

Trabajo Fin de Grado

Activación de *hydrochar* derivado de alperujo para la obtención de adsorbentes selectivos de CO₂ en condiciones de post-combustión

Hydrochar activation from olive mill waste as selective adsorbents for CO₂ capture under post-combustion conditions

María Alonso Melero

Manuel Azuara Medel

Joan J. Manyà Cervelló

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

2017

Agradecimientos

A los directores de este Trabajo Fin de Grado, Manuel Azuara Medel y Joan J. Manyà Cervelló, por su ayuda, atención y disponibilidad.

A la empresa ECOSTEAN por el abastecimiento de alperujo fresco necesario para la experimentación que se ha desarrollado en el presente estudio.

A mi familia y amigos por su apoyo, y en especial, a mi padre por la motivación.

Resumen

Las emisiones de dióxido de carbono plantean actualmente un problema mundial que requiere la adopción de nuevas estrategias como el uso y desarrollo de las energías renovables. La biomasa es un ejemplo: además de aprovecharse energéticamente se puede utilizar para desarrollar materiales, como carbón activado (AC) a partir de alperujo cuyo desarrollo es el objetivo principal del presente trabajo. Debido al alto nivel de humedad del alperujo, para su carbonización se utiliza una carbonización hidrotermal (HTC), la cual produce *hydrochar*. Este proceso exotérmico trabaja a temperaturas relativamente bajas y a presión autógena, lo que mantiene el agua en condiciones subcríticas. Tras la carbonización se han realizado diversos tipos de activación a diferentes temperaturas y durante distintos tiempos, y utilizando diversos agentes activantes. Una vez obtenidos los ACs se ha procedido a realizar su caracterización textural, y obtener su selectividad CO₂/N₂ y sus isotermas en diferentes condiciones de presión y temperatura. La aplicación de los ACs desarrollados es el uso que se hace de ellos como adsorbentes selectivos de CO₂ en condiciones de post-combustión, bajas presiones y altas temperaturas, por lo que con este criterio y los valores obtenidos se han determinado las condiciones óptimas para su producción.

Palabras clave: alperujo, *hydrochar*, carbón activado, adsorción, dióxido de carbono, post-combustión

Abstract

Carbon dioxide emissions currently pose a problem than requires the adoption of new strategies such as the use and development of renewable energy. Biomass is one example which can be used not only as a source of energy but also to obtain materials such as activated carbon (AC) from alperujo the development of which is the main objective of this project. Due to the high level of humidity of the alperujo, a hydrothermal carbonization (HTC) is used for its carbonization, which produces *hydrochar*. This exothermic process works at relatively low temperatures and at autogenous pressure, which keeps the water in subcritical conditions. After carbonization, different types of activation have been carried out at different temperatures and times, by using different activating agents. Once the ACs were obtained, the textural characterization was carried out, and the CO₂/N₂ selectivity and its isotherms were obtained under different pressure and temperature conditions. The application of developed ACs is their use as selective adsorbents of CO₂ in post-combustion conditions, low pressures and high temperatures, so that with these criterion and the values obtained the optimal conditions for their production have been determined.

Keywords: alperujo, *hydrochar*, activated carbon, adsorption, carbon dioxide, post-combustion

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. La problemática de las emisiones de CO ₂	1
1.2. Captura de CO ₂ en post-combustión.....	2
1.3. Adsorbentes.....	3
1.3.1. Tipos de adsorción.....	3
1.3.2. Carbonos activos.....	4
1.4. Carbonización hidrotermal.....	5
1.4.1. Biomasa.....	5
1.4.2. Alperujo.....	6
1.4.3. Carbonización hidrotermal.....	10
2. Antecedentes.....	12
2.1. Producción de carbonos activados.....	12
2.2. Caracterización.....	13
3. Objetivos.....	15
4. Sección experimental.....	16
4.1. Alperujo.....	16
4.1.1. Análisis inmediato.....	16
4.1.1.1. Humedad.....	16
4.1.1.2. Materia volátil.....	17
4.1.1.3. Cenizas.....	18
4.1.1.4. Carbono fijo.....	19
4.1.2. Análisis elemental.....	19
4.2. Síntesis de <i>hydrochar</i>	20
4.3. Activación física y química del <i>hydrochar</i>	25
4.3.1. Activación física de <i>hydrochar</i>	25

4.3.2. Activación química de <i>hydrochar</i>	26
4.4. Síntesis one-pot.....	28
4.5. Caracterización textural.....	30
4.5.1. Análisis BET.....	30
4.5.2. Volumen microporo.....	30
4.5.3. Volumen ultramicroporo.....	31
4.6. Selectividad mediante TGA.....	31
5. Resultados y discusión.....	33
5.1. Caracterización de los adsorbentes.....	33
5.2. Selectividad aparente CO ₂ /N ₂	33
5.3. Capacidad de adsorción de CO ₂ a bajas presiones y diferentes temperaturas	35
6. Conclusiones y trabajos futuros.....	37
7. Bibliografía.....	39
8. Nomenclatura.....	45
8.1. Variables.....	45
8.2. Acrónimos.....	45
Anexos.....	47
Anexos I. Equipos e instrumentación utilizados durante el trabajo.....	48
Sección I. Componentes del micro reactor Parr.....	48
Sección II. Equipos y compuestos utilizados para la activación de los carbones.....	48
Sección III. Equipos utilizados para obtener las isotermas de adsorción de CO ₂ de los diferentes AC.....	50
Anexo II. Resultados detallados.....	51
Sección I. Antecedentes.....	51
Sección II. Esquema de los experimentos realizados.....	59
Sección III. Análisis termogravimétrico.....	60

Índice de figuras

Figura 1.1. Emisiones atmosféricas de CO₂ en 2015 en España según actividades (PRTR España, 2015).

Figura 1.2. Representación esquemática de los sistemas de captación de CO₂ (CONAMA 10, 2010).

Figura 1.3. Carbón activado producido experimentalmente en este trabajo.

Figura 1.4. Producción europea de olivas para aceite en miles de toneladas (EUROSTAT, 2015).

Figura 1.5. Comparación de los sistemas de producción de aceite de oliva de centrifugación de dos y tres fases (Albuquerque, 2004).

Figura 1.6. Alperujo fresco de la almazara de ECOSTEAN utilizado en la experimentación.

Figura 4.1. Alperujo seco.

Figura 4.2. Micro reactor Parr.

Figura 4.3. Controlador Parr 4858.

Figura 4.4. Horno Parr.

Figura 4.5. Esquema de los componentes del micro reactor Parr.

Figura 4.6. Reactor de acero inoxidable.

Figura 4.7. Cierre superior del micro reactor Parr.

Figura 4.8. Vaso dewar.

Figura 4.9. Cuerpo monolítico formado en el proceso de HTC.

Figura 4.10. Cestilla.

Figura I.1. Reactor vertical de lecho fijo.

Figura I.2. KOH (Panreac).

Figura I.3. Pirrol-2-carboxaldehído (Acros Organics).

Figura I.4. ZnCl₂.

Figura I.5. Termobalanza CI Electronics MK2.Figura III.1. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC-HTC_ALP_CO2_850_3.

Figura II.1. Esquema de los experimentos realizados.

Figura III.1. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC-HTC_ALP_CO2_850_3.

Figura III.2. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC-HTC_ALP_KOHDRY_2_700.

Figura III.3. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600.

Figura III.4. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3.

Índice de tablas

Tabla 2.1. Adsorción de CO₂ a bajas presiones y diferentes temperaturas.

Tabla 4.1. Análisis inmediato del alperujo inicial.

Tabla 4.2. Porcentaje de humedad del alperujo inicial.

Tabla 4.3. Porcentaje de materia volátil del alperujo inicial.

Tabla 4.4. Porcentaje de cenizas del alperujo inicial.

Tabla 4.5. Porcentaje de carbono fijo.

Tabla 4.6. Análisis elemental del alperujo inicial.

Tabla 5.1. Caracterización textural de los AC y adsorción de CO₂ a 0 °C y 15 ó 101,3 kPa.

Tabla 5.2. Selectividad aparente CO₂/N₂

Tabla 5.3. Capacidad de adsorción de CO₂ a bajas presiones y diferentes temperaturas.

Tabla II.1. Producción de carbones activados.

Tabla II.2. Caracterización textural.

Tabla II.3. Adsorciones a distintas presiones y temperaturas.

1. Introducción

1.1. La problemática de las emisiones de CO₂

Para limitar el calentamiento global a 2 °C por encima de los niveles preindustriales y minimizar los impactos del cambio climático, es necesario reducir sustancialmente las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera. Los gobiernos pueden marcar objetivos, pero actuar corresponde en última instancia a la industria, las empresas, las autoridades locales y los hogares [1].

Los principales GEI son el dióxido de carbono (CO₂), el vapor de agua (H₂O), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O) y los clorofluorocarbonos (CFC). Siendo el CO₂ el principal y parte del objeto de estudio en el presente trabajo.

Las emisiones de estos gases desde la revolución industrial, finales del siglo XVIII y principios del XIX, han llevado una tendencia de incremento continua, provocando así un aumento en las concentraciones atmosféricas de estos gases. Este aumento es causado por diversas actividades humanas, principalmente por la quema de combustibles fósiles y por el cambio del uso de la tierra y la agricultura [2].

La quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), residuos o biomasa (con potencia térmica nominal total > 50 MW) en España constituye más de la mitad de las emisiones de CO₂ que se producen según datos del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR España) [3] en el año 2015, como se observa a continuación en la Figura 1.1.

Emisiones a la atmósfera

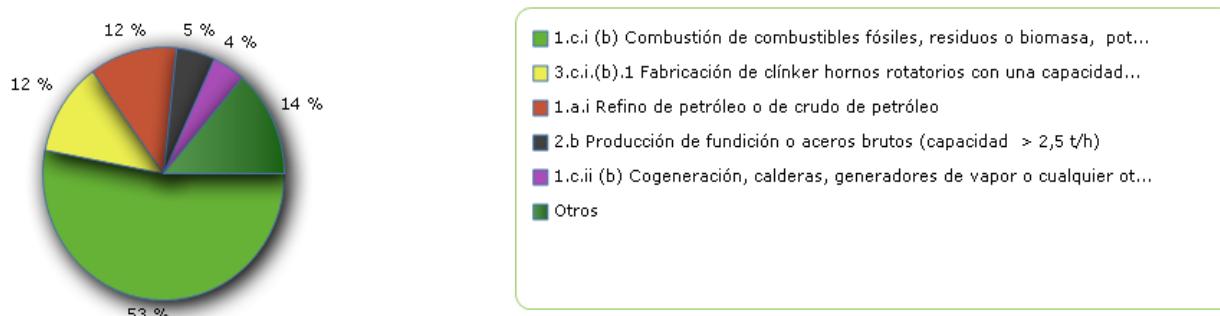


Figura 1.1. Emisiones atmosféricas de CO₂ en 2015 en España según actividades (PRTR España, 2015).

Los impactos producidos como consecuencia del cambio climático son generalizados y sustanciales. En las últimas décadas, el cambio climático ha afectado a los sistemas naturales y humanos en todos los continentes y en los océanos. Los impactos son más evidentes en los sistemas naturales - incluyendo la círosfera, los recursos hídricos, los sistemas costeros y los ecosistemas terrestres y marinos - pero también se han observado en los sistemas humanos [4].

1.2. Captura de CO₂ en post-combustión

La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono (CAC) constituyen un proceso consistente en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo [5].

Existen distintas formas de captar el CO₂, como se muestra en la Figura 1.2., siendo el método de captura posterior a la combustión, señalado en rojo, la aplicación de los carbones activados (ACs) desarrollados en el presente trabajo.

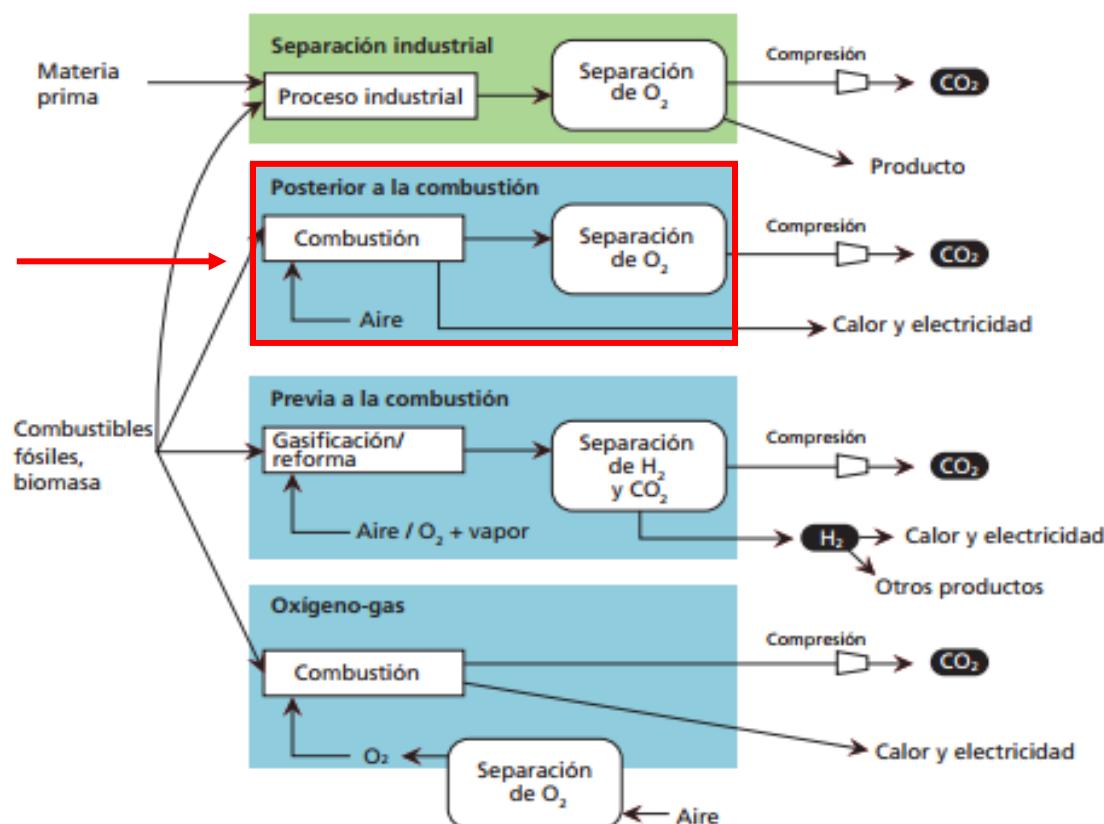


Figura 1.2. Representación esquemática de los sistemas de captación de CO₂ (CONAMA 10, 2010).

Esta tecnología consiste en separar el CO₂ tal y como se encuentra en los gases de salida al quemar con aire un combustible fósil o biomasa, sin haber realizado ninguna operación previa a la combustión. Actualmente, la infraestructura energética mundial se basa en procesos mayoritariamente de combustión con aire (centrales térmicas, cementeras, refinerías, cerámicas, etc.), por lo tanto esta opción es de gran relevancia dado que se puede añadir a instalaciones existentes que son grandes focos emisores de CO₂ [6].

Las condiciones de los gases post-combustión se caracterizan por encontrarse a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, bajas presiones y estar el CO₂ bastante diluido, ya que los gases de salida están formados fundamentalmente por nitrógeno. Una vez se ha retenido el CO₂ en un solvente o sorbente, este se separa para formar un gas con una pureza de CO₂ superior al 90 % [6] el cual se someterá a un transporte y almacenamiento.

Para la separación del CO₂ del resto de los gases en post-combustión, se pueden utilizar varias tecnologías [7]: absorción química con disoluciones básicas (tecnología madura pero muy poco eficiente energéticamente), separación por membranas (en fase de desarrollo), adsorción física (que se contempla en el presente trabajo) o métodos criogénicos. Siendo actualmente la tecnología más madura la absorción con aminas debido a su alta afinidad por el CO₂ [8] pero requieren un gran gasto energético para su regeneración así como diversos inconvenientes relacionados con los factores operacionales [9].

En el presente trabajo se estudia el desarrollo de adsorbentes sólidos para la capturar en dichas condiciones, aunque esta tecnología actualmente está menos desarrollada que otros métodos, en los últimos años se están desarrollando gran cantidad de investigaciones.

1.3. Adsorbentes

1.3.1. Tipos de adsorción

La adsorción consiste en el proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie del sólido, y su proceso inverso es la desorción. Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En ese último caso a continuación, la molécula adsorbida puede difundirse sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (absorción) [10].

Podemos diferenciar dos tipos de adsorción, la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. Por un lado, en la adsorción física la especie adsorbida conserva su naturaleza, y las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido mediante fuerzas de Van der Waals, formando así capas sucesivas. Y por otro lado, la adsorción química o quimisorción, donde la especie adsorbida sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta, las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando una monocapa con enlace químico fuerte y además se requiere de una determinada energía de activación para que se realice dicha transformación química [10, 11].

1.3.2. Carbones activos

Dentro de los adsorbentes sólidos encontramos los materiales carbonosos como los carbones activados (AC), arcillas como las zeolitas, o los geles de sílice y las alúminas [11]. Siendo los AC el objeto de estudio del presente trabajo.

Los AC (Figura 1.3.) son materiales carbonosos amorfos que exhiben un alto grado de porosidad y una extensa área superficial interparticulada. Se obtiene por combustión parcial o descomposición térmica de una variedad de sustancias carbonosas [12].

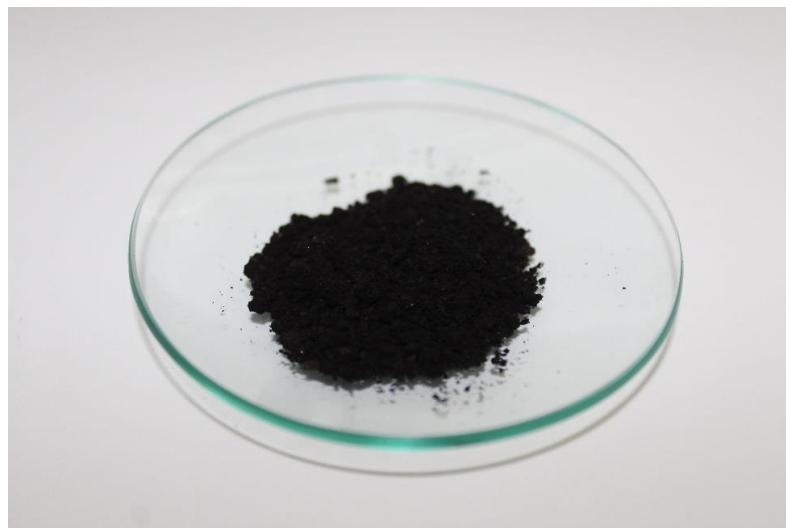


Figura 1.3. Carbón activado producido experimentalmente en este trabajo.

En cuanto al proceso de fabricación del AC se pueden distinguir dos etapas: la carbonización y la activación. Durante la carbonización se produce la descomposición pirolítica del material de partida, y es en la activación cuando se producen, por

eliminación de compuestos orgánicos, los huecos que constituyen los poros y que darán lugar a la alta superficie específica. Hay dos vías de activación: la activación física (oxidación a alta temperatura en presencia de vapor de agua, aire o CO₂) y la activación química (deshidratación química del material carbonoso de partida empleando ácido fosfórico, ácido sulfúrico o cloruro de zinc, además este tratamiento se lleva a cabo a temperaturas inferiores a la activación física) [11].

El objetivo general de este trabajo consiste en conseguir un AC para adsorber CO₂ en procesos de postcombustión a partir de alperujo de oliva, para lo cual, de deben analizar las propiedades más importantes [7]:

- La capacidad de adsorción a bajas presiones parciales de CO₂ (10–15 kPa; que corresponden a los valores típicos de un gas de combustión) y temperaturas comprendidas entre 25–50 °C.
- La selectividad de CO₂ sobre N₂, ya que el N₂ es el componente mayoritario de un gas de combustión.

La regeneración fácil es otra propiedad crítica que debe ser considerada al diseñar sorbentes de CO₂. A este respecto, los carbones porosos ofrecen ciertas ventajas sobre otros sorbentes, tales como zeolitas. Debido a las interacciones débiles entre el CO₂ y el carbono que implica bajos requerimientos energéticos, su regeneración es relativamente fácil [13].

1.4. Carbonización hidrotermal

1.4.1. Biomasa

El 8 de agosto del año de realización de este trabajo (2017) la Tierra agotó sus recursos ecológicos para el resto del año, lo cual significa que el consumo de recursos es mayor que la capacidad planetaria de regeneración. Este hecho resalta que el estilo de vida del ser humano es inviable a largo plazo si no se produce algún tipo de cambio, pues no es sostenible. Para lograr un desarrollo sostenible una de las medidas a tomar es la utilización y desarrollo de las energías renovables, dentro de las cuales se encuentra la biomasa.

En el Convenio Marco de las Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático global [14] la biomasa se define como “materia orgánica, no fósil, y biodegradable, de origen vegetal, animal y microbiano, en la que se incluye productos, subproductos, residuos y desechos de la agricultura, la silvicultura y las industrias relacionadas, así

como las fracciones orgánicas, no fósiles y biodegradables de residuos industriales y municipales”.

En el marco europeo actual se encuentra la Estrategia Europa 2020, donde se marca el objetivo de generar el 20 % de nuestras necesidades de energía a partir de fuentes renovables, dentro del punto de cambio climático y energía, lo cual aparece en la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables [15]. Según datos del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), España en 2011 ya había alcanzado un 13,9 % de generación de energía a partir de fuentes renovables [16].

Se puede aprovechar la energía que contiene la biomasa de diferentes formas, y entre ellas, la más evidente consiste en utilizar el calor que produce su combustión, ya sea directamente, o bien fabricando vapor con el fin de generar electricidad. De este modo, la biomasa puede producir energía en una unidad de cogeneración de calor y electricidad. El calor “residual” puede ser transmitido a una red de calefacción urbana o en un proceso industrial. Asimismo, se puede obtener energía a partir de la biomasa, por gasificación y producción de combustibles líquidos [17].

Sin embargo, los posibles usos de la biomasa no se limitan al aprovechamiento energético, también se pueden producir materiales, como los AC. El uso de biomasa conlleva ciertos aspectos favorables como su bajo precio y la disponibilidad ya que se produce en la actividad agrícola, forestal, ganadera, o en actividades industriales entre otros, o la neutralidad en emisiones de CO₂, ya que la biomasa está dentro del ciclo natural de carbono, y al utilizarla, el CO₂ que emitimos es el mismo que supondría su descomposición de forma natural.

1.4.2. Alperujo

Según datos del MAPAMA, España se sitúa en el primer lugar mundial en producción de aceite de oliva, y en la Figura 1.4. se puede comprobar la producción europea de olivas para elaboración de aceite de oliva, siendo España el máximo productor con 6.501,33 miles de toneladas [18]. El contraste de producciones entre España y el resto de países es debido a la arraigada cultura alimentaria del país y su tradición agrícola, además de que históricamente es un producto ligado al área mediterránea

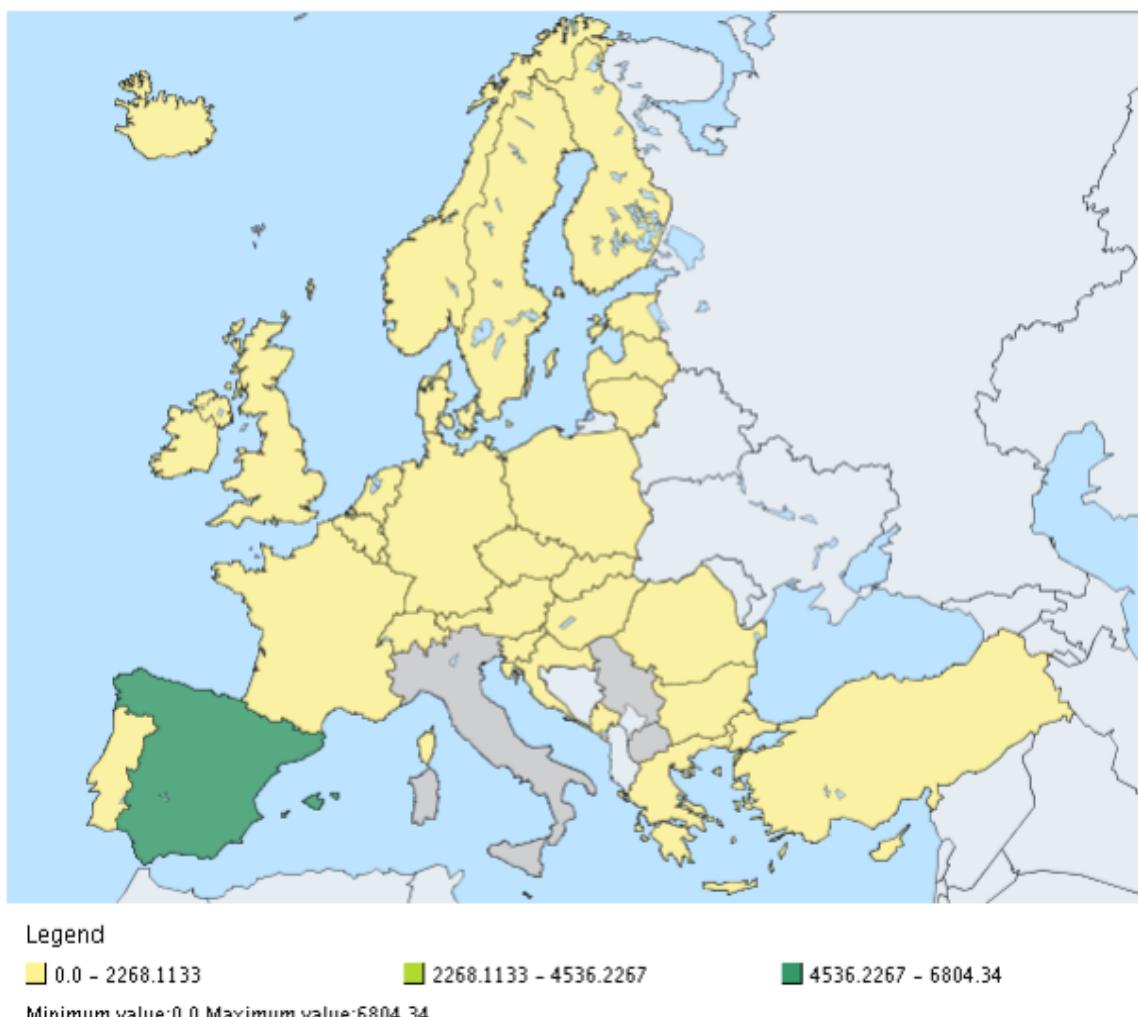


Figura 1.4. Producción europea de olivas para aceite en miles de toneladas
(EUROSTAT, 2015)

En España, el método tradicional utilizado para la producción de aceite de oliva hasta el comienzo de los años setenta era el sistema de centrifugación en tres fases (Figura 1.5.), en el que se producen además orujo y alpechín.

Three-phase

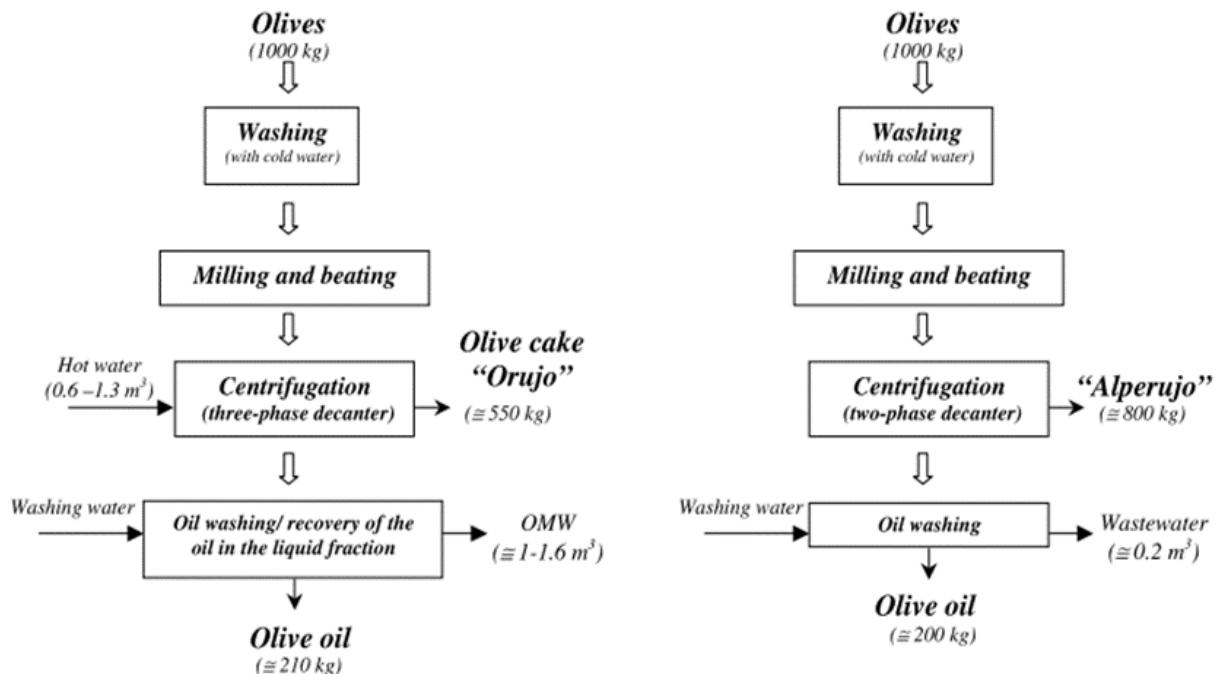


Figura 1.5. Comparación de los sistemas de producción de aceite de oliva de centrifugación de dos y tres fases (Albuquerque, 2004).

El residuo sólido (orujo), que está constituido por la pulpa y los huesos del fruto, aceite y agua, se utiliza para la extracción de aceite y, cuando está agotado (orujillo), como combustible. Otros usos del orujo y del orujillo son la alimentación animal y la producción de abonos orgánicos, compost, carbones activos y furfural [19].

El licor acuoso, compuesto por el agua de vegetación y los tejidos blandos de las aceitunas, y el agua usada en las distintas etapas de la elaboración del aceite, constituye el alpechín. La eliminación de los alpechines es un problema crítico ya que la depuración de los alpechines por los métodos convencionales es difícil y costosa debido al contenido de polifenoles. Los efectos de los vertidos de alpechín sobre la calidad de las aguas superficiales se traducen en el aumento de las concentraciones de sólidos orgánicos e inorgánicos, de K, de P y de metales pesados. Asimismo, dichos vertidos producen la disminución drástica del oxígeno disuelto, a veces hasta niveles de anoxia, dando lugar a malos olores, desarrollo de microorganismos nocivos, asfixia y muerte de la fauna acuática [19].

El principal inconveniente del sistema trifásico es la generación durante un corto período del año (noviembre-febrero) de grandes cantidades de aguas residuales. En un intento por disminuir su impacto ambiental se desarrolló un nuevo sistema de centrifugación en dos fases, en el que se produce un subproducto sólido y muy húmedo llamado alperujo (Figura 1.6.) [20]. Este sistema reduce la producción de aguas residuales al 20-40 % de las producidas por el sistema de tres fases, y la carga orgánica del nuevo afluente se reduce al 6-15 % [19].

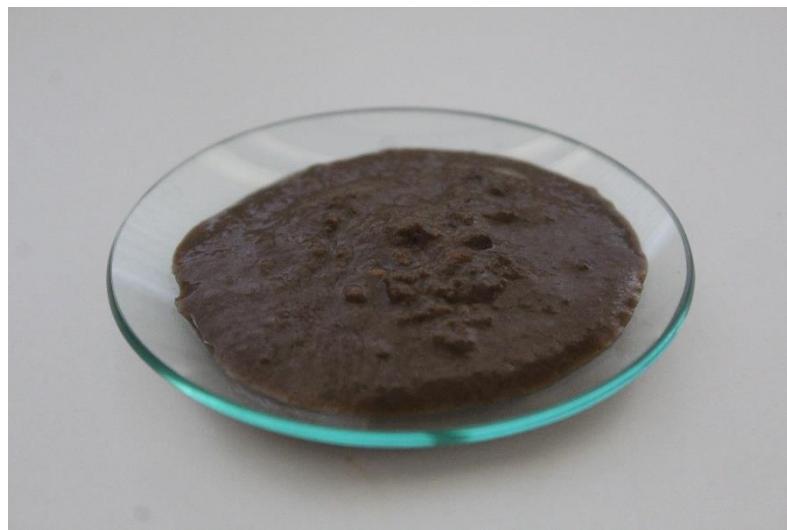


Figura 1.6. Alperujo fresco de la almazara de ECOSTEAN utilizado en la experimentación.

El nuevo alperujo contiene un 55-60 % de agua y la mayor parte de los componentes del alpechín [19]. Este generalmente se trata con una segunda centrifugación para extraer el aceite residual, y el subproducto resultante de esta segunda extracción se seca y luego se somete a extracción química con hexano para producir un rendimiento extra de aceite, pero este se debe someter a una etapa de purificación adicional debido a la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) [20].

La eliminación del alperujo es un problema que no se ha resuelto por completo y se necesitan investigaciones sobre nuevos procedimientos tecnológicos que permitan su uso rentable. Una posibilidad es utilizar el compostaje como método para la preparación de fertilizantes y enmiendas orgánicas del suelo, ya que se ha observado que la aplicación directa de alperujo al suelo tiene un efecto perjudicial sobre la estabilidad estructural del suelo [21], y también puede afectar negativamente

a la germinación de la semilla, el crecimiento de la planta y la actividad microbiana por los efectos fitotóxicos y antimicrobianos debido a los contenidos de fenol, ácidos orgánicos y ácidos grasos [22].

Sin embargo, en Cataluña, se puede utilizar alperujo como abono orgánico en agricultura mediante la aplicación de dosis máximas anuales de 3 toneladas por hectárea, como se recoge en el Decreto 198/2015 [23], de 8 de septiembre, de gestión agrícola de los efluentes producidos en bodegas y almazaras en Cataluña.

1.4.3. Carbonización hidrotermal

La carbonización hidrotermal (HTC), es un proceso en el cual la materia orgánica se descompone bajo la influencia de la temperatura en presencia de agua, estando el agua a una temperatura por encima de su punto de ebullición y la presión del sistema siendo autógena [24].

El proceso separa aniones de hidróxido (HO^-) y cationes de hidrógeno (H^+) de las moléculas orgánicas, que pasan a formar agua (H_2O), y las moléculas orgánicas deshidratadas se combinan para formar una cantidad de compuestos diferentes de carbono. Este proceso es muy parecido al de la carbonización natural. Como el H_2O es una molécula muy estable, cada vez que se quita una molécula de agua del conjunto de estas moléculas orgánicas también se libera energía, esto hace que el proceso HTC sea exotérmico y altamente eficaz [25].

Las condiciones de reacción que se emplean en el proceso de HTC son suaves, con temperaturas entre 180 hasta 250 °C, tiempos de reacción de varias horas, y presiones del sistema autógenas, sin necesidad de introducir presión adicional [24]. El proceso tiene lugar en presencia de agua en condiciones sub- o supercríticas. Esta situación viene determinada por el punto crítico del agua que está establecido en 374 °C y 22 MPa. Por debajo de dicha temperatura y hasta los 100 °C se habla de condiciones subcríticas y por encima, de condiciones supercríticas [26]. Cuando el agua se encuentra a condiciones cercanas a las del punto crítico sus características cambian rápidamente, el agua actúa como un compuesto no polar lo que lo convierte en un buen solvente para los compuestos orgánicos no polares. El incremento de la temperatura también afecta a su viscosidad y densidad, que se ven reducidas en gran medida, lo que aumenta su coeficiente de difusión [27].

A diferencia de otros métodos químico-térmicos, el proceso de HTC tampoco requiere otros pretratamientos de la biomasa como por ejemplo el tamizado de la biomasa, el control de densidad de la misma u otros tratamientos para mejorar el manipulado de las muestras [24].

En el presente trabajo se utiliza alperujo para desarrollar adsorbentes y dado su alto contenido de humedad, es aconsejable procesar esta biomasa mediante un proceso HTC, ya que éste se lleva a cabo en medio acuoso, por lo que la humedad de la biomasa no resulta un problema como lo podría ser en otros procesos de transformación termoquímica (como pirólisis o gasificación). Esto supone un ahorro energético y económico ya que no es necesario realizar una etapa previa a la carbonización para reducir su humedad.

Al producto sólido rico en carbono que se origina a partir de diferentes procesos de conversión termoquímica de la biomasa se lo denota como char, siendo el producido mediante el proceso de HTC conocido como *hydrochar*.

Este *hydrochar* se puede utilizar para catálisis, adsorción superficial y almacenamiento de energía, entre otros. Sin embargo, actualmente se está investigando al *hydrochar* como secuestrador de carbono, así como sustituto del carbón tradicional en los procesos de gasificación y combustión [24].

El equipo y funcionamiento del proceso de HTC se encuentra desarrollado en la sección experimental, apartado 4.2. Síntesis de *hydrochar*.

2. Antecedentes

2.1. Producción de carbones activados

La biomasa tiene más utilidades aparte de la valorización energética, por ejemplo, la producción de nuevos materiales. Concretamente, el uso de biomasa para el desarrollo de carbones activos se encuentra actualmente en fase de investigación, y se pueden encontrar numerosos trabajos recientes que abarcan el tema desde distintos puntos de vista.

En el Anexo II Sección I se encuentra una tabla resumen de las publicaciones científicas referentes a trabajos realizados que conciernen al presente trabajo. Dicha tabla expone qué material de partida se ha elegido, si se ha realizado algún tipo de tratamiento de la materia previo a la carbonización, qué tipo de carbonización se ha empleado y sus condiciones operacionales, y qué tipo de activación y en qué condiciones operacionales se han llevado a cabo.

El primer paso es la elección de un material de partida, el cual puede venir condicionado por el marco económico en el que se desarrolla un estudio. Es decir, la elección de un material u otro puede estar relacionado con el tipo de industria o la agricultura que se desarrolla en la zona, ya que estas generan unos subproductos que se pueden valorizar. Dentro de las materias seleccionadas, las podemos separar según su origen:

- Agrícola: Huesos de olivas y cáscaras de almendras [28, 32], cortes de hierba [29], cáscara de arroz [30],
- Industrial: Residuos de la producción de cerveza y lodos biológicos [29]
- Ganadero: Estiércol de caballo [29]
- Forestal: Serrín de eucalipto [13]

Además de celulosa y almidón de patata obtenidos mediante compra (Sigma-Aldrich) [13], y el material de carbono dopado con N, que consiste en una mezcla de 3 g de Glucosa anhidra (Panreac), 4,5 g de ZnCl₂ (Sigma-Aldrich), 0,50 g de pirrol-2-carboxaldehído (Sigma-Aldrich) y 1,5 ml de H₂O [31].

Una vez seleccionado el material con el que se va a desarrollar el AC, se pueden utilizar diversos procesos de conversión termoquímica para carbonizarlo. En algunas investigaciones se utilizó el proceso de HTC, desarrollado en la introducción del presente trabajo, [13, 29, 31], y en otros se realizó un proceso de pirólisis [28, 32].

El proceso de pirólisis consiste en un proceso de descomposición termoquímica en el que el material orgánico se convierte en un sólido rico en carbono y materia volátil por calentamiento en ausencia de oxígeno [33].

Una vez obtenido el char, se procede a la activación, donde se distinguen los procesos de activación química, con impregnación con H_3PO_4 [29] o con KOH en diferentes proporciones, ya sea en solución o sólido [13, 30], y los procesos de activación física mediante pirólisis [29, 31, 32] o mediante gasificación [28]. Siendo el proceso de gasificación un proceso de transformación termoquímica en el que un material sólido orgánico es puesto en contacto con una corriente gaseosa oxidante o agente de reacciones a altas temperaturas [34].

2.2. Caracterización

En cuanto a la caracterización textural de los AC desarrollados, se obtienen datos de tres parámetros diferentes, los cuales se explican más profundamente en el apartado ‘Sección experimental’ del presente trabajo: el área superficial específica (S_{BET}), el volumen de microporos y el volumen de ultramicroporos.

Por un lado, en todos los estudios se obtuvieron valores de SBET mediante el modelo de isotermas de Brunauer–Emmet–Teller (BET) [13, 28 - 32]. El volumen de ultramicroporos se ha obtenido mediante un modelo basado en la Teoría Funcional de Densidad No Local (NLDFT) [30] a partir de los datos de la isoterma de adsorción de CO_2 a 0 °C.

En cuanto al volumen de microporos, los métodos de obtención de los valores se han realizado de diversas formas: mediante la ecuación Dubinin–Radushkevich [28, 32], NLDFT [30], Teoría funcional de la densidad (método DFT) [31] o método t-plot [13, 29].

Por otra parte, se han observado experimentalmente las capacidades de adsorción de CO_2 de los diferentes AC a diferentes temperaturas y presiones. Presentan mayor interés de cara al presente trabajo las capacidades de adsorción a bajas presiones ya que así se encuentran los gases en post-combustión, las cuales se recogen en la siguiente tabla (Tabla 2.1.).

Tabla 2.1. Adsorción de CO₂ a bajas presiones y diferentes temperaturas.

Cita	Material de partida	AC	Adsorción de CO ₂
[28] (Plaza, 2011)	Huesos de oliva	Aire con 3 % O ₂ T: 650 °C Tiempo: 110 min	0 °C, 10 KPa: 1,36 mmol/g
	Cáscaras de almendras	Aire con 3 % O ₂ T: 650 °C Tiempo: 83 min	0 °C, 10 KPa: 1,51 mmol/g
[29] (Hao, 2013)	Residuos de producción de cerveza	-	0 °C, 10 KPa: 1,31 mmol/g
	Estiércol de caballo	-	0 °C, 10 KPa: 1,36 mmol/g
	Lodos biológicos	-	0 °C, 10 KPa: 0,84 mmol/g
	Cortes de hierba	-	0 °C, 10 KPa: 1,45 mmol/g 25 °C, 10 KPa: 0,85 mmol/g
[30] (Li, 2015)	Cáscara de arroz	T: 710 °C KOH/Hydrochar = 1	25 °C, 15 KPa: 1,55 mmol/g
[32] (González, 2013)	Huesos de oliva	T: 800 °C Tiempo: 6 h	25 °C, 15 KPa: 1,02 mmol/g 50 °C, 15 KPa: 0,58 mmol/g
	Cáscara de almendras	T: 750 °C Tiempo: 4 h	25 °C, 15 KPa: 1,08 mmol/g 50 °C, 15 KPa: 0,68 mmol/g

Por último, también se obtuvieron los valores de selectividad de CO₂/N₂, medidos a 0 °C y 10 KPa dando valores semejantes comprendidos entre 14 y 19,9 [29, 30].

Finalmente, cada estudio permitió averiguar cuál era el parámetro más influyente en la capacidad de adsorción de CO₂ de los AC desarrollados: el volumen de microporo [30], el volumen de ultramicroporo [13, 28 - 32] y la presencia de N₂ [30]. Por lo que se observa, los estudios coinciden en señalar el volumen de ultramicroporo como el parámetro más influyente en la adsorción a bajas presiones.

3. Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en conseguir un carbón activado para adsorber dióxido de carbono en procesos de post-combustión a partir de alperujo de oliva. Para la consecución de este objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Producir hydrochar a partir del alperujo húmedo mediante carbonización hidrotermal (HTC) a una temperatura máxima de 200 °C y un tiempo de residencia de 24 h.
- Activar el hydrochar obtenido mediante diferentes métodos de activación físicos (calentamiento en atmósfera de CO₂ hasta temperaturas máximas de 700 y 850°C) y químicos (mezcla física con KOH en distintas proporciones y posterior calentamiento en atmósfera inerte (N₂) hasta 600 y 700°C).
- Producir carbón activado mediante un procedimiento HTC de una sola etapa (one-pot) a partir de una mezcla de alperujo húmedo, ZnCl₂ y Pirrol-2-Carboxaldehído.
- Caracterizar los carbonos activados producidos, incluyendo: (i) isotermas de adsorción de CO₂ a distintas temperaturas para determinar la capacidad de adsorción a distintas presiones y las propiedades porosas del material carbonoso (superficie específica aparente, volumen de ultra-microporo, etc.) y (ii) adsorción en termobalanza de CO₂ y N₂ puros para deducir la selectividad CO₂/N₂.
- Determinar las condiciones óptimas para la obtención de adsorbentes de CO₂ derivados de alperujo.

4. Sección experimental

4.1. Alperujo

La empresa ECOSTEAN es una productora de aceite de oliva virgen extra situada en el municipio de Costean (Huesca). Ésta empresa nos proporcionó el alperujo proveniente de su almazara ecológica para el desarrollo de la experimentación del presente estudio.

El alperujo utilizado en los experimentos no ha sido sometido a ningún tipo de tratamiento de secado previo al proceso de HTC, ya que en este proceso se puede utilizar biomasa húmeda, lo que supone una ventaja energética frente a otros tipos de conversión termoquímica. Pero previamente al comienzo de los experimentos con HTC se ha realizado un análisis inmediato y un análisis elemental del alperujo para conocer la composición y características iniciales que posee.

4.1.1. Análisis inmediato

Este análisis consiste en un conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. El resultado obtenido está representado en la Tabla 4.1., y seguidamente explicados los procedimientos y cálculos desarrollados para la obtención de cada parámetro.

Tabla 4.1. Análisis inmediato alperujo inicial.

Muestra	humedad	materia volátil	cenizas	C fijo
Media (% masa)	$75,19 \pm 0,45$	$74,71 \pm 3,32$	$0,89 \pm 0,04$	$24,4 \pm 3,29$

4.1.1.1. Humedad

Para la determinación de la humedad se han pesado tres crisoles cerámicos (m_c) y se han añadido tres masas de alperujo húmedo a los crisoles (m_{alp}). Los crisoles con el alperujo se han introducido en una estufa a una temperatura de 100 °C y durante un período de 24 horas. Tras este periodo se han pesado los crisoles con el alperujo seco ($m_{alp\ seco}$) (Figura 4.1.) para poder calcular el porcentaje de humedad del alperujo con la diferencia de masas. Hallamos el porcentaje de humedad utilizando la ecuación (1):

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m_{alp} - m_{alp \text{ seco}}}{m_{alp}} \cdot 100 \quad (1)$$



Figura 4.1. Alperujo seco.

Tabla 4.2. Porcentaje de humedad del alperujo inicial.

Muestra	m_c	m_{total}^1	m_{alp}	$m_{total \text{ seco}}$	$m_{alp \text{ seco}}$	%humedad
1	136,30	206,20	69,90	153,80	17,50	74,96
2	114,60	168,40	53,80	128,10	13,50	74,91
3	362,80	511,00	148,20	398,80	36,00	75,71
Media						75,19
Desviación estándar						±0,45

¹ Siendo la masa total (m_{total}) el sumatorio de la masa del crisol más la masa de alperujo húmedo añadido.

4.1.1.2. Materia volátil

Para la determinación de la materia volátil se han pesado tres crisoles cerámicos (m_c) y se han añadido tres masas de alperujo seco, obtenido tras la determinación de la humedad, a los crisoles ($m_{alp \text{ seco}}$). Se han cubierto con unas tapas cerámicas y se han introducido en la mufla a una temperatura de 750 °C y durante un período de 7 minutos. Tras este tiempo se han extraído de la mufla los crisoles y se han dejado enfriar, tras lo cual se vuelven a pesar. Este peso corresponde a la masa

del crisol y la muestra sin materia volátil (m_f) y calculamos el porcentaje de materia volátil mediante la ecuación (2):

$$\% \text{ materia volátil} = \frac{m_{alp \text{ seco}} - m_f}{m_{alp \text{ seco}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Tabla 4.3. Porcentaje de materia volátil del alperujo inicial.

Muestra	m_c	m_{total}^1	$m_{alp \text{ seco}}$	$m_{total \text{ sin MV}}$	m_f	% MV
1	25,94	26,90	0,96	26,20	0,26	73,21
2	25,63	26,60	0,97	25,90	0,27	72,40
3	22,48	23,50	1,02	22,70	0,22	78,52
Media						74,71
Desviación estándar						± 3,32

¹ Siendo la masa total (m_{total}) el sumatorio de la masa del crisol más la masa de alperujo seco añadido.

4.1.1.3. Cenizas

Para la determinación de la ceniza se han pesado los tres crisoles cerámicos anteriores con el alperujo sin materia volátil ($m_{total \text{ sin MV}}$) y se han introducido nuevamente a la mufla a una temperatura de 750°C y durante un período de 2 horas. Tras este tiempo se han extraído de la mufla los crisoles y se han dejado enfriar, tras lo cual se vuelven a pesar. Este peso corresponde a la masa del crisol y las cenizas (m_{c+ash}) ya que el carbono de la muestra ha sido eliminado tras este proceso. Calculamos el porcentaje de cenizas mediante la ecuación (3) y con la masa de ceniza (m_{ash}):

$$\% \text{ cenizas} = \frac{m_{alp \text{ sin MV}} - m_{total \text{ ash}}}{m_{alp \text{ sin MV}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Tabla 4.4. Porcentaje de cenizas del alperujo inicial.

Muestra	m_c	$m_{total \ sin \ MV}$	m_f	$m_{total \ cenizas}^1$	$M_{cenizas}$	% cenizas
1	25,94	26,20	0,26	25,96	0,02	0,90
2	25,63	25,90	0,27	25,66	0,03	0,93
3	22,48	22,70	0,22	22,51	0,02	0,86
Media						0,89
Desviación estándar						$\pm 0,04$

¹ Siendo la masa total ($m_{total \ cenizas}$) el sumatorio de la masa del crisol más la masa de cenizas.

4.1.1.4. Carbono fijo

Para el cálculo del porcentaje del carbono fijo que posee el alperujo usamos una diferencia, como muestra la siguiente ecuación (4):

$$\% C \ fijo = \% m_{alp \ seco} - \% \ materia \ volátil - \% \ cenizas \ (4)$$

Tabla 4.5. Porcentaje de carbono fijo.

Muestra	% $m_{alp \ seco}$	% volátiles	% cenizas	% C fijo
1	100,00	73,21	0,90	25,90
2	100,00	72,40	0,93	26,67
3	100,00	78,52	0,86	20,63
Media				24,4
Desviación estándar				$\pm 3,29$

4.1.2. Análisis elemental

Este análisis se ha realizado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) mediante un microanalizador elemental CHNS LECO. Los resultados se muestran en la tabla 4.6. en base seca, ya que los cálculos se han realizado con alperujo seco.

Tabla 4.6. Análisis elemental del alperujo.

Muestra	C	N	H	S	O
Media (% masa)	59,2 ± 0,07	1,8 ± 0,30	7,3 ± 0,11	0,3 ± 0,001	31,4 ± 0,004

El oxígeno se ha calculado mediante diferencia de porcentajes teniendo en cuenta el contenido de cenizas de la biomasa inicial en base seca, como muestra la siguiente ecuación (5):

$$\%O = 100\% - \%C - \%H - \%N - \%S - \%Cenizas \quad (5)$$

4.2. Síntesis de *hydrochar*

Para la síntesis del *hydrochar* se ha utilizado un micro reactor Parr de la serie 4590 de 100 mL de acero inoxidable. Este reactor puede soportar unas condiciones de operación de presión máxima de 350 bar y una temperatura máxima de 350 °C (Figura 4.2.).



Figura 4.2. Micro reactor Parr.

Mediante un controlador Parr 4858 (Figura 4.3.), que se encuentra conectado al termopar tipo J y al horno se realiza un control PID de la temperatura de setpoint. Esta temperatura de setpoint será de 220 °C, la cual se mantiene durante un período de 24 horas, y para que el reactor alcance dicha temperatura se introduce en un horno Parr (Figura 4.4.).



Figura 4.3. Controlador Parr 4858.



Figura 4.4. Horno Parr.

A continuación, en la Figura 4.5., se pueden observar todos los elementos que componen el micro reactor Parr:

1. Horno cilíndrico [1]
2. Vasija del reactor de acero inoxidable [2]
3. Cabeza del reactor
 - 3.1. Válvula de entrada de gas [3]
 - 3.2. Válvula de salida de gases [4]
 - 3.3. Válvula de toma de muestras de líquido [5]
 - 3.4. Disco de ruptura de seguridad. Este dispositivo está diseñado para romperse y liberar presión del reactor antes de que éste alcance niveles peligrosos de presión [6]
 - 3.5. Termopar [7]
 - 3.6. Manómetro para el control de la presión dentro del reactor [8]
 - 3.7. Motor de agitación magnético [9]
 - 3.8. Agitador [10]
4. Controlador Parr 4858 al que está conectado el termopar [11]

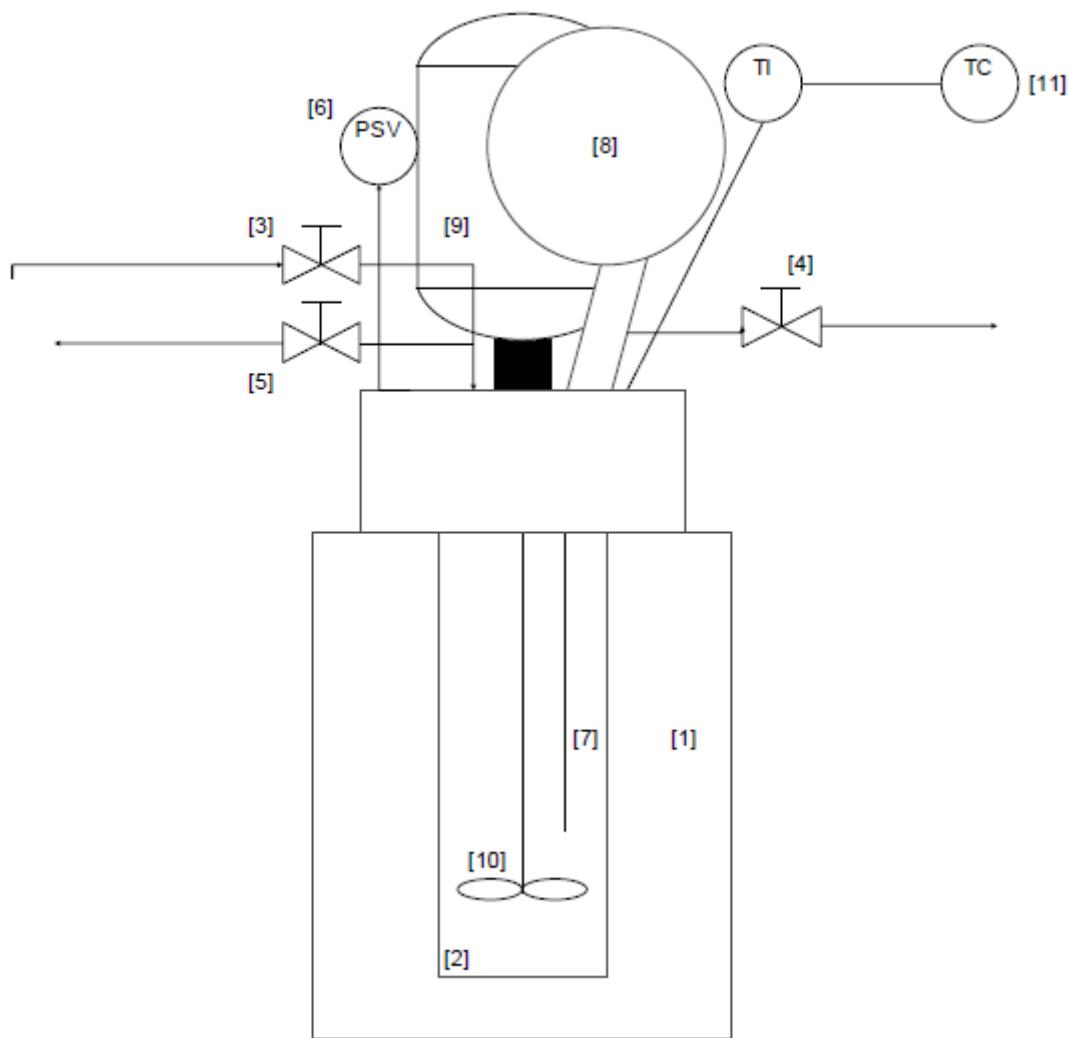


Figura 4.5. Esquema de los componentes del micro reactor Parr.

El proceso de carbonización hidrotermal (HTC) se ha realizado en el reactor Parr descrito y siguiendo el procedimiento que a continuación se detalla:

1. Se introduce alperujo fresco en un inserto de teflón o vidrio y se llena hasta dejar 1 ó 2 cm libres en la parte superior.
2. Se introduce el inserto con el alperujo húmedo dentro del reactor de acero inoxidable (Figura 4.6.). Se cierra herméticamente con la cabeza del reactor (Figura 4.7.).



Figura 4.6. Reactor de acero inoxidable.

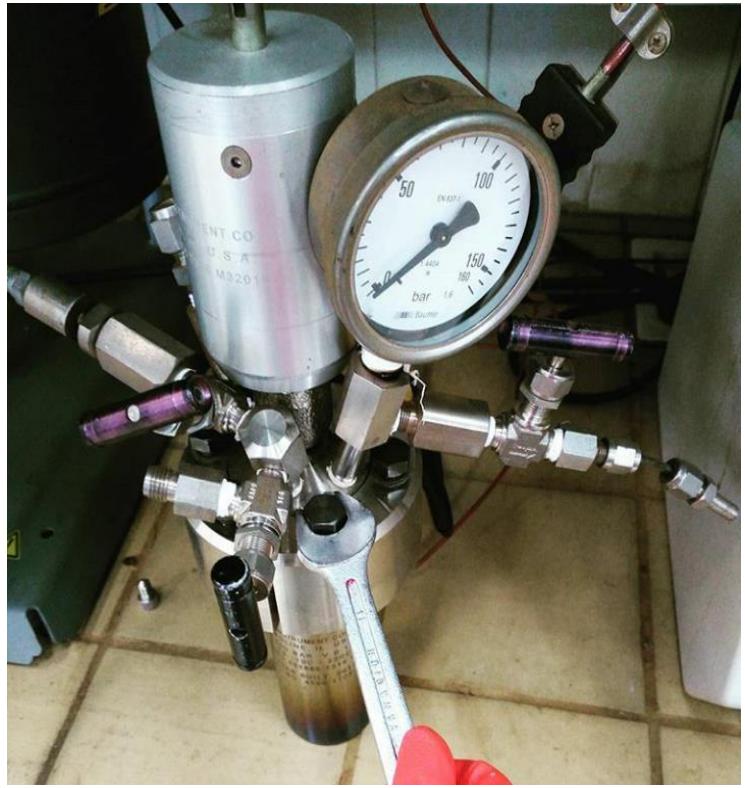


Figura 4.7. Cierre superior del micro reactor Parr.

3. Se abren las válvulas de entrada y salida de gases y se hace circular durante unos minutos una corriente de N₂ (con la campana extractora encendida) con el fin de purgar el aire que hay dentro del reactor para crear una atmósfera inerte en su interior. Se para la corriente de N₂ y se cierran las válvulas de entrada y salida de gases.
4. Se introduce el reactor en el horno, se conecta el agitador y se comprueba que funciona correctamente.
5. Se establece el programa de debe seguir el controlador Parr 4858, que especifica qué rampa de calentamiento se usa, la temperatura de setpoint y el tiempo que debe mantenerse la temperatura de setpoint. Se abre la corriente agua que está conectada al reactor con el fin de que refrigerue.
6. Pasado el período de tiempo (24 horas) se para el agitador y el programa del controlador. Se extrae el reactor del horno y se transfiere a un vaso dewar (semejante a la Figura 4.8.) con hielo y agua para acelerar el proceso de enfriamiento.



Figura 4.8. Vaso dewar.

7. Una vez que la temperatura del reactor ha descendido a unos 30 °C se procede a abrir lentamente la válvula de salida de gases para disminuir la presión del interior del reactor (con la campana extractora encendida).
8. A continuación, se procede a abrir la tapa del reactor desatornillando con ayuda de una llave inglesa fija. Una vez desmontado se extrae el reactor con cuidado, ya que al extraer puede haber *hydrochar* en el termopar y el agitador.
9. Se extrae con cuidado el inserto del reactor y se separa la fase sólida de la fase líquida formada mediante un proceso de filtración. Este proceso se lleva a cabo con el siguiente material: kitasato, embudo buchner, filtro y espátula de laboratorio. Por último, el material filtrado se introduce en la estufa del laboratorio para secarlo.

4.3. Activación física y química del *hydrochar*

4.3.1. Activación física de *hydrochar*

La activación física, o térmica, del *hydrochar* consiste en una etapa de activación mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas bajo la acción de un gas oxidante, como CO₂, vapor de agua, aire o una mezcla. De esta forma se

eliminan los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentando el volumen de los poros y el área superficial específica [35].

En este trabajo la activación física se ha realizado a dos temperaturas (700 y 850 °C) y dos tiempos diferentes (1 hora y 3 horas) lo que ha dado lugar a cuatro ACs diferentes:

- AC-HTC_ALP_CO2_700_1
- AC-HTC_ALP_CO2_700_3
- AC-HTC_ALP_CO2_850_1
- AC-HTC_ALP_CO2_850_3

El proceso que se ha realizado experimentalmente para la obtención de estos ACs se desarrolla en los siguientes pasos:

1. Primero se prepara el reactor vertical de lecho fijo. Para ello se introduce un poco de lana de vidrio, después *hydrochar* (ya secado) y finalmente otra capa de lana de vidrio.
2. Se monta en el soporte del equipo del reactor vertical y se comprueba que no haya fugas de gas por ningún punto haciendo pasar una corriente por el reactor y colocando un vaso con agua al final del reactor para comprobar que burbujea.
3. Una vez se ha comprobado que no hay fugas, se ajusta el controlador para que haga pasar una corriente de CO₂ con un caudal constante de 100 mL/min por el reactor a una de las temperaturas de setpoint (700 ó 850 °C).
4. Tras un tiempo determinado (1 ó 3 horas, según el experimento) se desmonta el reactor y se extrae el AC. Primero se extrae con cuidado la capa superior de lana de vidrio, intentando extraerla entera, y después se separa minuciosamente del AC los restos y fibras de lana de vidrio.

5.2.2. Activación química de *hydrochar*

El proceso de activación química consiste en la mezcla de un precursor carbonoso con un agente químico activante y su posterior calentamiento. La mezcla del precursor con el agente activante puede llevarse a cabo mediante impregnación o

por mezcla física. Tras el tratamiento térmico y una serie de lavados, el material obtenido posee un alto contenido en carbono y una estructura porosa óptima [36].

En este estudio, la activación de hydrochar se ha llevado a cabo mediante una mezcla física de éste con KOH como agente activante en diferentes proporciones (2:1 y 5:1 KOH/Char) y calentado en un reactor vertical de lecho fijo durante una hora a diferentes temperaturas (600 y 700 °C). Dando lugar así a cuatro ACs diferentes:

- AC-HTC_ALP_KOHDRY_2_600
- AC-HTC_ALP_KOHDRY_2_700
- AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600
- AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_700

El proceso que se ha realizado experimentalmente para la obtención de estos ACs se desarrolla en los siguientes pasos:

1. Primero se prepara una mezcla de *hydrochar* y KOH molido. Una vez se ha obtenido la mezcla en una de las proporciones (2:1 o 5:1 KOH/Char) se procede al montaje del reactor vertical siguiendo los mismos pasos que en la activación física. Formamos tres capas dentro del reactor de lana de vidrio, mezcla de *hydrochar* y KOH, y finalmente otra de lana de vidrio.
2. Se monta en el soporte del equipo del reactor vertical y se comprueba que no haya fuga de gas por ningún punto haciendo pasar una corriente por el reactor y colocando un vaso con agua al final del reactor para comprobar que burbujee.
3. Una vez se ha comprobado que no hay fugas, se ajusta el controlador para que haga pasar una corriente de CO₂ con un caudal constante de 100 mL/min por el reactor a una de las temperaturas de setpoint (600 ó 700 °C).
4. Transcurrida una hora a esa temperatura, se desmonta el reactor y se procede a la separación de la lana de vidrio del AC.
5. Finalmente se procede a lavar el AC obtenido con una dilución de HCl al 10 % en agua destilada y comprobar el pH con tiras indicadoras. Posteriormente se realizan lavados con agua destilada hasta obtener un pH neutro, tras lo cual se traspasa la muestra a la estufa para secarla.

1.4. Síntesis one-pot y activación de la mezcla 3/8 alperujo húmedo, 4,5/8 ZnCl₂ y 0,5/8 Pirrol-2-carboxaldehído

La síntesis one-pot consiste en someter a un reactivo a una sucesión de reacciones químicas dentro de un único reactor, con el objetivo de evitar pasos intermedios de separación y purificación de productos ahorrando así tiempo y recursos. En este estudio se ha realiza una síntesis one-pot utilizando el micro reactor Parr e introduciendo una mezcla de alperujo húmedo, ZnCl₂ y pirrol-2-carboxaldehído en las proporciones 3/8, 4,5/8 y 0,5/8 respectivamente.

Tras realizar la carbonización hidrotermal de la mezcla se realiza una activación física consistente en una activación a 700°C en CO₂ durante 1 o 3 horas, y una activación a 700°C en N₂. Esto da lugar a 3 ACs diferentes:

- AC-HTC_ALP_ZN_N_700_N2
- AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_1
- AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3

El proceso que se ha realizado experimentalmente para la obtención de estos ACs se desarrolla en los siguientes pasos:

1. Se realiza la mezcla de los compuestos en la proporción indicada, y se somete a carbonización hidrotermal siguiendo los pasos anteriormente señalados, pero en este caso a 200 °C durante 24 horas.
2. Al abrir el reactor se observa que, como describe Roldan (2015) [31], este proceso crea cuerpos monolíticos mesoporosos que adoptan la forma del molde en el que se han sintetizado (Figura 4.9.).
3. No es necesaria una etapa de filtración ya que la fase líquida que se forma es mínima, por lo que con la ayuda de una espátula de laboratorio desprendemos el monolito del agitador y el termopar con mucho cuidado para no dañar el equipo y lo llevamos a la estufa a secar directamente.



Figura 4.9. Cuerpo monolítico formado en el proceso de HTC.

Tras el proceso de HTC no realizamos una etapa de lavado del ZnCl₂ ya que después vamos a realizar una pirólisis, durante la cual el ZnCl₂ restante tiene un segundo papel como agente activador para desarrollar microporosidad [37].

En cuanto a la activación tenemos dos procesos, ambos consistentes en una activación física en un reactor vertical de lecho fijo, pero un proceso trabaja a 700°C durante una o tres horas utilizando como gas oxidante CO₂, y el otro a 700°C con N₂. Estos procesos se desarrollan mediante los siguientes pasos:

1. Primero se prepara el reactor vertical de lecho fijo. Para ello se introduce un poco de lana de vidrio, después *hydrochar* (ya secado) y finalmente otra capa de lana de vidrio.
2. Se monta en el soporte del equipo del reactor vertical y se comprueba que no haya fuga de gas por ningún punto haciendo pasar una corriente por el reactor y colocando un vaso con agua al final del reactor para comprobar que burbujee.
3. Una vez se ha comprobado que no hay fugas, se ajusta el controlador para que haga pasar una corriente de CO₂ o N₂ con un caudal constante de 100 mL/min

- por el reactor a una temperatura setpoint de 700°C y un período de tiempo determinado (1 ó 3 horas).
4. Cuando se ha finalizado ese período, se desmonta el reactor y se extrae el AC. Primero se extrae con cuidado la capa superior de lana de vidrio, intentando extraerla entera, y después se separa minuciosamente del AC los restos y fibras de lana de vidrio.

4.5. Caracterización textural

4.5.1. Análisis BET

El análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) es una técnica que mediante la cual se puede estimar el área superficial de un sólido conociendo la cantidad de gas que es necesario adsorber para formar una monocapa y el área que ocupa cada una de esas moléculas adsorbidas. Para ello se utilizan gases que no reaccionan químicamente con las superficies de los materiales utilizados como adsorbentes, siendo el más comúnmente empleado el N₂ para pruebas del método BET. El análisis estándar de BET se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del N₂, que es 77 K (-196°C). Para la obtención de la superficie específica aparente BET a presiones relativamente pequeñas ($p/p_0 = 0.01-0.15$) se ha utilizado ASAP 2020 de Micromeritics.

4.5.2. Volumen microporo

El volumen de microporo (poros de menos de 2 nm) se obtiene con el análisis t-plot. Esta caracterización se ha realizado en equipos de experimentación externos al proyecto de investigación (ASAP 2020 de Micromeritics).

El método de t-plot es una técnica bien conocida que permite determinar los volúmenes micro y/o mesoporosos y el área de superficie específica de una muestra en comparación con una isoterma de adsorción de un material no poroso que tiene la misma química de superficie [38]

4.5.3. Volumen ultramicroporo

El volumen de ultramicroporo (poros menores de 0,7 nm) se determinan aplicando un modelo NLDFT a los datos experimentales de la isoterma de adsorción

de CO₂ a 0 °C. En este estudio se han obtenido estos valores utilizando también el programa informático Microactive de Micromeritics.

4.6. Selectividad mediante análisis termogravimétrico

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) mide la variación de peso de un material y la rapidez con la que se produce dicho cambio. En este estudio utilizamos este análisis para caracterizar la capacidad de adsorción de nuestros ACs de CO₂ y N₂ para determinar su selectividad. Como expone Sevilla (2010), es importante a la hora de elegir un adsorbente tener en cuenta que tenga una buena selectividad frente a otras moléculas compitiendo por los sitios de adsorción.

El equipo utilizado en la realización de estos ensayos es una termobalanza CI Electronics MK2, y se ha procedido siguiendo este procedimiento:

1. Se pesa una masa aproximadamente de 15 mg de nuestro AC que se va a analizar, el cual se introduce en el interior de un cestillo (figura 4.10.).
2. Se cuelga el cestillo de un gancho que presenta la termobalanza.



Figura 4.10. Cestillo.

3. Se pasa un flujo de helio de 100 mL/min a 150 °C durante una hora para desgasificar la muestra de AC.
4. Se espera hasta que la temperatura desciende hasta el setpoint (25 o 75°C). Cuando alcanza dicha temperatura se cierra el flujo de helio y se abre el flujo de CO₂ a 100 mL/min.
5. Cuando ya ha alcanzado su punto de máxima adsorción, se vuelve a establecer como temperatura setpoint 150 °C. Al alcanzar dicha temperatura se cierra el flujo de CO₂ y se hace circular un flujo de helio de 100 mL/min, para volver a desgasificar la muestra.

6. Una vez desgasificada, se vuelve a establecer como temperatura setpoint 25 °C y cuando se enfríe hasta ese punto se cierra la válvula del helio para cortar su flujo y se hace pasar un flujo de N₂ de 100 mL/min durante una hora.
7. Finalmente se procesan los datos obtenidos y se consiguen las gráficas de adsorción y las selectividades de CO₂ y N₂.

Estos ensayos de TGA se realizan en condiciones de presión absoluta (101,3 kPa) y a distintas temperaturas (25 y 75°C). Para la determinación de la selectividad de los ACs de CO₂ y N₂, se calcula el ratio molar del CO₂ adsorbido entre el N₂ adsorbido en las mismas condiciones y el valor resultante representa la selectividad.

5. Resultados y Discusión

5.1. Caracterización de los adsorbentes

A continuación, en la tabla 5.1., se exponen los datos obtenidos en la caracterización textural de los AC, así como la adsorción de CO₂ a 0 °C y 15 ó 101,3 kPa. Estas adsorciones se han realizado con ASAP 2020 de Micromeritics en la Universidad de Málaga, la cual tiene un convenio con la Universidad de Zaragoza.

Tabla 5.1. Caracterización textural de los AC y adsorción de CO₂ a 0 °C y 15 ó 101,3 kPa.

Experimento	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	Vmicro (cm ³ .g ⁻¹)	Vultra (cm ³ .g ⁻¹)	Capacidad de adsorción CO ₂ a 15 kPa y 0°C (mmol CO ₂ .g ⁻¹)	Capacidad de adsorción CO ₂ a 101,3 kPa y 0°C (mmol CO ₂ .g ⁻¹)
AC_HTC_ALP_CO2_700_1	26,1	0,008	0,096	1,14	1,78
AC_HTC_ALP_CO2_700_3	97,1	0,029	0,078	0,9	1,4
AC_HTC_ALP_CO2_850_1	576	0,188	0,134	1,37	2,6
AC_HTC_ALP_CO2_850_3	1135	0,343	0,153	1,54	2,94
AC_HTC_ALP_KOHDRY_2_600	3,7	0,001	0,068	0,76	1,27
AC_HTC_ALP_KOHDRY_2_700	888	0,279	0,159	1,35	2,98
AC_HTC_ALP_KOHDRY_5_600	627	0,201	0,136	1,49	2,43
AC_HTC_ALP_KOHDRY_5_700	1036	0,31	0,192	1,55	3,52
AC_HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_1	883	0,079	0,198	1,09	2,76
AC_HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3	760	0,073	0,133	0,856	2,21
AC_HTC_ALP_ZN_N_700_N2	937	0,086	0,127	0,98	2,29

Se observa que en algunos casos los valores de Vultra son mayores que los de Vmicro. Esto se debe a que S_{BET} y Vmicro se han hallado utilizando isotermas de N₂ lo cual puede ocasionar fallos, ya que dan valores de S_{BET} muy pequeños que pueden subestimar el volumen de microporo. Se observa que el parámetro del área superficial aparente aumenta en todos los casos conforme aumenta la temperatura a la que se ha realizado la activación, dándose así el mayor S_{BET} en la activación física a 850 °C 3 horas (AC_HTC_ALP-CO2_850_3), seguido de las activaciones químicas y las de one pot a 700 °C. Teóricamente, cuando mayor sea dicho valor, mayor cantidad de gas será capaz de adsorber nuestro AC.

A continuación se comentan los valores de microporos y ultramicroporos de los AC de alperujo, ya que la activación del *hydrochar* de la síntesis one pot tiene un comportamiento diferente en lo que a desarrollo textural se refiere.

Por una parte, el volumen de microporos aumenta conforme aumenta la temperatura y el tiempo de activación en los AC de alperujo, teniendo así el mayor

valor en la activación física con CO₂ a 850 °C durante 3 horas (ACHTC_ALP_CO2_850_3). En los AC activados químicamente, se observa también que cuanto mayor es la relación KOH/Alperujo mayores son los valores de volumen de microporos, por lo que dentro de la activación química tendremos el máximo valor en el AC activado a más temperatura y con mayor relación KOH/Alperujo (ACHTC_ALP_KOHDRY_5_700).

Por otra parte, en el volumen de ultramicroporo, se observa que se comporta de forma similar a la microporosidad, ya que tenemos los mayores valores en los AC activados a mayores temperaturas, siendo el máximo valor alcanzado 0,192 en ACHTC_ALP_KOHDRY_5_700.

En cuanto al desarrollo textural del *hydrochar* de la síntesis one pot, se puede apreciar cómo ha desarrollado muy poca microporosidad pese a tratarse de una activación a alta temperatura (700 °C), y en contraste tiene buenos valores de ultramicroposidad. Siendo el ACHTC_ALP_ZN_N_700_CO2_1 el mayor valor de todos los obtenidos. Los trabajos que anteceden a este, coinciden en general con que cuanto mayor es el volumen de ultramicroporos que posee un AC mayor es su adsorción de CO₂ a bajas presiones, por lo que sería esperable que este AC tenga el mejor dato de adsorción.

5.2. Selectividad aparente CO₂/N₂

Tabla 5.2. Selectividad aparente CO₂/N₂

Experimento	Capacidad de adsorción CO ₂ a 101,3 kPa TGA (mmol CO ₂ ·g ⁻¹) a 25°C (30-60 min)	Capacidad de adsorción CO ₂ a 101,3 kPa TGA (mmol CO ₂ ·g ⁻¹) a 25°C (2 min)	Fracción de la capacidad de adsorción alcanzada a los 2 min	Selectividad CO ₂ /N ₂ ratio molar a 25°C (2 min)
ACHTC_ALP_CO2_700_1	1,7	1,13	0,67	177
ACHTC_ALP_CO2_700_3	1,68	0,75	0,44	459
ACHTC_ALP_CO2_850_1	2,51	1,92	0,76	9,2
ACHTC_ALP_CO2_850_3	1,98	1,6	0,81	34,6
ACHTC_ALP_KOHDRY_2_600	1,13	0,69	0,61	83,2
ACHTC_ALP_KOHDRY_2_700	2,02	1,55	0,77	61,2
ACHTC_ALP_KOHDRY_5_600	1,99	1,52	0,76	291
ACHTC_ALP_KOHDRY_5_700	1,82	1,2	0,66	72
ACHTC_ALP_ZN_N_700_CO2_1	0,96	0,53	0,55	80,4
ACHTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3	1,94	1,27	0,65	136
ACHTC_ALP_ZN_N_700_N2	1,2	0,88	0,73	178

La primera columna, con las casillas completamente coloreadas representa el máximo valor de adsorción que se ha obtenido en tiempos entre 30 y 60 minutos, y la columna de su derecha contiene la capacidad de adsorción a los dos minutos, y aparece coloreado la parte proporcional respecto a su máximo.

La selectividad es un parámetro importante a la hora de elegir un adsorbente ya que mejor será cuanta mayor selectividad tenga de CO₂ sobre N₂, ya que este gas es el componente mayoritario en los casos de combustión.

Además, se ha estudiado la capacidad de adsorción de CO₂ los primeros dos minutos de contacto del gas con el AC para conocer su cinética, ya que a nivel industrial el tiempo máximo de residencia de estos gases en procesos de captación es 2 minutos.

El AC más selectivo es el AC-HTC_ALP_CO2_700_3, que presenta buena capacidad de adsorción, sin embargo tiene una cinética más lenta que otros AC.

El AC-HTC_ALP_CO2_850_1 destaca por su capacidad de adsorción así como su cinética rápida, ya que en 2 min alcanza el 76% del CO₂ que es capaz de adsorber. Sin embargo tiene el valor de selectividad más bajo (9,2). Por otro lado, el AC-HTC_ALP_CO2_850_3 tiene buenos valores de adsorción y capacidad a los dos minutos (81 %), pero tiene un valor de selectividad bajo.

En cuanto a las activaciones químicas resaltan dos AC, el AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600 y el AC-HTC_ALP_KOHDRY_2_700, ya que ambos poseen buenas capacidades de adsorción y una cinética rápida, así como una selectividad excelente y correcta, respectivamente.

Destacable también el AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3, que posee una selectividad correcta y el mejor valor de capacidad de adsorción de los ensayos one pot.

5.3. Capacidad de adsorción de CO₂ a bajas presiones y diferentes temperaturas

Tabla 5.3. Capacidad de adsorción de CO₂ a bajas presiones y diferentes temperaturas.

Experimento	15 kPa y 0°C (mmol CO ₂ ·g ⁻¹)	15 kPa y 25°C (mmol CO ₂ ·g ⁻¹)	15 kPa y 75°C (mmol CO ₂ ·g ⁻¹)
AC-HTC_ALP_CO2_850_3	1,54	1,17	0,117
AC-HTC_ALP_KOHDRY_2_700	1,35	0,882	0,245
AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600	1,49	1,15	0,341
AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3	0,856	0,551	0,545

En función de los datos obtenidos de Vultra, adsorción de CO₂ y su cinética, y selectividad, se han escogido 4 ACs representativos de los diferentes experimentos realizados para el estudio de sus capacidades de adsorción (con ASAP) a bajas

presiones (15 kPa) y diferentes temperaturas. La adsorción física de CO₂ se trata de un proceso exotérmico, por lo que cuanto mayor sea la temperatura a la que se encuentra, menor cantidad de adsorberá.

Por una parte, el AC activado físicamente, AC-HTC_ALP_CO2_850_3, presenta los mejores valores de adsorción a temperaturas de 0 y 25 °C.

En cuanto a los ACs activados químicamente, presentan buenos valores de adsorción a 0 y 25 °C, siendo los mejores valores los correspondientes a AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600, sin embargo este AC conlleva un gran gasto de KOH. Los valores de adsorción obtenidos a 25°C de AC-HTC_ALP_CO2_850_3 (1,17 mmol CO₂.g⁻¹) y AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600 (1,15 mmol CO₂.g⁻¹), superan los obtenidos por González en 2013 [32] de 1,02 y 1,08 mmol CO₂.g⁻¹, pero sin llegar a los 1,55 mmol CO₂.g⁻¹ de Li en 2015 [30].

Finalmente, el *hydrochar* de la síntesis one pot activado, AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3, posee valores no muy altos de adsorción a bajas temperaturas, pero sin embargo al aumentar estas, la capacidad de adsorción desciende más lentamente. Observamos así, como a 75 °C adsorbe 0,545 mmol CO₂.g⁻¹, siendo este el mejor valor obtenido a una temperatura tan elevada y muy interesante desde el punto de vista energético y de la eficiencia, ya que los gases tras la combustión tienen elevadas temperaturas y el gasto energético y económico para reducir esas temperaturas no son despreciables. La posibilidad de adsorber a altas temperaturas hace del AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3 una de las mejores opciones para producción de AC de los desarrollados en el presente trabajo.

6. Conclusiones

Debido a la problemática actual con las emisiones de CO₂ es preciso apostar por la explotación de las energías renovables, y no solo mediante la valorización energética, ya que existen gran cantidad de posibles usos.

En España se producen muchas toneladas al año de alperujo, el cual tiene una gestión complicada debido a que contiene la mayoría de los componentes del alpechín. Por ello sería importante continuar con las investigaciones para desarrollar adsorbentes selectivos ya que se están obteniendo buenos datos. Por otra parte, de acuerdo a la jerarquía de residuos, es mejor una valorización que una eliminación.

La captura en post-combustión supone una gran opción ya que se puede añadir a instalaciones ya existentes como las centrales térmicas que emiten millones de toneladas de CO₂ cada año.

La temperatura influye en gran medida en el desarrollo de la porosidad durante la etapa de activación, así como el tiempo que se somete a la activación o la proporción de KOH/*hydrochar* en los experimentos de activación química.

La adsorción física de CO₂ se trata de un proceso exotérmico, por lo que cuanto mayor sea la temperatura a la que se encuentra, menor cantidad de adsorberá, por lo que el AC_HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3 es uno de los mejores adsorbentes desarrollado en este trabajo ya que tiene una capacidad a 75 °C y 15 KPa de 0,545 mmol CO₂.g⁻¹, lo que resulta muy interesante energéticamente hablando. Esto se debe a que este AC posee una mesoporosidad que facilita la difusión de CO₂, lo que favorece la transferencia de materia. Este AC, además de esa gran adsorción a altas temperaturas, tiene una selectividad buena.

El AC_HTC_ALP_CO2_850_3 posee los mejores valores adsorción a bajas presiones y temperaturas, así como una cinética buena y una selectividad correcta.

En cuanto a los ACs activados químicamente, tenemos el AC_HTC_ALP_KOHDRY_5_600 que posee una selectividad excelente y buena cinética, así como una buena capacidad de adsorción a 15 KPa y bajas temperaturas, aunque peor que la del AC_HTC_ALP_CO2_850_3. Por último, aunque el AC_HTC_ALP_KOHDRY_2_700 no posee una selectividad muy alta, a bajas presiones tiene unas adsorciones buenas aunque no las mejores, pero puede ser un buen adsorbente económico hablando respecto al AC_HTC_ALP_KOHDRY_5_600, ya que utiliza una cantidad de KOH mucho menor.

Por lo cual, los mejores ACs desarrollados en el presente trabajo, tras analizar los datos obtenidos experimentalmente son el AC-HTC_ALP_CO2_850_3, el AC-HTC_ALP_KOHDRY_5_600 y el AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3.

A la hora de seleccionar un adsorbente es importante conocer también su capacidad y tiempo de regeneración, por lo que sería interesante como posible futuro trabajo estudiar este parámetro.

Otra posibilidad es una valoración económica, ya que el AC con mejor adsorción a altas temperaturas y bajas presiones (AC-HTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3) se ha formado mediante síntesis one pot de una mezcla de compuestos, siendo el Pirrol-2- carboxaldehído de elevado precio, y el mejor AC activado químicamente necesita gran cantidad de KOH.

En el futuro se podrían probar también estos adsorbentes a nivel de planta para comprobar sus capacidades fuera del laboratorio, ya que a escala de laboratorio se suelen obtener mejores valores que los que se consiguen cuando se utilizan a gran escala.

7. Bibliografía

- [1] AGENCIA EUROPEA DE MEDIO AMBIENTE (2015): *Mitigar el cambio climático.* [Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2015/articulos/mitigar-el-cambio-climatico>]
- [2] IPCC (2001): *Cambio climático 2001. Tercer Informe de Evaluación.* [Disponible en: <https://www.ipcc.ch/pdf/climate-changes-2001/impact-adaptation-vulnerability/impact-spm-ts-sp.pdf>]
- [3] PRTR ESPAÑA (2015): *Emisiones de dióxido de carbono.* [Disponible en: <http://www.prtr-es.es/informes/pollutant.aspx>]
- [4] MAPAMA (2014): Cambio Climático: Impactos, Adaptación y Vulnerabilidad. Guía Resumida del Quinto Informe de Evaluación del IPCC, Grupo de Trabajo II. [Disponible en: http://www.mapama.gob.es/es/ceneam/recursos/mini-portales-tematicos/quinto-informe-ipcc--grupo-2_tcm7-356437.pdf]
- [5] IPCC (2005): *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono.* Informe del Grupo de Trabajo III. [Disponible en: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_spm_ts_sp.pdf]
- [6] CONAMA (2010): *Captura y almacenamiento de CO₂.* [Disponible en: http://www.conama10.conama.org/conama10/download/files/GTs%202010/2_final.pdf]
- [7] CREAMER, A. E.; GAO, B. (2016): *Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture: A Critical Review.* Environmental Science & Technology, 50 (14), 7276–7289. [Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b00627>]
- [8] ABU-ZAHRA, M.; SCHNEIDES, L.; NIEDERER, J.; FERON, P.; VERSTEEG, G. (2007): *CO₂ capture from power plants part I, parametric study of the technical performance based on monoethanolamine.* International Journal of Greenhouse Gas

Control, 1, 37-46. [Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S1750583606000077/1-s2.0-S1750583606000077-main.pdf?_tid=444d276c-cacc-11e7-8ae4-0000aab0f26&acdnat=1510836613_17cb7ca764e28f6ed6a0029bf327c5e1]

[9] ROMEO, L. M.; BOLEA, I. (2015): *Captura de CO₂ en procesos de post-combustión*. Boletín del Grupo Español del Carbón, 35, 8-11. [Disponible en: <https://es.scribd.com/document/349001189/BoletinGEC-035>]

[10] UNIVERSIDAD DE VALENCIA (2009): *Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. Departamento de Física Química. [Disponible en: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf]

[11] MESTANZA, M. (2012): *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*. Universidad Complutense de Madrid. [Disponible en: <http://eprints.ucm.es/15692/1/T33799.pdf>]

[12] CHAND, R.; GOYAL, M. (2005): *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group.

[13] SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. (2011): *Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture*. Energy & Environmental Science, 4, 1765-1771.

[14] NACIONES UNIDAS (2005): *Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM Project activity*. Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio climático Global. [Disponible en: <https://cdm.unfccc.int/EB/020/eb20repan08.pdf>]

[15] PARLAMENTO EUROPEO Y CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA (2009): *DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*.

Boletín Oficial de la Unión Europea. [Disponible en:
<https://www.boe.es/doue/2009/140/L00016-00062.pdf>]

[16] IDEA (2011): *Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020.* [Disponible en:
http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab.pdf]

[17] LEADER EUROPEAN OBSERVATORY (1998): *Fuentes de energía renovables, fuentes de desarrollo sostenible.* Leader II. [Disponible en:
<http://ec.europa.eu/agriculture/rur/leader2/rural-es/biblio/energy/energy.pdf>]

[18] EUROSTAT (2015): *Olives by production.* [Disponible en:
http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/web/_svg/Eurostat_Map_tag00122_20065514467_tm_p.pdf]

[19] CABRERA, F. (1995): *Características y tratamiento de las aguas residuales industriales por sectores: molturado de aceituna para la obtención de aceite de oliva virgen.* Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC. [Disponible en:
<http://digital.csic.es/bitstream/10261/81064/1/Caracteristicas%20y%20tratamiento%20de%20las%20aguas%20residuales.pdf>]

[20] ALBUQUERQUE, J. A.; GONZÁLVEZ, J.; GARCÍA, D.; CEGARRA, J. (2003): *Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction.* Department of Soil and Water Conservation and Organic Waste Management, CSIC. Bioresource Technology 91, 195–200. [Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S0960852403001779/1-s2.0-S0960852403001779-main.pdf?_tid=a2a96114-cf08-11e7-a265-0000aab0f02&acdnat=1511302345_23f5a66644f2b8285fd41a3f5a48b624]

[21] TEJADA, M.; RUIZ, J. L.; DOBAO, M.; BENÍTEZ, C.; GONZÁLEZ, J. L. (1997): *Evolución de parámetros físicos de un suelo tras la adición de distintos tipos de orujos de aceitunas.* Actas de Horticultura, 18, 514-518.

[22] GONZÁLEZ, M. D.; MORENO, E.; QUEVEDO-SARMIENTO, J.; RAMOS-CORMENZANA, A. (1990): *Studies on antibacterial activity of waste waters from olive oil mills (Alpechín): inhibitory activity of phenolic and fatty acids*. Chemosphere, 20 (3/4), 423-432. [Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653590900733>]

[23] DEPARTAMENTO DE LA PRESIDENCIA (2015): *Decreto 198/2015, de 8 de septiembre, de gestión agrícola de los efluentes producidos en bodegas y almazaras en Cataluña*. DOGC, 6954. [Disponible en: <http://portaldogc.gencat.cat/utilsEADOP/PDF/6954/1443144.pdf>]

[24] PONCE, E. (2012): *El proceso de carbonización hidrotermal aplicado a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos*. [Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/30137/Tesina%20Estefania%20Ponce.pdf?sequence=1>]

[25] RED ESPAÑOLA DE COMPOSTAJE (2014): *Enmiendas orgánicas de nueva generación: biochar y otras biomoléculas III.8*. Ed. Mundiprensa.

[26] PETERSON, A. A.; VOGEL, F.; LACHANCE, R. P.; FRÖLING, M.; ANTAL JR, M. J.; TESTER, J. W. (2008): *Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies*. Energy & Environmental Science, 1(1), 32-65.

[27] GUO, Y.; WANG, S. Z.; XU, D. H.; GONG, Y. M.; MA, H. H.; TANG, X. Y. (2010): *Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14(1), 334-343. [Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S1364032109002123/1-s2.0-S1364032109002123-main.pdf?_tid=ec5ea878-cf49-11e7-bbfb-0000aacb360&acdnat=1511330386_e5ba7f878262d263d26e9bbcd2513208]

- [28] 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 CO₂ capture.* Applied Energy 114, 551-562.
- [29] HAO, W.; BJÖRKMAN, E.; LILLIESTRALE, M.; HEDIN, N. (2013): *Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste Biomass used as adsorbents for CO₂.* Applied Energy 112, 526-532.
- [30] LI, D.; MAC, T.; ZHANG, R.; TIAN, Y.; QIAO, Y. (2015): *Preparation of porous carbons with high low-pressure CO₂ uptake by KOH activation of rice husk char.* Fuel, 139, 68-70.
- [31] ROLDÁN, L.; MARCO, Y.; GARCÍA-BORDEJ, E. (2015): *Bio-sourced mesoporous carbon doped with heteroatoms (N, S) synthesized using one-step hydrothermal process for water remediation.* Microporous and Mesoporous Materials, 222, 55-62.
- [32] GONZÁLEZ, A. S.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. (2013): *Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂.* Chemical Engineering Journal, 230, 456–465.
- [33] DEMIRBAS, A.; ARIN, G. (2002): *An overview of Biomass Pyrolysis.* Energy Sources, 24, 471-482.
- [34] RINCÓN, S.; GÓMEZ, A.; KLOSE, W. (2011): *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial.* Kassel University Press.
- [35] MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; REINOSO, F. R. (1997): *Introduction to carbon technologies.* Universidad de Alicante.
- [36] PATRICK, J. W. (1995): *Porosity in carbons: characterization and applications.* Halsted Press.

[37] CESANO, F.; RAHMAN, M. M.; BERTARIONE, S.; VITILLO, J. D.; SCARANO, D.; ZECCHINA, A. (2012): *Preparation and adsorption properties of activated porous carbons obtained using volatile zinc templating phases*. Carbon, 50, 2047-2051. [Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S0008622311009602/1-s2.0-S0008622311009602-main.pdf?_tid=7a8ebd48-d00f-11e7-8976-00000aacb35e&acdnat=1511415236_aa5a080b5fe8fa92175c8f515d07c808]

[38] GALARNEAU, A.; VILLEMET, F.; RODRIGUEZ, J.; FAJULA, F.; COASNE, B. (2014): *Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials*. Langmuir, 30 (44), 13266-13274. [Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la5026679>]

8. Nomenclatura

1.5. Variables

m_c	masa del crisol
m_{total}	masa total (masa crisol y masa alperujo)
m_{alp}	masa alperujo
$m_{total\ seco}$	masa total sin la humedad (masa crisol y masa alperujo seco)
$m_{alp\ seco}$	masa de alperujo seco
$m_{total\ sin\ MV}$	masa total (masa crisol y masa alperujo seco) sin materia volátil
m_f	masa final de alperujo sin humedad ni materia volátil
$m_{total\ cenizas}$	masa total del crisol más la masa de las cenizas
$m_{cenizas}$	masa de las cenizas
%humedad	porcentaje de humedad en el alperujo
%MV	porcentaje de materia volátil
%cenizas	porcentaje de cenizas
%C fijo	porcentaje de carbono fijo
T	temperatura
Q	caudal volumétrico
V_{micro}	volumen de microporos
V_{ultra}	volumen de ultramicroporos
S_{BET}	área superficial aparente

1.6. Acrónimos

GEI	Gas de Efecto Invernadero
PRTR	Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes
CAC	Captación y el Almacenamiento de Dióxido de Carbono
CONAMA	Congreso Nacional de Medio Ambiente
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

MAPAMA	Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente
AC	Carbón Activado
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
Act	Activación
NLDFT	Teoría Funcional de Densidad No Local
DFT	Teoría Funcional de la Densidad
BET	Brunauer–Emmet–Teller
P2C	Pirrol-2- carboxaldehído
AA	Agente Activante

ANEXOS

Anexo I. Equipos e instrumentación utilizados durante el trabajo

Sección I. Componentes del micro reactor Parr

Figura 4.2. Micro reactor Parr.

Figura 4.3. Controlador Parr 4858.

Figura 4.4. Horno Parr.

Figura 4.6. Reactor de acero inoxidable.

Figura 4.7. Cierre superior del micro reactor Parr.

Sección II. Equipos y compuestos utilizados para la activación de los carbones.



Figura I.1. Reactor vertical de lecho fijo.

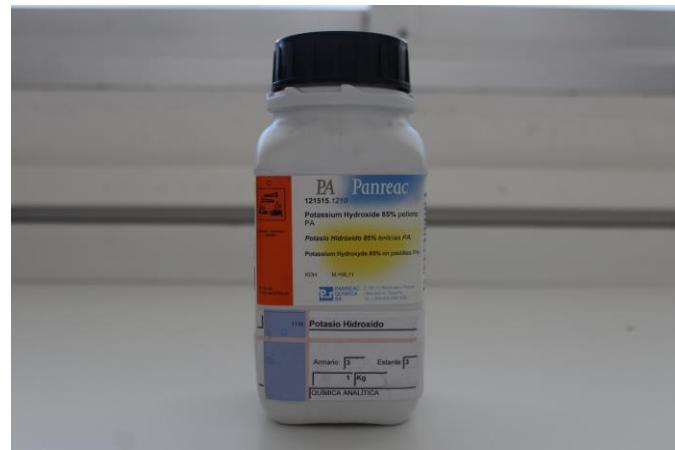


Figura I.2. KOH (Panreac)



Figura I.3. Pirrol-2-carboxaldehido (Acros Organics)

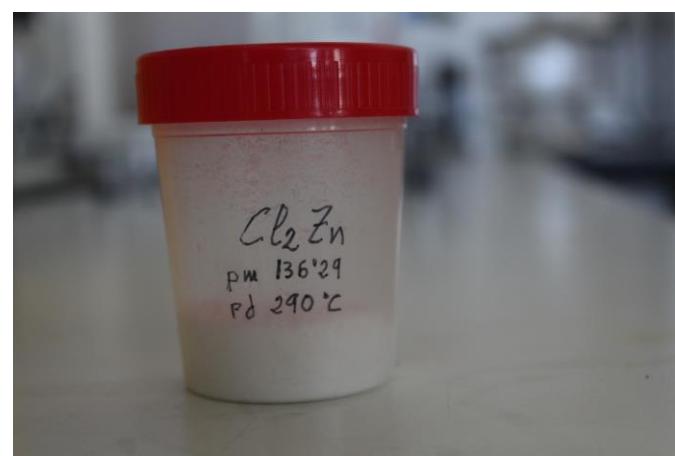


Figura I.4. ZnCl₂.

Sección III. Equipos utilizados para obtener las isotermas de adsorción de CO₂ de los diferentes AC.



Figura I.5. Termobalanza CI Electronics MK2

Anexo II. Resultados detallados

Sección I. Antecedentes

A continuación, en las siguientes tablas de esta sección se resumen las publicaciones científicas referentes a trabajos realizados con anterioridad al presente trabajo.

Tabla II.1. Producción de carbones activados.

Cita	Material de partida	Tratamiento previo a la carbonización	Método de carbonización	Condiciones de carbonización	Método de activación	Condiciones de activación	
[28] (Plaza, 2011)	Huesos de oliva	Molienda para tamaño de partícula 1-3 mm	pirólisis	En atmósfera inerte T: 600 °C	Act. física - Gasificación	Agente activador (AA): aire con diferentes [O ₂]	Q: 90 cm ³ .min-1
	Cáscaras de almendras			En atmósfera inerte T: 900 °C		T: 400 °C	Q: 100 cm ³ /min
[29] (Hao, 2013)	Residuos de producción de cerveza	-	HTC	-	Act química – impregnación con H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ (riqueza 85 %) AA: N ₂ T: 600 °C Tiempo: 1h	

	Estiércol de caballo	-		-	Act física - pirólisis	AA: CO ₂ T: 800 °C Tiempo: 2h
	Lodos biológicos	-		-		
	Cortes de hierba	-		-		
[13] (Sevilla, 2011)	Serrín de eucalipto	-	HTC	T: 230-250 °C Tiempo: 2 h	Act química – mezcla física con KOH	Mezcla KOH/Hydrochar 2 ó 4 T: 600 y 700°C Tiempo: 1 h
	Celulosa	-				
	Almidón de patata	-				
[30] (Li, 2015)	Cáscara de arroz	-		-	Act química – mezcla física con solución de KOH	Mezcla KOH/Hydrochar 1 ó 3 1º: 400 °C, 30 min 2º: 640-780 °C, 60 min

[31] (Roldán, 2016)	Materiales de carbono dopados con N	Mezcla: 3 g de Glucosa anhidra, 4,5 g de ZnCl ₂ , 0,50 g de P2C y 1,5 ml de H ₂ O.	HTC	-	Act física - pirólisis	AA: N ₂ T: 700 °C
[32] (González, 2013)	Huesos de oliva	Trituración y tamizado, para tamaño de partícula 1-3 mm	pirólisis	En atmósfera inerte	Act física - pirólisis	AA: CO ₂ Q: 100 cm ³ /min T: 800 °C Tiempo: 6h
	Cáscara de almendras					T: 750°C Tiempo: 4h

Tabla II.2. Caracterización textural.

Cita	Material de partida	SBET (m ² /g)	Método de obtención del SBET	V microporo (cm ³ /g)	Método de obtención del V microporo	V ultramicroporo (cm ³ /g)	Método de obtención del V ultramicroporo
[28] (Plaza, 2011)	Huesos de oliva	635	-	0,26	Ecuación Dubinin–Radushkevich	-	-
	Cáscaras de almendras	481		-	-	-	
[29] (Hao, 2013)	Residuos de producción de cerveza	622	Modelo de isotermas de Brunauer–Emmet–Teller (BET)	0,204	Método t-plot	0,115	-
	Estiércol de caballo	749		0,141		0,128	
	Lodos biológicos	489		0,117		0,072	
	Cortes de hierba	841		0,281		0,128	
[13] (Sevilla, 2011)	Serrín de eucalipto ¹	1260	Modelo de isotermas	0,55	Método t-plot	0,52	Ecuación Dubinin–Radushkevich

	Celulosa	2370	BET	0,96		0,37	
	Almidón de patata	2190		0,92		0,35	
[30] (Li, 2015)	Cáscara de arroz ²	1041	Modelo de isotermas BET	0,42	NLDFT	0,15	NLDFT
[31] (Roldán, 2016)	Materiales de carbono dopados con N	520	Modelo de isotermas BET	0,20	Teoría funcional de la densidad (método DFT)	0,22	Ecuación Dubinin–Radushkevich
[32] (González, 2013)	Huesos de oliva	1113	Modelo de isotermas BET	0,45	Ecuación Dubinin–Radushkevich	-	-
	Cáscara de almendras	822		0,31			

¹ Se desarrollaron análisis para la caracterización textural de los AC basados en serrín, que son 7 diferentes, cada uno con una determinada temperatura y proporción de KOH/Hydrochar. Los datos expuestos en la tabla corresponden al AC con relación KOH/Hydrochar =2 y temperatura de activación de 600 °C, ya que este muestra los mejores valores de adsorción de CO₂.

² Se desarrollaron análisis para la caracterización textural de los AC basados en cáscara de arroz, que son 4 diferentes, cada uno con una determinada temperatura y proporción de KOH/Hydrochar. Los datos expuestos en la tabla corresponden al AC con relación KOH/Hydrochar = 1 y temperatura de activación de 710°C, ya que este muestra los mejores valores de adsorción de CO₂.

Tabla II.3. Adsorciones a distintas presiones y temperaturas

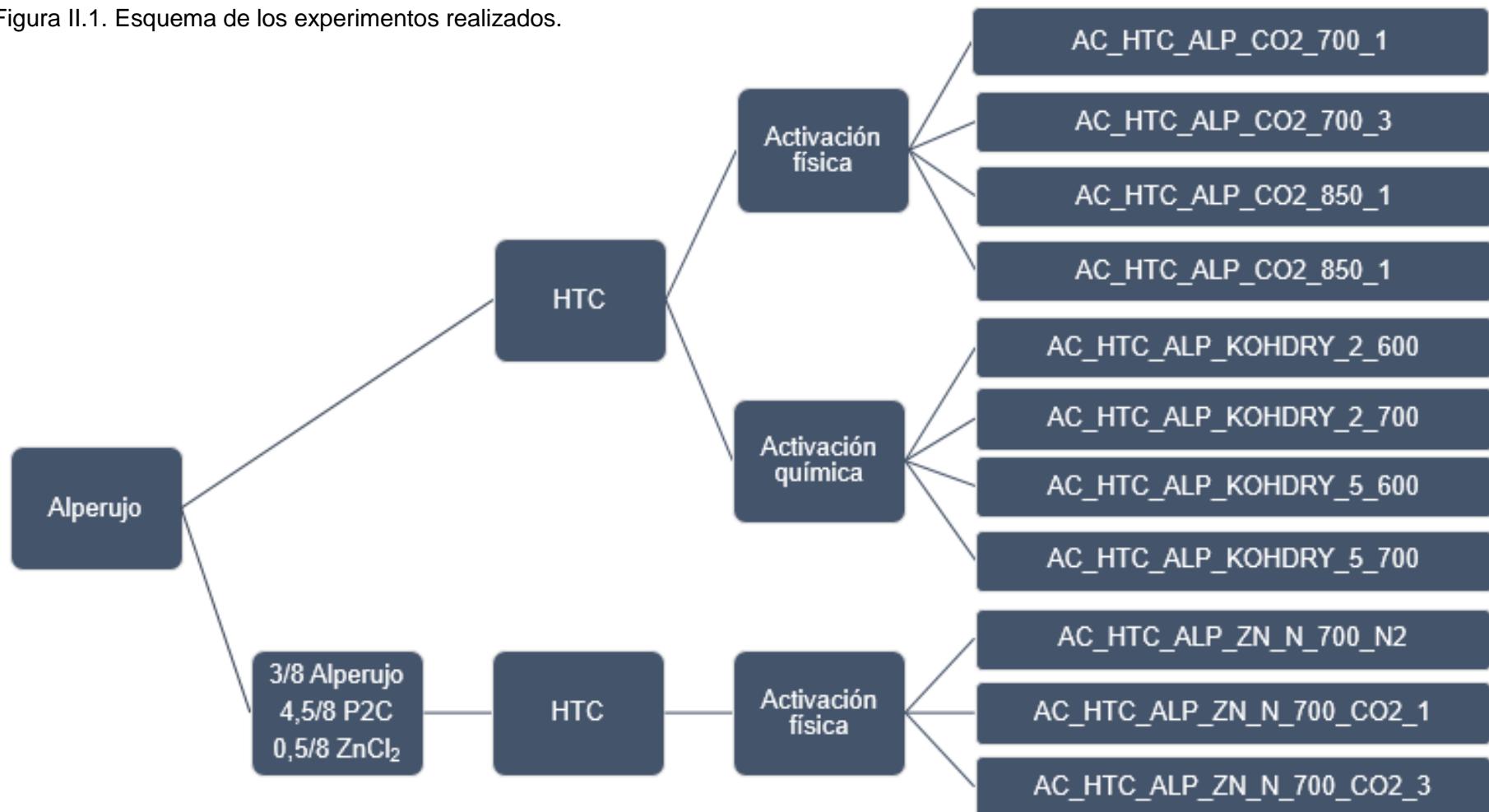
Cita	Material de partida	AC	Adsorción de CO ₂	Selectividad CO ₂ /N ₂	
[28] (Plaza, 2011)	Huesos de oliva	Aire con 3 % O ₂ T: 650 °C Tiempo: 110 min	0°C, 10 KPa: 1,36 mmol/g 0°C, 101 KPa: 3,10 mmol/g 25°C, 101 KPa: 2,02 mmol/g 100°C, 101 KPa: 0,55 mmol/g	Alta entre 0 y 50°C	
	Cáscaras de almendras	Aire con 3% O ₂ T: 650°C Tiempo: 83 min	0°C, 10 KPa: 1,51 mmol/g 0°C, 101 KPa: 3,11 mmol/g 25°C, 101 KPa: 2,11 mmol/g 100°C, 101 KPa: 0,70 mmol/g		
[29] (Hao, 2013)	Residuos de producción de cerveza	-	0°C, 10 KPa: 1,31 mmol/g	0°C	16,4

[13] (Sevilla, 2011)	Estiércol de caballo	-	0 °C, 10 KPa: 1,36 mmol/g	10 KPa	19,4
	Lodos biológicos	-	0 °C, 10 KPa: 0,84 mmol/g		14
	Cortes de hierba	-	0 °C, 10 KPa: 1,45 mmol/g 25 °C, 10KPa: 0,85 mmol/g		14,5
[13] (Sevilla, 2011)	Serrín de eucalipto	T: 700 °C KOH/Hydrochar =4	0 °C,101 KPa: 5,6 mmol/g 25 °C,101 KPa: 3,5 mmol/g 50 °C,101 KPa: 2,2 mmol/g	-	-
	Celulosa	T: 700 °C KOH/Hydrochar =4	0 °C,101 KPa: 5,8 mmol/g 25 °C,101 KPa: 3,5 mmol/g 50 °C,101 KPa: 1,8 mmol/g		-
	Almidón de patata	T: 600 °C KOH/Hydrochar =2	0 °C,101 KPa: 6,1 mmol/g 25 °C,101 KPa: 3,8 mmol/g 50 °C,101 KPa: 3,6 mmol/g		25 °C 101 KPa
[30] (Li, 2015)	Cáscara de arroz	T: 710 °C KOH/Hydrochar =1	25 °C,15 KPa: 1,55 mmol/g 0 °C,100 KPa: 5,63 mmol/g	0 °C 10 KPa	19,9

			25 °C, 100 KPa: 4,16 mmol/g		
[31] (Roldán, 2016)	Materiales de carbono dopados con N	T: 700 °C Sin lavado de ZnCl ₂	0 °C, Presión relativa: 511 m ² /g	-	
[32] (González, 2013)	Huesos de oliva	T: 800 °C Tiempo: 6h	25 °C, 15 KPa: 1,02 mmol/g 50 °C, 15 KPa: 0,58 mmol/g	Selectividad del AC de huesos de oliva > Cáscara de almendra	
	Cáscara de almendras	T: 750 °C Tiempo: 4h	25 °C, 15 KPa: 1,08 mmol/g 50 °C, 15 KPa: 0,68 mmol/g		

Sección II. Esquema de los experimentos realizados

Figura II.1. Esquema de los experimentos realizados.



Sección III. Análisis termogravimétrico

En esta sección se muestran varias gráficas de adsorción de CO₂ y N₂ a 25°C y 101,3 kPa correspondientes a los 4 ACs de los que se ha estudiado el comportamiento en condiciones de post-combustión.

Figura III.1. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC_HTC_ALP_CO2_850_3.

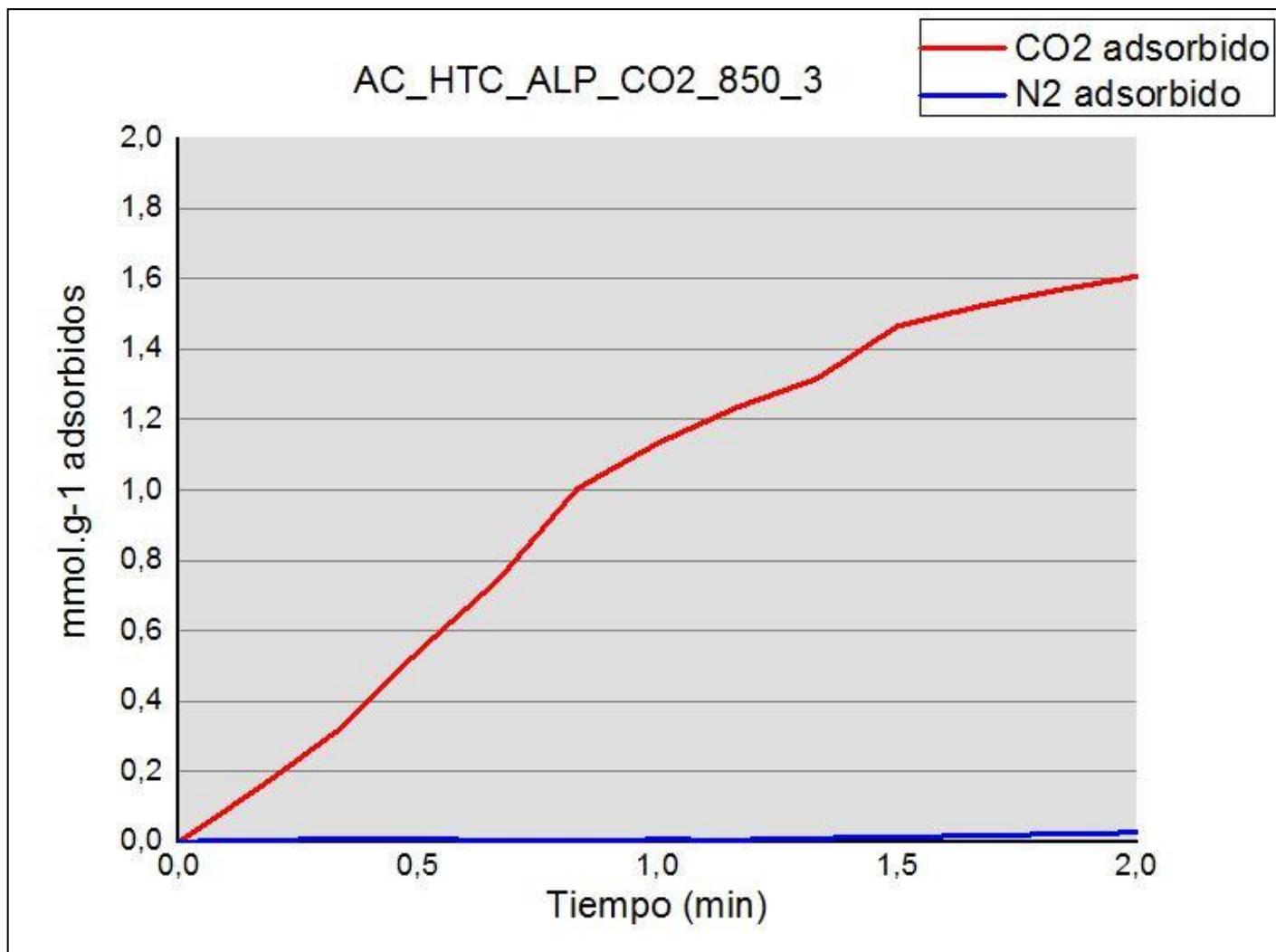


Figura III.2. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC_HTC_ALP_KOHDRY_2_700.

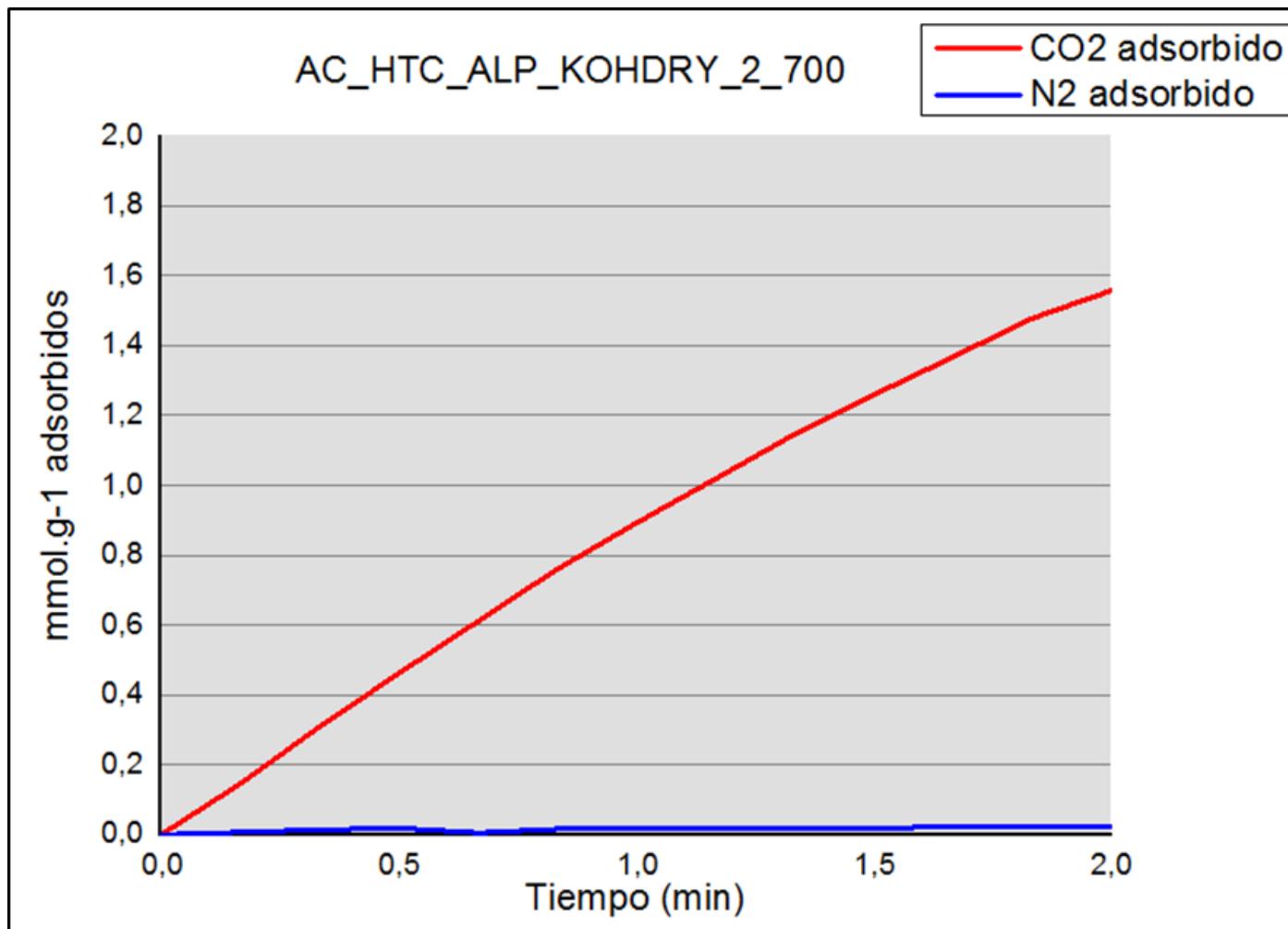


Figura III.3. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del AC_HTC_ALP_KOHDRY_5_600.

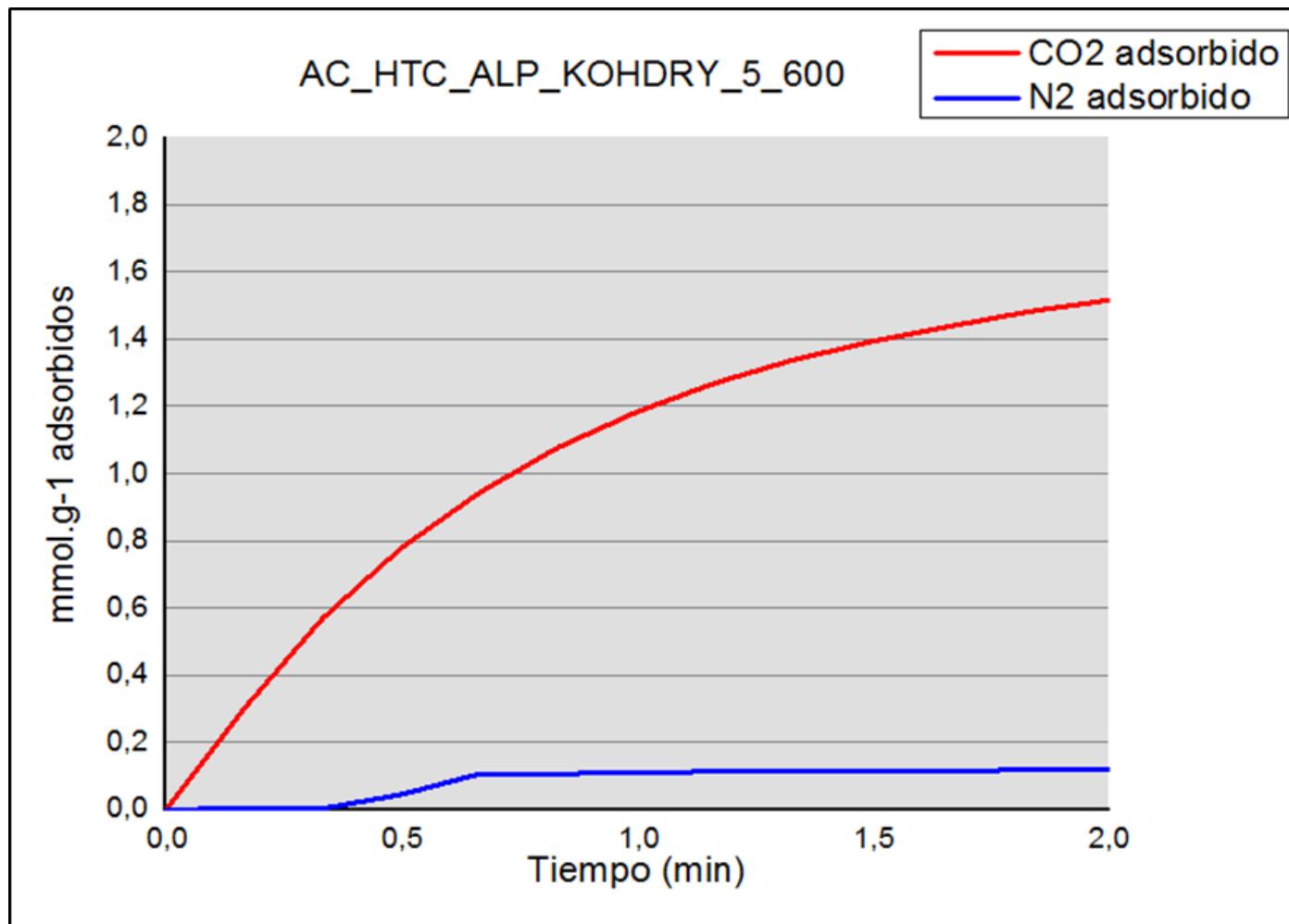


Figura III.4. Adsorción de CO₂ y N₂ (25°C y 101,3 kPa) del ACHTC_ALP_ZN_N_700_CO2_3.

