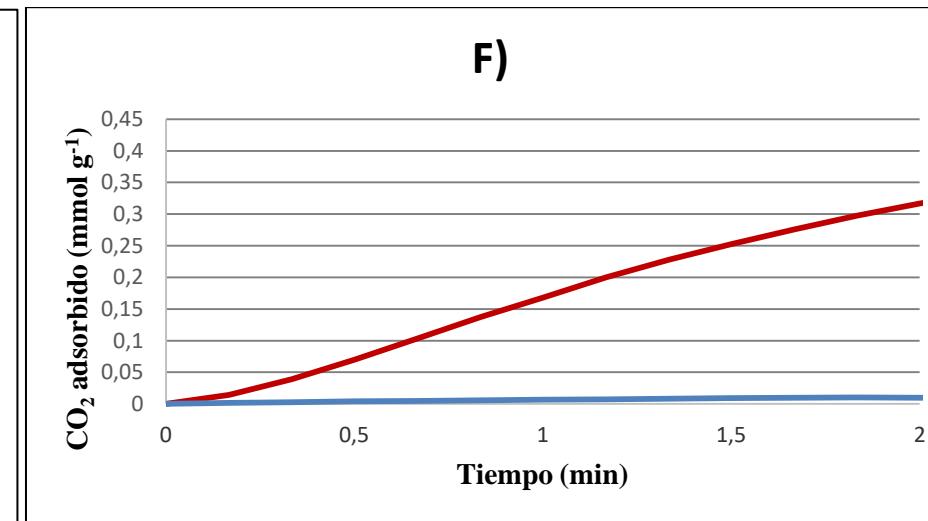
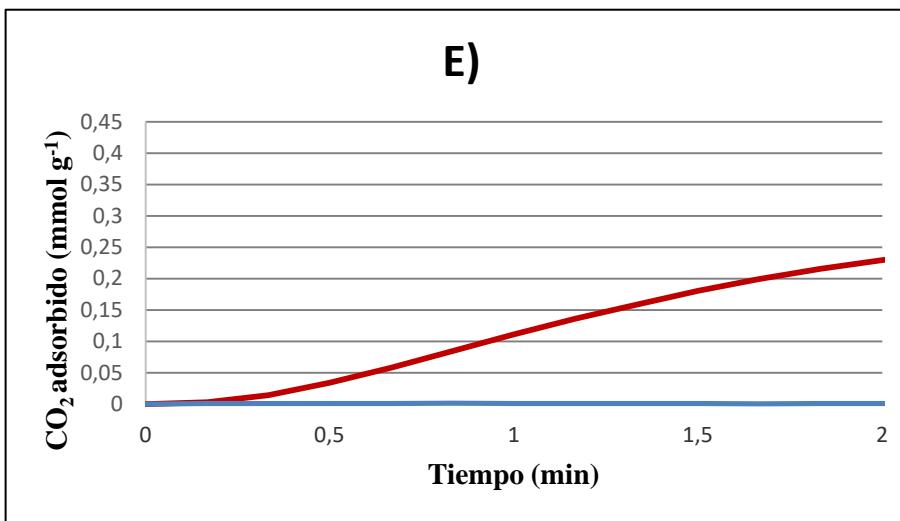
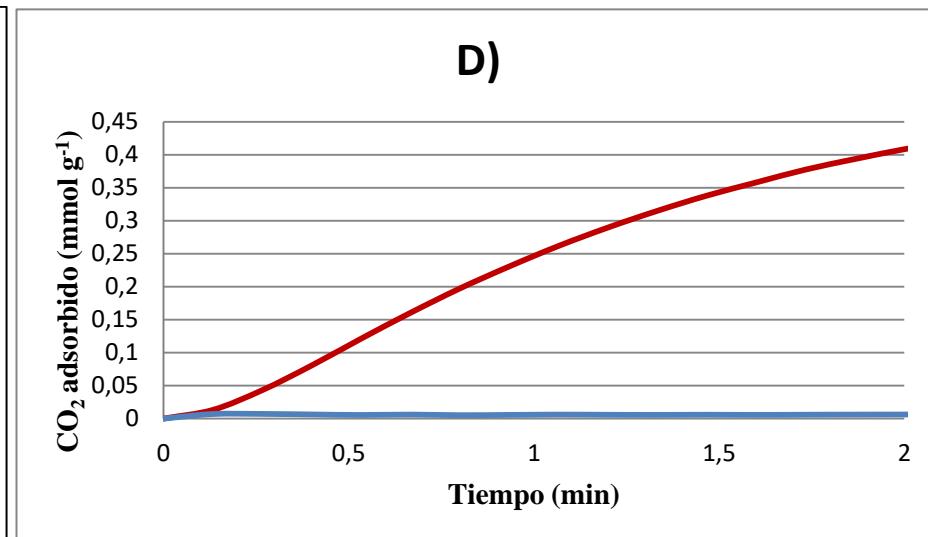
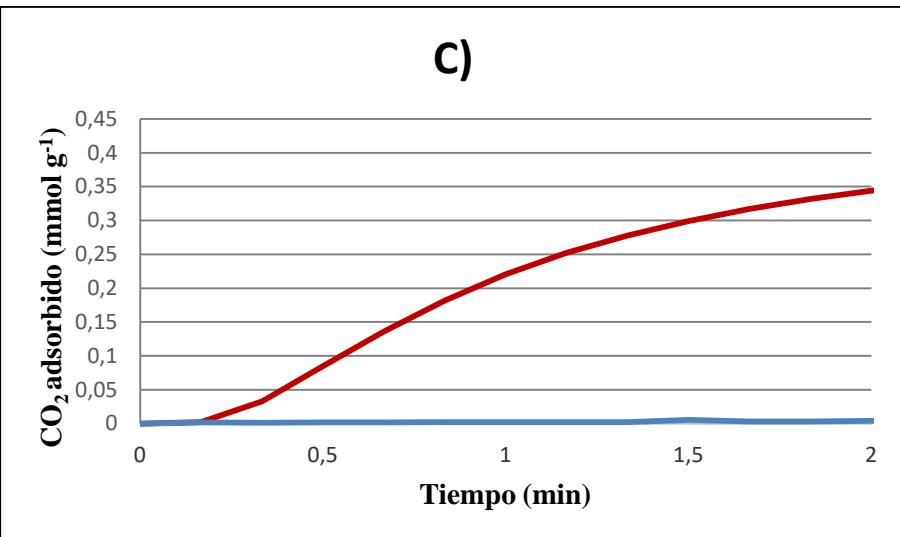
*Figuras de IV. A-Q Termogramas de todos los ACs a 25 °C.*

Las gráficas corresponden en orden de A-Q: BC-N2-0.1-600, BC-N2-1.0-600, BC-CO<sub>2</sub>-0.1-600, BC-CO<sub>2</sub>-1.0-600, BC-CO<sub>2</sub>-0.1-800, BC-OXI-1, BC-OXI-3, AC-CO<sub>2</sub>-1, AC-CO<sub>2</sub>-3, AC-KOH-F-2-600, AC-KOH-F-2-700, AC-KOH-F-5-600, AC-KOH-F-5-700, AC-KOH-H-1-600, AC-KOH-H-1-700, AC-KOH-H-2-600 y AC-KOH-H-2-700.

**Análisis termogravimétrico a 75 °C**

También se han obtenido los termogramas a 75 °C:





*Figuras de IV. A-Q Termogramas de los ACs de interés a 75 °C.*

*Las gráficas corresponden en orden de A-F: BC-CO2-0.1-800, AC-KOH-F-5-700, AC-KOH-H-1-600, AC-KOH-H-1-700, AC-KOH-H-2-600 y AC-KOH-H-2-700.*

