



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Energética

---

**PROCESOS DE ADSORCIÓN PARA LA  
CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN CORRIENTES DE  
BIOGÁS**

---

TESIS DOCTORAL

NOELIA ÁLVAREZ GUTIÉRREZ

2016





Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Energética

---

**PROCESOS DE ADSORCIÓN PARA LA CAPTURA  
DE CO<sub>2</sub> EN CORRIENTES DE BIOGÁS**

**ADSORPTION PROCESSES FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE  
FROM BIOGAS STREAMS**

---



Tesis Doctoral presentada por la Ingeniera  
Química Noelia Álvarez Gutiérrez para optar al  
grado de Doctor con Mención Internacional  
por la Universidad de Oviedo.

Junio 2016









## RESUMEN

---

En el escenario energético actual, el compromiso hacia la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles ha hecho crecer el interés por la investigación en fuentes de energía alternativas; tal es el caso del biogás, cuyo valor comercial ha aumentado en los últimos años.

El presente trabajo se enmarca dentro de la temática de captura de  $\text{CO}_2$  mediante adsorción con sólidos. En concreto, en la separación de  $\text{CO}_2$  de corrientes de biogás ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) a diferentes presiones y concentraciones. La adsorción con sólidos se plantea como una tecnología prometedora frente a otros procesos como la absorción física.

En esta Tesis Doctoral se propone el uso de adsorbentes sostenibles y de bajo coste preparados a partir de huesos de cereza mediante activación física en una sola etapa con dos agentes activantes: dióxido de carbono y vapor de agua. La optimización de las condiciones de activación se ha llevado a cabo mediante la aplicación de la Metodología de Superficies de Respuesta, estudiando el efecto combinado de la temperatura, el rendimiento de sólido y la velocidad de calentamiento del proceso de activación sobre la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a 25 °C y presión atmosférica. Para ello, se ha aplicado un diseño estadístico de experimentos y se han identificado aquellas condiciones que maximizan la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  para cada uno de los agentes activantes. Una vez identificadas dichas condiciones, los carbones activados se prepararon en cantidad suficiente para realizar estudios de adsorción a mayor escala.

Seguidamente, los adsorbentes fueron caracterizados química y texturalmente, y se evaluó su capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en condiciones estáticas, por termogravimetría, y dinámicas, en lecho fijo. Se determinaron las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C) y hasta 10 bar de presión, con objeto de evaluar la selectividad de los adsorbentes para la separación de  $\text{CO}_2$  de mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Los resultados obtenidos indicaron selectividades y capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  elevadas. Las isothermas fueron



ajustadas a los modelos de Sips y Toth cuyos parámetros de ajuste permitieron estimar el equilibrio de adsorción de una mezcla binaria  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . A partir de estos resultados se determinó un indicador de rendimiento (API, acrónimo del inglés *Adsorption Performance Indicator*) el cual corroboró el potencial de los carbones activados biomásicos para la purificación de biogás.

El comportamiento de los adsorbentes en condiciones dinámicas se evaluó en un lecho fijo, mediante ciclos múltiples de adsorción y desorción, obteniendo las curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Para ello, se trabajó con una mezcla binaria equimolar de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a distintas presiones (1, 3, 5 y 10 bar) y a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , como alimentación al lecho. El comportamiento mostrado por los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza fue superior al del carbón activado comercial Calgon BPL, utilizado como referencia en este trabajo.

Asimismo, se evaluó el comportamiento cinético de los adsorbentes para lo cual se realizaron experimentos dinámicos a presión atmosférica y a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  alimentando mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de distinta composición. Los datos experimentales fueron ajustados a modelos cinéticos (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, y Avrami) y se estudió el mecanismo de transferencia de materia durante el proceso de adsorción mediante modelos difusionales (intra-particular y Boyd). Los resultados obtenidos indican que no existe una única etapa controlante en el proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  de mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en los adsorbentes biomásicos preparados. Por otro lado, la cinética de adsorción es significativamente más rápida en los carbones activados biomásicos que en el carbón comercial, Calgon BPL.

## ABSTRACT

---

In the current energy scenario, commitment to the reduction of fossil fuel dependency has increased interest in alternative energy sources, one example of which is biogas, whose commercial value has grown remarkably in recent years.

The present study deals with the topic of CO<sub>2</sub> capture by means of adsorption on solid sorbents. More precisely, it focuses on the separation of CO<sub>2</sub> from representative biogas streams (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures) at different pressures and feed concentrations. Adsorption using solid sorbents is a promising alternative technology to the more widely deployed physical absorption.

In this PhD dissertation the use of sustainable low-cost adsorbents produced from cherry stones by means of single-step activation with carbon dioxide and steam is explored. Activation conditions were optimized by applying Response Surface Methodology to study the combined effect of temperature, solid yield and heating rate during activation on CO<sub>2</sub> uptake at 25 °C and at atmospheric pressure. An experimental design was pursued and the activation conditions that maximize CO<sub>2</sub> capture capacity of each activating agent were identified. Activated carbons were then produced on a larger scale for the adsorption tests.

Carbons were characterized in terms of texture and chemical composition and CO<sub>2</sub> adsorption capacities were evaluated under static conditions, by means of thermogravimetry, and dynamic conditions, in a purpose-built fixed-bed. Single component adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were measured at different temperatures (30, 50 and 70 °C) and up to pressures of 10 bar to screen adsorbents in terms of equilibrium selectivity for the separation of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. The results indicate that the biomass-based carbons are highly selective, high-capacity CO<sub>2</sub> adsorbents. Single component adsorption isotherms were fitted to the Toth and Sips models and the parameters were used to estimate the adsorption equilibrium from binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. From these data an

Adsorption Performance Indicator (API) was estimated and the values confirmed the potential of the biomass-based activated carbons for biogas upgrading.

The performance of the adsorbents under dynamic conditions was evaluated in a lab-scale fixed-bed setup by means of consecutive adsorption-desorption cycles to assess the breakthrough curves of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . For this purpose, a binary equimolar mixture of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  was fed into the bed at different pressures (1, 3, 5 and 10 bar) and under isothermal (30 °C) conditions. The biomass-based carbons showed a superior performance to a commercial activated carbon, Calgon BPL, which was used as a reference in the present study.

The kinetic performance of the adsorbents was also explored by means of transient breakthrough experiments at atmospheric pressure and at 30 °C and by feeding  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixtures of variable compositions into the bed. The experimental data obtained were fitted to kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order and Avrami) and the mechanism involved in the mass transfer during adsorption was analysed by means of diffusion-based models (intra-particle and Boyd). The results indicate that there was more than one mass mass transfer mechanism involved in the adsorption of  $\text{CO}_2$  from  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  on these biomass-based carbons. Moreover, the cherry stone-based carbons showed faster kinetics than the commercial carbon Calgon BPL.

## LISTA DE FIGURAS

---

		Página
<b>Figura 1.1</b>	Contribución por gas a las emisiones de GEI en España en 2014 [4].	4
<b>Figura 1.2</b>	Contribución por sector a las emisiones de GEI en España en 2014 [4].	4
<b>Figura 1.3</b>	Localización geográfica de las plantas de purificación de biogás identificadas por IEA Bioenergy Task 37.	8
<b>Figura 1.4</b>	Planta de absorción física con agua para purificación de biogás en Nauen (Alemania). Capacidad: 1250 Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> . Imagen de Malmberg Water [28].	11
<b>Figura 1.5</b>	Instalación de absorción con solventes orgánicos para purificación de biogás en Suecia. Capacidad de 1100 Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> . Imagen de Haase Energietechnik [27].	12
<b>Figura 1.6</b>	Instalación de absorción química para purificación de biogás en Suecia. Imagen de Purac Puregas [27].	13
<b>Figura 1.7</b>	Planta de purificación de biogás mediante la tecnología de separación con membranas. Poundbury (Reino Unido). Capacidad: 650 Nm <sup>3</sup> hora <sup>-1</sup> Imagen de DMT [27].	15
<b>Figura 1.8</b>	Planta de purificación de biogás mediante separación criogénica (EEUU) [34].	16
<b>Figura 1.9</b>	Planta de purificación de biogás mediante un proceso PSA en Suecia. Imagen de E.ON Gas [27].	18
<b>Figura 2.1</b>	Esquema que ilustra el adsorbente, el adsorbato y el adsorbtivo [52].	27
<b>Figura 2.2</b>	Etapas del proceso de adsorción [53].	28
<b>Figura 2.3</b>	Clasificación de las isoterms de adsorción recomendada por la IUPAC [58].	32
<b>Figura 2.4</b>	Representación de equilibrio lineal, favorable y desfavorable [59].	34
<b>Figura 2.5</b>	Esquema de las etapas de adsorción desde el punto de vista cinético [80].	41
<b>Figura 2.6</b>	Movimiento de la zona de transferencia de materia a través de un lecho de adsorbente y curva de ruptura asociada [59].	48
<b>Figura 2.7</b>	Curva de ruptura [59].	49
<b>Figura 2.8</b>	Esquema del ciclo Skarstrom y perfil de presiones del ciclo [27].	51
<b>Figura 2.9</b>	Diagrama de flujo de un proceso PSA para purificar el biogás [112].	54
<b>Figura 3.1</b>	Estructura esquemática de un carbón activado propuesta por Oberlin y colaboradores [115].	58
<b>Figura 3.2</b>	Esquema del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la activación física.	65
<b>Figura 3.3</b>	Curva TG teórica.	67
<b>Figura 3.4</b>	Esquema de la termobalanza Setaram TAG24.	68

<b>Figura 3.5</b>	Fotografía de la termobalanza Setaram TAG24 modificada.	70
<b>Figura 3.6</b>	Detalle del generador de vapor de agua utilizado en la termobalanza.	71
<b>Figura 3.7</b>	Diseño compuesto central para 3 factores [145].	75
<b>Figura 3.8</b>	Experimento de captura isotérmica de CO <sub>2</sub> : (1) Secado, (2) Enfriamiento, (3) Captura isotérmica, (4) Regeneración.	86
<b>Figura 3.9</b>	a) Balanza de suspensión magnética empleada en este estudio, b) esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética, adaptado de [151].	88
<b>Figura 3.10</b>	Esquema del dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo usado para la evaluación de los adsorbentes en condiciones dinámicas y operación cíclica ( <i>Ciclador</i> ).	90
<b>Figura 3.11</b>	Esquema de las etapas de los ciclos PTSA de adsorción-desorción realizados para determinar las curvas de ruptura.	93
<b>Figura 3.12</b>	Áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de cada componente frente al tiempo para el cálculo del término A de la Ecuación 3.13.	97
<b>Figura 4.1</b>	Perfiles no isotérmicos en atmósfera de CO <sub>2</sub> y vapor de agua.	103
<b>Figura 4.2</b>	Perfil isotérmico en atmósfera de CO <sub>2</sub> a 850 °C.	104
<b>Figura 4.3</b>	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.	113
<b>Figura 4.4</b>	Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.	115
<b>Figura 4.5</b>	Distribución de tamaños de poros establecida a partir de NLDFT-CO <sub>2</sub> de los carbones activados óptimos.	116
<b>Figura 4.6</b>	Isotermas de adsorción estimadas mediante el modelo de Sips extendido y selectividad para mezclas binarias CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 30 °C y 3 bar, para los adsorbentes CS-CO <sub>2</sub> y CS-H <sub>2</sub> O.	119
<b>Figura 4.7</b>	Isotermas de equilibrio de adsorción de CO <sub>2</sub> (a) y CH <sub>4</sub> (b) a 30, 50 y 70 °C y hasta 10 bar. Las líneas sólidas representan el ajuste del modelo de Sips, las líneas discontinuas corresponden al ajuste llevado a cabo con el modelo de Toth y los puntos son los datos experimentales; CS-CO <sub>2</sub> (●) y CS-H <sub>2</sub> O (■).	139
<b>Figura 4.8</b>	Diagramas de capacidad de adsorción vs. presión absoluta para una mezcla binaria equimolar CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 30 °C para CS-CO <sub>2</sub> (a) y CS-H <sub>2</sub> O (b). Puntos experimentales (■), predicción IAST-Sips (líneas sólidas) y predicción IAST-Toth (líneas discontinuas). Los datos de CO <sub>2</sub> en color rojo y los de CH <sub>4</sub> en color azul.	141
<b>Figura 4.9</b>	Isosteras de adsorción para la muestra CS-CO <sub>2</sub> .	145
<b>Figura 4.10</b>	Evolución del calor isostérico de adsorción de CO <sub>2</sub> con la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> para los carbones activados CS-CO <sub>2</sub> (color azul) y CS-H <sub>2</sub> O (color rojo) estimados con la ecuación de Clausius-Clapeyron (símbolos). Las líneas sólidas representan el ajuste del	

	modelo de Sips y las líneas discontinuas corresponden al ajuste del modelo de Toth.	146
<b>Figura 4.11</b>	Evolución de la presión, temperatura y composición de los gases a la salida del lecho durante un experimento cíclico a 3 bar y 30 °C para la muestra CS-CO <sub>2</sub> .	167
<b>Figura 4.12</b>	Curvas de ruptura de CO <sub>2</sub> (color azul) y CH <sub>4</sub> (color rojo) de los carbones activados: (a) CS-CO <sub>2</sub> , (b) CS-H <sub>2</sub> O, (c) Calgon BPL. Mezcla binaria equimolar CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 1, 3, 5 y 10 bar y a 30 °C. Los seis ciclos quedan representados por diferentes símbolos: ◆ ciclo 1, ▲ ciclo 2, ■ ciclo 3, ◇ ciclo 4, △ ciclo 5, □ ciclo 6.	170
<b>Figura 4.13</b>	Tiempos de ruptura de CO <sub>2</sub> (símbolos sólidos) y CH <sub>4</sub> (símbolos huecos) en función de la presión: CS-CO <sub>2</sub> (verde), CS-H <sub>2</sub> O (azul) y Calgon BPL (color rojo). Alimentación: mezcla equimolar CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 30 °C.	172
<b>Figura 4.14</b>	Comparación de las curvas de ruptura de CO <sub>2</sub> a las distintas presiones evaluadas para cada carbón activado: CS-CO <sub>2</sub> (a), CS-H <sub>2</sub> O (b), Calgon BPL (c). Alimentación: mezcla equimolar CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 30 °C.	173
<b>Figura 4.15</b>	Capacidad de trabajo de CO <sub>2</sub> en función de la presión para CS-CO <sub>2</sub> (color verde), CS-H <sub>2</sub> O (color azul) y Calgon BPL (color rojo). Los valores han sido estimados a partir de las curvas de ruptura ( <i>Ciclador</i> ).	177
<b>Figura 4.16</b>	Curva de ruptura de CH <sub>4</sub> para una mezcla binaria CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (50/50 % vol.) a 30 °C y a 5 bar para CS-CO <sub>2</sub> .	178
<b>Figura 4.17</b>	Productividad de CH <sub>4</sub> frente a la presión para CS-CO <sub>2</sub> (color verde), CS-H <sub>2</sub> O (color azul) y Calgon BPL (color rojo). Valores estimados a partir de los experimentos de ruptura ( <i>Ciclador</i> ). Nota: t <sub>1</sub> y t <sub>2</sub> han sido seleccionados para cada adsorbente a cada presión siguiendo el criterio de obtención de máxima pureza de CH <sub>4</sub> en la corriente de salida.	179
<b>Figura 4.18</b>	Pureza de CH <sub>4</sub> en la corriente de salida como función de la presión para CS-CO <sub>2</sub> (color verde), CS-H <sub>2</sub> O (color azul) y Calgon BPL (color rojo). Valores estimados a partir de los experimentos de ruptura ( <i>Ciclador</i> ).	179
<b>Figura 4.19</b>	Curvas de ruptura de CO <sub>2</sub> (líneas sólidas) y CH <sub>4</sub> (líneas discontinuas) para CS-H <sub>2</sub> O (a), CS-CO <sub>2</sub> (b) y Calgon BPL (c). 30/70 % vol. CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (color azul), 50/50 % vol. CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (color rojo), 65/35 % vol. CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (color verde).	196
<b>Figura 4.20</b>	Comparación de las cantidades adsorbidas de CO <sub>2</sub> experimentales y estimadas sobre CS-H <sub>2</sub> O (a), CS-CO <sub>2</sub> (b) y Calgon BPL (c) a 30 °C y presión atmosférica en función de la composición de la corriente de entrada. Valores experimentales (puntos sólidos) y valores estimados por los modelos cinéticos (líneas discontinuas).	199
<b>Figura 4.21</b>	Cantidad adsorbida de CO <sub>2</sub> frente a t <sup>1/2</sup> . CS-H <sub>2</sub> O (a), CS-CO <sub>2</sub> (b) y Calgon BPL (c). Los diferentes colores representan las	

concentraciones de CO<sub>2</sub> en la alimentación: 30 % vol. (color azul),  
50 % vol. (color rojo) y 65 % vol. (color verde). 202

**Figura 4.22** Resultados del modelo difusional de Boyd para la adsorción de CO<sub>2</sub>  
en CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b) y Calgon BPL (c). Los diferentes colores  
representan las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la alimentación: 30 %  
vol. (color azul), 50 % vol. (color rojo) y 65 % vol. (color verde). 203

## LISTA DE TABLAS

		Página
<b>Tabla 2.1</b>	Diferencias entre adsorción física y química [54, 55].	29
<b>Tabla 3.1</b>	Diseño experimental factorial con 3 niveles para 2 factores.	76
<b>Tabla 3.2</b>	Condiciones de las diferentes etapas de los experimentos en lecho fijo para la obtención de las curvas de ruptura.	92
<b>Tabla 3.3</b>	Condiciones de la etapa de adsorción de los experimentos en lecho fijo para la obtención de las curvas de ruptura.	92
<b>Tabla 4.1</b>	Niveles de las variables independientes y valores experimentales de la variable respuesta para el diseño compuesto central para tres factores.	106
<b>Tabla 4.2</b>	Resultados del análisis de regresión lineal múltiple y de varianza para los materiales obtenidos a partir de huesos de cereza.	107
<b>Tabla 4.3</b>	Modelo polinómico resultante para la capacidad de captura de CO <sub>2</sub> en CS-CO <sub>2</sub> y CS-H <sub>2</sub> O.	109
<b>Tabla 4.4</b>	Condiciones óptimas de activación de huesos de cereza.	110
<b>Tabla 4.5</b>	Análisis inmediato y elemental de los huesos de cereza, CS.	111
<b>Tabla 4.6</b>	Parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.	114
<b>Tabla 4.7</b>	Parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción de CO <sub>2</sub> de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.	115
<b>Tabla 4.8</b>	Características de los lechos de adsorción.	142
<b>Tabla 4.9</b>	Comparación entre las cantidades adsorbidas de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> de los experimentos en lecho fijo y las estimadas por IAST, a 30 °C y 3 bar.	142
<b>Tabla 4.10</b>	Calores isostéricos promedio de adsorción de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> en los carbones activados de huesos de cereza. Valores calculados a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.	147
<b>Tabla 4.11</b>	Selectividades CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> a 30, 50 y 70 °C de los carbones activados considerando una mezcla binaria equimolar CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> y utilizando los datos de equilibrio multicomponente IAST-Sips.	148
<b>Tabla 4.12</b>	Capacidad de trabajo para CO <sub>2</sub> de los carbones activados considerando una mezcla binaria equimolar a 30, 50 y 70 °C y utilizando los datos de equilibrio multicomponente IAST-Sips.	149
<b>Tabla 4.13</b>	Valores del indicador de rendimiento API para los carbones activados biomásicos.	150
<b>Tabla 4.14</b>	Valores del parámetro de selección S para los carbones activados biomásicos.	151
<b>Tabla 4.15</b>	Características de los lechos de adsorción.	167



<b>Tabla 4.16</b>	Capacidades de adsorción de los carbones activados determinadas a partir de las curvas de ruptura. Condiciones: T = 30 °C, P = 1, 3, 5 y 10 bar, alimentación = CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 50/50 % vol.	175
<b>Tabla 4.17</b>	Parámetros y ajustes de los modelos cinéticos.	200

## ESTRUCTURA DE LA TESIS

---

La presente memoria de Tesis Doctoral está estructurada en cinco capítulos. Los dos primeros recogen una introducción general así como los fundamentos teóricos del proceso de adsorción. El tercer capítulo consta de la descripción de la sistemática experimental y de tratamiento de los resultados. El cuarto capítulo resume los resultados y discusión del trabajo desarrollado en el marco de esta Tesis, distribuido en cuatro bloques que se corresponden con los trabajos publicados en revistas científicas SCI, pues esta Tesis Doctoral se presenta como compendio de publicaciones científicas. El último capítulo recoge las conclusiones principales. El contenido de los capítulos es el siguiente:

*Capítulo 1:* En la **Introducción** se expone una visión global del planteamiento de la Tesis. Se resumen las tecnologías existentes para la purificación de biogás. Así como la variedad de materiales disponibles. Este capítulo finaliza con la presentación de los objetivos de esta Tesis Doctoral.

*Capítulo 2:* Se describen los **Fundamentos Teóricos** del proceso de adsorción.

*Capítulo 3:* Corresponde al **Experimental**, primeramente se hace un breve repaso de las propiedades del carbón activado, se describe el procedimiento para la preparación, así como las técnicas analíticas y las metodologías seguidas en este trabajo para su caracterización. También se describen los dispositivos experimentales empleados durante la realización de la Tesis.

*Capítulo 4:* La sección destinada a **Resultados** supone el núcleo central de la Tesis. Estos resultados se presentan como un compendio de publicaciones en revistas científicas. El capítulo se divide en bloques y en cada uno se resumen los objetivos y los resultados más relevantes incluidos en dichas publicaciones.

*Capítulo 5:* En las **Conclusiones** se resumen las principales aportaciones del trabajo realizado y expuesto en esta Memoria. Tal y como se recoge en el Reglamento de los Estudios de Doctorado (BOPA 149, 25/06/2013), y con el

propósito de obtener la mención de Doctor Internacional, las conclusiones y el resumen se han redactado en inglés y en español.

Finalmente, se recogen todas las **Referencias Bibliográficas** citadas a lo largo de la memoria. Y un **Anexo** donde se incluyen otras publicaciones realizadas y las contribuciones presentadas a Congresos Científicos.

## ÍNDICE

---

	Página
<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>IX</b>
<b>ESTRUCTURA DE LA TESIS</b>	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE</b>	
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	<b>I</b>
<b>1.1 EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO</b>	<b>3</b>
1.1.1 Usos de Bio-metano y Dióxido de Carbono	8
<b>1.2 PURIFICACIÓN DE BIOGÁS</b>	<b>9</b>
1.2.1 Tecnologías de Purificación de Biogás	10
1.2.1.1 Absorción	10
1.2.1.2 Separación con Membranas	14
1.2.1.3 Separación Criogénica	15
1.2.1.4 Adsorción con sólidos	17
1.2.2 Materiales Adsorbentes de CO <sub>2</sub>	18
<b>1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS</b>	<b>21</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>25</b>
<b>2.1 FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN</b>	<b>27</b>
2.1.1 Equilibrio de Adsorción	30
2.1.1.1 Porosidad del Adsorbente	31
2.1.1.2 Isotermas de Adsorción	31
2.1.1.3 Modelos de Equilibrio de Adsorción de Gases Puros	35
2.1.1.4 Modelos de Equilibrio de Adsorción de Mezclas de Gases	38
2.1.2 Cinética de Adsorción	41

2.1.2.1	Modelos Cinéticos	42
<b>2.2</b>	<b>FUNDAMENTO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN</b>	<b>46</b>
2.2.1	Dinámica de Adsorción en Lecho Fijo	47
2.2.2	Procesos de Adsorción con Variación de Presión	50
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>55</b>
<b>3.1</b>	<b>CARBONES ACTIVADOS</b>	<b>57</b>
3.1.1	Carbones Activados de Origen Biomásico	59
3.1.2	Preparación de Carbones Activados	60
3.1.2.1	Tipos de Activación	61
3.1.2.2	Procedimiento Experimental	64
<b>3.2</b>	<b>ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO</b>	<b>66</b>
3.2.1	Dispositivo Experimental	68
3.2.2	Procedimiento Experimental	71
<b>3.3</b>	<b>DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS: METODOLOGÍA DE SUPERFICIES DE RESPUESTA</b>	<b>73</b>
3.3.1	Análisis Estadístico	77
<b>3.4</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS</b>	<b>79</b>
3.4.1	Caracterización Química	79
3.4.2	Caracterización Textural	79
3.4.2.1	Determinación de la Superficie Específica	81
3.4.2.2	Determinación del Volumen de Poros	82
3.4.3	Determinación de la Densidad	84
3.4.3.1	Densidad Real	84
3.4.3.2	Densidad aparente	84
<b>3.5</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub></b>	<b>85</b>
3.5.1	Experimentos Estáticos	85
3.5.1.1	Presión Atmosférica	85
3.5.1.2	Presión Elevada	87
3.5.2	Experimentos Dinámicos de adsorción en Lecho Fijo	89

3.5.2.1	Dispositivo Experimental	89
3.5.2.2	Experimentos Cíclicos de Adsorción-Desorción. Curvas de ruptura	91
3.5.2.3	Tratamiento de los Datos	94
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>101</b>
<b>4.1</b>	<b>PRODUCCIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE HUESOS DE CEREZA</b>	<b>101</b>
4.1.1	Aplicación de la Metodología de Superficies de Respuesta	105
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS DE HUESOS DE CEREZA</b>	<b>111</b>
4.2.1	Caracterización Química	111
4.2.2	Caracterización Textural	111
4.2.2.1	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub>	112
4.2.2.2	Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub>	114
<b>4.3</b>	<b>EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL RENDIMIENTO DE LOS ADSORBENTES DE HUESOS DE CEREZA PARA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS</b>	<b>116</b>
<b>4.4</b>	<b>ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPONENTES PUROS</b>	<b>138</b>
<b>4.5</b>	<b>ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE UNA MEZCLA EQUIMOLAR CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></b>	<b>141</b>
<b>4.6</b>	<b>INDICADOR DE RENDIMIENTO EN ADSORCIÓN (API)</b>	<b>143</b>
4.6.1	Calor Isostérico de Adsorción	144
4.6.2	Selectividad de Equilibrio	148
4.6.3	Capacidad de Trabajo	149
<b>4.7</b>	<b>CURVAS DE RUPTURA</b>	<b>166</b>
4.7.1	Capacidad de adsorción a partir de experimentos dinámicos	174
<b>4.8</b>	<b>OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN PROCESO CÍCLICO DE ADSORCIÓN</b>	<b>176</b>
4.8.1	Parámetros de Diseño de un Proceso Psa para Purificación de Biogás	177
<b>4.9</b>	<b>EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN</b>	<b>196</b>

<b>4.10 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub></b>	<b>197</b>
<b>4.11 MECANISMO DE ADSORCIÓN</b>	<b>201</b>
<b>5 CONCLUSIONES / CONCLUSIONS</b>	<b>249</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>259</b>
<b>ANEXO</b>	<b>273</b>
<b>A.1 FACTOR DE IMPACTO</b>	<b>271</b>
<b>A.2 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA NO INCLUIDA EN EL COMPENDIO DE PUBLICACIONES DE LA TESIS</b>	<b>272</b>

*CAPÍTULO 1*

**INTRODUCCIÓN**



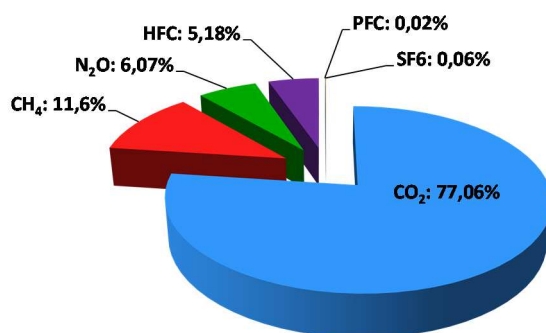


## I.1 EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Las emisiones antropogénicas acumuladas de Gases de Efecto Invernadero (GEI) han crecido exponencialmente desde la época preindustrial. Entre 1750 (año que habitualmente se considera como inicio de las actividades industriales) y 2011, las emisiones antropogénicas acumuladas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera fueron de  $2040 \pm 310 \text{ GtCO}_2$ . Las estimaciones de las emisiones de GEI mundiales más recientes que están disponibles corresponden a 2014. En ese año se alcanzaron cerca de  $52,7 \text{ Gt CO}_2$ -equivalente (rango: de 47,9 a 57,5), de las que las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) debidas al uso de combustibles fósiles para generación de energía y en la industria supusieron en torno a  $35,5 \text{ Gt CO}_2$  (rango: de 32,5 a 38,5) [1, 2].

El Gas de Efecto Invernadero más importante es el  $\text{CO}_2$  y sus emisiones, debido a la utilización de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) y a los procesos industriales, se han incrementado a un ritmo medio anual de 1,9 % en los últimos 30 años. Además del  $\text{CO}_2$ , el metano ( $\text{CH}_4$ ), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), los hidrofluorocarbonos (HFC), los perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) son también GEI sobre los que se hace hincapié en el Protocolo de Kioto. Según el 5º informe de evaluación (AR5) del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), el calentamiento global está asociado al aumento de la concentración de GEI antropogénico [3].

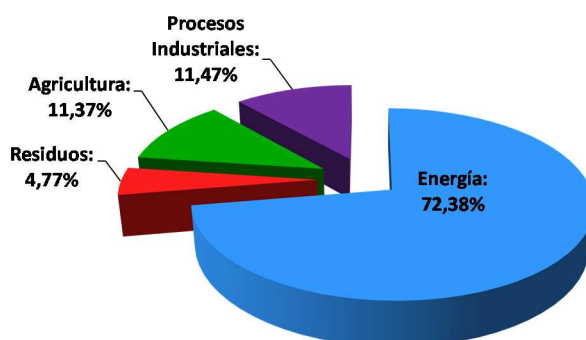
La situación en España, según los datos del Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (1990-2014), publicados por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, indican que las emisiones mayoritarias en 2014 fueron debidas a  $\text{CO}_2$  (77 % del total), seguido de  $\text{CH}_4$  (12 %) y de  $\text{N}_2\text{O}$  (6 %) (véase Figura I.1). El conjunto de gases fluorados supuso en 2014 un 5 % del global de las emisiones en términos de  $\text{CO}_2$ -equivalente.



Año 2014: Total CO<sub>2</sub> equivalente = 328,925 kt

**Figura I.1** Contribución por gas a las emisiones de GEI en España en 2014 [4].

El reparto de emisiones por sectores representado en la Figura I.2 pone de manifiesto como el sector energético fue en 2014 responsable de las dos terceras partes de las emisiones contaminantes a la atmósfera.



**Figura I.2** Contribución por sector a las emisiones de GEI en España en 2014 [4].

En relación con estas tendencias y a falta de medidas correctoras adicionales, se prevé un incremento considerable de las emisiones mundiales de GEI a lo largo del presente siglo debido a la continuidad en el uso de combustibles fósiles. Según las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía de acuerdo al escenario de referencia (proyección de las emisiones de GEI y los factores que las impulsan en ausencia de políticas climáticas específicas) se espera que las emisiones de GEI aumenten de 70 a 90 Gt CO<sub>2</sub> eq año<sup>-1</sup> en 2050, y un aumento de la temperatura media global superior a los 4 °C a finales de siglo [1]. Por tanto, entre los retos del

siglo XXI debe estar el satisfacer las necesidades energéticas de una población mundial en continuo aumento y, al mismo tiempo, reducir la contaminación conforme a los acuerdos alcanzados en el Protocolo de Kioto y posteriores Cumbres sobre Clima.

La última Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático tuvo lugar en París, en diciembre de 2015. En esta conferencia, donde participaron 195 países, se acordaron una serie de medidas con objeto de implementar un plan de acción vinculante para frenar el calentamiento global. El objetivo principal del acuerdo es limitar el aumento de la temperatura muy por debajo de los 2 °C sobre los niveles preindustriales. Las emisiones de dióxido de carbono deberán ser reducidas globalmente entre un 41-72 % en 2050 y entre un 78-118 % en 2100 en base a los niveles de 2010 [3]. Pero el acuerdo de París, que entrará en vigor en 2020 no es, por sí solo, suficiente para lograr el objetivo marcado de limitar el aumento de temperatura a 2 °C. Sin embargo, la Agencia Internacional de la Energía en su informe sobre perspectivas sobre tecnología energética de 2012 estimó que las tecnologías de energía limpia ofrecerían la posibilidad de alcanzar dicho objetivo [5].

Los combustibles fósiles constituyen, desde el siglo XIX, la fuente de energía primaria dominante en el sistema energético mundial. A finales del siglo XX los combustibles fósiles comenzaron a ser cuestionados debido, entre otras razones, a sus nocivos efectos medioambientales responsables del progresivo cambio climático global. Además, el aumento de la demanda energética, ligado al aumento de la población mundial, al desarrollo económico y al objetivo de conseguir el acceso universal a la energía, es un impulsor de primer orden para la expansión del sistema energético.

Una de las alternativas más plausibles para sustituir a los combustibles fósiles como fuente de energía primaria la constituyen las energías renovables. La 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, fija como

objetivos generales conseguir una cuota del 20 % del consumo final de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota del 10 % del consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro a partir de fuentes renovables para el año 2020 [6].

Una de las principales fuentes de energía renovable es aquella proveniente de la biomasa y, particularmente, el biogás. Se estima que el cumplimiento de una parte importante del objetivo sobre energía renovable impuesto en la UE para el año 2020 será debido a la bioenergía, del cual al menos un 25 % será gracias al biogás [7]. Además, la capacidad mundial de generación de energía a partir de instalaciones comerciales de biogás se duplicará durante la próxima década, desde 14,5 GW en 2012 a 29,5 GW en el año 2022 [8]. Los aspectos positivos más significativos del biogás son su producción descentralizada en todo el mundo y los beneficios ambientales que supone el uso de bio-metano como sustitutivo de los combustibles fósiles, dado que el dióxido de carbono emitido durante la combustión es considerado neutro en carbono [9].

El biogás es una mezcla de gas producida por la fermentación de la materia orgánica en condiciones anaerobias por la acción de un grupo de microorganismos. Este proceso de fermentación, llamado metanización, puede ser espontáneo y natural o provocado y controlado. El biogás consiste principalmente en una mezcla de metano ( $\text{CH}_4$ ) (35-75 % vol.) y de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (25-65 %), aunque también presenta pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y vapor de agua [10, 11]. La composición depende de la fuente de la materia orgánica y del proceso de digestión [12]. En cualquier caso, el contenido de  $\text{CH}_4$  y la presencia de algunos compuestos indeseables juegan un papel decisivo en la valorización de biogás.

El valor comercial del biogás ha aumentado en los últimos años por dos razones principales:

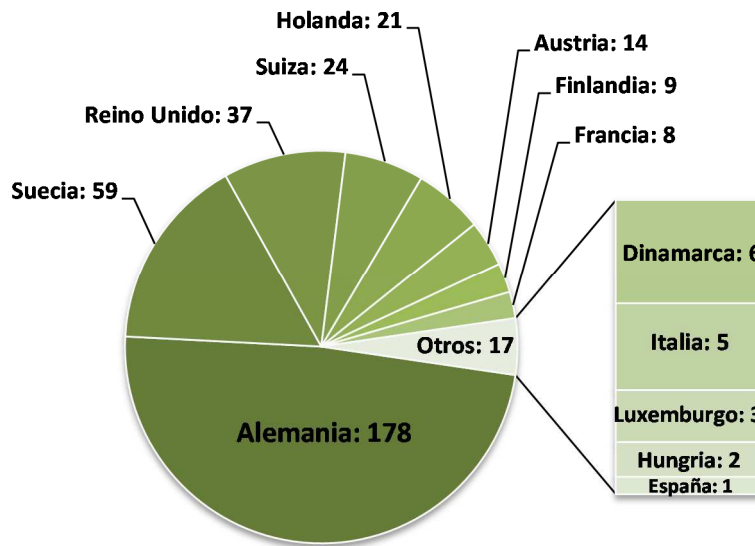
- El metano, como el dióxido de carbono, contribuye significativamente a la acumulación de gases de efecto invernadero. El impacto del  $\text{CH}_4$  en

términos de calentamiento global es mucho mayor (~21 veces) que el de CO<sub>2</sub>, aunque las emisiones de dióxido de carbono son cuantitativamente más importantes [13, 14].

- Su contenido energético es alto (15-30 MJ Nm<sup>-3</sup>) y es proporcional a la concentración de CH<sub>4</sub>, por lo que su explotación da lugar a importantes ingresos [10].

Por lo tanto, una adecuada captura y utilización del metano contenido en el biogás evita importantes emisiones de CH<sub>4</sub> a la atmósfera y permite la transformación de éste en una fuente de energía renovable, con emisiones menores que los combustibles tradicionales (p.ej., gasolina/diésel) [15], a la vez que se minimiza la problemática relacionada con la gestión de residuos orgánicos. De hecho, en torno al 25 % de las emisiones mundiales actuales de metano antropogénico podrían reutilizarse como biogás [11].

El aprovechamiento del metano contenido en el biogás pasa por una etapa necesaria de purificación para eliminar el resto de componentes, fundamentalmente CO<sub>2</sub> por ser el mayoritario. La primera instalación de purificación de biogás fue construida en la década de los 80 pero no fue hasta 2006 cuando su desarrollo cobró relevancia, especialmente en Alemania [16]. Hoy en día existen aproximadamente 367 plantas de purificación de biogás en Europa, con una producción de bio-metano alrededor de 15 millones de m<sup>3</sup> en el año 2014 [17]. En la Figura 1.3 se puede ver que la mayoría de estas plantas se encuentran ubicadas en Alemania y Suecia [18].



**Figura I.3** Localización geográfica de las plantas de purificación de biogás identificadas por IEA Bioenergy Task 37.

### 1.1.1 USOS DE BIO-METANO Y DIÓXIDO DE CARBONO

El biogás, a pesar de su bajo poder calorífico, puede ser quemado directamente y convertido en energía eléctrica, mientras que el biogás purificado o bio-metano puede ser inyectado en la red de gas natural, utilizado como combustible para vehículos, como materia prima para la industria química o bien como combustible con un mayor poder calorífico para generar electricidad y calor [14, 19].

El CO<sub>2</sub>, una vez separado, tiene múltiples aplicaciones en la industria química [20], ya sea en estado sólido (hielo seco), líquido (refrigerante), gaseoso (equipos de extinción de incendios) o supercrítico (extracción supercrítica). El dióxido de carbono se puede emplear también para aumentar la productividad de ciertos cultivos en invernaderos [21]. También es posible aprovechar este gas para el cultivo de algas, con el objetivo de producir biodiésel o algún tipo de biocombustible a partir de esta biomasa [22]. Otras posibles aplicaciones se encuentran en la industria alimentaria, la producción de algunos tipos de plásticos, el

procesado de metales y la fabricación de agentes de limpieza alternativos a los hidrofluorocarbonos, entre otros [23]. Así como agente activante en el proceso de activación para producir carbones activados [24]. Gracias a estas aplicaciones, es posible reutilizar al menos una parte del dióxido de carbono separado y cubrir parte de los costes de la etapa de purificación.

## 1.2 PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

La purificación de biogás implica una etapa previa conocida como *limpieza de biogás* mediante la cual se eliminan los productos corrosivos, principalmente los compuestos de azufre, el agua y otros contaminantes. El CO<sub>2</sub> es un inerte en términos de combustión por lo que reduce el contenido energético del biogás, además de su carácter corrosivo en presencia de agua [10]. La purificación propiamente dicha, consiste en eliminar el contenido de dióxido de carbono con el objetivo de conseguir un bio-metano con un poder calorífico y una densidad relativa de acuerdo a las especificaciones del índice de Wobbe para el gas natural [12].

Normalmente, la eliminación de compuestos de azufre es la primera etapa del proceso. El orden de separación de vapor de agua y CO<sub>2</sub> depende de la tecnología específica empleada para la purificación. El bio-metano obtenido como producto debe tener cierta pureza y la cantidad máxima de CO<sub>2</sub> permitido se sitúa entre 2-3 %, dependiendo de la legislación de cada país [25]. De todas las etapas, la separación de CO<sub>2</sub> es la más costosa debido a su alto contenido (> 25 % vol.) Así por ejemplo, la purificación de corrientes pequeñas de biogás puede costar hasta 10 € GJ<sup>-1</sup> [19].

Existen tecnologías comerciales para la separación de dióxido de carbono de una corriente de biogás [26, 27]. Entre ellas se distinguen: adsorción, absorción física y química, separación con membranas y destilación criogénica. En el marco de la presente Tesis se estudia la separación de CO<sub>2</sub> de corrientes de biogás mediante tecnología de adsorción con sólidos.



### 1.2.1 TECNOLOGÍAS DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

A continuación se presenta una descripción breve de las principales tecnologías para la purificación de biogás, con especial hincapié en la etapa de separación de CO<sub>2</sub>.

#### 1.2.1.1 ABSORCIÓN

##### *Absorción física con agua*

La absorción física con agua se utiliza habitualmente para la purificación de biogás ya que es efectiva incluso para pequeños caudales. Además requiere poca infraestructura y, en general, su coste es bajo. Se basa en que el CO<sub>2</sub> tiene mayor solubilidad que el CH<sub>4</sub> en el agua utilizada como absorbente. Además el H<sub>2</sub>S también puede ser eliminado mediante la absorción, aunque por lo general se retira antes del proceso de purificación junto con otros contaminantes. El biogás crudo es comprimido (normalmente a una presión de 5-20 bar) y alimentado a una columna de absorción en sentido ascendente y el agua presurizada es rociada desde la parte superior, permitiendo el contacto agua-biogás en contra-corriente. Se instala material de relleno dentro de la columna con el fin de que haya gran superficie de contacto entre el agua y el biogás. CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S se disuelven en agua, se eliminan por la base de la columna y se alimentan a una columna de regeneración donde CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S se recuperan mediante la adición de aire a presión atmosférica. El agua se recircula a una torre donde se purifica mediante el aumento de la temperatura o la despresurización del sistema. Mientras, el biogás purificado o bio-metano se recupera por la parte superior de la torre con una pureza de hasta el 97% para posteriormente someterlo a un proceso de secado [12]. Hoy día, la absorción con agua es la tecnología más empleada para la purificación de biogás. Sin embargo, entre las desventajas de esta tecnología cabe destacar el elevado requerimiento de agua y los problemas de corrosión [15]. Actualmente están en operación plantas procesando de 80 a 10000 Nm<sup>3</sup> hora<sup>-1</sup> (véase Figura 1.4) [14].



**Figura I.4** Planta de absorción física con agua para purificación de biogás en Nauen (Alemania).  
Capacidad:  $1250 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Imagen de Malmberg Water [28].

### ***Absorción física con solventes orgánicos***

El proceso de absorción con solventes orgánicos y con agua es muy parecido. La diferencia principal radica en que en lugar de usar agua se usa un solvente orgánico para disolver el  $\text{CO}_2$  como, por ejemplo, polietilenglicol. Selexol<sup>®</sup> (UOP LLC) y Genosorb<sup>®</sup> 1753 (Clariant) son los nombres con los que se comercializa este absorbente, aunque su composición química no es completamente polietilenglicol, sino que también incluye otros compuestos químicos como el dimetil éter [29]. El  $\text{CO}_2$  tiene una solubilidad de  $0,18 \text{ M atm}^{-1}$  en Selexol, aproximadamente cinco veces mayor que en agua, lo cual permite recuperar  $\text{CH}_4$  con una pureza del 97 %. El absorbente puede ser regenerado térmicamente o mediante despresurización. Dado que el polietilenglicol absorbe más  $\text{CO}_2$  que el agua, la cantidad requerida de absorbente es menor para tratar la misma cantidad de biogás, resultando en una instalación con menor tamaño [19]. Sin embargo, debido a la complejidad de operación, su utilización no está ampliamente extendida en Europa. Entre las desventajas destaca el uso de productos químicos con el

consiguiente incremento del coste de consumibles, así como una mayor dificultad de operación [30].



**Figura I.5** Instalación de absorción con solventes orgánicos para purificación de biogás en Suecia. Capacidad de  $1100 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Imagen de Haase Energietechnik [27].

### **Absorción química**

La absorción química funciona bajo el mismo principio que la absorción con agua. La principal diferencia es que utiliza soluciones químicas para absorber, formando enlaces químicos reversibles entre el soluto y el solvente. La regeneración del solvente, por tanto, comprende la ruptura de esos enlaces y el correspondiente aporte de energía. Los solventes químicos generalmente emplean soluciones acuosas de aminas (ej., mono, di o trietanolamina) o soluciones acuosas de sales alcalinas (ej., hidróxido de sodio, potasio y calcio). Industrialmente, la absorción de  $\text{CO}_2$  de una corriente de biogás se lleva a cabo mediante una mezcla de metildietanolamina y piperazina (aMDEA). En términos generales, la tecnología consiste en un absorbedor, en el que se absorbe el  $\text{CO}_2$  presente en el biogás, y un lavador o *stripper* en el que se libera el  $\text{CO}_2$  de la solución de amina. La presión de funcionamiento del absorbedor es de 1-2 bar mientras que la presión del *stripper* es ligeramente superior a la presión del absorbedor, por lo general de 1,5 a 3 bar. Con

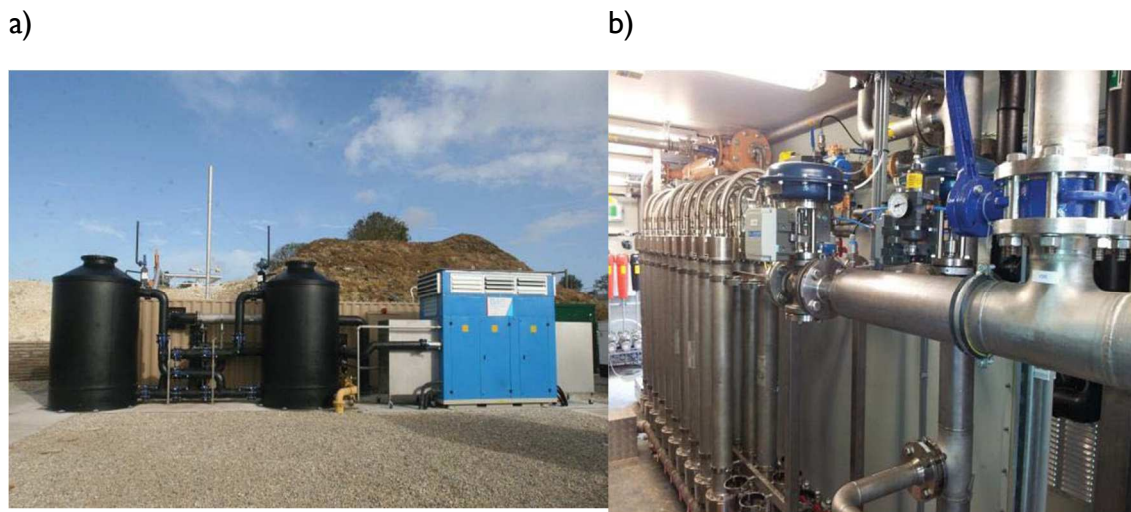
esta tecnología se consigue metano de pureza superior a la absorción con agua (por encima de 99,5 %), debido a que el metano no reacciona con la amina. La amina puede ser regenerada por calentamiento, aunque gran parte debe ser reemplazada debido a su evaporación [31]. Actualmente están en operación plantas procesando de 55 a 13000 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> [14]. Las principales desventajas de este proceso son los problemas de corrosión en las torres de absorción, la degradación del absorbente y el elevado consumo energético asociado a su regeneración [15]. Un ejemplo industrial de esta tecnología se muestra en la Figura 1.6.



**Figura 1.6** Instalación de absorción química para purificación de biogás en Suecia. Imagen de Purac Puregas [27].

### 1.2.1.2 SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

En esta tecnología la corriente de gases se hace circular por una de las caras de la membrana, que realiza la separación según la afinidad químico-física hacia los diferentes componentes del biogás. El transporte de cada componente se debe a la diferencia de presión parcial sobre la membrana y depende ampliamente de su permeabilidad. La membrana retiene el metano mientras que la mayor parte de dióxido de carbono pasa a través de ella. Una sola unidad de separación no permite una separación completa de metano y dióxido de carbono. Sin embargo, los procesos de separación multietapas pueden lograr un metano con una pureza superior a 96 % aunque la presión necesaria para esta operación puede ser tan alta como 40 bar. La membrana sólida construida a partir de polímeros de celulosa-acetato tiene una permeabilidad para  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , 20 y 60 veces superior al  $\text{CH}_4$ , respectivamente. Una de las primeras plantas industriales de este tipo fue construida en Bruck (Austria) en 2007 con membranas de Air Liquide Medal™. La principal desventaja de los sistemas que utilizan membranas radica en la necesidad de presurizar la alimentación para poder llevar a cabo la separación y la durabilidad de la membrana que se limita a unos 5-10 años. Además se requieren altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la corriente de biogás [12, 27, 32]. La Figura 1.7 muestra una instalación para purificación de biogás basada en la tecnología de membranas situada en Poundbury (Reino Unido).



**Figura 1.7** Planta de purificación de biogás mediante la tecnología de separación con membranas. Poundbury (Reino Unido). Capacidad:  $650 \text{ Nm}^3 \text{ hora}^{-1}$  Imagen de DMT [27].

### 1.2.1.3 SEPARACIÓN CRIOGÉNICA

Esta tecnología se basa en que los diferentes compuestos químicos tienen distintos puntos de ebullición. La temperatura de ebullición del  $\text{CH}_4$  es de  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  a presión atmosférica y la del  $\text{CO}_2$  es de  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto significa que se puede separar el  $\text{CO}_2$  del metano en forma de líquido, enfriando la mezcla gaseosa a alta presión. Además, si se sigue enfriando y se condensa el  $\text{CH}_4$  se consigue separar del  $\text{N}_2$ , que tiene un punto de ebullición aún menor. Por este motivo, esta tecnología puede ser interesante para la purificación de biogás de vertedero que puede tener concentraciones de  $\text{N}_2$  relativamente elevadas. En la separación criogénica, el biogás crudo es comprimido a aproximadamente 80 bar. La compresión se realiza en múltiples etapas. El gas comprimido se seca para evitar que se congele durante el proceso de enfriado. El biogás es enfriado en intercambiadores en varias etapas, en función de la composición de partida y el  $\text{CO}_2$  condensado es recuperado en un separador. El  $\text{CO}_2$  es además procesado para recuperar el metano disuelto, que es reciclado a la entrada de gas. A partir de este proceso se obtiene metano con más del 97 % de pureza. Entre las desventajas de esta tecnología están el consumo elevado de energía para la refrigeración, la necesidad de eliminar impurezas que puedan congelarse y bloquear el equipo, así como los elevados costes energéticos

asociados al proceso [33]. En el sistema GPP<sup>®</sup> de Gastreatment Services B.V. Company, el biogás se comprime a 17-26 bar y es enfriado a -25 °C, eliminándose el agua, H<sub>2</sub>S y demás contaminantes. El CO<sub>2</sub> es eliminado en dos etapas: en la primera etapa, el gas es enfriado a una temperatura entre -50 °C y -59 °C donde el 30-40 % del CO<sub>2</sub> se condensa. En una segunda etapa, el CO<sub>2</sub> remanente es eliminado como sólido. Esta compañía está desarrollando el sistema GPP plus, el cual permite obtener metano líquido como subproducto. Este sistema opera en una planta piloto en los Países Bajos desde principios de 2009. Otra planta piloto basada en la esta tecnología se encuentra en Victoria (Canadá) y fue diseñada en el año 2000 por Prometheus. La primera planta a escala comercial con una producción de 19 m<sup>3</sup> de metano líquido al día (véase Figura 1.8) fue construida en Bowerman Landfill (EEUU), bajo una colaboración entre Prometheus y Montauk Energy Capital [19].

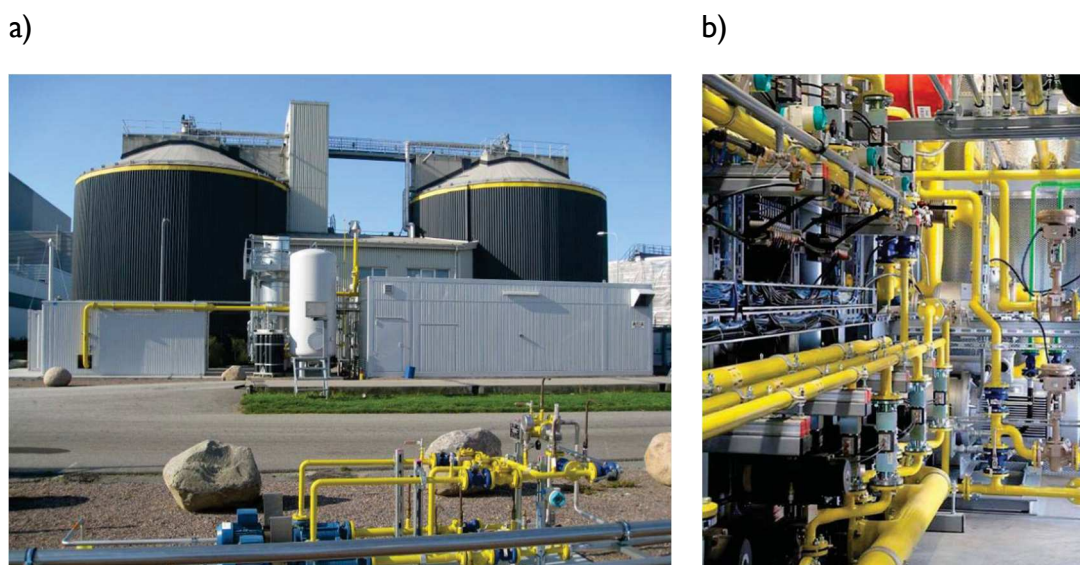


**Figura 1.8** Planta de purificación de biogás mediante separación criogénica (EEUU) [34].

#### 1.2.1.4 ADSORCIÓN CON SÓLIDOS

Los procesos de adsorción involucran la transferencia de un componente en la corriente de biogás a la superficie de un material sólido donde se concentra, principalmente, como resultado de fuerzas físicas de tipo van der Waals. Los materiales adsorbentes que se utilizan habitualmente son carbón activado, gel de sílica, alúmina o zeolitas. Estos materiales se caracterizan por tener una alta superficie específica. Industrialmente los procesos de adsorción involucran una o varias columnas de sólido adsorbente dependiendo de si se quiere funcionar en discontinuo o en continuo. Para realizar el proceso en continuo y así reducir el consumo energético de compresión, se necesitan normalmente tres o cuatro columnas de modo que cada una se encuentre en una etapa del proceso: adsorción, despresurización, desorción y presurización son las etapas fundamentales. En la etapa de adsorción se introduce el biogás presurizado (4-10 bar) en una columna; el CO<sub>2</sub> se adsorbe, principalmente, aunque también cierta cantidad de CH<sub>4</sub>, y el resto de componentes atraviesa el lecho obteniéndose un bio-metano de gran pureza (CH<sub>4</sub> > 95 %) (esta corriente se denomina *refinado*). Por su parte, el producto obtenido en la etapa de desorción está enriquecido en la especie que se adsorbe preferentemente (i.e., CO<sub>2</sub>), y recibe el nombre de *extracto* [35]. La regeneración del adsorbente se consigue reduciendo la presión o incluso con un ligero vacío, con lo que se logra la desorción de CO<sub>2</sub> y las pequeñas cantidades restantes de CH<sub>4</sub>. Entre las ventajas de esta tecnología se encuentra la baja demanda energética y bajas emisiones. La principal desventaja es la necesidad de eliminar en una etapa previa el H<sub>2</sub>S ya que se adsorbe irreversiblemente en la mayoría de los adsorbentes [7]. Las plantas existentes para purificación de biogás basadas en tecnología de adsorción pueden procesar caudales desde 10 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> hasta 10000 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> [14].





**Figura 1.9** Planta de purificación de biogás mediante un proceso PSA en Suecia. Imagen de E.ON Gas [27].

Estas serían las principales tecnologías empleadas en la actualidad para la purificación de biogás. En el *Capítulo 2* se describirá en detalle el fundamento de la adsorción con sólidos y, en particular, de los procesos de adsorción con oscilación de presión (*PSA*, acrónimo del inglés *Pressure Swing Adsorption*), ya que ésta será la tecnología propuesta para la separación de dióxido de carbono y metano en el marco de la presente tesis doctoral. En la *Figura 1.9* se muestran dos imágenes de una planta *PSA* para purificación de biogás en Suecia. A continuación se resumen las características que debe reunir un buen material adsorbente de  $\text{CO}_2$ .

## 1.2.2 MATERIALES ADSORBENTES DE $\text{CO}_2$

La elección del material que adsorba selectivamente el dióxido de carbono de la corriente de biogás es crucial para el funcionamiento de la unidad de purificación basada en tecnología de adsorción. El adsorbente es un sólido poroso con un área específica elevada a fin de maximizar el contacto sólido-gas.

Existen diversos adsorbentes capaces de llevar a cabo la separación de  $\text{CO}_2$  de una corriente de biogás constituida, principalmente, por una mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Algunos materiales adsorbentes presentan fuertes interacciones con el  $\text{CO}_2$  y

adsorben grandes cantidades de este gas en comparación con el metano. Esos materiales son denominados como *adsorbentes basados en el equilibrio* y algunos ejemplos son: carbones activados [36, 37], zeolita 13X [37], gel de sílice [38] y compuestos organometálicos (MOF, acrónimo del inglés *Metal-Organic Framework*) [39, 40]. Otros materiales tienen capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> muy similares, pero son capaces de separarlos gracias al tamaño controlado de sus microporos. Estos son conocidos como *adsorbentes basados en la cinética* y entre ellos destacan los tamices moleculares [41], SAPO-34 [42], clinoptilolitas [43], DDR zeolitas [44] y titanosilicatos [45].

La zeolita 13X, ampliamente estudiada, presenta elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y alta selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [46]. Sin embargo, sus elevadas entalpías de adsorción de CO<sub>2</sub> conllevan que la desorción deba realizarse a temperaturas más elevadas [47]. Además, aunque las zeolitas naturales presentan un coste reducido, las zeolitas sintéticas son significativamente más caras que, por ejemplo, los carbones activados.

Los compuestos organometálicos (MOF) son una nueva generación de materiales híbridos, formados por estructuras tridimensionales de iones metálicos unidos por puentes orgánicos. Su ventaja principal es su elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (especialmente a presiones elevadas; a presión atmosférica sus capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> se sitúan en torno al 10 % en masa). La principal desventaja de estos materiales es que presentan adsorción preferencial de agua [48].

Los carbones activados también han atraído mucho interés como adsorbentes de CO<sub>2</sub>. Son carbones porosos amorfos que pueden ser preparados por pirólisis de diversas resinas carbónicas, carbón mineral, cenizas volantes, o biomasa [49]. Las principales ventajas de los carbones activados frente a otros materiales adsorbentes de CO<sub>2</sub> son:

- Presentan adsorción preferencial de  $\text{CO}_2$  frente a  $\text{CH}_4$ .
- Su química superficial puede ser modificada para potenciar aún más su afinidad por el  $\text{CO}_2$ .
- Su naturaleza hidrófoba hace que tengan una menor sensibilidad frente al agua que otros adsorbentes.
- El calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  se sitúa en torno a  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ , significativamente menor que el que presentan otros adsorbentes. Por tanto, son energéticamente menos intensivos para su regeneración.
- Son materiales con un coste reducido comparado con otros adsorbentes de  $\text{CO}_2$ .

La selección de un adsorbente adecuado para la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  responde a criterios termodinámicos (equilibrio de adsorción) y cinéticos. Se deben considerar las isothermas de adsorción de todos los componentes de la mezcla, en las condiciones de presión y temperatura de operación. La adsorción es un proceso exotérmico y, como tal, las variaciones de temperatura en el lecho de adsorción van a influir tanto en el equilibrio de adsorción como en la transferencia de materia. La regenerabilidad también es un parámetro determinante a la hora de seleccionar un adsorbente de  $\text{CO}_2$ , ya que solamente se va a aprovechar la fracción de la capacidad de adsorción que corresponde a la adsorción reversible.

### I.3 OBJETIVOS DE LA TESIS

La presente Tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto ENE2011-23467 titulado *Aplicación y optimización de procesos de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> en corrientes de biogás y biohidrógeno (CABIOGASHIDRO)*, financiado por el Programa Nacional de Investigación y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

El Objetivo Principal del trabajo se ha enfocado hacia la obtención de adsorbentes de bajo coste a partir de residuos biomásicos, con elevada capacidad de adsorción y capaces de separar el CO<sub>2</sub> de mezclas binarias CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> representativas de una corriente de biogás.

En el *Bloque 1* del *Capítulo 4* de la presente memoria se describe el proceso de obtención de los adsorbentes de bajo coste a partir de huesos de cerezas. Los objetivos específicos de esta parte del trabajo se resumen a continuación:

- Preparación, mediante procedimientos sencillos y respetuosos con el Medio Ambiente, de carbones activados a partir de residuos biomásicos con un elevado desarrollo textural.
- Determinación de las condiciones óptimas de activación (temperatura, rendimiento del sólido, velocidad de calentamiento), con objeto de obtener adsorbentes con capacidades elevadas de captura de CO<sub>2</sub>. En este sentido, se ha evaluado la influencia de esos tres parámetros mediante la aplicación de la Metodología de Superficies de Respuesta.
- Caracterización físico-química de dichos carbones activados.
- Determinación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los carbones preparados mediante la determinación de isothermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 30 °C y hasta 10 bar de presión, usando una balanza de suspensión magnética de alta presión. Evaluación de la selectividad en mezclas gaseosas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

En el *Bloque II* del *Capítulo 4* se describe el equilibrio de adsorción de los carbones activados óptimos obtenidos previamente. Los objetivos específicos de esta etapa han sido los siguientes:

- Evaluación de la adsorción en el equilibrio de los principales componentes del biogás ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) a diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C) y hasta 10 bar de presión en condiciones estáticas.
- Predicción de la adsorción multicomponente de una mezcla equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a través del empleo de un modelo teórico.
- Evaluación de la selectividad, capacidad de trabajo y entalpía de adsorción de los adsorbentes para la separación de  $\text{CO}_2$  en una mezcla equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .
- Estimación del potencial de los adsorbentes para la purificación de biogás a través de indicadores de rendimiento en adsorción (*API*, acrónimo del inglés *Adsorption Performance Indicator*).

En el *Bloque III* del *Capítulo 4* se describe la evaluación del comportamiento dinámico de los adsorbentes biomásicos preparados en condiciones representativas de un proceso PSA para purificación de biogás, alimentando mezclas equimolares  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a distintas presiones y en condiciones isoterma. Los objetivos específicos de esta etapa han sido los siguientes:

- Obtención de curvas de ruptura con mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en condiciones variables de presión y a temperatura constante, para determinar el tiempo de ruptura así como la capacidad máxima de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en condiciones dinámicas.
- Determinación de las condiciones óptimas de presión para cada carbón activado biomásico que permiten llevar a cabo la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mediante un proceso PSA.

Por último, cabe resaltar que los estudios cinéticos de adsorción son igualmente necesarios que los estudios termodinámicos de cara a la evaluación de la efectividad del proceso de adsorción. Por ello, en el *Bloque IV* del *Capítulo 4* se

presenta un estudio cinético sobre la influencia de la composición inicial de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  sobre la cinética de adsorción de  $\text{CO}_2$  en los carbones biomásicos.

De entre los objetivos específicos se destacan:

- Obtención de curvas de ruptura con mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en condiciones variables de composición y a presión y temperatura constantes, para determinar las cinéticas de adsorción de  $\text{CO}_2$  para cada carbón activado biomásico.
- Determinación de parámetros cinéticos mediante aplicación de modelos basados en las cinéticas de reacción de adsorción.
- Identificación de mecanismos de transferencia de materia en el proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  mediante aplicación de modelos difusionales.



*CAPÍTULO 2*

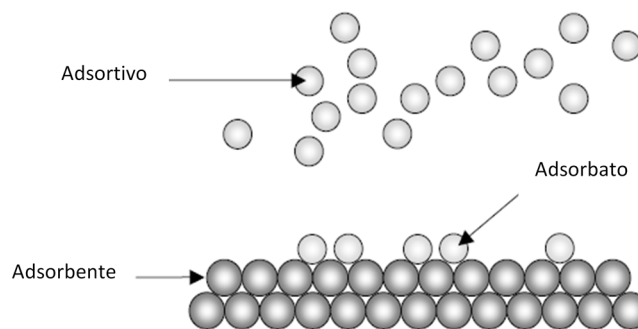
**FUNDAMENTOS TEÓRICOS**





## 2.1 FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN

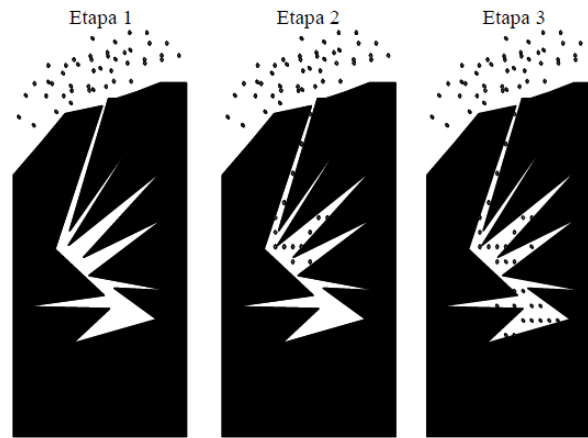
La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, en mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato (véase Figura 2.1). La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida [50]. La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en la superficie no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre con los átomos situados en el seno del sólido [51].



**Figura 2.1** Esquema que ilustra el adsorbente, el adsorbato y el adsorbtivo [52].

El proceso de adsorción transcurre en una serie de etapas sucesivas como se muestra en la Figura 2.2:

- I *Difusión externa.* El adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido; para ello debe vencer la resistencia de una fina capa acumulada alrededor del adsorbente (interfase sólido-fluido).
- II *Difusión interna.* Debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser inferior al 1 % del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido.
- III *Adsorción del adsorbato.* En esta etapa el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente.



**Figura 2.2** Etapas del proceso de adsorción [53].

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

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

La diferencia fundamental entre ambos es que en el caso de la fisorción la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. Como consecuencia, fisorción y quimisorción presentan diferencias significativas tales como las que se resumen en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Diferencias entre adsorción física y química [54, 55].

FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La adsorción se produce en mono o multicapa.</li> <li>- Entalpía de adsorción similar a la del calor de licuefacción: 10-20 kJ mol<sup>-1</sup>.</li> <li>- Inespecífico: tiene lugar en cualquier sistema sólido-gas.</li> <li>- Exotérmica.</li> <li>- Proceso reversible: el adsorbato mantiene su identidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La adsorción se produce en monocapa.</li> <li>- Entalpía de adsorción característica de una reacción química: 40-400 kJ mol<sup>-1</sup>.</li> <li>- Específico.</li> <li>- Exotérmica o endotérmica.</li> <li>- Proceso reversible o irreversible: el adsorbato puede modificar su estructura química.</li> </ul>

En ocasiones no es sencillo distinguir entre ambos tipos de adsorción, ocurriendo situaciones intermedias [51]. En el caso de que tanto la fisisorción como la quimisorción sean apreciables, se recomienda usar el término sorción. La mayoría de los procesos de separación basados en adsorción se basan en la adsorción física, ya que la quimisorción se produce en una monocapa y las capacidades de adsorción alcanzables son limitadas para conseguir una operación económicamente viable [35]. Asimismo, el proceso de adsorción física puede revertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente transcurre con mayor lentitud que el proceso físico.

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbente (superficie) y el adsorbato. La adsorción física es invariablemente exotérmica, como se deduce de los argumentos termodinámicos. Así, para que tenga lugar la adsorción física en una cantidad significativa, la variación de energía libre ( $\Delta G$ ) del proceso de adsorción debe ser negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Teniendo en cuenta que la molécula adsorbida tiene a lo sumo dos grados de libertad en movimientos de traslación, y la libertad rotacional de la molécula adsorbida siempre es menor que la de la molécula en la fase fluida, el cambio de

entropía de adsorción es necesariamente negativo ( $\Delta S = \Delta S_{ads} - \Delta S_{gas}$ ), por lo que para que la energía libre de Gibbs sea negativa la variación de entalpía debe ser necesariamente negativa (proceso exotérmico).

Un proceso de adsorción viene determinado por la termodinámica y/o la cinética. En la mayoría de los casos, los procesos están controlados por el equilibrio de adsorción. Sin embargo, incluso en estos casos, la resistencia a la transferencia de materia juega un papel importante, ya que reduce el rendimiento en comparación con el caso ideal predicho por el equilibrio. Por tanto, el conocimiento de la cinética y del equilibrio de adsorción es necesario para estimar la viabilidad de un material como adsorbente para una aplicación determinada.

### 2.1.1 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

La adsorción y desorción se producen simultáneamente y de manera continua. Mientras el soluto se va acumulando en la superficie del material sólido adsorbente, se produce una disminución en la concentración del adsorbato en la solución, provocando una disminución de la velocidad de adsorción a medida que disminuye la diferencia de concentraciones entre ambas fases. Al tiempo que disminuye la velocidad de adsorción, aumenta la de desorción, y viceversa.

El equilibrio de adsorción se alcanza cuando existe una proporción definida de soluto repartida entre las dos fases, fluida y sólida; en ese momento, las velocidades de adsorción y de desorción se igualan y ya no se produce más acumulación de adsorbato en la superficie del sólido. Se trata de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema: adsorbente, adsorbato y adsorptivo.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de una separación basada en el equilibrio de adsorción, por lo que, a continuación, se explicarán algunos conceptos generales que serán útiles para la interpretación y discusión de los resultados presentados.

### 2.1.1.1 POROSIDAD DEL ADSORBENTE

La textura porosa del adsorbente juega un papel determinante en la adsorción. La accesibilidad de un adsorbato al sistema de poros del adsorbente depende del tamaño molecular del adsorbato y del tamaño de poro. La IUPAC clasifica los poros según su tamaño en tres grupos: microporos, mesoporos y macroporos [56]:

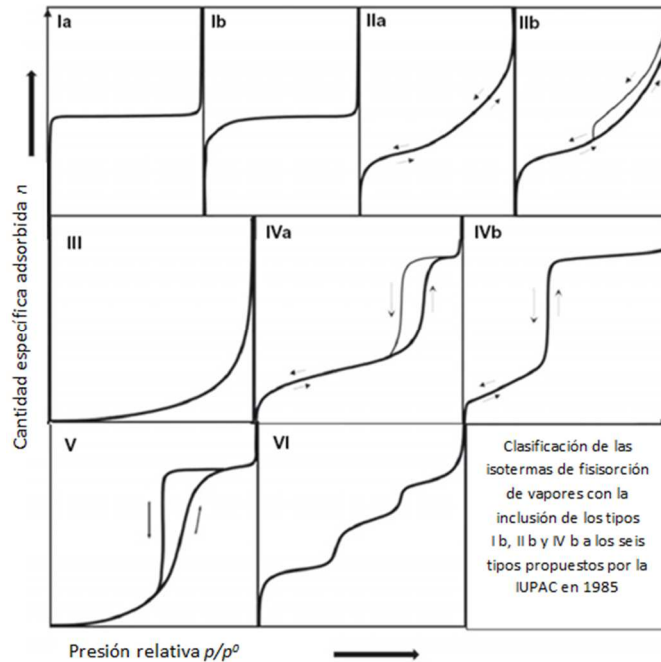
Microporos	Tamaño inferior a 2 nm. La adsorción en ellos ocurre a través de su llenado, sin producirse efectos de condensación capilar. La energía de adsorción es mayor que en los mesoporos o en superficies no porosas, debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción en las paredes opuestas de los microporos. Generalmente se distingue entre microporos estrechos (< 0,7 nm) y microporos anchos o supermicroporos (> 0,7 nm).
Mesoporos	Tienen un tamaño de poro en el rango de 2 a 50 nm.
Macroporos	Tamaño superior a 50 nm. No contribuyen significativamente al área superficial del adsorbente, en contraposición a los mesoporos y fundamentalmente a los microporos.

### 2.1.1.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida para un sistema adsorbente-adsorbato dependerá sólo de la presión. La representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión se conoce como isoterma de adsorción. Generalmente la presión se expresa en términos de presión relativa ( $p/p^0$ ), donde  $p^0$  es la presión de vapor (o de saturación) del adsorbato a la temperatura de adsorción.

La mayoría de las isotermas de adsorción han sido clasificadas, según su forma, en seis tipos. Esta clasificación, recomendada por la IUPAC, procede de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [57]. Sin

embargo, durante los últimos 30 años se han identificado varios nuevos tipos de isothermas. La clasificación actualizada propuesta para las isothermas de adsorción se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3** Clasificación de las isothermas de adsorción recomendada por la IUPAC [58].

A continuación se resumen las principales características de cada uno de los tipos de isothermas:

Tipo I

Representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. La cantidad adsorbida tiende a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesible al adsorbato. *Tipo Ia* representa materiales con microporos muy estrechos ( $< 1 \text{ nm}$ ); *Tipo Ib* es una variante donde los microporos son microporos anchos y, por ello, la concavidad es mucho más marcada en este caso que en el anterior, llegando igualmente a alcanzar una meseta de adsorción.

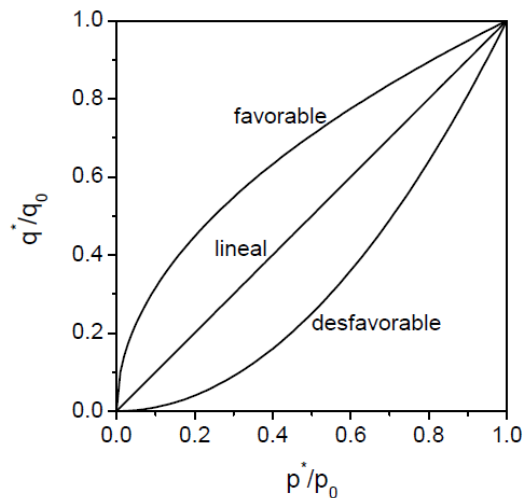
Tipo II	<p>En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. <i>Tipo IIa</i> es frecuente en sólidos meso y macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Se caracteriza porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción; la adsorción-desorción es totalmente reversible. <i>Tipo IIb</i> es típica de agregados no-rígidos, como cementos o pigmentos. La desorción origina un ciclo de histéresis, a presiones relativas altas y aparece un bucle tipo H, generalmente debido a condensación intra-particular.</p>
Tipo III	<p>Representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles. Característica de sólidos macroporosos o no porosos.</p>
Tipo IV	<p><i>Tipo IVa</i> es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación capilar en los mesoporos. <i>Tipo IVb</i>, por el contrario, no presenta bucle de histéresis sino un único escalón en la adsorción y en la desorción. Se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.</p>
Tipo V	<p>Al igual que el Tipo III, representan interacciones débiles adsorbente-adsorbato.</p>
Tipo VI	<p>Isoterma escalonada. Asociada a una adsorción capa a capa sobre superficies uniformes. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. No es muy habitual.</p>



**Equilibrio favorable y desfavorable**

Para estudiar la dinámica de adsorción en lecho fijo es conveniente clasificar las isothermas de adsorción como favorables, lineales o desfavorables, dependiendo de la forma que tenga la representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión parcial (o concentración, en el caso de líquidos).

En las isothermas favorables, la cantidad adsorbida adimensional siempre es mayor que la concentración adimensional en la fase fluida, mientras que en las desfavorables ocurre lo contrario (véase la Figura 2.4). Esta clasificación asume que la dirección de la transferencia de materia es desde la fase fluida hacia el sólido (proceso de adsorción). En caso contrario, los estados inicial y final se intercambian, por lo que una isoterma favorable para la adsorción es desfavorable para la desorción, y viceversa.



**Figura 2.4** Representación de equilibrio lineal, favorable y desfavorable [59].

El hecho de que la isoterma sea favorable o desfavorable influye en la forma del frente de concentración que avanza a lo largo del lecho durante el proceso de adsorción. Cuando la isoterma es favorable se forma un frente brusco durante la adsorción, en forma de escalón, que permite un mayor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del sólido, pero durante la desorción el frente formado es

disperso, y esto provoca que la desorción sea más difícil. En el caso en estudio, separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mediante adsorbentes biomásicos, la adsorción es reversible y, por tanto, una isoterma demasiado favorable aunque facilitaría el proceso de adsorción, dificultaría la posterior desorción.

### 2.1.1.3 MODELOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE GASES PUROS

Existen diversos modelos para tratar de describir las isotermas de adsorción, tanto teóricos como empíricos. En muchos casos los modelos teóricos (modelo de Langmuir, teoría potencial de Polanyi, etc.) no son capaces de describir adecuadamente los datos experimentales, debido a la complejidad del adsorbente y a las interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, variables que afectan sobre todo a la heterogeneidad energética del sistema adsorbato-adsorbente. Para afrontar este problema, se pueden utilizar modelos empíricos, que permitan reproducir los datos experimentales con ecuaciones relativamente sencillas.

En el diseño de equipos de adsorción se emplean frecuentemente dichos modelos empíricos, debido a que por su sencillez facilitan el tratamiento matemático. Los modelos empíricos disponibles en la bibliografía son numerosos, pero cabe destacar dos por su sencillez, capacidad para ajustar datos experimentales en un amplio abanico de condiciones y que han sido utilizados en el presente trabajo: el modelo de Sips [60] y el modelo de Toth [61, 62].

#### **Modelo de Sips**

Este modelo fue propuesto por Robert Sips en 1948 [63]. Es una combinación de las isotermas de Langmuir [64] y Freundlich [65].

La ecuación del modelo de Sips tiene la siguiente forma:

$$q_e = \frac{q_s(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $P$  es la presión en cada punto de la isoterma,  $b$  es una constante de equilibrio que define la afinidad por la adsorción,  $q_s$  es la capacidad de adsorción en condiciones de saturación y  $n$  es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema adsorbato-adsorbente, y suele tomar un valor superior a la unidad. Cuanto más alejado de la unidad más heterogéneo es el sistema [66]. El modelo de Sips supone una mejora respecto al modelo de Freundlich, ya que predice un límite superior para la capacidad de adsorción. Sin embargo, a bajas concentraciones de adsorbato, la isoterma de Sips se reduce a la isoterma de Freundlich y, por tanto, no obedece la ley de Henry [67].

La adsorción física es un proceso exotérmico que se ve favorecido por las bajas temperaturas, al contrario que la desorción, que se favorece con el incremento de la temperatura. Cuando se trata de concentraciones lo suficientemente bajas, la relación de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry) [66]:

$$q_e = K'P \quad \text{Ecuación 2.3}$$

siendo  $q_e$  la cantidad adsorbida en el equilibrio,  $P$  la presión parcial del adsorbato y  $K'$  es la constante de proporcionalidad, también llamada constante de Henry.

### **Modelo de Toth**

Toth modificó en 1971 el modelo de Langmuir para reducir el error entre los datos experimentales y los predeterminados por el modelo [68, 69]. Esta ecuación, desarrollada para la adsorción en sistemas heterogéneos, se expresa como:

$$q_e = \frac{q_s(bP)}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde, al igual que en el modelo de Sips,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $P$  es la presión en cada punto de la isoterma,  $b$  es una constante de equilibrio que define la afinidad por la adsorción,  $q_s$  es la capacidad de adsorción en condiciones de saturación, y  $t$  es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad

del sistema, y suele tomar un valor inferior a la unidad. A medida que  $t$  se aleja de la unidad, el sistema es más heterogéneo. Cuando el sistema es homogéneo, el parámetro de heterogeneidad  $t$  es igual a la unidad, y la ecuación de Toth se reduce a la isoterma de Langmuir y, en la región de bajas presiones, a la Ley de Henry.

Dada su simplicidad y el buen ajuste que proporciona, tanto en la región de bajas como de altas presiones [70], la ecuación de Toth es ampliamente utilizada para el ajuste de datos empíricos de adsorción de numerosos adsorbatos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.) en carbones activados y zeolitas [66].

Como ocurre con otras ecuaciones de ajuste, es necesario establecer la dependencia de los parámetros de equilibrio con la temperatura, para la extrapolación del equilibrio a distintas temperaturas, así como para el cálculo del calor isostérico de adsorción. Por lo tanto, el ajuste de las ecuaciones de Sips y Toth es dependiente de la temperatura, y los parámetros  $b$  y  $n/t$  también lo son (los parámetros  $b$  y  $n/t$  son, además, específicos de la combinación adsorbato-adsorbente). Teniendo en cuenta dicha dependencia con la temperatura, los modelos se completan con las siguientes expresiones:

$$b = b_0 \exp \left[ \frac{Q}{RT_0} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$q_s = q_{s0} \exp \left[ \chi \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$t = t_0 + \alpha \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad \text{Ecuación 2.8}$$

donde  $b_0$  es la constante de afinidad de adsorción a la temperatura de referencia,  $T_0$ ,  $\alpha$  y  $\chi$  son parámetros de ajuste que carecen de fundamento teórico,  $n_0$  y  $t_0$  indican la heterogeneidad del sistema a la temperatura de referencia ( $T_0$ ) y  $Q$  es el calor

isostérico de adsorción a cobertura 0,5 y 0 en el caso del modelo de Sips y Toth, respectivamente.

Los modelos multitemperatura de Sips y Toth presentan una gran flexibilidad y capacidad para predecir la adsorción a cualquier temperatura, dentro del intervalo de temperaturas estudiado [71-73].

### 2.1.1.4 MODELOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE MEZCLAS DE GASES

La investigación académica se ha centrado en estudiar mecanismos de adsorción de gases puros. Sin embargo, la mayoría de aplicaciones industriales implican mezclas de gases y, por tanto, complejos fenómenos de co-adsorción. En el caso de que exista más de un adsorbato con afinidad hacia la superficie, se establece una competencia entre ellos por unirse al adsorbente. Aquí entran en juego tanto la afinidad de cada componente hacia el sólido como su concentración en la mezcla. Para describir el equilibrio en estos casos, se deben utilizar isothermas multicomponente. Los modelos multicomponente pueden tener una base teórica, como es el caso de la Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (IAST, acrónimo del inglés *Ideal Adsorbed Solution Theory*) [74, 75]; o ser de naturaleza empírica, como es el caso del modelo de Sips extendido [35] o del modelo de Toth extendido [76].

En este trabajo se han empleado el modelo de Sips extendido y la Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (IAST) para describir la adsorción de mezclas de dióxido de carbono y metano en adsorbentes biomásicos. A continuación se presenta una descripción más detallada de dichos modelos.

#### **Modelo de Sips extendido**

El modelo de Sips extendido, similar a la ecuación extendida de Langmuir para adsorción multicomponente, presenta la siguiente forma [66]:

$$q_i = \frac{q_s (b_i y_i P)^{1/n}}{1 + \sum_{j=1}^N (b_j y_j P)^{1/n}} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

donde  $i$  representa el componente de la mezcla cuya adsorción se va a representar,  $y_i$  es la fracción molar de cada componente en la mezcla (denotada por el subíndice  $i$ , si se trata del componente a estudiar, o  $j$ , si se trata de todos los componentes de la mezcla) en fase gas, y  $N$  es el número total de componentes de la mezcla de gas.

### **Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (IAST)**

La Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (IAST) fue propuesta por Myers y Prausnitz en 1965 [75]. Esta teoría se fundamenta en la equivalencia termodinámica de la tensión superficial de cada soluto en el equilibrio y permite predecir la adsorción de una mezcla a partir de las isothermas de adsorción de los componentes individuales sobre el mismo adsorbente.

Se basa en el concepto de solución ideal adsorbida y, utilizando la termodinámica clásica superficial, se obtiene una expresión análoga a la ley de Raoult. La idea esencial del cálculo reside en asumir que en una solución ideal, la presión parcial de un componente adsorbido está determinada por el producto de la fracción molar en la fase adsorbida y la presión que podría ejercer como componente adsorbido puro a la misma temperatura y presión superficial de la mezcla [75].

Por lo tanto, para un componente  $i$  en una solución ideal con fracción molar en la fase adsorbida  $x_i$ :

$$p_i = Py_i = p_i^0(\pi)x_i \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1; \sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad \text{Ecuación 2.11}$$

donde  $p_i$  es la presión parcial del componente  $i$  en fase gas,  $P$  es la presión total en la fase gas,  $y_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la fase gas, y  $p_i^0(\pi)$  es la presión de cada componente  $i$  puro a la misma presión superficial  $\pi$  de la mezcla. La presión superficial por unidad de área se relaciona con  $p_i^0$  de cada componente  $i$  mediante la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\pi A = RT \int_0^{p_i^0} \frac{q_i(p_i)}{p_i} dp_i = \text{constante} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

donde  $A$  es el área superficial por unidad de masa de adsorbente y  $q_i(p_i)$  es la isoterma de adsorción del componente  $i$  puro dada por cualquier modelo de isoterma que se ajuste a los datos experimentales. La cantidad de componente adsorbido se puede calcular mediante la Ecuación 2.13, donde  $q_t$  es la cantidad adsorbida total:

$$\frac{1}{q_t} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i^0} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

$$q_i = q_t x_i \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Según Ahmadpour *et al.* [77], la ecuación del modelo de Sips extendido (Ecuación 2.9) sólo corresponde a un caso especial de heterogeneidad energética superficial. Para carbones activados normales, en los cuales los sitios energéticos están altamente correlacionados, se debería usar la teoría IAS. Aplicando IAST con el concepto de la presión de los componentes puros se obtiene la siguiente expresión [78]:

$$q_i = \frac{q_s b_i y_i P (\sum_{k=1}^N b_k y_k P)^{(1/n)-1}}{1 + (\sum_{k=1}^N b_k y_k P)^{1/n}} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

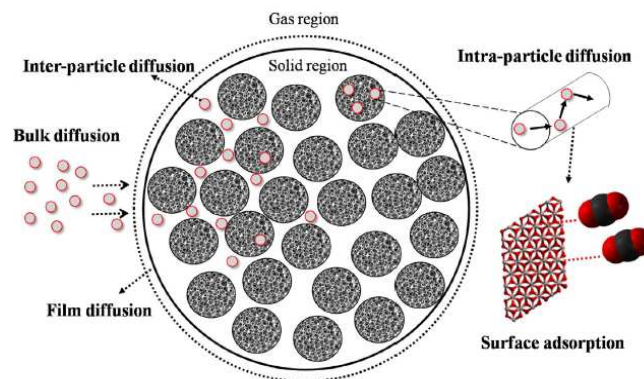
La Ecuación 2.15 representa la expresión analítica del modelo IAST en conjunción con el modelo Sips para mezclas de gases, donde  $i$  representa el componente de interés, y es la fracción molar de cada componente en la mezcla (denotado por el subíndice  $i$  o  $k$ ) en la fase gas, y  $N$  es el número total de componentes de la mezcla de gases. Cuando  $n = 1$ , la expresión se iguala a la del modelo de Sips extendido.

## 2.1.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos que poseen un elevado desarrollo superficial. Tanto para estimar la viabilidad de un material como adsorbente como para el correcto diseño de los equipos de adsorción es necesario conocer, no sólo datos del equilibrio del proceso sino la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio, es decir, la cinética de adsorción.

En el proceso de adsorción en fase gas (véase Figura 2.5), el soluto viaja desde el seno del gas hasta el centro activo en la superficie del sólido donde se produce la adsorción. Este proceso transcurre en varias etapas de transporte en serie como se resume a continuación [79]:

- Transporte externo del soluto desde el seno de la fase gas hacia la película de gas que rodea al adsorbente.
- Transferencia de soluto a través de la capa límite hacia la superficie del adsorbente.
- Difusión inter-particular.
- Difusión interna o intra-particular en el interior de la porosidad del sólido hasta los centros activos de adsorción.
- Adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (etapa de adsorción).



**Figura 2.5** Esquema de las etapas de adsorción desde el punto de vista cinético [80].



Desde el punto de vista cinético, la etapa final de adsorción es la más rápida de todas; de hecho se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración de soluto en el gas. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión intra-particular serán los factores limitantes que condicionarán la transferencia de materia durante el proceso de adsorción.

La transferencia de materia en sólidos porosos responde, generalmente, a mecanismos difusionales representados por la Ley de Fick. Las etapas de difusión transcurren en serie, por lo que la velocidad global del proceso vendrá determinada por la etapa más lenta, que se denomina controlante. Sin embargo, no siempre una de las etapas es mucho más rápida que las otras, por lo que en estos casos la velocidad global del proceso estará condicionada en mayor o menor grado por ambas etapas.

### 2.1.2.1 MODELOS CINÉTICOS

Existen muchos modelos que permiten describir la cinética del proceso de adsorción en un sólido poroso. Globalmente pueden clasificarse en dos grandes grupos: los modelos basados en las cinéticas de reacción de adsorción y los modelos difusionales basados en el mecanismo de difusión descrito por la ley de Fick. Los primeros tratan de reproducir los datos experimentales de la concentración, en fase gas ( $C_t$ ) o sólida ( $q_t$ ) y entendida como una media espacial, frente al tiempo ( $t$ ) y estudian la cinética global. Los segundos, más complejos y con base física, deben ser capaces de representar las etapas de difusión externa e interna de las que consta el proceso global de adsorción. A continuación se describen brevemente los modelos cinéticos desarrollados en el marco de la presente Tesis.

**Modelo de pseudo-primer orden**

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la cantidad adsorbida en el equilibrio y la cantidad adsorbida a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [81]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2.16}$$

donde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo-primer orden,  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) se corresponden con las capacidades de adsorción en el equilibrio y en un tiempo  $t$ , respectivamente. Integrando la Ecuación 2.16 entre las condiciones límite  $q_t = 0$  cuando  $t = 0$  y  $q_t = q_e$  cuando  $t = \infty$ , se obtiene la Ecuación 2.17:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 2.17}$$

De esta forma, representando los valores de  $\ln(q_e - q_t)$  frente a  $t$ , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción ( $k_1$ ) y la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) a partir de la pendiente y la ordenada, respectivamente.

El modelo de primer orden representa la interacción reversible entre adsorbente y adsorbato, adecuada para representar la adsorción de  $\text{CO}_2$  en adsorbentes físicos [82].

**Modelo de pseudo-segundo orden**

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. La ecuación de este modelo se muestra a continuación [83]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 2.18}$$

donde  $k_2$  ( $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Integrando la Ecuación 2.18 entre las condiciones límite  $q_t = 0$  cuando  $t = 0$  y  $q_t = q_e$  en el instante  $t = \infty$  se obtiene la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Si se representa  $t/q_t$  frente a  $t$  se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de  $q_e$  y  $k_2$ , respectivamente. Este modelo representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa sobre la superficie del sólido [84, 85].

### Modelo de Avrami

La ecuación de Avrami fue originalmente desarrollada para describir la transición de fase y el crecimiento de cristales de materiales [86]. La forma general del modelo es la siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_A^{n_A} t^{n_A-1} (q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2.20}$$

donde  $k_A$  es la constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $n_A$  es el exponente de Avrami. Dicho exponente refleja los cambios de mecanismo que pueden tener lugar durante el proceso de adsorción [87, 88]. El exponente  $n_A$  representa el crecimiento dimensional de los sitios de adsorción; para  $n_A = 2$  significa crecimiento unidimensional,  $n_A = 3$  crecimiento en dos dimensiones, mientras que  $n_A = 4$  representa crecimiento tridimensional [89]. Para una adsorción homogénea en la que existe la misma probabilidad de que la adsorción ocurra en cualquier región para un tiempo dado,  $n_A = 1$  [90]. La forma integrada de la Ecuación 2.20 es:

$$q_t = q_e (1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}) \quad \text{Ecuación 2.21}$$

### **Modelo de difusión intra-particular**

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intra-particular está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido.

El modelo de difusión intra-particular desarrollado por Weber y Morris [91, 92] puede ser utilizado para la identificación de las etapas involucradas en el proceso de adsorción. Establece que si la difusión intra-partícula es la etapa controlante del proceso de adsorción, la capacidad de adsorción variará con la raíz cuadrada del tiempo, según la ecuación:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad \text{Ecuación 2.22}$$

donde  $k_{id}$  ( $\text{mol kg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) es la constante de velocidad de difusión intra-particular y  $C$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) es una constante que da idea del espesor de la película fluida (también denominada capa límite por traducción del término inglés, *boundary layer*) que rodea la superficie del adsorbente.

Teóricamente, si la difusión intra-particular es la única etapa controlante del proceso de adsorción, la representación de  $q_t$  frente  $t^{1/2}$  es una línea recta que pasa por el origen. Sin embargo, es común encontrar multilinealidad, lo cual revela diferentes etapas en el mecanismo de adsorción [79].

### **Modelo de Boyd**

El modelo de Boyd permite identificar si la etapa controlante de la transferencia de materia durante la adsorción es la difusión en la película fluida (capa límite) o la difusión en la partícula (difusión en el interior del entramado de poros).

El modelo de Boyd tiene en consideración que la difusión sigue la ley de Fick y puede describirse a través de la siguiente expresión [93, 94]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad \text{Ecuación 2.23}$$

donde,  $F$  expresa la relación de equilibrio alcanzada a cada tiempo de operación, mientras que  $B$  es una función matemática de  $F$ :

$$\text{Para } F > 0,85 \quad Bt = f(F) = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad \text{Ecuación 2.24}$$

$$\text{Para } F < 0,85 \quad Bt = f(F) = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left( \frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad \text{Ecuación 2.25}$$

Este modelo puede ser usado para predecir las etapas involucradas en el proceso de adsorción a través de la representación de  $Bt$  frente al tiempo. Si la representación es una línea recta y pasa por el origen, la velocidad de adsorción está controlada por la difusión en los poros. En cambio, si la representación no es una línea recta o simplemente es una recta que no pasa por el origen, se puede deducir que el proceso de adsorción es también controlado por el transporte del adsorbato a través de la capa límite [84, 95].

## 2.2 FUNDAMENTO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN

A escala industrial, un proceso de adsorción se opera mediante ciclos consecutivos cuyas etapas básicas son la adsorción y la regeneración. Generalmente, la separación de los componentes de una mezcla gaseosa se basa en la adsorción preferencial de uno o varios componentes de la mezcla (separación de equilibrio) aunque en otros casos, es la cinética de la adsorción la que determinará la separación. En la etapa de adsorción, se hace circular la alimentación por el lecho de adsorbente que adsorbe uno o varios componentes de la mezcla a separar, ya sea porque se trate del adsorbato de interés o bien porque se trate de una impureza que se desea eliminar, dejando pasar el resto de componentes de la mezcla. Cuando el lecho alcanza su capacidad máxima de adsorción, la alimentación se envía a otro lecho *fresco* mientras se procede a la regeneración del primer lecho saturado, y se

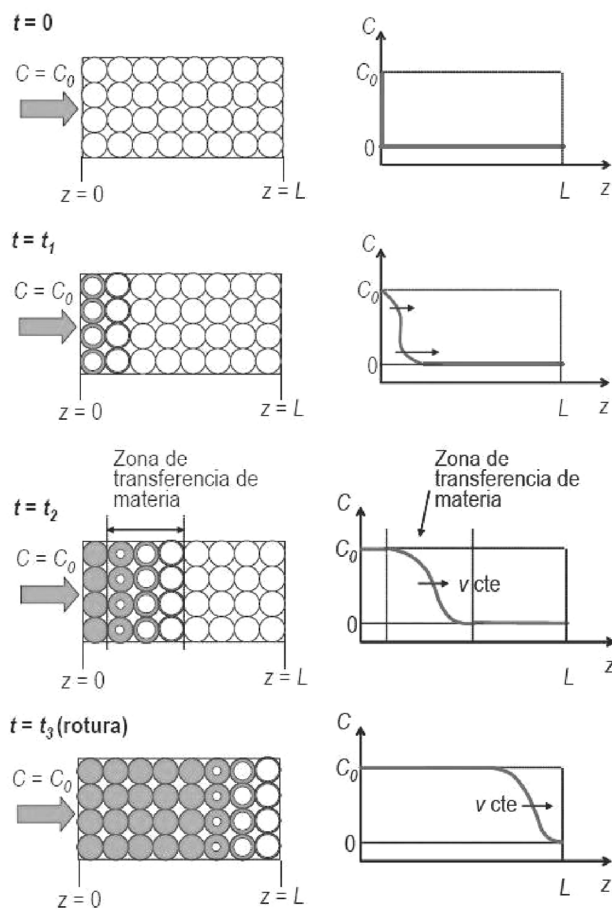
recuperan los componentes adsorbidos. Durante la etapa de adsorción, la fase gaseosa se empobrece de la especie que experimenta la adsorción preferencial, y el producto obtenido se denomina *refinado*. Por su parte, durante la etapa de desorción se obtiene un producto denominado *extracto*, que se encuentra enriquecido en la especie que se adsorbe preferentemente [35].

### 2.2.1 DINÁMICA DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

En un proceso de adsorción en lecho fijo, la concentración de adsorbato en la fase fluida y en la fase sólida, varía con el tiempo y la posición en el lecho (Figura 2.6). Se generan, por tanto, unos perfiles de concentración espacial y temporal en cuyo desarrollo pueden distinguirse una serie de etapas:

- En el instante inicial ( $t = 0$ ) el lecho se encuentra libre de adsorbato (lecho *fresco*) y se comienza a alimentar una corriente fluida con una concentración dada de adsorbato ( $C_0$ ), que permanecerá constante a lo largo del tiempo.
- Transcurrido un determinado tiempo ( $t = t_1$ ), el adsorbato comienza a difundir hacia el interior de las partículas con las que entra en contacto y su concentración en la fase fluida disminuye gradualmente desde la concentración inicial hasta cero (correspondiente al lecho *fresco*) como consecuencia de la adsorción.
- Transcurrido un determinado tiempo ( $t = t_2$ ), el adsorbente situado a la entrada del lecho alcanza la saturación, y la concentración adsorbida estará en equilibrio con la concentración en la alimentación que entra al lecho. En este momento, el adsorbente que se encuentra en las proximidades se encontrará parcialmente saturado y en las zonas más alejadas de la entrada el adsorbente estará intacto, *fresco*. Se genera, por tanto, una zona de transferencia de materia que irá avanzando con el tiempo a lo largo del lecho.
- Cuando la zona de transferencia de materia alcanza la salida del lecho ( $t = t_3$ ), comienza a detectarse adsorbato en la corriente de salida, en lo que

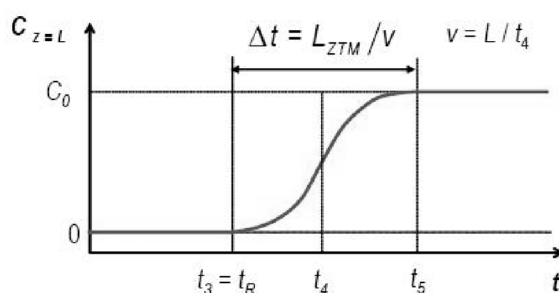
se conoce como ruptura del lecho (del inglés, *breakthrough*). El tiempo al que esto ocurre se denomina tiempo de ruptura y marca el final de la etapa de adsorción. Para tiempos superiores, la concentración de salida aumenta gradualmente hasta alcanzar la concentración de la corriente de alimentación, momento en el que se alcanza la saturación completa del lecho de adsorbente ( $t = t_5$ , véase Figura 2.7). Dicho tiempo dependerá del equilibrio, de la resistencia a la transferencia de materia y del tiempo de residencia de la alimentación en el lecho.



**Figura 2.6** Movimiento de la zona de transferencia de materia a través de un lecho de adsorbente y curva de ruptura asociada [59].

Una manera de estudiar el comportamiento dinámico de una columna de adsorción es considerar la respuesta del sistema, inicialmente libre de adsorbato, a

una perturbación en forma de escalón en la concentración de adsorbtivo en la corriente de alimentación. Se denomina curva de ruptura a la representación de la concentración de la corriente que sale del lecho de adsorción frente al tiempo (véase Figura 2.7, los tiempos se corresponden con los que aparecen en la Figura 2.6).



**Figura 2.7** Curva de ruptura [59].

La forma de la curva de ruptura está directamente relacionada con la extensión de la zona de transferencia de materia. Una curva de pendiente muy pronunciada indica una zona de transferencia de materia muy estrecha, comparada con la longitud del lecho, lo cual es muy positivo ya que se relaciona con un buen coeficiente de transferencia de materia. Sin embargo, una curva muy elongada, indica una zona de transferencia de materia muy ancha respecto a la longitud del lecho, en la que existe una resistencia a la transferencia de materia importante, que ralentiza el proceso de adsorción. En el caso ideal de que no existiese dispersión axial ni radial (flujo en pistón) y que tampoco existiese resistencia a la transferencia de materia, la curva de ruptura sería una función escalón entre cero y la concentración en la alimentación [96].

La anchura de la zona de transferencia de materia dependerá, por tanto, del coeficiente de transferencia de materia, de la velocidad de flujo y del equilibrio de adsorción.

El tiempo de residencia en un lecho viene dado por la relación entre el volumen del lecho y el flujo volumétrico de alimentación. Dicho tiempo se puede



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

### 2.2.2 PROCESOS DE ADSORCIÓN CON VARIACIÓN DE PRESIÓN

Dentro de la tecnología de adsorción para la separación de gases se puede distinguir entre:

- Procesos de adsorción con variación de presión (PSA, acrónimo del inglés *Pressure Swing Adsorption*): el adsorbente se regenera mediante reducción de la presión. Una alternativa de los procesos PSA son los VSA (acrónimo del inglés *Vacuum Swing Adsorption*) donde la etapa de regeneración se realiza con un ligero vacío [97, 98].
- Procesos de adsorción con variación de temperatura (TSA, acrónimo del inglés *Temperature Swing Adsorption*): el adsorbente se regenera mediante aumento de temperatura [99-101].
- Procesos de adsorción con variación de temperatura por corriente eléctrica (ESA, acrónimo del inglés *Electric Swing Adsorption*): el adsorbente se regenera al hacer pasar una corriente de bajo voltaje por el adsorbente [102, 103].

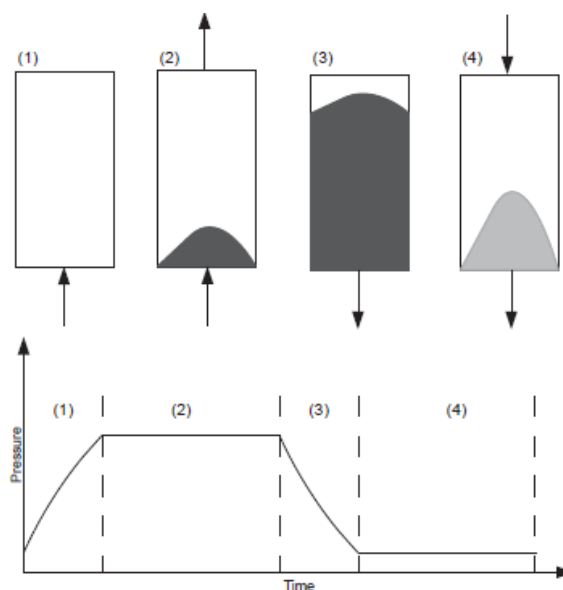
La diferencia principal entre un ciclo PSA y un ciclo TSA es el tipo de energía empleado para la etapa de regeneración: en el primer caso se trata de trabajo mecánico (variación de presión), mientras que en el segundo se trata de calor (variación de temperatura).

Normalmente, los costes derivados de la variación de presión son mayores que los de la variación de temperatura [104], por lo que una utilización eficiente de la energía es esencial para poder emplear un ciclo PSA de manera económica, sobre todo en el caso de unidades a gran escala. Para ello se suele recurrir a diferentes estrategias, como la igualación de presiones entre lechos interconectados que se

encuentran en distintas etapas del ciclo, con el objetivo de reducir la energía que es necesario aportar para la variación de presión [105]. No obstante, los procesos PSA se consideran como una propuesta atractiva debido a su simplicidad de operación, alto rendimiento a temperatura ambiente y elevada velocidad de regeneración [106, 107].

En los procesos PSA se utilizan presiones por encima de la atmosférica (incluso altas presiones) para adsorber componentes de la mezcla gaseosa, aprovechando que la interacción adsorbato-adsorbente es más fuerte al aumentar la presión, y se reduce la presión para liberar los componentes adsorbidos en el sólido.

El ciclo básico de un sistema PSA fue descrito por primera vez por Skarstrom en 1960 [108] y normalmente es empleado como referencia para establecer el rendimiento de un proceso PSA [14]. En él se emplean dos lechos siguiendo la siguiente secuencia de etapas: presurización, adsorción, despresurización y purga (Figura 2.8), de manera que aunque la operación de adsorción sea discontinua, el proceso de separación opera de manera continua alternando la adsorción en cada lecho.



**Figura 2.8** Esquema del ciclo Skarstrom y perfil de presiones del ciclo [27].

Particularizando el ciclo Skarstrom para la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , objetivo de la presente Tesis, estas serían las etapas fundamentales:

1. Presurización: en esta etapa el lecho es presurizado a la presión de alimentación. Al finalizar la etapa, el lecho estará listo para la etapa de adsorción e iniciar, así, el ciclo de trabajo.
2. Alimentación: la mezcla de gas (p.ej.,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) entra al lecho por la parte inferior de forma que los componentes susceptibles de ser adsorbidos, en este caso mayoritariamente  $\text{CO}_2$ , van siendo retenidos en los distintos estratos de adsorbente que configuran el lecho. La corriente producto (mayoritariamente compuesta por  $\text{CH}_4$ ) abandona el lecho por la parte superior. Esta etapa se finaliza antes de que el adsorbente alcance la saturación con el objetivo de impedir que la corriente de salida se contamine con componentes adsorbibles.
3. Despresurización (en inglés *blowdown*): inmediatamente antes de que comience a detectarse  $\text{CO}_2$  a la salida (ruptura), la columna debe ser regenerada. Esto se consigue reduciendo la presión en contracorriente al flujo de alimentación. Idealmente, esta etapa debería llevarse a cabo hasta que se estableciese un nuevo estado de equilibrio. Sin embargo, la despresurización se finaliza cuando el flujo de la corriente rica en  $\text{CO}_2$  que sale de la columna es pequeño. Con la reducción de la presión, el  $\text{CO}_2$  es parcialmente desorbido del adsorbente. En esta etapa, se logra alcanzar la presión más baja del sistema.
4. Purga: al iniciarse esta etapa el lecho tiene aún  $\text{CO}_2$  adsorbido pero también en fase gas. Con el fin de reducir el contenido de  $\text{CO}_2$  en ambas fases, se lleva a cabo una etapa de purga en contracorriente al flujo de alimentación. En esta etapa, parte del metano purificado es reciclado para desplazar el  $\text{CO}_2$ . La etapa de purga se emplea para conseguir una separación eficiente. Se debe introducir una cantidad de purga suficiente como para eliminar el gas residual de los espacios vacíos del lecho y

desorber la mayor parte de las moléculas de adsorbato que han quedado retenidas en el sólido.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el proceso de adsorción y regeneración de un lecho es un proceso discontinuo; sin embargo, la mayoría de los procesos productivos requieren una producción continua de gas. Para la operación continua del sistema y consecuente no interrupción de suministro de gas limpio, se requieren varios lechos de adsorción de forma que cada uno de ellos, secuencialmente, pase por las distintas etapas del ciclo. Un aspecto fundamental del diseño del proceso de adsorción será, por tanto, la secuenciación de las etapas del ciclo. El número de lechos y la configuración de las etapas serán tales que permitan tener un lecho regenerado, a punto de entrar en servicio, justo antes de que se agote el que está en fase de adsorción; por tanto, el número de lechos que se requiere viene determinado por las condiciones de alimentación, el adsorbente, la composición de la mezcla de gas a separar y el nivel de pureza requerido.

A grandes rasgos, la viabilidad técnica de una operación de adsorción está condicionada por la capacidad de adsorción, propiamente dicha, del sólido adsorbente. Además, la capacidad de adsorción determina el tamaño (y, por tanto, el coste) de los lechos de adsorción. Por otro lado, las condiciones necesarias para llevar a cabo la regeneración también determinan los costes de operación y, por tanto, la viabilidad económica del proceso.

En 1964 Guerin y Domine [109] propusieron una mejora del ciclo Skarstrom mediante una etapa de presurización/despresurización simultánea en ambos lechos (etapa de compensación de presión). Esta nueva etapa tiene lugar entre las de alimentación y despresurización y después de la etapa de purga y de presurización. Entre las ventajas que presenta esta nueva configuración destacan la mejora de la recuperación del producto ligero (p.ej.,  $\text{CH}_4$ ), la reducción de la cantidad de gas perdido en la etapa de despresurización y, como consecuencia, el incremento de la pureza de la corriente rica en producto pesado (p.ej.,  $\text{CO}_2$ ) obtenida en la despresurización y en la purga [14, 110].

En un proceso PSA de purificación de biogás es importante destacar la necesidad de utilizar alguna etapa de compensación de presión con el fin de reducir la cantidad de metano que se pierde en las etapas de despresurización y purga. De hecho se ha estimado que la cantidad de  $\text{CH}_4$  que se pierde en un proceso PSA de purificación de biogás es alrededor de un 3-12 % [19].

En el trabajo llevado a cabo por Cavenati et al. [111] se utilizó un ciclo Skarstrom para purificar una corriente de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (45/55 % vol.) alcanzándose una pureza de  $\text{CH}_4$  de 97,1 % y una recuperación de 79,4 %. Debido a que en la purificación de biogás el  $\text{CH}_4$  es el producto deseado, se aprecia que hay una importante cantidad de  $\text{CH}_4$  que se pierde durante el proceso. Incorporando al menos una etapa de compensación de presión se consigue incrementar la recuperación de  $\text{CH}_4$  hasta un 86,3 % manteniéndose la pureza en un 97,1 % [14]. Otra fuente de pérdidas de  $\text{CH}_4$  es la etapa de purga. Una posible solución consiste en comprimir y reciclar esta corriente [38].

Como ejemplo, en la siguiente figura se representa un diagrama de flujo de una instalación de purificación de biogás.

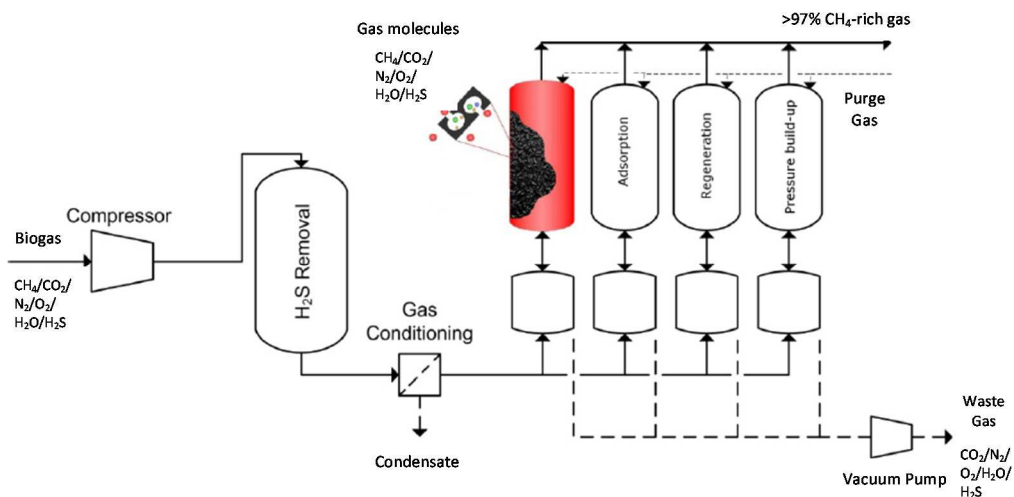


Figura 2.9 Diagrama de flujo de un proceso PSA para purificar el biogás [112].

*CAPÍTULO 3*

**EXPERIMENTAL**



### **3.1 CARBONES ACTIVADOS**

El término carbón activado hace referencia a un material de carbono amorfo, que ha sido obtenido a partir de un precursor con elevado contenido de carbono mediante tratamiento térmico (carbonización) y activación, física o química, con gases u otros reactivos químicos, con la finalidad de incrementar su porosidad. Los carbones activados presentan elevados volúmenes de poros y se utilizan en procesos de adsorción en fase gas y en fase líquida [54]. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se pueden obtener carbones activados que posean diferentes distribuciones de tamaños de poro.

Un carbón activado está formado por microcristales elementales o unidades básicas estructurales, en los que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, presentando un alto porcentaje de estructura altamente desordenada. Esta ordenación al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el reordenamiento de la estructura para dar grafito, aun cuando se caliente a temperaturas muy elevadas ( $\sim 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Esta característica del carbón activado es la que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada para los procesos de adsorción [113]. Las láminas aromáticas, o grafenos, están plegadas dejando huecos de diferente tamaño, generalmente entre 0,5 nm y 2 nm, que constituyen la porosidad del material [114]. Por otra parte, el carbón activado se caracteriza por tener una estructura de poros ramificada, donde los microporos ( $< 2\text{ nm}$ ), los mesoporos (2-50 nm) y los macroporos ( $> 50\text{ nm}$ ) están interconectados. En la Figura 3.1 se puede observar la estructura esquemática de un carbón activado.





**Figura 3.1** Estructura esquemática de un carbón activado propuesta por Oberlin y colaboradores [115].

La capacidad de adsorción de un carbón activado está muy influenciada por su estructura porosa; un tamaño de poro adecuado para producir una separación efectiva debe tener entre una y cinco veces el diámetro de la molécula de adsorbato. Si se cumple esta condición, la capacidad de adsorción de un carbón activado puede situarse entre el 40-60 % de su propia masa, lo que supondrá que por cada kg de carbón se podrían adsorber entre 0,4-0,6 kg de contaminante [116].

Además de la estructura porosa y cristalina, un carbón activado presenta una estructura química. La química superficial de un material de carbono está determinada por la presencia de heteroátomos en su superficie (O, H, N, S, B, halógenos), así como por los electrones  $\pi$  de los átomos de carbono de los planos basales. Dentro de los heteroátomos, el oxígeno es el más abundante, constituyendo entre el 2 y el 25 % en masa del material, y que varía dependiendo de la temperatura y el método de activación [117]. Este heteroátomo juega un papel importante en la superficie del carbón activado, aumentando su polaridad y su carácter hidrófobo, además de facilitar la dispersión de la fase activa en la preparación de catalizadores y el anclaje de moléculas orgánicas. La presencia de nitrógeno también aumenta la polaridad y el carácter básico de los materiales carbonosos y produce un efecto de deslocalización electrónica entre las capas grafénicas.

El carbón activado es un material muy demandado debido a sus propiedades y bajo coste en comparación con otros materiales. Hay en el mundo más de 1500 patentes relacionadas con su producción [118] y se estima que el crecimiento de la demanda mundial anual será del 5,2 % hasta 2016, lo que supone 1,2 millones de toneladas en este año [119].

Existe un gran número de materiales que se pueden utilizar como precursores para la preparación de carbones activados. Estos pueden dividirse en dos grandes grupos: por una parte, carbón (turba y lignito), coque de petróleo, residuos plásticos y biomasa (madera, hueso de aceituna, melocotón, cereza, ciruela, cáscara de almendra, cáscara de coco) [120, 121]. Por otro lado, están los polímeros sintéticos y naturales, entre los que se encuentran las resinas fenol-formaldehído, además de otro tipo de compuestos orgánicos como, por ejemplo, la espuma de poliuretano [122].

### **3.1.1 CARBONES ACTIVADOS DE ORIGEN BIOMÁSICO**

La reducción de residuos se ha convertido hoy día en una de las principales estrategias de la industria para mejorar el balance económico del proceso productivo, así como la imagen que muestra a la sociedad en cuanto a su compromiso medioambiental. Una de las formas de limitar la producción de residuos es la valorización, ya sea siguiendo los principios de la Química Verde que promueve el uso de materias primas renovables procedentes de productos agrícolas o desechos de otras producciones, permitiendo la obtención de un nuevo producto, o mediante una valorización energética de los residuos generados. Dentro de los residuos que más fácilmente permiten una valorización se encuentra la biomasa [123].

Existen distintos tipos de residuos biomásicos generados en actividades industriales, agrícolas y urbanas. Se ha producido un aumento en el aprovechamiento de los residuos biomásicos para la producción de energía, pero la producción española de biomasa es mucho mayor que el consumo de esta materia,

por lo que una gran cantidad de biomasa es gestionada como residuo, o lo que es peor, quemada de forma incontrolada en los puntos en los que se produce.

Uno de los principales desafíos en la producción comercial de carbones activados es la identificación de nuevos precursores baratos, accesibles y disponibles en cantidades abundantes. Los residuos procedentes de la agricultura cumplen esos requisitos y son ampliamente utilizados en la preparación de carbones activados para el control de emisiones [121]. El empleo de huesos de cereza para la producción de carbones activados, temática que se aborda en este trabajo, evitaría la acumulación de este residuo, minimizaría las emisiones del transporte asociado a su gestión y permitiría su valorización.

En España se generan grandes cantidades de residuos de huesos de cereza procedentes de la producción industrial de brandy y mermelada, especialmente en la región de Extremadura (producción de cerezas > 36 toneladas al año) y en la región de Aragón (producción de cerezas > 25 toneladas al año) [124].

La adsorción usando huesos de cerezas como material adsorbente se ha aplicado en fase líquida en la industria alimentaria [125], para el tratamiento de aguas residuales [126, 127], en la industria farmacéutica [128] y en la industria textil [129]. Además, los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza han sido evaluados para otras aplicaciones más específicas como electrodos de supercondensadores [130]. Sin embargo, no existe constancia de que hayan sido estudiados con anterioridad para separación en fase gas y, concretamente, para la separación de CO<sub>2</sub> de una corriente de biogás.

#### **3.1.2 PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS**

Además de lo mencionado en el Apartado 1.2.2, para la selección de la materia prima hay que tener en cuenta varios factores como buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido de materia mineral, buenas propiedades mecánicas del carbón resultante y alta capacidad de adsorción. No obstante, las propiedades del

producto final dependerán de la naturaleza del material precursor utilizado, del agente activante y de las condiciones del proceso de activación [54].

En el presente trabajo se han utilizado residuos de huesos de cereza (CS) como precursores para la preparación de carbones activados. Éstos fueron lavados con agua y secados en estufa de aire de convección forzada a 100 °C durante cuatro horas. Partiendo de este material se redujo de tamaño en una primera molienda en molino de palas provisto de una rejilla con luz de malla de 4 mm para finalmente, tamizar y seleccionar un tamaño de partícula entre 1 y 3 mm para llevar a cabo su activación. Este tamaño de partícula es adecuado para la aplicación de los adsorbentes obtenidos en dispositivos de adsorción de lecho fijo.

### **3.1.2.1 TIPOS DE ACTIVACIÓN**

El carbón activado puede ser obtenido por dos vías de activación fundamentales [131]:

- Activación química (deshidratación con ácidos y bases).
- Activación física (gasificación parcial).

Ambos procesos requieren el uso de energía y de temperaturas elevadas, siendo menores en el caso de la activación química (400-800 °C). Las propiedades finales del carbón activado dependerán de la naturaleza del precursor, de su tamaño de partícula, de las condiciones de los procesos de carbonización y activación (temperatura y duración), de la relación precursor/agente activante, de la velocidad de calentamiento, etc. Realizando una selección adecuada de estos parámetros, puede obtenerse un carbón activado con las condiciones idóneas para una aplicación específica

#### **Activación Química**

El material precursor se somete a impregnación con un agente químico que degrada el material orgánico. En la impregnación generalmente se utiliza una solución concentrada, que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante

un tiempo determinado, a una temperatura inferior a 100 °C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido y, por tanto, no es necesaria la impregnación.

Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico en ausencia de aire, donde tienen lugar la carbonización y la activación en un intervalo de temperaturas entre 400 y 900 °C. En esta etapa, la impregnación química deshidrata el precursor carbonoso, incrementando el grado de aromatización de la matriz carbonosa y creando una estructura porosa tridimensional rígida, favorecida por el entrecruzamiento de la matriz carbonosa. El agente activante limita la formación de alquitranes y la cantidad de fase acuosa en el destilado (ácido acético, metanol y otros). Posteriormente, el producto pirolizado se enfría y se lava para eliminar el exceso de agente activante, siendo este paso la principal desventaja de la activación química [132].

Los agentes activantes más habituales son los hidróxidos de sodio y potasio, el ácido fosfórico, el cloruro de zinc y el ácido sulfúrico, aunque también se utilizan el sulfuro de potasio, los carbonatos metálicos y los cloruros de calcio, magnesio y hierro [133, 134].

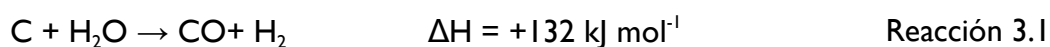
#### **Activación Física**

La activación física suele realizarse en dos etapas. Inicialmente el material se carboniza produciendo un material intermedio, cuya estructura porosa está muy poco desarrollada y, por tanto, no es un adsorbente eficaz. Durante este proceso se liberan en forma de gases y alquitranes la mayoría de elementos no carbonosos tales como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, formándose un esqueleto rígido de carbono, el cual presenta una porosidad rudimentaria y poco accesible. Para conseguir un desarrollo adecuado de la estructura porosa, se debe favorecer la reacción del carbonizado en una atmósfera de vapor de agua, dióxido de carbono, aire o una mezcla de estos gases. Durante esta segunda etapa, denominada activación, tiene lugar la gasificación parcial del carbonizado; las partes más reactivas de la matriz carbonosa evolucionan como monóxido y dióxido de carbono,

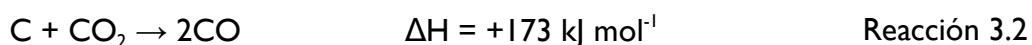
dependiendo de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación, mientras que paralelamente pueden tener lugar reacciones secundarias de formación de dióxido de carbono e hidrógeno.

El proceso de gasificación ha de estar controlado por la etapa de reacción (control químico), y no por la velocidad de transferencia de materia en el exterior o en el interior de la partícula. En caso contrario se consumirían los átomos de carbono del exterior de las partículas, ya que no daría tiempo a que el gas difundiese en los poros del carbonizado, y no se lograría el desarrollo textural deseado. Para trabajar en condiciones de control químico, se utiliza un agente oxidante suave (p.ej., H<sub>2</sub>O ó CO<sub>2</sub>), flujos bajos, y una temperatura inferior a 900 °C [135]. El control de la temperatura es crítico ya que si es inferior a una temperatura determinada, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, produciendo la reducción del tamaño de partícula y dejando el interior inactivo.

Generalmente, la activación con vapor de agua se lleva a cabo a temperaturas entre 850 y 950 °C en ausencia de oxígeno [54]. La gasificación del material carbonizado con vapor de agua tiene lugar mediante la Reacción 3.1. La reacción de gasificación con vapor es catalizada por óxidos y carbonatos de metales alcalinos, hierro, cobre y otros metales, mientras que el hidrógeno formado se adsorbe en los centros activos de la superficie del carbón reduciendo la activación del material, a la vez que disminuye la velocidad de reacción.



La activación con CO<sub>2</sub> (Reacción 3.2) es más endotérmica que la gasificación con vapor de agua (Reacción 3.1) por lo que requiere temperaturas mayores (850-1100 °C) [54].



Aunque en la industria está más extendido el uso de vapor de agua como agente activante, el uso de dióxido de carbono es más adecuado cuando se necesita un control preciso de la porosidad. La activación con CO<sub>2</sub> genera,

fundamentalmente, microporosidad, debido a que el  $\text{CO}_2$  es un agente activante menos oxidante que el vapor de agua, el cual genera también meso y macroporos [136, 137].

Debido a que las reacciones entre el material carbonoso y el vapor o el dióxido de carbono son endotérmicas, el proceso de activación necesita un aporte externo de energía, y un control adecuado de la temperatura.

Aunque la activación física se lleva a cabo, en general, en dos etapas, también puede realizarse en un único paso [138]. La eliminación de la etapa de carbonización permite reducir los costes de operación y de instalación. Además, se ha descrito que la activación en un solo paso de residuos biomásicos conduce a carbones activados con mejores características, en términos de área superficial y de desarrollo de porosidad, en comparación con los obtenidos por el procedimiento habitual en dos etapas [24, 139-141]. Por tanto, en este trabajo se ha elegido como metodología principal para generar porosidad en el material, la activación física en una sola etapa mediante el empleo de dos agentes activantes, dióxido de carbono y vapor de agua.

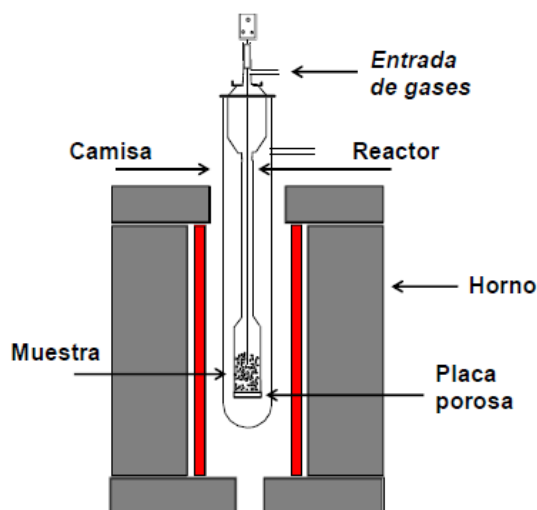
Dado que este proceso de activación no incluye la etapa preliminar de carbonización, se utilizará el término de “rendimiento de sólido” en lugar de “grado de quemado (en inglés, *burn-off*)”. Dicho rendimiento ha sido calculado dividiendo la masa resultante del carbón activado por la masa inicial seca del material precursor.

#### **3.1.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Antes de proceder a activar los residuos biomásicos, se planteó un diseño estadístico de experimentos (véase Apartado 3.3) con objeto de estudiar los posibles efectos combinados de las variables de operación, temperatura de activación, rendimiento de sólido y velocidad de calentamiento, sobre la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ . Además, se determinaron los valores de dichas variables que maximizan la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  para unas condiciones de operación determinadas.

Con el fin de acometer el diseño de experimentos de una manera sistemática, el trabajo experimental se realizó en termobalanza, según se detalla en los siguientes Apartados 3.2 y 3.3. El horno tubular, donde se realiza comúnmente la activación, y la termobalanza presentan diferencias significativas, fundamentalmente la masa de muestra (orden de g en horno y mg en termobalanza). Sin embargo, estudios previos desarrollados en el Grupo de Investigación han mostrado que la tendencia de los resultados obtenidos en ambos dispositivos es similar y, por tanto, han validado esta metodología experimental [142].

Una vez definidas las condiciones óptimas de activación mediante los experimentos en termobalanza se pasó a preparar carbones activados de huesos de cereza, mediante activación con dióxido de carbono y vapor de agua, en cantidad suficiente para su caracterización y evaluación como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, para lo cual se utilizó un horno tubular vertical cuyo esquema se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2** Esquema del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la activación física.

El dispositivo experimental con el que se llevó a cabo la activación física tanto con dióxido de carbono como con vapor de agua, se muestra en la Figura 3.2. Se trata de un horno tubular vertical que consta de los siguientes elementos:

- Controladores de flujo másico (CFM) de la marca Bronkhorst High-Tec, para alimentación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. La alimentación controlada de



vapor de agua se realiza con un sistema de generación de vapor diseñado a tal efecto. El dispositivo consta de un depósito de 1L en el que se introduce agua destilada y que se mantiene presurizado y dos controladores de flujo másico de la marca Bronkhorst para flujo de gas ( $N_2$ ) y de líquido ( $H_2O$ ). Los flujos de gas y de agua líquida se mezclan en un Evaporador-Mezclador (CEM) de la casa Bronkhorst del cual sale la mezcla activante a una temperatura de  $140^\circ C$  para evitar la condensación del vapor de agua.

- Un horno tubular vertical Carbolite, dotado de control PID de temperatura.
- Un reactor de cuarzo compuesto de dos piezas:
  - i. Una camisa exterior, con unas dimensiones de 405 mm de longitud y 30 mm de diámetro interno, provista de una entrada lateral de gases en su parte superior.

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

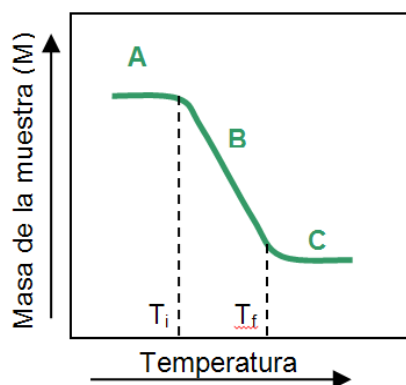
## 3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico consiste en la medida de la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo, cuando ésta se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. El correspondiente equipo de medida es el analizador termogravimétrico (ATG) o termobalanza. Básicamente, consiste en una combinación de horno y microbalanza, con un dispositivo de control y medida de temperatura y de masa de muestra en cada instante del experimento.

El registro de variación de masa se realiza habitualmente según el *principio del punto nulo*: a medida que la masa varía y el brazo de la balanza comienza a desviarse

de su posición normal, un sensor corrige esta desviación manteniendo el brazo constantemente en posición de cero o punto nulo. La fuerza aplicada en esta corrección es directamente proporcional al cambio de masa, por lo que el aparato convierte los distintos impulsos del sensor en variaciones de masa.

La representación de la variación de masa con la temperatura (o con el tiempo) recibe el nombre de curva termogravimétrica o curva TG. La variación de masa se puede expresar directamente en unidades de masa (mg) o bien en porcentaje. Generalmente, se representa la pérdida de masa en sentido descendente y la ganancia de masa en sentido ascendente en el eje de ordenadas.



**Figura 3.3** Curva TG teórica.

En la curva TG (Figura 3.3) se distinguen tres zonas: una primera etapa, a baja temperatura, en la que no se produce pérdida de masa (A), una zona de pérdida de masa (B), y una última etapa en la que la masa vuelve a estabilizarse (C). La temperatura inicial ( $T_i$ ) representa la temperatura más baja a la que comienza a detectarse un cambio de masa por la termobalanza, y la temperatura final ( $T_f$ ) representa la temperatura a la que, aparentemente, la descomposición ha finalizado. Sin embargo, estas temperaturas no tienen significado absoluto, ya que dependen de las condiciones experimentales. Así, la velocidad de calentamiento y la atmósfera en la que se lleva a cabo el experimento afectarán a estos valores. Otros factores que pueden influir son la geometría y el material del crisol, el horno, la cantidad de muestra y el tamaño de partícula.

Pese a que se trabaje en las mejores condiciones de operación, existen factores que introducen desviaciones en los valores medidos, como es el efecto de empuje. Este efecto se genera por fenómenos de convección debidos a la presencia de un flujo de gas y la variación de la densidad de éste con la temperatura. La corrección de este efecto se tiene en cuenta mediante la realización de un experimento sin muestra.

#### 3.2.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se ha utilizado como dispositivo experimental una termobalanza Setaram TAG24 de horno vertical. En la Figura 3.4 se representa un esquema de dicha termobalanza. Como se puede observar, la muestra queda suspendida de uno de los brazos de la balanza en el interior del horno. En un punto suficientemente próximo se sitúa el termopar que mide la temperatura de la muestra.

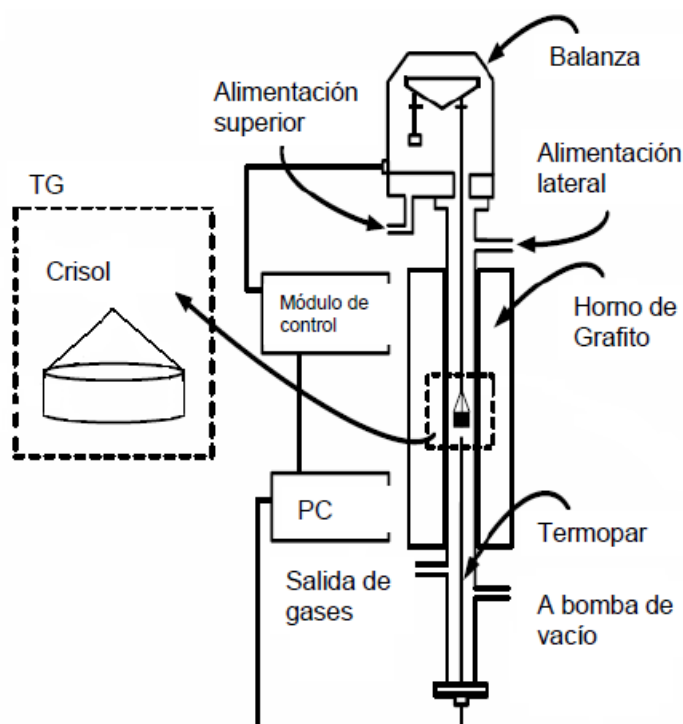


Figura 3.4 Esquema de la termobalanza Setaram TAG24.

Los gases se pueden alimentar por dos entradas distintas: una en la cabeza de la termobalanza (alimentación superior), por la que sólo se debe introducir gas inerte para preservar el mecanismo de la balanza, y otra en la parte superior del horno (alimentación lateral) por la que se introducen los gases reactivos (dióxido de carbono y vapor de agua en nuestro caso). En cualquier caso, el flujo de gas en el interior del horno es siempre axial, ya que el gas se introduce por la parte superior del mismo y sale por su parte inferior. La muestra se deposita en un crisol de 5 mm de diámetro y 2 mm de altura suspendido sobre un hilo, ambos de platino. Dentro del horno hay un termopar próximo a la posición del crisol para medir la temperatura de la muestra. Con un controlador, modelo Setaram GII, y un ordenador, se controla la temperatura del horno y se registran los datos suministrados por la termobalanza. El horno de la termobalanza se encuentra dividido en tres zonas; un cabezal superior donde se encuentra la entrada lateral de gases; una zona central donde está situada la resistencia de grafito que calienta el horno, y, por último, un cabezal inferior, a través del cual salen los gases del horno.

Con objeto de llevar a cabo las activaciones en atmósfera de dióxido de carbono y vapor de agua se llevaron a cabo una serie de modificaciones en la termobalanza para poder introducir vapor de agua. Se añadió un sistema de generación de vapor de agua, y se instaló un circuito de agua que se mantuvo a una temperatura de unos 85 °C, utilizando un baño termostático con recirculación, para calefactar los cabezales superior e inferior de la termobalanza, y evitar así la condensación del vapor introducido. Asimismo, se empleó un circuito de agua fría en la zona central del horno, para evitar el sobrecalentamiento de la resistencia de grafito. En la Figura 3.5 se puede ver una fotografía de la termobalanza modificada.



Figura 3.5 Fotografía de la termobalanza Setaram TAG24 modificada.

El dispositivo de generación de vapor de agua consta de un depósito de acero de 1,5 L de capacidad en el que se introduce agua destilada. Se utilizan dos controladores de flujo másico (Bronkhorst®, modelo F-201C, 0-200 mL min<sup>-1</sup>) para introducir CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Este último se utiliza para presurizar el depósito de agua a 2 atm de presión, y facilitar así el flujo de agua hacia el controlador de flujo másico de líquidos (Bronkhorst®, Liqui-Flow®, 0-30 g h<sup>-1</sup>). A continuación, el flujo de N<sub>2</sub> y el de agua líquida se mezclan en un evaporador-mezclador (Bronkhorst®, CEM®), del cual sale la mezcla de gases a una temperatura de 150 °C. La línea de gases desde la salida del sistema de generación de vapor hasta la entrada al precalentador, se encuentra calefactada a 150 °C, para evitar la condensación del vapor de agua, y perfectamente aislada para evitar pérdidas de calor. En la Figura 3.6 se puede ver en detalle la configuración del sistema de generación de vapor.



**Figura 3.6** Detalle del generador de vapor de agua utilizado en la termobalanza.

### 3.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el diseño de experimentos se realizaron, en primer lugar, perfiles no isotérmicos para cada agente activante (dióxido de carbono y vapor de agua), hasta  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con objeto de seleccionar el rango de temperaturas de activación más adecuado para cada uno de ellos. Posteriormente, se realizaron perfiles isotérmicos para cada agente activante a las temperaturas seleccionadas, con objeto de determinar el tiempo necesario para alcanzar los valores de rendimiento de sólido perseguidos. Para estos estudios se utilizó una masa de muestra de  $40\text{ mg}$ .

El protocolo experimental seguido para el perfil no isotérmico en  $\text{CO}_2$  ha constado de las siguientes etapas: en primer lugar, se inertizó la muestra en flujo de  $\text{N}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante  $10\text{ min}$ ; a continuación, se cambió el gas a  $\text{CO}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) y se incrementó la temperatura con una rampa de calentamiento de  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura máxima de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose esta temperatura durante  $10\text{ min}$  más. Finalmente, el sistema fue enfriado hasta

temperatura ambiente, en flujo de  $N_2$ , con una rampa similar a la de calentamiento. El protocolo experimental seguido para el perfil no isotérmico en el caso de vapor de agua ha sido similar al del dióxido de carbono, cambiando el gas tras el proceso de inertización por vapor de agua ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ , 35 % vol., balance  $N_2$ ).

Una vez definido el intervalo de temperaturas para cada agente activante, se procedió a la realización de perfiles isotérmicos a dichas temperaturas con el fin de determinar el tiempo necesario para alcanzar diferentes rendimientos de sólido. En el caso de activación con  $CO_2$ , se inertizó la muestra a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  en un flujo de  $N_2$  de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  durante 30 min; a continuación, se cambió el gas a  $CO_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) para llevar a cabo el calentamiento hasta la temperatura objetivo con una rampa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; y se mantuvo a esa temperatura hasta observar que la variación de masa resultante era mínima; transcurrido este tiempo se recuperó la temperatura ambiente bajo flujo de  $N_2$ , mediante una rampa de enfriamiento de  $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . En función de los tiempos se evaluaron diferentes rendimientos de sólido. El procedimiento en el caso del vapor de agua fue el mismo que para el  $CO_2$ , utilizando un caudal de vapor de agua de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  para una mezcla con 35 % vol. de vapor, balance  $N_2$ .

Para finalizar, una vez definido el intervalo de temperaturas y los rendimientos de sólido, se seleccionaron 10, 15 y  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  como rampas de calentamiento para ambos agentes activantes.

### 3.3 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS: METODOLOGÍA DE SUPERFICIES DE RESPUESTA

La Metodología de Superficies de Respuesta [72] es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que se utilizan para determinar la relación entre variables de operación y variables respuesta [143]. Esta metodología utiliza el *diseño de experimentos* y la *regresión lineal múltiple* como instrumentos para calcular dichos efectos.

Por tanto, uno de los objetivos que se persigue es determinar la influencia de un número de *variables independientes* o *factores*,  $x_i$ , en una o más *variables dependientes* o *respuesta*,  $y$ , de manera que si se introducen cambios controlados en una de las variables independientes del proceso, sea posible cuantificar los cambios que éstos generan en la variable respuesta. Otro objetivo de esta técnica es optimizar la variable respuesta, es decir, encontrar los valores de los factores estudiados que proporcionan la respuesta óptima en la región experimental considerada.

Esta metodología permite obtener la función que relaciona la variable respuesta con las variables independientes, que puede ser representada de la siguiente forma:

$$y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) \pm \varepsilon \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde  $y$  es la variable respuesta (variable dependiente),  $f$  es la función respuesta desconocida (la cual tiene forma de superficie),  $x_i$  son las variables independientes y  $\varepsilon$  es el error estadístico, que representa otras fuentes de variabilidad no explicadas por  $f$ .

Para aplicar la Metodología de Superficies de Respuesta [72], en primer lugar, se debe seleccionar la variable respuesta que se va a medir experimentalmente, aunque en ocasiones puede interesar estudiar más de una variable respuesta. A continuación se deben definir también los factores (variables independientes) que



van a tener influencia en el proceso estudiado y en la respuesta. Además, para cada uno de estos factores debe establecerse el intervalo de valores que pueden tomar, los cuales delimitarán la región experimental y serán función de los objetivos del estudio. Dentro de este intervalo, los valores que toman los factores son denominados *niveles*, los cuales deben ser codificados, y dependen del diseño experimental elegido.

La codificación de niveles de las variables independientes consiste en la transformación de los valores reales estudiados en coordenadas dentro de la región experimental, utilizando escalas de valores adimensionales. Esta codificación permite estudiar factores medidos en distintas unidades. La ecuación siguiente puede ser empleada para transformar un valor real ( $z_i$ ) en un valor codificado ( $x_i$ ):

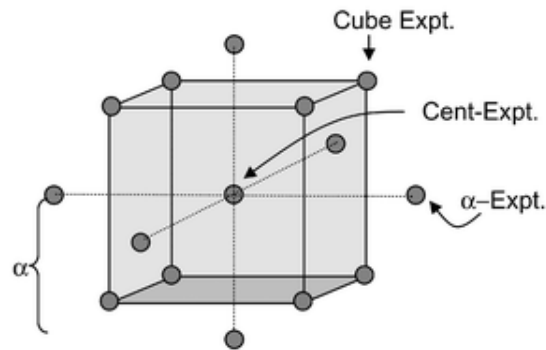
$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \beta_d \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde  $\Delta z_i$  es la distancia entre el valor real en el nivel superior o inferior de una variable,  $\beta_d$  es el valor codificado más alto, y  $z_i^0$  es el valor real en el punto central [144].

El *diseño experimental* se define como el conjunto de experimentos definidos por una matriz, compuesta por diferentes combinaciones de niveles de las variables estudiadas. En este trabajo se ha seleccionado un Diseño Compuesto Central (DCC) para tres factores. Este diseño consiste en:

- 1 Parte factorial: un diseño factorial  $2^k$ , completo o fraccional, en el que los niveles están codificados en la forma habitual como  $\pm 1$ .
- 2  $n_0$  ( $\geq 1$ ) puntos centrales.
- 3 Parte axial: dos puntos axiales en los ejes correspondientes a cada uno de los factores, situados a una distancia  $\alpha$  del centro del diseño.

De manera que el número total de puntos del diseño es  $N = 2^k + 2k + n_0$ . El valor de  $\alpha$  depende del número de variables,  $k$ , y puede ser calculado mediante  $\alpha = 2^{k/4}$ ; que para tres variables es 1,682.



**Figura 3.7** Diseño compuesto central para 3 factores [145].

La Figura 3.7 muestra el diseño experimental utilizado en este trabajo: diseño DCC en el que se estudian 3 factores. Se han realizado un total de 20 experimentos, los 8 que indica el diseño ( $2^3$ ), los seis puntos axiales y las 6 repeticiones del punto central del diseño necesarias para la estimación del error experimental. Los experimentos deben realizarse en un orden aleatorio.

La Tabla 3.1 resume las características del diseño experimental elegido, indicando los niveles codificados de los factores estudiados para cada uno de los experimentos.

**Tabla 3.1** Diseño experimental factorial con 3 niveles para 2 factores.

Experimento	Nivel Codificado		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	0	0	0
15	-1.682	0	0
16	1.682	0	0
17	0	-1.682	0
18	0	1.682	0
19	0	0	-1.682
20	0	0	1.682

Como ya se ha mencionado, en este trabajo se ha aplicado la Metodología de Superficies de Respuesta para optimizar la capacidad de adsorción de  $CO_2$  de adsorbentes biomásicos en función de los parámetros de activación de los mismos. Así, se han seleccionado como variables independientes para este estudio: la temperatura de activación, el rendimiento de sólido y la velocidad de calentamiento. Los niveles o valores de cada factor dependen del material estudiado. La variable respuesta seleccionada ha sido la capacidad de captura de  $CO_2$  correspondiente a cada material biomásico estudiado. Las condiciones de los experimentos realizados se detallan en el *Capítulo 4*.

### 3.3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

La Metodología de Superficies de Respuesta se basa en el ajuste de los datos experimentales a una ecuación polinómica que relaciona la variable respuesta y las variables independientes (factores). En este trabajo, la ecuación resultante está representada por un modelo cuadrático de segundo orden, con la forma siguiente:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \varepsilon \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde  $y$  es la variable respuesta,  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  son las variables independientes,  $\beta_0$  es el término independiente,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$  son los coeficientes lineales,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  y  $\beta_{33}$  son los coeficientes cuadráticos,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$  y  $\beta_{123}$  son los coeficientes que reflejan la interacción entre las variables  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ ; y  $\varepsilon$  es el error residual asociado con los experimentos.

La forma de calcular los coeficientes de la ecuación de la superficie de respuesta es ajustando los datos experimentales de la variable respuesta al modelo propuesto, mediante un procedimiento de *regresión lineal múltiple* por el método de mínimos cuadrados. El análisis de regresión lineal es una técnica estadística que se usa para estudiar la relación entre una variable dependiente y una o más variables independientes. En este trabajo, esta herramienta ha sido utilizada para el ajuste de los datos experimentales de la variable respuesta al modelo cuadrático de segundo orden. El análisis se realizó con el software estadístico *SPSS Statistics 21.0*.

Por otro lado, para evaluar el ajuste del modelo se realizó un análisis de varianza (ANOVA), a partir del cual se puede concluir si el modelo obtenido explica de forma satisfactoria los datos experimentales, es decir, si el modelo es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95 % (Sig. < 0,05). Se calculó también el coeficiente de determinación y el coeficiente de determinación ajustado,  $R^2$  y  $R^2$  ajustado, respectivamente, que representan la proporción de la variabilidad de los datos experimentales que es explicada por el modelo.

El ANOVA calcula también la suma de cuadrados para cada uno de los términos del modelo, lo que permite determinar cuáles de estos términos son estadísticamente significativos (Sig. < 0,05), pudiendo eliminar del modelo los demás sin perder información sustancial.

Además, se estimó el error experimental a partir de las réplicas del punto central del diseño, para realizar una prueba de falta de ajuste del modelo. La falta de ajuste deberá, por tanto, ser no significativa (Sig. > 0,05). Si el modelo de regresión resulta significativo y la falta de ajuste no lo es, se podrá concluir que el modelo obtenido es una aproximación adecuada a la superficie de respuesta real.

También se calculó la Desviación Media Absoluta (MDA) con el fin de evaluar la precisión del modelo. MDA describe las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados. Su valor debe ser el mínimo posible y es calculado mediante la siguiente expresión:

$$MDA(\%) = 100 \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{|y_{i,exp} - y_{i,calc}|}{y_{i,exp}} \right) \right] / n \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde  $y_{i,exp}$  e  $y_{i,calc}$  son los datos experimentales y calculados, respectivamente, y  $n$  es el número de experimentos.

En el modelo resultante las variables independientes codificadas fueron sustituidas por las variables reales para así obtener la ecuación que relaciona el valor de la respuesta con los valores reales de los factores. Esta ecuación fue representada en un gráfico tridimensional (y versus  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ ) que mostrará la superficie de respuesta en función de los factores estudiados. Los gráficos tridimensionales (y sus respectivos gráficos de contorno) se generaron con el software *SigmaPlot 10.0*.

Finalmente, también fueron calculados los valores de los factores estudiados que maximizan el valor de la variable respuesta. Éstos representan las condiciones óptimas de las variables de operación (condiciones de activación) que permiten

obtener la máxima respuesta (capacidad de captura de CO<sub>2</sub>) en la región experimental estudiada. En base al óptimo obtenido para cada agente activante, se produjeron los carbones activados a partir de huesos de cereza.

### **3.4 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS**

Los adsorbentes se suelen caracterizar en función de sus propiedades superficiales, como son el área específica y la polaridad. Para que la capacidad de adsorción sea elevada es conveniente que también lo sea el área superficial. Sin embargo, conseguir un área superficial elevada implica un aumento del número de poros de pequeño tamaño. El tamaño de estos poros determina la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a la superficie de adsorción, por lo que la distribución de tamaños de poro es otra variable importante a la hora de caracterizar las propiedades de un adsorbente [146].

#### **3.4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA**

La caracterización química de las muestras se llevó a cabo mediante análisis inmediato y elemental.

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

El análisis elemental determina el contenido global de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en base seca. En este trabajo el contenido de oxígeno se determinó directamente mediante un equipo LECO VTF-900. La determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizó en un equipo LECO CHN-2000, y mediante un LECO S 144DR, se midió el contenido de azufre.

#### **3.4.2 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL**

Además de proporcionar información relevante sobre la adsorptividad de un gas o vapor sobre un adsorbente dado y de la magnitud del calor de adsorción, la

adsorción física de gases puede utilizarse para determinar el área superficial de un adsorbente, su volumen de poros, y su distribución de tamaños de poro.

En el presente trabajo, se han determinado los parámetros texturales de los adsorbentes biomásicos preparados a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Las isothermas fueron medidas en sendos equipos volumétricos, ASAP 2010 y TriStar 3000, de Micromeritics. En estos equipos el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula por diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a una determinada presión. Introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, la isoterma se construye punto a punto en el rango de presiones evaluado.

La elección de estos dos adsorbatos se debe a que aportan información complementaria. La isoterma de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  aporta información acerca de los mesoporos y microporos anchos, mientras que la adsorción de  $CO_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  aporta información acerca de los microporos de tamaño inferior a  $1\text{ nm}$ . La diferencia entre ambos adsorbatos reside en el tamaño ligeramente inferior de la molécula de  $CO_2$  ( $3,3\text{ \AA}$  frente a los  $3,65\text{ \AA}$  del  $N_2$  [147]), así como en la temperatura de la isoterma. La baja temperatura que se utiliza para el  $N_2$  hace que disminuya su difusión a través de los poros, por lo que se dificulta su acceso a los microporos de menor tamaño; sin embargo, la temperatura a la que se realiza la adsorción de  $CO_2$ , a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , facilita su difusión en los microporos más estrechos. Para la determinación de dichas isothermas las muestras fueron previamente desgasificadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $12\text{ h}$ .

A continuación se describen las ecuaciones aplicadas a las isothermas de adsorción-desorción para el cálculo de los parámetros más significativos de la caracterización textural de materiales adsorbentes.

### 3.4.2.1 DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA

El cálculo de la superficie específica de un sólido a partir de su isoterma de adsorción se basa en la determinación indirecta del número de moles de adsorbato que completan una monocapa ( $n_m$ ) sobre su superficie libre. El área superficial ( $A_s$ ) puede calcularse usando el valor de área que ocupa el adsorbato según su empaquetamiento en la superficie ( $a_m$ ) tal y como se muestra en la Ecuación 3.5 donde  $N_A$  es el número de Avogadro. El área superficial específica ( $A_s$ ) es el área superficial referida a la masa del adsorbente.

$$A_s = n_m \times N_A \times a_m \quad \text{Ecuación 3.5}$$

El método de *Brunauer, Emmet y Teller (BET)* [148], es el más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica, a pesar de las simplificaciones de la teoría del modelo. Esta ecuación se basa en la consideración de que las únicas responsables del proceso de adsorción son fuerzas de atracción de tipo van der Waals. Estas fuerzas, de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física.

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

En la ecuación BET (Ecuación 3.6),  $n$  es el número de moles adsorbidos a la presión  $p$ ,  $p^0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura a la que se efectúa la medida y  $C$  es un parámetro definido por la Ecuación 3.7, donde  $\Delta H_{ads1}$  es la entalpía de adsorción en la primera capa,  $\Delta H_L$  el calor de condensación,  $A$  una constante,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura de la isoterma.

$$\frac{p}{n \times (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \times \frac{p}{p^0} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

$$C = A \exp\left(\Delta H_{ads1} - \frac{\Delta H_L}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 3.7}$$



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

#### 3.4.2.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE POROS

En sólidos microporosos, el término superficie específica pierde su significado físico, ya que los microporos parecen llenarse con el adsorbato como líquido, debido al potencial de adsorción creado en los mismos. La evaluación de la microporosidad de carbones activados constituye uno de los puntos más conflictivos. Por un lado, la microporosidad constituye más del 90 % de la porosidad del carbón; por otro lado, dependiendo de la distribución de la porosidad de carbones, los diferentes métodos que permiten el cálculo del volumen de microporos dan resultados dispares.

De acuerdo con la *Regla de Gurvitch*, para un mismo adsorbente, la cantidad de gas adsorbido, expresado en volumen de líquido, a presiones próximas a la saturación, es aproximadamente independiente del adsorbato. Por tanto, el volumen del líquido adsorbido a saturación representa el volumen de poros del adsorbente [114]. En este trabajo se ha estimado el volumen total de poros de los adsorbentes a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , determinando el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0,99 y asumiendo que la densidad del nitrógeno adsorbido es la del nitrógeno líquido (factor de corrección de densidad 0,0015468).

El volumen de microporos se ha estimado mediante el método de Dubinin-Radushkevich (DR) [149]. Se trata de un método semiempírico basado en *la teoría del llenado del volumen de microporos*, que difiere del modelo teórico BET de adsorción multicapas.

La ecuación DR se puede expresar como:

$$\ln W = \ln W_0 - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left( \frac{p^0}{p} \right) \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde  $W$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura  $T$  y a la presión relativa  $p/p^0$ ;  $W_0$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato;  $\beta$  es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente respecto del benceno, que en el caso del nitrógeno toma un valor de 0,34 y para el dióxido de carbono 0,36; y  $E_0$  ( $\text{kJ/mol}$ ) es la energía característica de adsorción. De esta forma, la representación gráfica de  $\ln W$  frente a  $\ln^2(p^0/p)$  debe ser una línea recta, cuya ordenada en el origen es  $\ln W_0$ . A partir de la pendiente de la recta se obtiene el valor de  $E_0$ , parámetro relacionado con la anchura media de los poros.

Stoeckli y Ballerini propusieron una ecuación empírica que relaciona la energía característica,  $E_0$ , y el tamaño medio de poro,  $L_0$ , válida en el intervalo 0,35-1,5 nm [150]:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10,8}{E_0(\text{kJ mol}^{-1}) - 11,4} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

La ecuación DR se ha aplicado tanto a la adsorción de  $\text{N}_2$  como de  $\text{CO}_2$ , siempre en la zona de bajas presiones relativas, correspondiente al llenado de microporos. Aunque Dubinin estableció originalmente que su ecuación sólo era aplicable a presiones relativas por debajo de  $10^{-4}$ , el intervalo práctico de aplicabilidad de la ecuación DR para carbones activados oscila entre presiones relativas de 0,00001 y 0,2-0,4. Los carbones activados con distribución estrecha de microporosidad, dan lugar a representaciones DR prácticamente lineales en todo el intervalo de presiones relativas. Sin embargo, a medida que se ensancha la

distribución de tamaño de poros, la representación de la ecuación DR se hace más curvada, y se aleja de la linealidad [114].

Además, asumiendo que los poros presentan una geometría en forma de rendija o hendidura, el área superficial de los microporos ( $S_{mic}$ ) puede ser expresado en función del volumen de microporos ( $W_0$ ) y del tamaño de los mismos ( $L_0$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$S_{mic} (m^2 g^{-1}) = 2000 \frac{W_0 (cm^3 g^{-1})}{L_0 (nm)} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

### 3.4.3 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

#### 3.4.3.1 DENSIDAD REAL

La densidad real considera el volumen de la muestra excluyendo los poros y los huecos interparticulares. Para la determinación de la densidad real, se requiere el llenado completo de la estructura porosa, con un fluido inerte, para evitar la interacción con el sólido. El Helio es el gas más apropiado para la realización de esta medida debido a su pequeño tamaño molecular y a su carácter inerte. Por ello, generalmente se prefiere el uso del término densidad de Helio, en lugar de densidad real.

Las medidas de densidad de He se realizaron en un picnómetro Accupyc 1330 de la marca Micromeritics. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a vacío y 100 °C durante aproximadamente 12 h.

#### 3.4.3.2 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente considera el volumen aparente del sólido, es decir, el volumen geométrico, sin considerar la existencia de porosidad. El volumen aparente siempre será superior al real para sólidos porosos. La determinación de la densidad aparente se realiza mediante porosimetría de mercurio, puesto que a presión atmosférica, el mercurio, debido a su gran tensión superficial, no penetra en los poros que pudiera tener el sólido.

Las medidas de la densidad aparente se realizaron con un picnómetro Autopore IV 9500 de la marca Micromeritics, tras la desgasificación de las muestras a vacío y a una temperatura de 100 °C, durante aproximadamente 10 h.

### 3.5 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

#### 3.5.1 EXPERIMENTOS ESTÁTICOS

##### 3.5.1.1 PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Tras los tratamientos de activación, tanto en termobalanza como en horno, a los que se sometieron las muestras, se evaluó su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica en termobalanza. A continuación se detalla el programa utilizado en este trabajo para estos experimentos de captura:

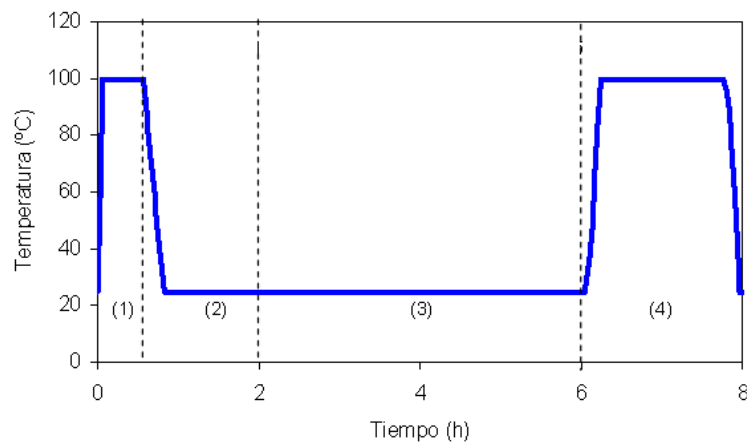
- I *Etapa de secado*: calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100 °C, temperatura a la que se mantiene la muestra durante aproximadamente 30 min, bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>). Durante esta etapa se eliminan la humedad y otras especies que pudieran estar fisisorbidas en la muestra.
- II *Etapa de adsorción isotérmica*: enfriamiento desde 100 hasta 25 °C. Se mantiene el flujo de N<sub>2</sub> durante el tiempo necesario para que se establezca la temperatura a 25 °C. A continuación, se cambia el flujo a 100 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> y se mantiene el tiempo necesario hasta alcanzar una masa de muestra constante. En esta etapa se produce un aumento de masa debido a la adsorción de CO<sub>2</sub>, de modo que la diferencia entre la masa inicial de la muestra seca (al finalizar la etapa de secado con N<sub>2</sub>) y la masa final, será el parámetro de medida de la capacidad de captura de la muestra, debida a la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre la superficie del sólido.

- III *Etapa de regeneración:* calentamiento hasta 100 °C en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> para regeneración de la muestra. Durante esta etapa el CO<sub>2</sub> adsorbido en la etapa anterior se desorbe al aumentar la temperatura.

En la Figura 3.8 se muestra el esquema del experimento de captura de CO<sub>2</sub> isotérmico. A partir de éste se obtiene el porcentaje en masa de CO<sub>2</sub> adsorbido para cada muestra, a presión atmosférica y temperatura ambiente (25 °C). La capacidad de captura de cada muestra se determina con la siguiente expresión:

$$CO_2 \text{ adsorbido (\% en masa)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} 100 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

donde  $M_i$  es la masa inicial de la muestra seca a 25 °C y  $M_f$  es la masa final de la muestra tras la etapa de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C.



**Figura 3.8** Experimento de captura isotérmica de CO<sub>2</sub>: (1) Secado, (2) Enfriamiento, (3) Captura isotérmica, (4) Regeneración.

De los resultados obtenidos en estos experimentos se obtiene información preliminar sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras preparadas en este trabajo.

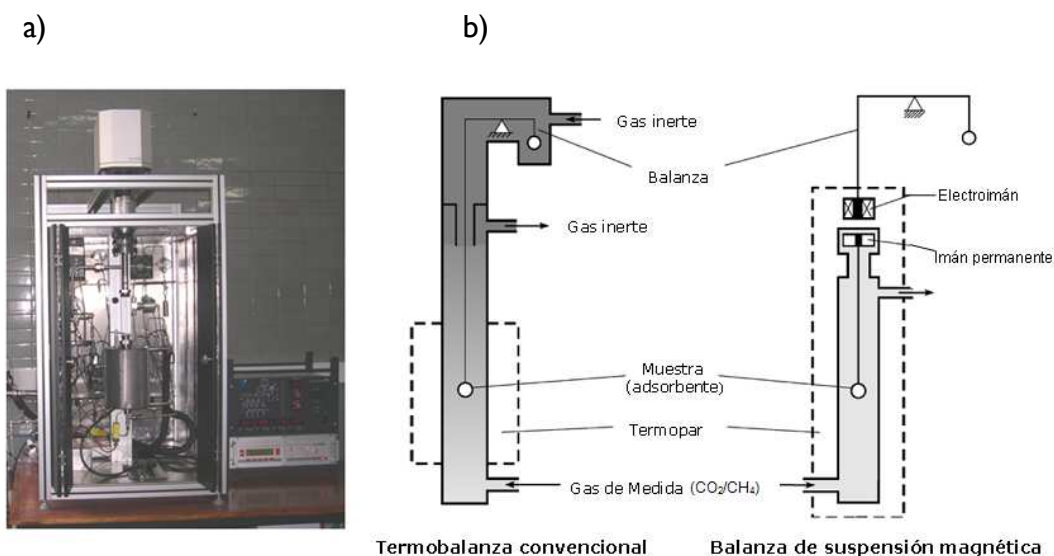
### 3.5.1.2 PRESIÓN ELEVADA

Las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> hasta presiones de 10 bar se determinaron en una balanza de suspensión magnética mediante experimentos de adsorción estáticos. En dichos experimentos la entrada del gas se realiza a pulsos y, tras el tiempo necesario para alcanzar el criterio de equilibrio establecido (variable en función de la muestra), se toma un punto de medida. Esto supone un punto de equilibrio que formará parte de la isoterma final. Este protocolo experimental se repite hasta obtener la isoterma completa, donde se representa la capacidad máxima de adsorción que presenta la muestra, para cada presión, y a la temperatura establecida. Previamente a la determinación de las isothermas, las muestras se desgasificaron a vacío y 100 °C. Asimismo, se determinaron las isothermas de adsorción de He, el cual se considera como gas no adsorbible en la muestra, con el fin de determinar el volumen del adsorbente y de la celda, lo que permite evaluar el efecto del empuje en las medidas, derivado de la variación de la densidad del gas por efecto de la presión. Así, la cantidad de gas adsorbida se determina mediante la siguiente expresión:

$$m(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_{SC} + V)\rho(P, T) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

donde  $\Delta m$  es la lectura de la balanza,  $\rho$  es la densidad del gas que rodea la muestra,  $V$  es el volumen desplazado por efecto del empuje y  $V_{SC}$  es el volumen de los componentes de la balanza (se obtiene mediante calibración). Asumiendo que al valor de  $V$  contribuye únicamente el adsorbente y no el gas adsorbido,  $m$  proporcionaría la cantidad de gas adsorbida en exceso.

El dispositivo experimental utilizado en este trabajo para la determinación de las isothermas a presión, es una balanza Rubotherm-VTI, cuyas condiciones de operación son: presión máxima de 90 bar, temperaturas entre 0 y 100 °C, masa de muestra máxima 8 g, sensibilidad de 1 µg, y un vacío de 10<sup>-6</sup> mbar (Figura 3.9a).



**Figura 3.9** a) Balanza de suspensión magnética empleada en este estudio, b) esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética, adaptado de [151].

La balanza de suspensión magnética presenta una diferencia fundamental con respecto a la termobalanza convencional, ya que el mecanismo de la balanza está completamente aislado de la muestra. La balanza, en la parte superior del equipo, tiene suspendido de uno de sus brazos un imán permanente, mientras la muestra cuelga de un hilo unido a un electroimán (Figura 3.9b). Así, las medidas de las variaciones de masa de la muestra en estudio se registran mediante cambios en el campo magnético. De este modo, mientras la muestra está sometida a las condiciones de operación, el mecanismo de la balanza se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica [151].

Con este equipo se elimina una de las principales desventajas que presenta la técnica gravimétrica convencional, gracias a la separación física existente entre la balanza y el resto de componentes, y se incrementa la resolución de la pesada ( $\pm 0,1 \mu\text{g}$ ). La Figura 3.9a muestra una imagen de la balanza de suspensión magnética, utilizada en este trabajo para la realización de isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , a distintas temperaturas (30, 50 y  $70^\circ\text{C}$ ) y a presiones de hasta 10 bar. La Figura 3.9b representa un esquema comparativo de una termobalanza convencional y una balanza de suspensión magnética.

## 3.5.2 EXPERIMENTOS DINÁMICOS DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

### 3.5.2.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

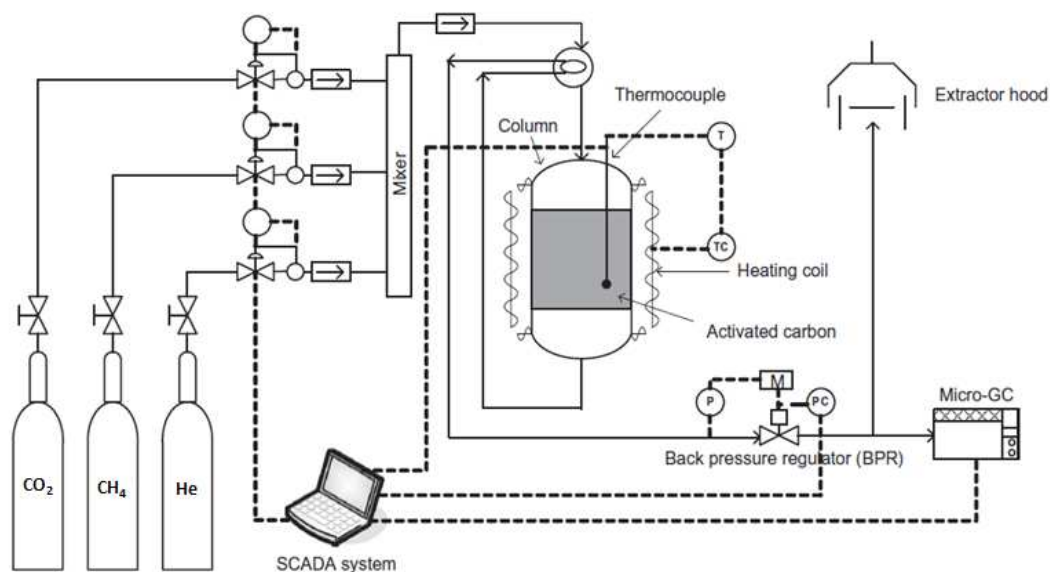
Los experimentos cíclicos de adsorción-desorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  han sido llevados a cabo en un dispositivo experimental diseñado y puesto a punto por el Grupo de Investigación y que se denomina *Ciclador*. Su esquema simplificado puede verse en la Figura 3.10.

El lecho de adsorción se compone de un reactor de acero inoxidable, de 13 mm de diámetro interno y 180 mm de altura, colocado en posición vertical. En su interior se encuentra una placa porosa de 20 micras de luz de malla, sobre la que se coloca el lecho de adsorbente, que puede alcanzar una altura máxima de aproximadamente 133 mm. La alimentación de gas se introduce por su parte superior y la salida de gases tiene lugar por su parte inferior. El reactor está diseñado para operar en condiciones de presión de hasta 230 bar y 300 °C de temperatura.

El seguimiento de la temperatura del sólido durante el proceso se realiza con un termopar tipo K, de Inconel, de 166 mm de longitud, embebido en el lecho a una altura de 36 mm por encima de la placa porosa (cerca de la salida del lecho). La temperatura del sólido se controla mediante la acción de un controlador PID con dos salidas de control, la primera salida regula la potencia de una resistencia eléctrica de 800 W que se encuentra arrollada sobre el reactor, y la segunda acciona una electroválvula que permite el paso de una corriente de aire comprimido.

La presión del lecho se regula con la ayuda de un transductor de presión ( $\pm 10$  kPa), que actúa sobre una válvula de aguja de microcaudal de alta precisión, situada aguas abajo del reactor.





**Figura 3.10** Esquema del dispositivo experimental de adsorción en lecho fijo usado para la evaluación de los adsorbentes en condiciones dinámicas y operación cíclica (*Ciclador*).

La corriente de alimentación del proceso consta de tres líneas de gas, cuyo caudal se regula mediante controladores de flujo másico (CFM), de la marca Bronkhorst High-Tech, con flujos de 1 a 200 mL min<sup>-1</sup> en condiciones normales. Dichos controladores de flujo másico tienen una precisión constante del 1 % en todo el intervalo de flujo en el que operan y una repetibilidad de 0,1 %. Una de las líneas de gas se usa para alimentar un gas inerte, He, y las otras dos líneas alimentan CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, respectivamente. Las tres corrientes alimentan un distribuidor helicoidal que asegura una mezcla adecuada de los gases antes de la entrada al lecho. Los elementos anteriormente descritos se controlan desde un ordenador al cual están conectados mediante un sistema SCADA (acrónimo del inglés, *Supervisory Control and Data Acquisition*).

La composición del gas de salida se analiza mediante un micro-cromatógrafo CP-4900 de dos canales de Varian, que permite un análisis semicontinuo de los gases de salida. El cromatógrafo tiene una columna de tamiz molecular de 5 Å, que se emplea para seguir la concentración de He, y una columna Hayesep A, que permite el seguimiento de la concentración de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los gases de salida,

durante los experimentos de captura de  $\text{CO}_2$ . El calibrado del detector TCD se llevó a cabo con mezclas gaseosas de concentración conocida.

Como material del lecho de adsorción se han empleado tres carbones activados, los dos preparados a partir de huesos de cerezas mediante activación en una sola etapa con dióxido de carbono y vapor de agua, y el carbón activado comercial Calgon BPL 4x10, utilizado a efectos comparativos y de referencia.

### **3.5.2.2 EXPERIMENTOS CÍCLICOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN. CURVAS DE RUPTURA**

Estos experimentos permitieron evaluar la idoneidad de los adsorbentes para su aplicación en procesos de purificación de una corriente de biogás mediante tecnología de adsorción. Para ello, se utilizó la cantidad máxima de muestra permitida por el dispositivo experimental, entre 4 y 7 g en función de la densidad de empaquetamiento de cada adsorbente, de manera que la columna estuviese ocupada por el lecho del material adsorbente en su mayor parte y la altura del lecho fuese constante para todos los experimentos y adsorbentes evaluados.

El biogás es normalmente generado a bajas presiones y por tanto, necesita ser comprimido entre 4 y 10 bar antes de una unidad de PSA [14].

Con el objetivo de estudiar diferentes composiciones y condiciones de biogás, se han llevado a cabo experimentos a distintas concentraciones y presiones de operación. Como ya se ha mencionado en el Apartado 1.1 el biogás presenta pequeñas cantidades de impurezas como sulfuro de hidrógeno, amoníaco, vapor de agua, etc. Dichas impurezas son eliminadas en etapas previas. Por lo tanto, este trabajo se ha enfocado en mezclas binarias de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  representativas de corrientes de biogás. No obstante, en un futuro se prevé la evaluación de la presencia de otros componentes que influirían en el proceso, como por ejemplo vapor de agua.

Las condiciones para los experimentos realizados en este trabajo se resumen en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Condiciones de las diferentes etapas de los experimentos en lecho fijo para la obtención de las curvas de ruptura.

Etapas	T (°C)	P (bar)	Q <sub>total</sub> (mLN min <sup>-1</sup> )	[He]	[CH <sub>4</sub> ]	[CO <sub>2</sub> ]	t <sub>etapa</sub> (min)
Secado	180	1	50	100	-	-	60
Acondicionamiento	30	*	50	100	-	-	20
Adsorción	30	*	*	-	*	*	60†
Desorción	180	1	50	100	-	-	60†

[He] = gas de purga; \* P = 1-10 bar; † t<sub>etapa</sub> = 120-180 min para experimentos a 10 bar

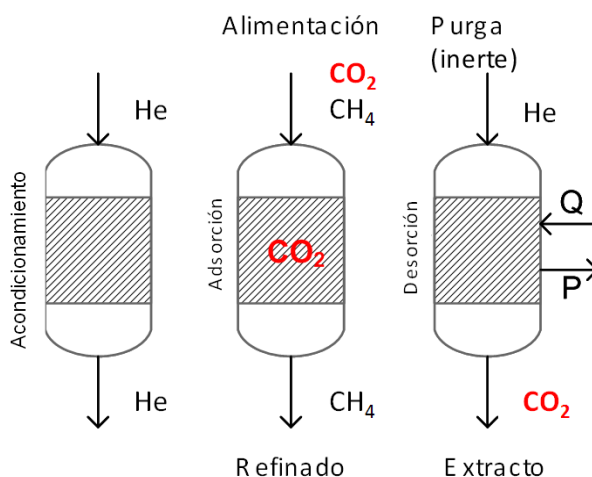
Como variables de operación se han considerado la presión total de adsorción, el caudal total y las concentraciones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en la corriente de alimentación. En la Tabla 3.3 se resumen los experimentos realizados en base a las condiciones de la etapa de adsorción.

**Tabla 3.3** Condiciones de la etapa de adsorción de los experimentos en lecho fijo para la obtención de las curvas de ruptura.

Nº experimento	P (bar)	Q <sub>total</sub> (mLN min <sup>-1</sup> )	[CH <sub>4</sub> ]	[CO <sub>2</sub> ]
1	1	30	50	50
2	1	15	50	50
3	1	50	50	50
4	1	30	50	50
5	3	30	50	50
6	5	30	50	50
7	10	30	50	50
8	1	30	35	65
9	1	30	50	50
10	1	30	70	30

En la Figura 3.11 se ilustran, esquemáticamente, los experimentos cíclicos de adsorción-desorción con oscilación de presión y temperatura (PTSA), realizados para determinar las curvas de ruptura, y sus etapas fundamentales. Inicialmente, durante la etapa de secado, se hace pasar un flujo de He de 50 mL min<sup>-1</sup> por el

lecho adsorbente a 180 °C y presión atmosférica durante 60 min. A continuación, se inicia la etapa de acondicionamiento bajo el mismo flujo de He durante 20 min, que tiene como finalidad alcanzar las condiciones de presión y temperatura en las que se va a llevar a cabo la adsorción.



**Figura 3.11** Esquema de las etapas de los ciclos PTSA de adsorción-desorción realizados para determinar las curvas de ruptura.

Durante la etapa de adsorción se alimenta la mezcla binaria CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> al lecho de adsorbente, en las condiciones de concentración y presión de cada experimento, de acuerdo a la Tabla 3.3. La duración de esta etapa es de 60 minutos (120-180 min para los experimentos a 10 bar) para todos los adsorbentes, debido a que se debe garantizar la saturación del lecho para obtener las correspondientes curvas de ruptura. El flujo total de entrada en esta etapa varía entre 15, 30 y 50 mL min<sup>-1</sup> y la temperatura es constante, 30 °C. Estos caudales se han elegido de forma que el tiempo de residencia fuese suficiente para la obtención de las curvas de ruptura.

Las curvas de ruptura representan la evolución de la relación entre la concentración de un componente a la salida del lecho y la concentración del mismo en la alimentación ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo, hasta el momento en el que la concentración del componente a la salida del lecho es la misma que a la entrada ( $C/C_0=1$ ), debido a la saturación del lecho de adsorbente. Los tiempos de ruptura

fueron tomados a una concentración relativa ( $C/C_0$ ) de 0,05. En las condiciones experimentales de la etapa de regeneración (180 °C, 1 bar) el CO<sub>2</sub> adsorbido se desorbe completamente y abandona la columna al ser arrastrado por un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de He. El tiempo de esta etapa se ha fijado de modo que tuviese la misma duración que la etapa de adsorción, con objeto de simular una operación con dos lechos. Un proceso industrial de adsorción consta de, al menos, dos lechos, de modo que mientras uno de los lechos se encuentre en la etapa de regeneración el otro lecho se encuentre en la etapa de adsorción, y se garantice una alimentación continua al proceso. En la práctica industrial, el número mínimo suele ser de tres lechos.

Cada adsorbente fue sometido a una media de 6 ciclos de adsorción-desorción consecutivos, en los que se obtiene el tiempo de ruptura (tiempo en el que cada componente adsorbido empieza a ser detectado a la salida del lecho), y se determinan las capacidades máximas de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por parte de cada adsorbente, bajo las diferentes condiciones experimentales. Las capacidades de adsorción en el equilibrio y el tiempo de ruptura fueron calculados como una media de los diferentes ciclos.

También se llevaron a cabo experimentos con He y bajo las diferentes condiciones con objeto de medir el volumen muerto de la instalación, correspondiente a los huecos existentes tanto en el lecho una vez cargado con el adsorbente como en las líneas por las que circulan los gases. Para ello el lecho se rellenó con perlas de vidrio de 3 mm de diámetro.

#### **3.5.2.3 TRATAMIENTO DE LOS DATOS**

Las cantidades específicas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> adsorbidas en unas condiciones determinadas de temperatura y presión parcial de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, respectivamente, se puede calcular aplicando el siguiente balance de materia al lecho:

$$q_i = \frac{1}{m_{ads}} \left[ \int_0^t (F_{i,E} - F_{i,S}) dt \right] - \left[ \frac{y_{i,E} P_b \varepsilon_T V_b}{ZRT_b} \right] - \left[ \frac{y_{i,E} P_b V_d}{ZRT_b} \right] \quad \text{Ecuación 3.13}$$

donde  $q_i$  es la capacidad específica de adsorción del componente  $i$  ( donde  $i = \text{CO}_2, \text{CH}_4$ ) por el adsorbente,  $m_{ads}$  es la masa de adsorbente en el lecho,  $F_{i,E}$  y  $F_{i,S}$  se refieren al flujo molar de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  a la entrada y a la salida del lecho, respectivamente,  $t$  es el tiempo de la etapa de adsorción durante el que se alimenta la mezcla gaseosa,  $y_{i,E}$  es la fracción molar de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  en la corriente de alimentación,  $P_b$  y  $T_b$  son la presión y la temperatura del lecho en el equilibrio,  $\varepsilon_T$  es la porosidad total del lecho,  $V_b$  es el volumen del lecho,  $V_d$  es el volumen muerto del lecho,  $Z$  es el factor de compresibilidad del  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  a  $P_b$  y  $T_b$ , y  $R$  es la constante universal de los gases.

En los experimentos para la determinación de las curvas de ruptura,  $t$  es el tiempo necesario para que el lecho esté completamente saturado ( $t_s$ ), y al alcanzar la saturación, la concentración de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  a la salida del lecho es igual a la concentración de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  a la entrada,  $y_{i,S} = y_{i,E}$ .

La porosidad total en el lecho,  $\varepsilon_T$ , se calcula mediante la siguiente ecuación [152]:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p \quad \text{Ecuación 3.14}$$

donde  $\varepsilon_b$  es la porosidad del lecho y  $\varepsilon_p$  es la porosidad de la partícula. El valor de  $\varepsilon_p$  se determina mediante la siguiente relación:

$$\varepsilon_p = 1 - \left( \frac{\rho_p}{\rho_r} \right) \quad \text{Ecuación 3.15}$$

donde  $\rho_p$  es la densidad aparente que ha sido determinada experimentalmente mediante porosimetría de mercurio, y  $\rho_r$  es la densidad real, determinada mediante picnometría de helio.

La porosidad del lecho,  $\varepsilon_b$ , se ha calculado utilizando la siguiente expresión:

$$\varepsilon_b = 1 - \left( \frac{m_{ads}}{\rho_p V_b} \right) \quad \text{Ecuación 3.16}$$

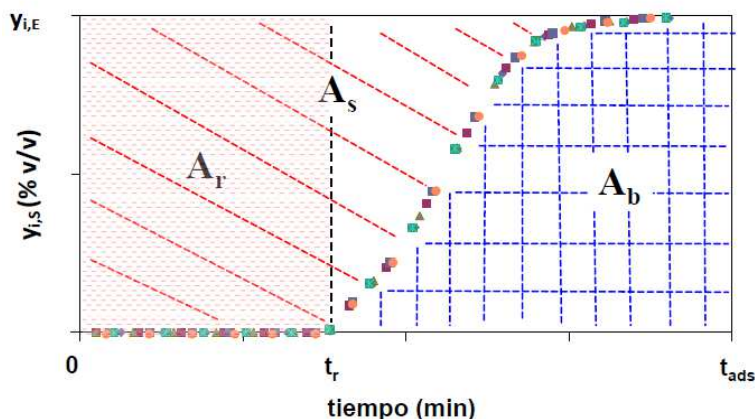
donde  $V_b$  (volumen del lecho) ha sido calculado mediante la fórmula general para el cálculo del volumen de un cilindro (Ecuación 3.17), pero teniendo en cuenta que se ha tomado como altura de lecho, el valor medido para cada adsorbente al final de los experimentos,  $h_f$ .

$$V_b = \pi r^2 h_f \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Por lo tanto, la densidad del lecho,  $\rho_b$  (relación entre la masa de adsorbente y el volumen de lecho) varía en función de la masa de adsorbente introducido en la columna, y de la altura del lecho correspondiente.

En la Ecuación 3.13 el término  $A$  representa el número total de moles de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  retenidos en el lecho en cada ciclo de adsorción, y puede ser calculado mediante un método gráfico, que utiliza las curvas de evolución de la concentración de cada componente a la salida frente al tiempo. Esta metodología simplifica los cálculos de la masa total de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  retenida en la columna, como un porcentaje de la cantidad alimentada (relación entre el área correspondiente a la cantidad de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  retenida, con respecto al área total correspondiente a la cantidad de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  alimentada en cada ciclo) [47]. Los términos  $B$  y  $C$  son factores de corrección, y se corresponden con la cantidad de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  acumulada en los huecos inter e intraparticulares y en el volumen muerto del lecho, respectivamente. El volumen muerto del lecho,  $V_d$ , se ha obtenido a partir de la diferencia entre la altura total de la columna y la altura del lecho de adsorbente.

El procedimiento utilizado para el cálculo del término  $A$  de la Ecuación 3.13 se esquematiza en la Figura 3.12. En ella se muestran las áreas en las que se divide la curva de ruptura de cada componente para realizar los cálculos.



**Figura 3.12** Áreas en las que se divide una curva de evolución de la concentración de cada componente frente al tiempo para el cálculo del término *A* de la Ecuación 3.13.

El área total,  $A_{total}$ , es la suma de las áreas por encima y por debajo de la curva de ruptura, y se corresponde con la siguiente expresión:

$$A_{total} = y_{i,E} t_{ads} = A_s + A_b \quad \text{Ecuación 3.18}$$

El área total se calcula multiplicando  $y_{i,E}$ , que es la concentración de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  en la alimentación durante la etapa de adsorción (% vol/vol), por el tiempo total de la etapa de adsorción ( $t_{ads}$ , min). El área bajo la curva,  $A_b$  (% vol/vol min), se corresponde con el  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  no adsorbido que abandona el lecho durante la etapa de adsorción. El área sobre la curva,  $A_s$ , se corresponde con el  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  retenido en el lecho adsorbente durante la etapa de adsorción:

$$A_s = A_{total} - A_b \quad \text{Ecuación 3.19}$$

El cálculo de la masa total de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  que se alimenta al lecho en cada ciclo, se determina mediante la siguiente expresión:

$$m_{total,i} = F_{i,E} t_{ads} P_{m,i} \quad \text{Ecuación 3.20}$$

donde  $F_{i,E}$  es el flujo molar de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  alimentado ( $\text{mol min}^{-1}$ ), y  $P_{m,i}$  es la masa molecular del  $\text{CO}_2$  ( $44 \text{ g mol}^{-1}$ ) o  $\text{CH}_4$  ( $16 \text{ g mol}^{-1}$ ).



La masa de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> que queda retenida,  $m_p$ , se calcula a partir de la relación entre el área sobre la curva con respecto al área total, multiplicada por la masa total de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> que se alimenta al lecho (Ecuación 3.21):

$$m_i = \left( \frac{A_s}{A_{total}} \right) m_{total,i} \quad (\text{Término A}) \quad \text{Ecuación 3.21}$$

De forma que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> del lecho,  $q_p$ , se determina mediante la relación:

$$q_i = \frac{1}{m_{ads}} (\bar{m}_i - \text{Término B} - \text{Término C}) \quad \text{Ecuación 3.22}$$

El valor de  $\bar{m}_i$  se calcula como la media de las cantidades de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> retenidas durante la etapa de adsorción, de los ciclos de adsorción-desorción llevados a cabo en cada experimento. Hay que tener en cuenta que  $\bar{m}_i$  se corresponde con la masa de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> retenida en el lecho, por lo que para realizar una estimación de la capacidad real de adsorción de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> del material adsorbente durante el proceso cíclico,  $q_p$ , es necesario descontar la masa de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> retenida en los huecos inter e intraparticulares del adsorbente, y en el volumen muerto del lecho (*términos B y C de la Ecuación 3.13*).

En este trabajo, utilizando el dispositivo experimental descrito, se han llevado a cabo experimentos cíclicos de adsorción-desorción alimentando mezclas binarias CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. En estos experimentos se ha alcanzado la saturación del lecho, con el objetivo de determinar el tiempo de ruptura (curvas de ruptura) y, por tanto, la capacidad máxima de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en condiciones dinámicas y representativas de corrientes de biogás.

*CAPÍTULO 4*

**RESULTADOS**



## **Bloque I. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES PRODUCIDOS A PARTIR DE HUESOS DE CEREZA**

En este *Bloque I* se incluye el trabajo desarrollado en la producción de carbones activados a partir de huesos de cereza mediante activación física en una sola etapa.

Se hace una comparativa del uso de dos agentes activantes, dióxido de carbono y vapor de agua; además de optimizar el proceso de activación para cada agente activante mediante la aplicación de la Metodología de Superficies de Respuesta (véase Apartado 3.3). Con esta metodología se ha estudiado el efecto combinado de las condiciones de activación (temperatura, rendimiento del sólido y velocidad de calentamiento) sobre la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y presión atmosférica y se han identificado aquellas condiciones que maximizan la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los adsorbentes biomásicos. Así mismo, con objeto de evaluar el potencial de los carbones activados para separar el  $\text{CO}_2$  procedente de una corriente de biogás, se han llevado a cabo experimentos estáticos de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

### **4.1 PRODUCCIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE HUESOS DE CEREZA**

Como se indicó en el *Capítulo 3* el diseño de experimentos es una herramienta estadística, destinada al análisis y planificación de una sistemática experimental, que se utiliza para poder aplicar la Metodología de Superficies de Respuesta. Uno de los objetivos que se persigue con esta metodología consiste en determinar la influencia de un número de variables independientes o factores, sobre una o más variables respuesta, de forma que, si se introducen cambios controlados en los factores, sea posible cuantificar los cambios que éstos generan en las variables respuesta. Otro de los objetivos comúnmente buscados es optimizar una respuesta, es decir, encontrar los valores de los factores que proporcionan el valor

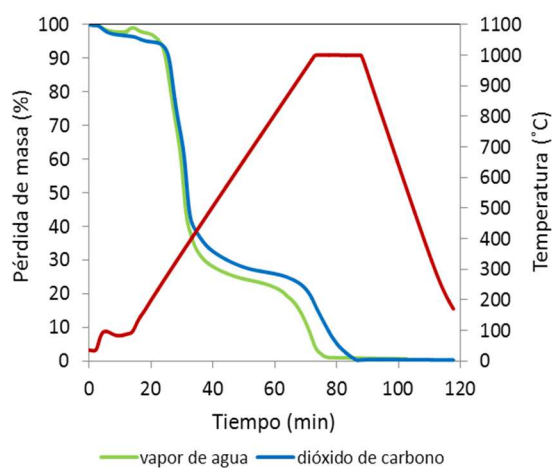
óptimo de una variable respuesta del proceso dentro de la región experimental estudiada.

Trabajos anteriores desarrollados en el Grupo de Investigación, han demostrado la importancia que ejerce la presencia de microporosidad estrecha en el adsorbente, sobre su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica [153-155]. Como ya se ha indicado, la activación es la etapa crítica en el desarrollo de la porosidad del carbón activado. Por ello, en este trabajo se ha aplicado la Metodología de Superficies de Respuesta, mediante el planteamiento de un diseño estadístico de experimentos (descrito en el *Capítulo 3*) con el objetivo de, por un lado, estudiar el efecto combinado de los parámetros de activación, temperatura, rendimiento de sólido y velocidad de calentamiento (para cada agente activante, CO<sub>2</sub> y vapor de agua), sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del carbón activado resultante y, por otro lado, determinar los valores de dichos parámetros que maximizan la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del carbón activado.

Con el fin de acometer el diseño de experimentos de una manera sistemática se utilizó un analizador termogravimétrico o termobalanza. En primer lugar se realizó un perfil no isotérmico para cada agente activante (véase Apartado 3.2.1) con el objetivo de identificar las temperaturas idóneas de activación. En la Figura 4.1 se muestra la pérdida de masa que experimenta la muestra en diferentes atmósferas (CO<sub>2</sub> y vapor de agua) a medida que aumenta la temperatura.

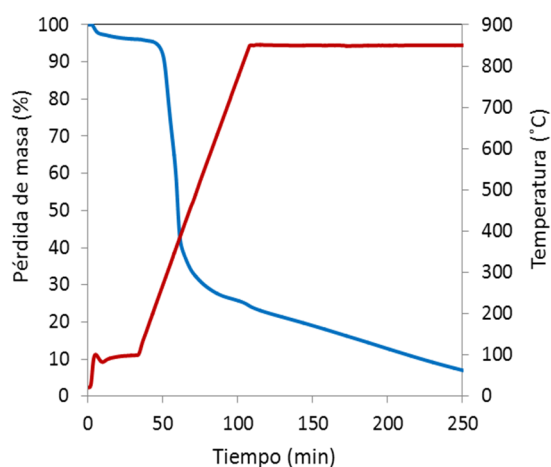
En el perfil de pérdida de masa se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas. La primera zona, desde 100 °C hasta 200 °C aproximadamente, corresponde a la deshidratación o pérdida de humedad del material, y a la pérdida de volátiles asociados a sustancias de masa molecular baja, gases ocluidos en la superficie de la muestra y, en general, especies adsorbidas en la superficie del material. La segunda tiene lugar entre 200 °C y 400-500 °C, y es en la que tiene lugar la mayor pérdida de masa del material, debido al desprendimiento de los volátiles y a la degradación de los polímeros estructurales de la biomasa. A partir de 850-950 °C es donde comienza a tener lugar la gasificación del material.

Por tanto, atendiendo a la curva de pérdida de masa, se seleccionaron como temperaturas de activación, 930 °C y 850 °C en atmósfera de CO<sub>2</sub> y vapor de agua, respectivamente. Como se puede observar, el vapor de agua es un agente más reactivo que el CO<sub>2</sub>. El resto de valores de temperatura que requiere el diseño deben ser equidistantes de los seleccionados; por lo tanto, para la realización del diseño de experimentos se seleccionaron, aparte de la temperatura de activación experimental, una temperatura inferior y otra superior (750, 850 y 950 °C para ambos agentes activantes).



**Figura 4.1** Perfiles no isotérmicos en atmósfera de CO<sub>2</sub> y vapor de agua.

Una vez definido el intervalo de temperaturas de activación se realizaron perfiles isotérmicos (véase Apartado 3.2.1) a dichas temperaturas para evaluar los rendimientos de sólido. En la Figura 4.2 se puede ver una curva de pérdida de masa en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 850 °C. La rampa de calentamiento hasta la temperatura de consigna fue de 10 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 4.2** Perfil isotérmico en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 850 °C.

Se observa que la pérdida de masa se produce durante los 250 primeros minutos del experimento y, en concreto, la pérdida de masa en atmósfera de CO<sub>2</sub> tiene lugar a partir del minuto 33, aproximadamente, una vez finalizada la etapa de inertización. A partir de la curva de pérdida de masa es posible determinar el tiempo necesario para alcanzar los rendimientos de sólido deseados. Se escogieron tres valores de rendimiento de sólido 7, 12 y 17 %. Así, por ejemplo, para obtener un rendimiento de sólido del 12 %, el tiempo total del experimento debe ser de 210 min, lo que supone un tiempo en atmósfera de CO<sub>2</sub> de 175 min. Este tiempo será válido siempre y cuando se mantenga la masa inicial de muestra (~ 40 mg) y no se modifique el experimento (temperatura y tiempo de inertización). Este procedimiento se siguió también para el vapor de agua. Siendo los rendimientos de sólido seleccionados de 7, 14,5 y 22 %.

Una vez definido el intervalo de temperaturas y los rendimientos de sólido, quedaría definir las rampas de calentamiento para el diseño con tres variables independientes. En este trabajo se eligieron 10, 15 y 20 °C min<sup>-1</sup> para ambos agentes activantes.

#### 4.1.1 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIES DE RESPUESTA

Tras seleccionar los niveles de las distintas variables para cada agente activante, se procedió con el diseño de experimentos. Con objeto de poder comparar variables con diferentes unidades y diferentes órdenes de magnitud, previamente fueron codificadas en valores adimensionales.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores reales y codificados (entre paréntesis), de las variables temperatura de activación,  $T$ , rendimiento de sólido,  $Y$ , y velocidad de calentamiento,  $HR$ , de cada material, así como los resultados experimentales obtenidos para la variable respuesta (captura de  $CO_2$ ) para los 20 experimentos realizados, correspondientes a un diseño compuesto central para tres factores (DCC). Seis de los niveles corresponden a las réplicas del punto central del diseño y el resto corresponden al diseño experimental seleccionado, según lo descrito en el Apartado 3.3.

La capacidad de captura de  $CO_2$  en cada uno de los experimentos del diseño se evaluó a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y presión atmosférica en la termobalanza Setaram TAG24. El protocolo experimental se ha descrito en el Apartado 3.5.1.1.

A continuación, la variable respuesta, capacidad de captura de  $CO_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , y las variables independientes, temperatura, rendimiento de sólido y velocidad de calentamiento, fueron relacionadas entre sí mediante una ecuación polinómica, a través de un análisis de regresión lineal múltiple (véase Apartado 3.3.1).

Por otro lado, para evaluar el ajuste del modelo obtenido se ha realizado, tal y como se explicó en dicho Apartado, un análisis de varianza, a partir del cual se puede determinar si cada término del modelo es o no estadísticamente significativo (Sig.  $< 0,05$ ).



## Capítulo 4

**Tabla 4.1** Niveles de las variables independientes y valores experimentales de la variable respuesta para el diseño compuesto central para tres factores.

N° Exp	Variables independientes			Respuesta
	T (°C)	HR (°C min <sup>-1</sup> )	Y (%)	Captura CO <sub>2</sub> (%)
<b>CS-CO<sub>2</sub></b>				
1	790,5 (-1)	12,03 (-1)	9,03 (-1)	10,57
2	909,5 (+1)	12,03 (-1)	9,03 (-1)	11,52
3	790,5 (-1)	17,97 (+1)	9,03 (-1)	10,61
4	909,5 (+1)	17,97 (+1)	9,03 (-1)	10,97
5	790,5 (-1)	12,03 (-1)	14,97 (+1)	10,54
6	909,5 (+1)	12,03 (-1)	14,97 (+1)	10,95
7	790,5 (-1)	17,97 (+1)	14,97 (+1)	10,44
8	909,5 (+1)	17,97 (+1)	14,97 (+1)	10,97
9 <sup>a</sup>	850,0 (0)	15,00 (0)	12,00 (0)	11,24
10	750,0 (-1.682)	15,00 (0)	12,00 (0)	9,60
11	950,0 (+1.682)	15,00 (0)	12,00 (0)	11,22
12	850,0 (0)	10,00 (-1.682)	12,00 (0)	11,89
13	850,0 (0)	20,00 (+1.682)	12,00 (0)	11,35
14	850,0 (0)	15,00 (0)	7,00 (-1.682)	10,03
15	850,0 (0)	15,00 (0)	17,00 (+1.682)	10,99
<b>CS-H<sub>2</sub>O</b>				
1	790,5 (-1)	12,03 (-1)	10,04 (-1)	9,64
2	909,5 (+1)	12,03 (-1)	10,04 (-1)	9,72
3	790,5 (-1)	17,97 (+1)	10,04 (-1)	9,56
4	909,5 (+1)	17,97 (+1)	10,04 (-1)	9,58
5	790,5 (-1)	12,03 (-1)	18,96 (+1)	10,10
6	909,5 (+1)	12,03 (-1)	18,96 (+1)	10,15
7	790,5 (-1)	17,97 (+1)	18,96 (+1)	9,83
8	909,5 (+1)	17,97 (+1)	18,96 (+1)	10,54
9 <sup>a</sup>	850,0 (0)	15,00 (0)	14,50 (0)	10,50
10	750,0 (-1.682)	15,00 (0)	14,50 (0)	9,95
11	950,0 (+1.682)	15,00 (0)	14,50 (0)	10,13
12	850,0 (0)	10,00 (-1.682)	14,50 (0)	10,44
13	850,0 (0)	20,00 (+1.682)	14,50 (0)	10,66
14	850,0 (0)	15,00 (0)	7,00 (-1.682)	8,42
15	850,0 (0)	15,00 (0)	22,00 (+1.682)	8,90

<sup>a</sup>Punto central de seis repeticiones; T: temperatura de activación, HR: velocidad de calentamiento, Y: rendimiento de sólido

**Tabla 4.2** Resultados del análisis de regresión lineal múltiple y de varianza para los materiales obtenidos a partir de huesos de cereza.

	Coefficiente codificado	Suma de cuadrados	gl	Sig.
<b>CS-CO<sub>2</sub></b>				
Intersección	11,235	758,836	1	0,000
T	0,364	1,812	1	0,002
HR	-0,110	0,164	1	0,229
Y	0,062	0,052	1	0,485
T <sup>2</sup>	-0,292	1,229	1	0,006
HR <sup>2</sup>	0,136	0,265	1	0,135
Y <sup>2</sup>	-0,257	0,950	1	0,013
T · HR	-0,059	0,028	1	0,609
T · Y	-0,046	0,017	1	0,687
HR · Y	0,054	0,023	1	0,640
T · HR · Y	0,089	0,063	1	0,445
Modelo		4,647	10	0,014
Residual		0,887	9	
Total		5,535	19	
Falta de ajuste		0,641	4	0,114
Error puro		0,247	5	
R <sup>2</sup>	0,840			
R <sup>2</sup> ajustado	0,662	MDA (%)		2,070
<b>CS-H<sub>2</sub>O</b>				
Intersección	10,494	662,037	1	0,000
T	0,085	0,099	1	0,125
HR	0,020	0,627	1	0,704
Y	0,214	0,005	1	0,002
T <sup>2</sup>	-0,124	0,220	1	0,033
HR <sup>2</sup>	0,057	5,387	1	0,276
Y <sup>2</sup>	-0,611	0,046	1	0,000
T · HR	0,075	0,054	1	0,283
T · Y	0,083	0,045	1	0,241
HR · Y	0,043	0,014	1	0,534
T · HR · Y	0,090	0,065	1	0,204
Modelo		6,578	10	0,000
Residual		0,311	9	
Total		6,889	19	
Falta de ajuste		0,189	4	0,243
Error puro		0,122	5	
R <sup>2</sup>	0,955			
R <sup>2</sup> ajustado	0,905	MDA (%)		1,310

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados del análisis de regresión lineal múltiple y del análisis de varianza para los diferentes carbones activados preparados, junto con los valores de  $R^2$ ,  $R^2$  ajustado y MDA (%).

Analizando las tablas se puede observar que el modelo de regresión resulta estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95 %, mientras que la falta de ajuste no lo es. Por lo tanto, el modelo obtenido puede ser considerado una aproximación adecuada a la superficie de respuesta real.

Los términos que no son estadísticamente significativos pueden ser eliminados del modelo, sin que éste pierda información sustancial. Se aprecia que la variable velocidad de calentamiento ( $HR$ ) no presenta un efecto estadísticamente significativo en la capacidad de captura de  $CO_2$  para ninguno de los materiales.

Según los valores presentados en la Tabla 4.2 y fijándonos en los valores codificados de los coeficientes de  $T$  e  $Y$ , la capacidad de captura de  $CO_2$  para la muestra CS- $CO_2$  está más influenciada por la temperatura que por el rendimiento de sólido. Sin embargo, ocurre lo contrario para la muestra activada con vapor de agua, CS- $H_2O$ .

Por último, en el modelo polinómico resultante se sustituyeron los valores codificados de las variables por sus valores reales, y de esta manera se obtuvo una ecuación que relaciona el valor de la capacidad de captura de  $CO_2$  a 25 °C y presión atmosférica, con la temperatura y el rendimiento de sólido, para cada uno de los adsorbentes preparados.

En la Tabla 4.3 se muestra el modelo polinómico obtenido para la capacidad de captura de  $CO_2$  en función de la temperatura y rendimiento del sólido. Además, se incluyen también los valores óptimos de cada variable de operación estudiada que maximizan la capacidad de captura de  $CO_2$ .

**Tabla 4.3** Modelo polinómico resultante para la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en CS-CO<sub>2</sub> y CS-H<sub>2</sub>O.

Parámetro	Resultado
<b>CS-CO<sub>2</sub></b>	
Ecuación del modelo	Captura CO <sub>2</sub> = -60,71300 + 0,15307 T + 0,73377 Y - 0,00009 T <sup>2</sup> - 0,03057 Y <sup>2</sup>
R <sup>2</sup>	0,840
R <sup>2</sup> ajustado	0,662
T óptima (°C)	885
Rendimiento de sólido (%)	12
Velocidad de calentamiento (°C min <sup>-1</sup> )	No afecta
<b>CS-H<sub>2</sub>O</b>	
Ecuación del modelo	Captura CO <sub>2</sub> = -23,07866 + 0,06211 T + 0,94793 Y - 0,00004 T <sup>2</sup> - 0,03103 Y <sup>2</sup>
R <sup>2</sup>	0,995
R <sup>2</sup> ajustado	0,905
T óptima (°C)	850
Rendimiento de sólido (%)	15,3
Velocidad de calentamiento (°C min <sup>-1</sup> )	No afecta

Como puede observarse, en las ecuaciones aparecen los términos cuadráticos T<sup>2</sup> e Y<sup>2</sup>; esto indica que el valor máximo de la variable respuesta (captura de CO<sub>2</sub>) para estos materiales se encuentra dentro de la región estudiada.

Según el modelo polinómico, para CS-CO<sub>2</sub> la máxima capacidad de captura de CO<sub>2</sub> (11,45 % en masa) se alcanza a una temperatura de activación de 885 °C y a un rendimiento de sólido de 12 %. En el caso de CS-H<sub>2</sub>O, la máxima capacidad de captura (10,56 % en masa) se alcanza a una temperatura de 850 °C y con un rendimiento de sólido de 15,3 %.

El valor de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica más elevado corresponde a la muestra activada con dióxido de carbono, CS-CO<sub>2</sub>. Esto indicaría que el CO<sub>2</sub> como agente activante proporciona un mayor volumen de microporos comparado con el vapor de agua, ya que adsorbentes con volúmenes de poros elevados, en el rango de los microporos

estrechos, maximizan la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a bajas presiones y temperatura ambiente [154].

Cuando se usa vapor de agua como agente activante, la capacidad máxima de captura de CO<sub>2</sub> se logra a una temperatura determinada, indicando que se ha alcanzado el óptimo desarrollo textural para la aplicación en estudio. Por encima de dicha temperatura se produciría una gasificación excesiva, eliminando con ello la porosidad creada y reduciendo la capacidad de captura. Por debajo de la temperatura óptima, el proceso de activación es muy débil y, por tanto, el desarrollo microporoso del material es muy pobre. Por el contrario, cuando se trabaja con un agente menos reactivo, como es el caso de dióxido de carbono, el proceso de activación es más lento y se requieren mayores temperaturas para alcanzar el óptimo desarrollo textural del material. Además, se requieren mayores tiempos de activación (menores rendimientos de sólido) para alcanzar el óptimo. Según Gergova y Esser [156], la evolución de la porosidad es mucho más difícil de controlar durante la activación con vapor de agua que con dióxido de carbono, debido a la reactividad del vapor.

Una vez finalizado el estudio estadístico propuesto en este trabajo, se ha llevado a cabo la activación con CO<sub>2</sub> y vapor de agua en horno tubular siguiendo las condiciones óptimas obtenidas mediante esta metodología. Para la activación en horno tubular se utilizaron 10 gramos de precursor. En la Tabla 4.4 se resumen las condiciones de activación en horno de los huesos de cereza.

**Tabla 4.4** Condiciones óptimas de activación de huesos de cereza.

Agente activante	T (°C)	Rendimiento de sólido (%)	Velocidad de calentamiento (°C min <sup>-1</sup> )
Dióxido de carbono	885	12	15
Vapor de agua	850	15,3	15

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS DE HUESOS DE CEREZA

Tras la preparación de los carbones activados en horno tubular bajo las condiciones óptimas de activación obtenidas, se procedió a la caracterización de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación, incluida la caracterización química del material precursor, huesos de cereza.

### 4.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

El análisis inmediato y elemental de los huesos de cereza, CS (1-3 mm), se puede ver en la Tabla 4.5. La biomasa original presenta un contenido elevado de materia volátil (por encima del 80 %) y un contenido bajo de cenizas (0,40 %) al igual que de azufre (0,02 %), presentando *a priori* unas buenas cualidades como precursor carbonoso de carbones activados. También presenta un elevado contenido de carbono (52,76 %), oxígeno (40,28 %) e hidrógeno (6,11 %) debido a los componentes estructurales de la biomasa [157].

**Tabla 4.5** Análisis inmediato y elemental de los huesos de cereza, CS.

Muestra	Análisis Inmediato (% bs)		Análisis Elemental (% cp)				
	Materia volátil	Cenizas	C	H	N	S	O
CS	82,78	0,40	52,76	6,18	0,76	0,02	40,28

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

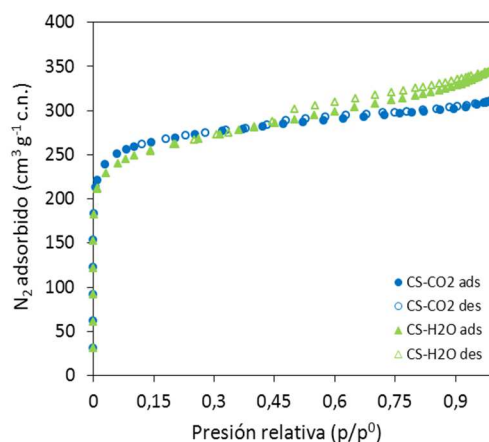
### 4.2.2 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La textura porosa de los carbones activados óptimos obtenidos a través de la Metodología de Superficies de Respuestas ha sido determinada mediante adsorción física de N<sub>2</sub> a -196 °C y de CO<sub>2</sub> a 0 °C (véase Apartado 3.4.2).

### 4.2.2.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub>

- El volumen total de poros ( $V_p$ ), se ha calculado a partir del volumen total de N<sub>2</sub> adsorbido como líquido, a presiones relativas ( $p/p^0$ ) de aproximadamente 0,99.
- Por otra parte, el área superficial ( $S_{BET}$ ), ha sido obtenida a partir de la ecuación BET, en un intervalo de presiones relativas comprendido entre 0,01-0,1.
- Además, se ha aplicado la ecuación DR a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> en un intervalo de presiones relativas comprendido entre 0,0001-0,018 para la determinación del volumen total de microporos ( $W_0$ ).
- El tamaño medio de microporo ( $L_0$ ) se ha calculado mediante la ecuación empírica de Stoeckli-Ballerini, aplicada en el intervalo de valores de  $E_0$  que dichos autores determinaron empíricamente, 17-35 kJ mol<sup>-1</sup>.
- El área superficial de microporos ( $S_{mic}$ ) se ha calculado a través de una relación geométrica entre el volumen de microporos ( $W_0$ ) y el tamaño medio de los mismos ( $L_0$ ), asumiendo que los poros tienen forma de rendija o hendidura.

En la Figura 4.3 se muestran las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los carbones activados de huesos de cereza preparados en este trabajo. La Tabla 4.6 resume los parámetros texturales calculados a partir de dichas isothermas.



**Figura 4.3** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.

Comparando la forma de las isotermas de N<sub>2</sub> de los dos carbones activados (Figura 4.3), se aprecia que la muestra activada con dióxido de carbono (CS-CO<sub>2</sub>) es estrictamente microporosa. Muestra una isoterma de adsorción de Tipo I [56], característica de sólidos microporosos, en la que prácticamente todo el N<sub>2</sub> es adsorbido a bajas presiones y, a medida que aumenta la presión, el volumen adsorbido se mantiene constante. En cambio, la muestra activada con vapor de agua (CS-H<sub>2</sub>O) muestra un pequeño bucle de histéresis por encima de  $p/p^0 = 0,4$  que denota la presencia de mesoporosidad (poros comprendidos entre 2 y 50 nm). La presencia de mesoporosidad en la muestra podría mejorar la dinámica del proceso de adsorción ya que esos poros pueden actuar como poros canalizadores (en inglés *feeding pores*). Esto hace que la muestra activada con vapor de agua presente un volumen de N<sub>2</sub> adsorbido mayor a presiones relativas altas. Sin embargo, en lo que respecta al intervalo de presiones relativas bajas, ambas muestras presentan microporosidad estrecha, caracterizada por el codo pronunciado que dibuja la isoterma a estas presiones bajas.



**Tabla 4.6** Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.

Muestra	Adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C					
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0,N2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0,N2</sub> (nm)	E <sub>0,N2</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	S <sub>mic,N2</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
CS-CO <sub>2</sub>	1045	0,48	0,40	0,93	23,0	848
CS-H <sub>2</sub> O	998	0,53	0,38	0,89	23,6	847

La microporosidad, representada por  $W_{0,N_2}$ , representa más del 83 % del volumen total de poros,  $V_p$ , para la muestra CS-CO<sub>2</sub> y más del 70 % en el caso de CS-H<sub>2</sub>O, lo cual confirma la habilidad superior del dióxido de carbono para crear microporosidad durante el proceso de activación del material [158].

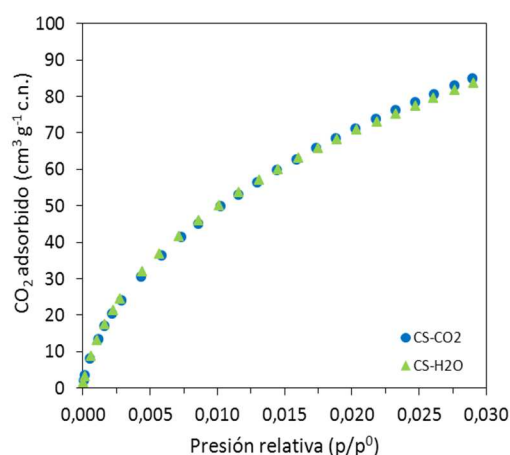
#### 4.2.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

La representación de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C hasta presiones relativas de 0,035 permite evaluar la microporosidad más estrecha, caracterizada por tamaños de poro menores de 1 nm.

A partir de las isotermas de CO<sub>2</sub> y mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) se han calculado los siguientes parámetros:

- Volumen total de microporos accesibles al adsorbato,  $W_0$  (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).
- Energía característica de adsorción,  $E_0$  (kJ mol<sup>-1</sup>).
- Tamaño medio de microporo estrecho,  $L_0$  (nm).
- El área superficial de microporos ( $S_{mic}$ ).

En la Figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los carbones activados preparados en este trabajo. En la Tabla 4.7 se resumen los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de CO<sub>2</sub>.



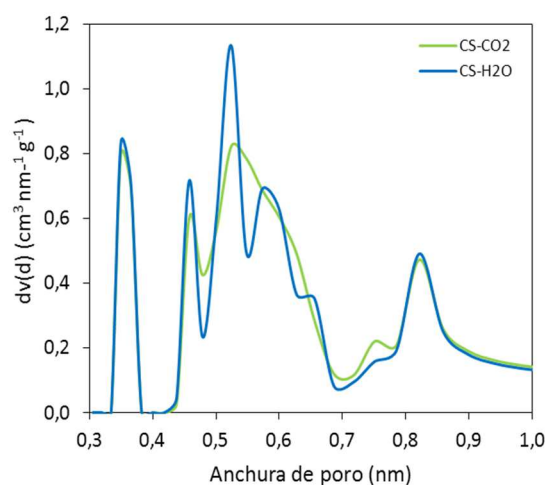
**Figura 4.4** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.

Como se aprecia en la Figura 4.4 las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> para ambos carbones activados, prácticamente coinciden hasta presiones relativas de 0,02 y, a partir de ahí, divergen ligeramente, presentando la muestra CS-CO<sub>2</sub> mayor volumen adsorbido de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.7** Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza.

Muestra	Adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C			
	W <sub>0,CO2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>0,CO2</sub> (nm)	E <sub>0,CO2</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	S <sub>mic,CO2</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
CS-CO <sub>2</sub>	0,35	0,78	25,3	906
CS-H <sub>2</sub> O	0,33	0,74	26,0	899

En lo que respecta a la microporosidad estrecha (menos de 1 nm) (Tabla 4.7) se aprecia que ambos adsorbentes muestran características similares, siendo un poco mayores los valores de volumen de microporos estrechos, W<sub>0,CO2</sub>, y de superficie de microporos estrechos, S<sub>mic,CO2</sub>, para la muestra CS-CO<sub>2</sub>. Esto explica la ligera mayor adsorción de CO<sub>2</sub> en el rango de presiones relativas altas observado en la Figura 4.4.



**Figura 4.5** Distribución de tamaños de poros establecida a partir de NLDFT-CO<sub>2</sub> de los carbones activados óptimos.

La distribución de tamaños de poro en el rango de los microporos estrechos (Figura 4.5) revela también grandes similitudes entre ambos carbones activados. Sin embargo, el carbón activado con dióxido de carbono, CS-CO<sub>2</sub>, muestra una distribución más ancha en el rango de poros entre 0,5 y 0,7 nm. Esto se traduce en un valor de  $L_0$  más grande y un valor menor de la energía característica,  $E_0$  (Tabla 4.7), que indica una menor interacción del adsorbente con CO<sub>2</sub>.

### 4.3 EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL RENDIMIENTO DE LOS ADSORBENTES DE HUESOS DE CEREZA PARA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

Tras la preparación y caracterización de los adsorbentes óptimos preparados siguiendo las condiciones determinadas por la Metodología de Superficies de Respuesta, se procedió a una primera evaluación del rendimiento de los mismos para el proceso de purificación de biogás, es decir, separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Para ello, se determinaron las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 30 °C y hasta 10 bar en una balanza de suspensión magnética (véase Apartado 3.5.1.2). Dichas isotermas se ajustaron al modelo de Sips para predecir el equilibrio en cada

punto. Los parámetros obtenidos del ajuste de las isothermas de los componentes puros, se emplearon para estimar la adsorción de CO<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> de mezclas binarias CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 30 °C y a 3 bar mediante el modelo de Sips extendido (véase Apartado 2.1.1.4). Estas condiciones han sido seleccionadas como representativas de la separación de CO<sub>2</sub> de una corriente de biogás. La Figura 4.6 muestra los resultados de la predicción binaria para ambas muestras.

El ajuste de los parámetros del modelo se llevó a cabo mediante una optimización no lineal utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel. Como función objetivo se seleccionó la minimización del error cuadrático relativo:

$$SRE(\%) = \sqrt{\frac{\sum_i [(q_{exp,i} - q_{mod,i})/q_{exp,i}]^2}{N - 1}} 100 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

donde  $q_{exp,i}$  y  $q_{mod,i}$  son las cantidades adsorbidas experimentales y estimadas por el modelo, respectivamente, y  $N$  es el número total de puntos experimentales.

El ajuste del modelo de Sips para los componentes puros se realizó asumiendo que la capacidad de saturación,  $q_s$ , y el parámetro que caracteriza la heterogeneidad del adsorbente,  $n$ , son iguales para ambos adsorbatos (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). Este criterio viene determinado por la aplicación del modelo de Sips extendido para la predicción de la adsorción de mezclas binarias, para el cual se utilizaron los parámetros de ajuste de los componentes puros.

La evaluación preliminar del rendimiento de los adsorbentes para la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> se realizó a través de la selectividad de equilibrio de adsorción CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Las isothermas de adsorción de los componentes puros a 30 °C y hasta 10 bar, mostraron que ambos adsorbentes presentan una adsorción preferente de CO<sub>2</sub> sobre CH<sub>4</sub> en el rango de presiones evaluado. Esto indica una elevada selectividad de equilibrio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, parámetro relevante para la aplicación de estos adsorbentes en un proceso PSA.

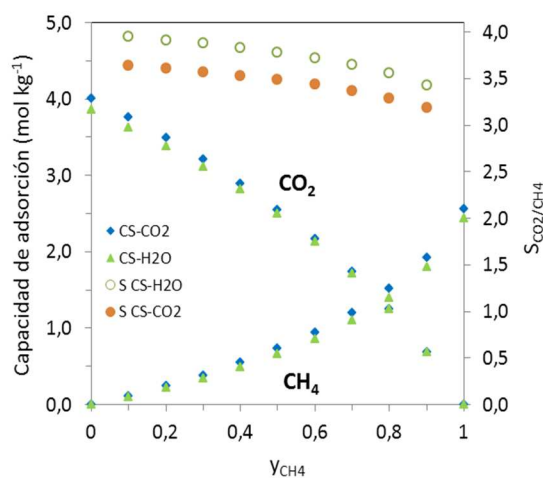
La selectividad de equilibrio de adsorción de un adsorbente,  $S$ , hacia un componente en una mezcla de gases se define de la siguiente manera [104]:

$$S_{CO_2/CH_4} = \frac{q_{CO_2}/q_{CH_4}}{y_{CO_2}/y_{CH_4}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde  $q_{CO_2}$  y  $q_{CH_4}$  son las capacidades de adsorción de  $CO_2$  y  $CH_4$  de la mezcla binaria, estimadas a partir del modelo de Sips extendido para diferentes fracciones molares de  $CO_2$  ( $y_{CO_2}$ ) y  $CH_4$  ( $y_{CH_4}$ ) en la mezcla binaria.

La selectividad se puede estimar *a priori* a partir de los datos de equilibrio de los componentes puros, con objeto de comparar el potencial de distintos adsorbentes para su aplicación en captura de  $CO_2$  de una corriente de biogás. No obstante, es más correcto evaluar la selectividad mediante experimentos de adsorción multicomponente ya que suele existir adsorción competitiva entre las especies presentes en la fase gas.

Así, utilizando los datos estimados de equilibrio de adsorción multicomponente y considerando mezclas binarias  $CO_2/CH_4$  de distinta composición, se estimaron las selectividades de equilibrio de los dos adsorbentes de huesos de cereza a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y 3 bar, usando la Ecuación 4.2. Los resultados se muestran en la Figura 4.6 junto con las isothermas de adsorción multicomponente estimadas mediante el modelo de Sips extendido.



**Figura 4.6** Isotermas de adsorción estimadas mediante el modelo de Sips extendido y selectividad para mezclas binarias  $CO_2/CH_4$  a  $30\text{ }^\circ C$  y 3 bar, para los adsorbentes CS-CO<sub>2</sub> y CS-H<sub>2</sub>O.

Como cabría esperar, para ambos componentes se observa una tendencia decreciente en la capacidad de adsorción al incrementarse la fracción molar del otro componente en la mezcla binaria. Por otro lado, el comportamiento de los dos carbones activados es muy similar en términos de captura de  $CO_2$  y  $CH_4$ . Sin embargo, el material más selectivo para separar  $CO_2$  de una mezcla  $CO_2/CH_4$  es CS-H<sub>2</sub>O. Este comportamiento se puede explicar por el hecho de que este adsorbente presenta una microporosidad más estrecha que el material obtenido mediante activación con  $CO_2$ .

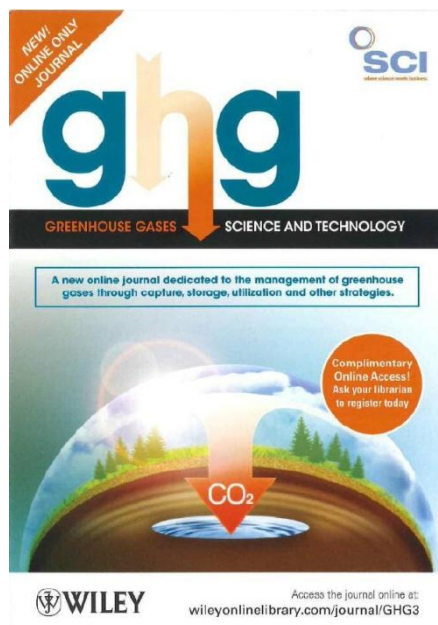
El trabajo desarrollado en este primer bloque se describe y se discute en más detalle en la *Publicación 1*.



## Publicación I

### ***Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Effect of the activation parameters***

N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida  
Greenhouse Gases Science and Technology, 5 (2015), 812-825







# Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: effect of the activation parameters

Noelia Álvarez-Gutiérrez, M. Victoria Gil, Fernando Rubiera, and Covadonga Pevida, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain

**Abstract:** A low-cost biomass, cherry stones (CS), was used as a carbon precursor to synthesize two activated carbons to be used for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. Single-step activation with two activating agents, carbon dioxide and steam, was used. The activation conditions that maximize the CO<sub>2</sub> adsorption capacity by the adsorbents at 25°C and atmospheric pressure were determined by response surface methodology (RSM). The optimum values were 885°C and 12% of solid yield when activating with carbon dioxide, but 850°C and 15.3% of solid yield when activating with steam. Heating rate did not show a significant effect on the CO<sub>2</sub> uptake. CO<sub>2</sub> adsorption capacity values up to 11.45 and 10.56 wt.% were achieved under such conditions using carbon dioxide and steam as activating agents, respectively. Carbon dioxide activation promoted the development of microporosity, whereas both micropores and mesopores were developed during steam activation. The CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance at 3 bar of the optimum adsorbents indicated that both cherry-stones-based activated carbons could have great potential as CO<sub>2</sub> adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. The adsorbent activated with carbon dioxide, CS-CO<sub>2</sub>, showed a slightly higher adsorption capacity, but the steam-activated sample, CS-H<sub>2</sub>O, had an enhanced selectivity to separate CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixtures. © 2015 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd

**Keywords:** activated carbon; cherry stones; CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation; CO<sub>2</sub> uptake; response surface methodology

## Introduction

Biogas is produced from the decomposition of organic wastes, and is rich in CH<sub>4</sub> (35–75 vol.%). Its release into the atmosphere largely contributes to greenhouse gas (GHG) concentration. However, the energetic content of the biogas is high (higher heating value of 15–30 MJ Nm<sup>-3</sup>) and its

exploitation involves significant revenues or avoided costs.<sup>1</sup>

CO<sub>2</sub> is present in the biogas in large quantities (almost balanced to the percentage of CH<sub>4</sub>), and as it is an inert gas in terms of combustion, it decreases the energetic content of the biogas. The main technology used for enriching biogas in CH<sub>4</sub> by means of CO<sub>2</sub> separation is pressure swing adsorption (PSA)

Correspondence to: C. Pevida, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain. E-mail: cpevida@incar.csic.es  
Received June 2, 2015; revised July 28, 2015; accepted August 6, 2015  
Published online at Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/ghg.1534



on zeolites, due to their high selectivity towards CO<sub>2</sub>. Nevertheless, activated carbons (ACs) can be promising materials for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation due to their high adsorption capacity at atmospheric pressure, hydrophobic character, significant lower cost than zeolites, high surface area, and amenability to pore structure modification and surface functionalization.<sup>2</sup> Moreover, a lower amount of energy is needed to regenerate activated carbons compared to zeolites. Some of the requirements that need to fulfil the ACs in order to be competitive materials for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation purposes are availability, high stability, ease of regeneration, and low cost, as well as high CO<sub>2</sub> selectivity and adsorption capacity. Carbon adsorbents can be obtained at low cost if a renewable, relatively abundant and globally available source, such as biomass, is used as precursor material.

The production of carbon adsorbents from biomass precursors can involve physical or chemical activation to develop the porosity.<sup>3</sup> The adsorption capacity of an AC is mainly dependent on its pore structure. In the present work, physical activation was selected due to its lower energy consumption and processing time, as well as it has a lower environmental impact when using CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, or air as activating agent. Physical activation is generally carried out in a two-step procedure: carbonization and activation. Single-step activation has been less explored, although good adsorption characteristics for removal of NO<sub>2</sub> from air or pollutants from water have been reported in literature after biomass activation by a single-step procedure using CO<sub>2</sub> or steam as activating agents.<sup>4–7</sup> Single-step activation was therefore selected in the present work for preparing cherry-stones-based activated carbons.

Every carbon precursor requires specific activation conditions, and so an increase in the activation degree could only be justified if a significant improvement in the adsorption capacity of the adsorbent was observed. Therefore, CO<sub>2</sub> adsorption on the activated carbons prepared in the present work was optimized in relation to temperature, heating rate and solid yield during the single-step activation by means of response surface methodology (RSM). RSM is a statistical technique which has lately been applied in research related with CO<sub>2</sub> capture to evaluate the effects of several factors and determine the optimum conditions for the studied process.<sup>8,9</sup> It uses the design of experiments and the multiple regression analysis to model

the relationship between several independent variables and a response variable.<sup>10</sup>

The commercial synthesis of activated carbons is currently demanding cheap, easily accessible and widely available precursors. An agricultural by-product, such as cherry stones, is abundant in Spain, especially in the regions of Extremadura and Aragón, from the industrial production of Kirsch (cherry brandy) and jam. The cherry stones could be recycled by means of the production of activated carbons, since they constitute a source of renewable carbon with a low cost. In addition, they are suitable for preparing microporous activated carbons due to their low ash content. To the best of our knowledge, few studies have been published on the preparation of activated carbons from cherry stones, which were synthesized by conventional two-step activation and they were characterized and evaluated for adsorbing gases such as NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S and liquid impurities.<sup>11–14</sup> However, studies on one-step CO<sub>2</sub> or steam activation of cherry stones have not been reported in literature. Therefore, in the present work two microporous activated carbons were prepared for the first time from cherry stones by single-step activation with carbon dioxide and steam for application in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. CO<sub>2</sub> adsorption on these adsorbents was optimized in relation to the activation conditions (temperature, heating rate, and solid yield) by means of RSM. Afterwards, two activated carbons were produced on a larger scale using the resulting optimum activation conditions and were texturally characterized. The performance to separate CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixtures, representative of biogas streams, was evaluated.

## Experimental

### Single-step activation with CO<sub>2</sub> or steam

A low-cost biomass, cherry stones (CS), was used as starting material. Cherry stones were ground and sieved, and samples with a particle size between 1 and 3 mm were selected. The proximate and ultimate analyses of the raw material are collected in Table 1. The single-step activation with carbon dioxide or steam was carried out in a Setaram TAG24 thermobalance, methodology previously validated in our laboratory.<sup>15</sup> Accordingly, in order to choose the activation temperature range, non-isothermal mass loss profiles of raw cherry stones under carbon dioxide and steam up to 1000°C were conducted

**Table 1. Proximate and ultimate analyses of the raw cherry stones (CS) used as carbon precursor in the present work.**

Sample	CS
Proximate analysis <sup>a</sup>	
Moisture (wt.%)	3.90
Volatile matter (wt.%, db)	82.78
Ash (wt.%, db)	0.40
Fixed carbon (wt.%, db) <sup>b</sup>	16.82
Ultimate analysis (wt.%, daf) <sup>a</sup>	
C	52.76
H	6.18
N	0.76
S	0.02
O <sup>b</sup>	40.28

db: dry basis; daf: dry ash free basis.  
<sup>a</sup>The proximate analysis was conducted in a LECO TGA-601, and the ultimate analysis in a LECO CHNS-932.  
<sup>b</sup>Calculated by difference.

(data not shown). The temperature of commencement of mass loss, after the loss of moisture and volatile matter, was taken as the minimum activation temperature. Thus, a range of activation temperature of 750–950°C was selected for the subsequent statistical study with both activating agents.

Given that single-step activation does not include a preliminary carbonization step, the term 'solid yield' instead of 'burn-off degree' was preferred in the present work. The solid yield was calculated by dividing the mass of the resulting activated carbon by the initial mass of the dried precursor. Samples of approximately 40 mg were used. In the case of the carbon-dioxide-activated adsorbents, the cherry stones samples were physically activated in a 100 mL min<sup>-1</sup> stream of CO<sub>2</sub>, whereas for the steam-activated carbons, the activation was carried out under a 100 mL min<sup>-1</sup> stream containing 35 vol.% of H<sub>2</sub>O (balance N<sub>2</sub>). Prior to activation the samples were dried at 100°C under an inert atmosphere of N<sub>2</sub>. The duration of the activation process was dependent on the solid yield targeted in each experiment.

The preparation of the two optimum activated carbons on a larger scale following the experimental conditions determined from the above study was carried out in a vertical furnace from Carbolite. Samples of approximately 10 g were activated under the same conditions used in the thermobalance.

### Response surface methodology

Response surface methodology was used to optimize the activation variables that maximize the CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 25°C and atmospheric pressure of each cherry-stones-based activated carbon. Three independent variables were evaluated: activation temperature (*T*) between 750 and 950°C, heating rate (*HR*) between 10 and 20°C min<sup>-1</sup> and solid yield after activation (*Y*) between 7 and 17% for CS activated with carbon dioxide and between 7 and 22% for CS activated with steam. The response or dependent variable, which is measured during the experiments, was the CO<sub>2</sub> uptake.

The experimental design selected in this study was the central composite design (CCD), which consists of the following parts: (i) a full factorial design; (ii) a star design in which experimental points are at a certain distance,  $\alpha$ , from its center; and (iii) a replicated central point. The  $\alpha$ -value depends on the number of variables, *k*, and can be calculated by  $\alpha = 2^{k/4}$ ; for three variables, it is 1.682. The CCD design involved 20 experiments, including eight factorial points (2<sup>3</sup> full factorial design), six axial points and six replicates of the centre of the design. The experiments were conducted in a random order. Prior to the application of RSM, the independent variables were coded in dimensionless values so that variables with different units or of different orders of magnitude could be compared. The coded (in parentheses) and the decoded values of the independent variables (*T*, *HR* and *Y*), together with the experimental results obtained for the response variable (CO<sub>2</sub> uptake) are shown in Table 2 for the carbon-dioxide-activated CS and steam-activated CS adsorbents, respectively.

The experimental data collected from CCD for the three independent variables, *x*<sub>1</sub> (*T*), *x*<sub>2</sub> (*HR*) and *x*<sub>3</sub> (*Y*), were mathematical-statistically fitted to the following second-order polynomial model:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon \quad (1)$$

where *y* is the response variable;  $\beta_0$  is the constant term;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  and  $\beta_3$  are the coefficients of the linear parameters;  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  and  $\beta_{33}$  are the coefficients of the quadratic parameters;  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$  and  $\beta_{123}$  are the coefficients of the interaction parameters and  $\varepsilon$  is the residual associated with the experiments. The experimental data were fitted to Eqn (1) by multiple regression analysis (least squares) and the  $\beta$  coefficients that

**Table 2. Independent variables and experimental values of the response variable for the central composite design (CCD) using the CS adsorbents.**

Run	Independent variables			Response
	<i>T</i> (°C)	<i>HR</i> (°C min <sup>-1</sup> )	<i>Y</i> (%)	CO <sub>2</sub> capture (%)
<i>Carbon-dioxide-activated CS</i>				
1	790.5 (-1)	12.03 (-1)	9.03 (-1)	10.57
2	909.5 (+1)	12.03 (-1)	9.03 (-1)	11.52
3	790.5 (-1)	17.97 (+1)	9.03 (-1)	10.61
4	909.5 (+1)	17.97 (+1)	9.03 (-1)	10.97
5	790.5 (-1)	12.03 (-1)	14.97 (+1)	10.54
6	909.5 (+1)	12.03 (-1)	14.97 (+1)	10.95
7	790.5 (-1)	17.97 (+1)	14.97 (+1)	10.44
8	909.5 (+1)	17.97 (+1)	14.97 (+1)	10.97
9 <sup>a</sup>	850.0 (0)	15.00 (0)	12.00 (0)	11.24
10	750.0 (-1.682)	15.00 (0)	12.00 (0)	9.60
11	950.0 (+1.682)	15.00 (0)	12.00 (0)	11.22
12	850.0 (0)	10.00 (-1.682)	12.00 (0)	11.89
13	850.0 (0)	20.00 (+1.682)	12.00 (0)	11.35
14	850.0 (0)	15.00 (0)	7.00 (-1.682)	10.03
15	850.0 (0)	15.00 (0)	17.00 (+1.682)	10.99
<i>Steam-activated CS</i>				
1	790.5 (-1)	12.03 (-1)	10.04 (-1)	9.64
2	909.5 (+1)	12.03 (-1)	10.04 (-1)	9.72
3	790.5 (-1)	17.97 (+1)	10.04 (-1)	9.56
4	909.5 (+1)	17.97 (+1)	10.04 (-1)	9.58
5	790.5 (-1)	12.03 (-1)	18.96 (+1)	10.10
6	909.5 (+1)	12.03 (-1)	18.96 (+1)	10.15
7	790.5 (-1)	17.97 (+1)	18.96 (+1)	9.83
8	909.5 (+1)	17.97 (+1)	18.96 (+1)	10.54
9 <sup>a</sup>	850.0 (0)	15.00 (0)	14.50 (0)	10.50
10	750.0 (-1.682)	15.00 (0)	14.50 (0)	9.95
11	950.0 (+1.682)	15.00 (0)	14.50 (0)	10.13
12	850.0 (0)	10.00 (-1.682)	14.50 (0)	10.44
13	850.0 (0)	20.00 (+1.682)	14.50 (0)	10.66
14	850.0 (0)	15.00 (0)	7.00 (-1.682)	8.42
15	850.0 (0)	15.00 (0)	22.00 (+1.682)	8.90

<sup>a</sup> Central point mean of six replicates.

*T*: activation temperature; *HR*: heating rate; *Y*: solid yield.

generate the lowest possible residual were determined. The fitness of the quadratic model to the experimental data was evaluated by analysis of variance (ANOVA) and lack-of-fit tests. A model was considered to fit the experimental data well when it showed a significant regression ( $p$ -value < 0.05 to a confident

level of 95%) and a non-significant lack of fit ( $p$ -value > 0.05 to a confident level of 95%). The accuracy of the fitted polynomial model was expressed by the coefficient of determination  $R^2$  and by  $Adj-R^2$ , which penalizes the statistic  $R^2$  as extra variables are included in the model. The absolute average deviation

(AAD) was also calculated in order to check the accuracy of the model. AAD describes the deviations between the experimental and calculated values. It must be as small as possible and is calculated as follows:<sup>16</sup>

$$AAD(\%) = 100 \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{|y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}}|}{y_{i,\text{exp}}} \right) \right] / n \quad (2)$$

where  $y_{i,\text{exp}}$  and  $y_{i,\text{calc}}$  are the experimental and calculated responses, respectively, and  $n$  is the number of experiments. The statistical analyses were carried out using SPSS Statistics 21.0 software.

To visualize the combined effects of two factors on the response, the three-dimensional plot of the model, i.e., response surface plot, was obtained. The two-dimensional display of the surface plot generates the contour plot, where the lines of constant response are drawn on the plane of the two independent variables. Response surface and contour plots were generated using the SigmaPlot 10.0 software. Then, the optimum values for each independent variable that would produce the best response in the experimental region under study were determined.

### CO<sub>2</sub> uptake

The CO<sub>2</sub> capture capacity of the adsorbents was evaluated in a Setaram TAG24 thermogravimetric analyzer at 25°C and atmospheric pressure. Prior to the adsorption measurements, the samples (approximately 40 mg) were dried *in situ*. Afterward, a CO<sub>2</sub> adsorption test was conducted under a CO<sub>2</sub> flow rate of 100 mL min<sup>-1</sup> at 25°C up to constant mass. The maximum CO<sub>2</sub> uptake at atmospheric pressure and 25°C was evaluated from the increase in mass experienced by the sample and it was expressed in terms of mass of CO<sub>2</sub> per mass of dry adsorbent.

### Textural characterization of the optimum activated carbons

The porosity in the optimum cherry-stones-based ACs was determined by means of physical adsorption of N<sub>2</sub> at -196°C and CO<sub>2</sub> at 0°C in volumetric devices from Micromeritics. This allows the assessment of the porosity in the samples from the mesopores (sizes between 2 and 50 nm) down to the narrowest micropores (sizes smaller than 0.7 nm). The usefulness of both adsorptives to characterize the porosity of carbon materials has been previously

reported.<sup>17</sup> Moreover, considering the wide range of micropore size distributions that could be achieved during physical activation of a carbonaceous precursor, the combination of the two adsorptives is critical to tailor the characteristics of the AC for a specific application.

The apparent surface area was calculated from the N<sub>2</sub> isotherms using the Brunauer-Emmett-Teller equation (S<sub>BET</sub>)<sup>18</sup> in the relative pressure range 0.01–0.1, whereas the total pore volume (V<sub>p</sub>) was estimated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. It is known that the CO<sub>2</sub> capture performance of carbon materials mainly involves the microporosity in the samples, so the Dubinin-Radushkevich (D-R) equation<sup>19</sup> was used to estimate the micropore volume, W<sub>0</sub>, and the characteristic energy, E<sub>0</sub>, as realized by the corresponding molecular probe, N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>. The average micropore width, L<sub>0</sub>, of the locally slit-shaped micropores is related to the characteristic energy by means of the Stoekli-Ballerini relation,<sup>20</sup> as follows:

$$L_0 \text{ (nm)} = 10.8 / (E_0 \text{ (kJmol}^{-1}) - 11.4) \quad (3)$$

In addition, the micropore volume corresponds to W<sub>0</sub> = (S<sub>mic</sub>/2) L<sub>0</sub>, assuming a slit-shaped geometry and, consequently, the surface area of the micropore walls can be estimated by the geometrical relation:<sup>21</sup>

$$S_{\text{mic}} \text{ (m}^2 \text{g}^{-1}) = 2000 W_0 \text{ (cm}^3 \text{g}^{-1}) / L_0 \text{ (nm)} \quad (4)$$

The micropore size distributions in the range of 0.3–1 nm were estimated by means of the Non Local Density Functional Theory (NLDFT) on a slit pore carbon model applied to the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms.<sup>22</sup>

### Adsorption and separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> tests on the optimum activated carbons

The adsorption isotherms of pure CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> of the cherry-stones-based ACs prepared under the optimum activation conditions were measured up to 10 bar at 30°C in a high pressure magnetic suspension balance (Rubotherm-VTI). Details on the set-up and the experimental procedure can be found elsewhere.<sup>23</sup> The absolute amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorbed over the pressure range tested were estimated following the procedure described in García *et al.*<sup>24</sup>

The experimental CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms of the cherry-stones-based ACs were fitted to the Sips model according to the following expression:

$$q = q_s \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (5)$$

where  $q$  represents the concentration of the adsorbed species and  $q_s$  the saturation capacity,  $P$  the pressure of the adsorptive and  $b$  the affinity constant. The parameter  $n$  shows the heterogeneity of the system and its value is usually greater than unity; therefore, the larger the value of  $n$ , the more heterogeneous is the system. The fitting of the experimental data to the Sips model was conducted by means of the *Solver Excel* tool assuming  $q_s$  and  $n$  to be equal for both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and departing from values of  $q_s$  and  $n$  of 1 and  $b_{\text{CO}_2}$  and  $b_{\text{CH}_4}$  of 0. The goodness of the fit was evaluated on the basis of the minimum squared relative error (SRE) as given by the following expression:

$$\text{SRE}(\%) = \sqrt{\frac{\sum_i [(q_{\text{exp},i} - q_{\text{mod},i})/q_{\text{exp},i}]^2}{N-1}} \times 100 \quad (6)$$

where  $q_{\text{exp},i}$  and  $q_{\text{mod},i}$  are the experimental and Sips-predicted adsorbed amounts, respectively, and  $N$  is the total number of experimental data points.

Using the fitted parameters from the pure component adsorption data, the adsorption data from a binary mixture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> may be predicted by an extended Sips model, similarly to the extended Langmuir equation for multicomponent adsorption. Rudziński *et al.*<sup>25</sup> stated that the application of the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) with the concept of hypothetical pure-component pressure for normal activated carbons results in the following equation:

$$q_i = \frac{q_i b_i y_i P \left( \sum_{k=1}^N b_k y_k P \right)^{(1/n)-1}}{1 + \left( \sum_{k=1}^N b_k y_k P \right)^{1/n}} \quad (7)$$

Equation (7) stands for the Sips multicomponent model where  $i$  represents the species for which the isotherm  $q_i$  is being evaluated,  $y$  is the mole fraction of the corresponding component (denoted by subscript  $i$  or  $k$ ) in the gas phase, and  $N$  is the total number of components in the gas mixture.

## Results and discussion

### Effect of the activation parameters on CO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated carbons: Response surface methodology

Table 3 shows the results of fitting Eqn (1) to the experimental data of both activated carbons, carbon-dioxide-activated CS and steam-activated CS, by multiple regression analysis and those obtained from evaluating the fitness of the model by means of ANOVA, together with the  $R^2$ , Adj- $R^2$  and AAD values. The coefficient values of the polynomial models presented in Table 3 are coded coefficients. Thus comparison of these values for a given material gives information of the relative influence of each independent variable on the response. The ANOVA tests showed that the models for the CO<sub>2</sub> capture capacity obtained were statistically significant to a 95% level of confidence ( $p$ -value < 0.05), whereas their lack of fit was found to be statistically non-significant to a 95% confidence level ( $p$ -value > 0.05). Table 3 also shows which terms of the models are statistically significant to a 95% confidence level ( $p$ -value < 0.05); those that were not statistically significant ( $p$ -value > 0.05) were later eliminated in the final models. The variable  $HR$  does not present a statistically significant effect on the CO<sub>2</sub> capture capacity for any studied material, CO<sub>2</sub> or steam activated. Lua and Guo<sup>4</sup> prepared activated carbons from oil palm stones by one-step CO<sub>2</sub> activation and they also found that the heating rate had no significant effect on the porosity development of the adsorbents. On the contrary, Yang *et al.*<sup>5</sup> observed very slight increases in the texture development when heating rate was raised from 5 to 10°C min<sup>-1</sup>.

No interaction effects between  $T$ ,  $HR$  and  $Y$  were detected in the experimental region under study, since the  $T$ - $HR$ ,  $T$ - $Y$ ,  $HR$ - $Y$  and  $T$ - $HR$ - $Y$  interaction terms in the models proved to be statistically non-significant to a 95% confidence level ( $p$ -value > 0.05), as it is shown in Table 3. Once the non-significant terms were eliminated from the models, the coded coefficient values were decoded in order to obtain the polynomial equations that address the response variables as a function of the actual independent variables. The models obtained for both activated carbons were the following:

$$\text{CO}_2 \text{ uptake}_{\text{carbon-dioxide-activated CS}} (\text{wt.}\%) = -60.71300 + 0.15307T + 0.73377Y - 0.00009T^2 - 0.03057Y^2 \quad (8)$$

**Table 3. Results of multiple regression analysis and ANOVA for the fit of the polynomial model to the CO<sub>2</sub> capture capacity experimental data of activated carbons.**

	Carbon-dioxide-activated CS				Steam-activated CS			
	Coded coefficient	Sum of squares	DF	<i>p</i> -value	Coded coefficient	Sum of squares	DF	<i>p</i> -value
Intersection	11.235	758.836	1	0.000	10.494	662.037	1	0.000
<i>T</i>	0.364	1.812	1	0.002	0.085	0.099	1	0.125
<i>HR</i>	-0.110	0.164	1	0.229	0.020	0.627	1	0.704
<i>Y</i>	0.062	0.052	1	0.485	0.214	0.005	1	0.002
<i>T</i> <sup>2</sup>	-0.292	1.229	1	0.006	-0.124	0.220	1	0.033
<i>HR</i> <sup>2</sup>	0.136	0.265	1	0.135	0.057	5.387	1	0.276
<i>Y</i> <sup>2</sup>	-0.257	0.950	1	0.013	-0.611	0.046	1	0.000
<i>T</i> - <i>HR</i>	-0.059	0.028	1	0.609	0.075	0.054	1	0.283
<i>T</i> - <i>Y</i>	-0.046	0.017	1	0.687	0.083	0.045	1	0.241
<i>HR</i> - <i>Y</i>	0.054	0.023	1	0.640	0.043	0.014	1	0.534
<i>T</i> - <i>HR</i> - <i>Y</i>	0.089	0.063	1	0.445	0.090	0.065	1	0.204
Model		4.647	10	0.014		6.578	10	0.000
Residual		0.887	9			0.311	9	
Total		5.535	19			6.889	19	
Lack-of-fit		0.641	4	0.114		0.189	4	0.243
Pure error		0.247	5			0.122	5	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0.840				0.955			
Adj- <i>R</i> <sup>2</sup>	0.662				0.905			
AAD (%)	2.070				1.310			

$$\text{CO}_2 \text{ uptake}_{\text{steam-activated CS}} (\text{wt.}\%) = -23.07866 + 0.06211T + 0.94793Y - 0.00004T^2 - 0.03103Y^2 \quad (9)$$

Figure 1 represents the response surface and contour plots for the CO<sub>2</sub> capture capacity as a function of the significant independent variables, i.e., activation temperature and solid yield, for carbon-dioxide-activated CS (Fig. 1(a)) and steam-activated CS (Fig. 1(b)). For both activated carbons, the curve-shaped response surface and contour plot isolines clearly indicate that a maximum response is achieved in the temperature and solid yield ranges studied, i.e., within the experimental region considered.

For the carbon-dioxide-activated CS adsorbent (Fig. 1(a)), the highest CO<sub>2</sub> capture capacity (11.45 wt.%) was achieved at an activation temperature of 885°C and a solid yield of 12%. This means that as the activation temperature increases from 750°C, a marked increase in the CO<sub>2</sub> capture capacity is observed up to a maximum value. However, when the

activation temperature increases above 885°C, a slight decrease is observed in the CO<sub>2</sub> uptake up to 950°C. An optimum solid yield can be also identified, although this parameter has a lower influence on the response. This is indicated by the lower coded coefficient for the *Y* term compared to that for the *T* term in Table 3. Therefore, temperature is the most influential activation parameter on the CO<sub>2</sub> uptake of the carbon-dioxide-activated CS adsorbent. This fact suggests that an increase in the activation temperature (up to 885°C) is more efficient in raising the CO<sub>2</sub> capture capacity of the synthesized adsorbent than a similar decrease in coded units in the solid yield between 17 and 12%.

For the steam-activated CS activated carbon (Fig. 1(b)) the highest CO<sub>2</sub> capture capacity (10.56 wt.%) was however attained at an activation temperature of 850°C and a solid yield of 15.3%. Even though an optimum activation temperature can be observed for steam-activated CS, this parameter shows little influence on the response. Thus, the CO<sub>2</sub> capture



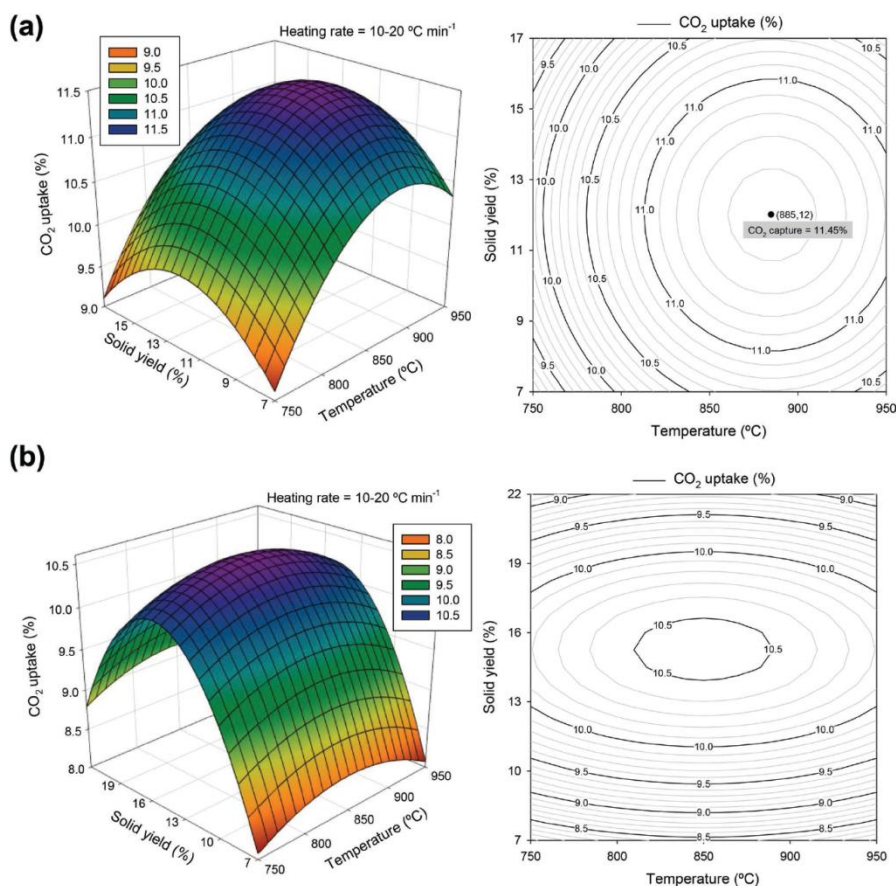


Figure 1. Response surface and contour plots for the CO<sub>2</sub> capture capacity as a function of the activation temperature and solid yield corresponding to the carbon-dioxide-activated CS (a) and steam-activated CS (b) adsorbents.

capacity is only slightly affected by temperature at a given solid yield. In this case, as the solid yield decreases from 22%, a strong increase in the CO<sub>2</sub> uptake is observed up to a maximum value. Nevertheless, when the solid yield decreases below 15.3%, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity rapidly drops. The solid yield is therefore the most influential activation parameter on the CO<sub>2</sub> capture capacity for the steam-activated CS adsorbent. This can also be inferred from the

higher coded coefficient of the  $Y$  term compared to that of the  $T$  term in Table 3. From all these results, it is also confirmed that, in the experimental region studied, the activation parameters do not similarly influence the capture capacity of both ACs.

Higher solid yields are the result of lower activation degrees. Thus, the existence of a maximum in the CO<sub>2</sub> capture capacity indicates that at low temperatures and activation degrees (high solid yields) the extent of

the activation is too weak and hence the microporosity development in the materials is poor. However, when temperature and activation degree are increased (lower solid yields), the CO<sub>2</sub> capture capacity rises up to the maximum value. Then, a further increase in temperature and activation reduce the microporosity in the samples due to the collapse of adjacent pore walls; this results in lower CO<sub>2</sub> uptakes.

The highest CO<sub>2</sub> uptake at atmospheric pressure and 25°C corresponded to the carbon-dioxide-activated CS adsorbent, which reached 11.45 wt.%, but a relatively high CO<sub>2</sub> uptake value (10.56 wt.%) was also attained by steam-activated CS. This could indicate that a higher micropore volume might be expected by means of CO<sub>2</sub> activation compared to steam, since it has been shown that adsorbents with high volumes of micropores in the narrow micropore size domain are required to maximize CO<sub>2</sub> adsorption capacity at low pressures and room temperature.<sup>26,27</sup>

When steam is used as activating agent, the maximum CO<sub>2</sub> uptake is achieved at a temperature of 850°C, indicating that the optimum textural development for this application may be reached; higher temperature values would lead to extensive gasification, ruining the porosity created and hence reducing the adsorption capacity. However, when a less reactive gas such as carbon dioxide is used as activating agent, activation proceeds slower and higher temperatures, 885°C in the present study, are needed to reach the optimum textural development and consequently the maximum CO<sub>2</sub> uptake. Moreover, a longer activation time (lower solid yield) is also needed to reach the optimum development of the carbon porosity when activating with carbon dioxide. In single-step activation of biomass residues under oxygen atmospheres, it has been found that the combination of a less reactive activating agent (i.e., air with a reduced oxygen content) together with a higher activation temperature further develops the narrowest pores, those with greater adsorption potential and therefore being more effective for adsorbing CO<sub>2</sub> at ambient conditions.<sup>28</sup> On the other hand, Gergova and Eser<sup>7</sup> highlighted that the evolution of porosity is much more difficult to control during activation with steam than that with CO<sub>2</sub> due to the higher reactivity of the solid carbons under steam conditions compared to CO<sub>2</sub>. Therefore, the lower reactivity of the CS precursor under a carbon dioxide atmosphere compared to steam has probably influenced the higher CO<sub>2</sub> uptake found when the activation was carried out with carbon

dioxide. Even at lower temperatures, the reaction rates of the carbon material with steam might be higher than with carbon dioxide, which would accelerate the development of the porosity.

According to the results from the RSM study, the temperature, heating rate and solid yield values selected for the activation in the vertical tube furnace were as follows: 885°C, heating rate of 15°C min<sup>-1</sup> and 12% of solid yield for the optimum CS activated with carbon dioxide; and 850°C, heating rate of 15°C min<sup>-1</sup> and 15.3% of solid yield for the CS activated with steam. These two optimum samples will be referred to as CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O, respectively, hereafter.

### Textural characterization of the optimum activated carbons

In Figure 2, the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196 and 0 °C, respectively, are plotted. Table 4 summarizes the textural parameters calculated from these isotherms. Both ACs are mainly microporous: the microporosity, as represented by W<sub>0,N2</sub>, accounts for more than 83% of the total pore volume for CS-CO<sub>2</sub> and more than 70% in the case of CS-H<sub>2</sub>O, which confirms the assumptions stated about the superior ability of carbon dioxide to create microporosity during the carbon material activation. It has been reported in the literature that carbon dioxide activation of almond shells and olive and peach stones mainly results in the creation of microporosity, whilst steam activation widens the microporosity from the early stages of the activation process, lowering the micropore volume in the resulting activated carbons.<sup>29,30</sup> Likewise, according to the shape of the N<sub>2</sub> adsorption isotherms (Fig. 2(a)), CS-CO<sub>2</sub> is nearly strictly microporous and displays a pronounced elbow at low relative pressures whereas CS-H<sub>2</sub>O shows a linear increase in the N<sub>2</sub> uptake over the middle section of the isotherm and a characteristic hysteresis loop that denotes the presence of mesoporosity. The presence of mesoporosity could benefit the adsorption process dynamics as these pores could act as feeding pores. Average micropore widths around 0.9 nm and characteristic energies over 23 kJ mol<sup>-1</sup> were obtained for both cherry-stones-based ACs (Table 4).

Regarding the assessment of the narrow microporosity (of less than 1 nm in size), the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of both ACs nearly overlapped up to

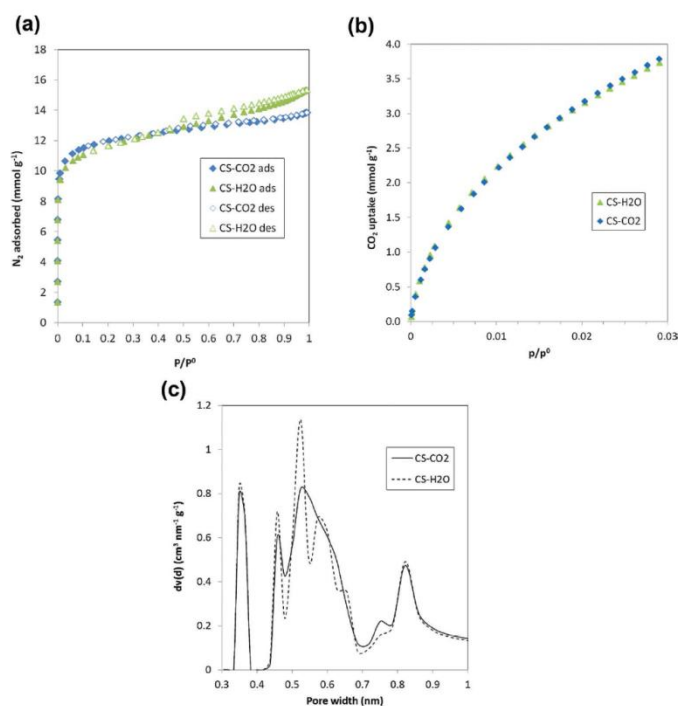


Figure 2. N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196°C (a), CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C (b) and micropore size distributions assessed from the NLDFT-CO<sub>2</sub> slit shaped carbon model (c) for the optimum cherry-stones-based activated carbons.

relative pressures of 0.02 and slightly diverged from there, where the adsorbed volume was slightly higher for CS-CO<sub>2</sub> (Fig. 2(b)). Table 4 shows that similar features in terms of narrow micropores are encountered in both ACs, although slightly higher values of narrow micropore volume,  $W_{0,CO_2}$ , and narrow micropore surface,  $S_{mic,CO_2}$ , were obtained for CS-CO<sub>2</sub>. The characteristic energy also addresses a slight

difference between both ACs, pointing out a stronger interaction with CO<sub>2</sub> in the case of CS-H<sub>2</sub>O. The average narrow micropore width,  $L_{0,CO_2}$ , for both adsorbents was between 0.7–0.8 nm. The micropore size distributions in the narrow microporosity range (Fig. 2(c)) reveal great similarities between both ACs. Nevertheless, the CO<sub>2</sub> activated carbon shows a broader distribution in the 0.5–0.7 nm range and the

Table 4. Textural characteristics of the optimum cherry-stones-based activated carbons.

Sample	N <sub>2</sub> adsorption at -196°C					CO <sub>2</sub> adsorption at 0°C				
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$W_{0,N_2}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$L_{0,N_2}$ (nm)	$E_{0,N_2}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_{mic,N_2}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$W_{0,CO_2}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$L_{0,CO_2}$ (nm)	$E_{0,CO_2}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_{mic,CO_2}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
CS-CO <sub>2</sub>	1045	0.48	0.40	0.93	23.0	848	0.35	0.78	25.3	906
CS-H <sub>2</sub> O	998	0.53	0.38	0.89	23.6	847	0.33	0.74	26.0	899

steam-activated carbon presents a higher volume of micropores of approximately 0.5 nm.

It has been demonstrated that different porosity features (micro, meso, and macroporosity) are developed during the activation of biomass precursors according to the activation conditions. This is in agreement with, previous works on biomass-derived adsorbents.<sup>4,5,7</sup>

From the textural characterization of the cherry-stones-based ACs it may be concluded that differences in the activation agent have an impact in the porosity development, although to a small extent, given that the preparation conditions were optimized in terms of a maximum CO<sub>2</sub> uptake at atmospheric pressure. The results showed that carbon dioxide activation promotes the development of microporosity whereas during steam activation micropores as well as mesopores are developed.

#### Adsorption and separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

The CO<sub>2</sub> uptakes obtained in the TGA at atmospheric pressure are higher than those of commercial activated carbons previously reported for CO<sub>2</sub> adsorption under similar conditions.<sup>31</sup> Moreover, they are in good agreement or are higher than the CO<sub>2</sub> uptakes of biomass-based carbon adsorbents evaluated for post-combustion capture.<sup>27,28</sup> Those results therefore

show the potential of the produced activated carbons from cherry stones to be used as CO<sub>2</sub> adsorbents.

As a first step in the characterization of the two cherry-stones-based ACs for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation purposes the pure component CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms were measured. Figure 3(a) plots the experimental CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms at 30°C on both cherry-stones-based ACs. The isotherms are Type I in IUPAC classification. Both CS-activated carbons showed preferential adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in the pressure range tested. The microporosity in both samples seems large enough to neglect shape selectivity effects based on the kinetic diameters of the two gas molecules (3.30 Å for CO<sub>2</sub> and 3.80 Å for CH<sub>4</sub>)<sup>32</sup>. However, the large quadrupolar moment of CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub> does not hold a quadrupole moment) may account for such a difference in adsorption performance. The quadrupole moment produces a strong attraction to the adsorbent surface that results in an increased uptake. The polarizability could also influence the adsorption performance. Nevertheless, both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> show high polarizability (31 × 10<sup>-25</sup> cm<sup>3</sup> for CO<sub>2</sub> and 26 × 10<sup>-25</sup> cm<sup>3</sup> for CH<sub>4</sub>)<sup>32</sup> and this attraction force is much weaker than the quadrupole moment.

The performance of both materials to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption presents great similarities: the isotherms nearly overlapped at sub-atmospheric pressures but

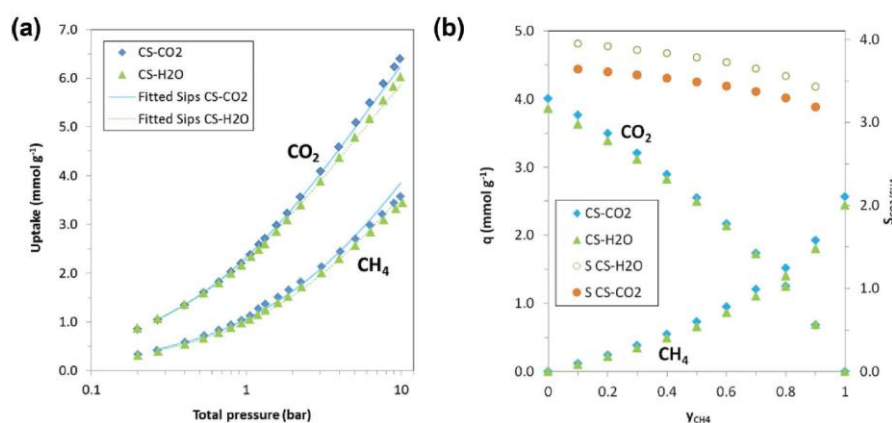


Figure 3. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms at 30°C (a) and predicted CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption and selectivity for binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures at 3 bar and 30°C (b) for the cherry-stones-based activated carbons.

**Table 5. Optimal parameters calculated from the fitting of the pure component CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms at 30°C to the Sips model.**

Sample	$q_s$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$n$	$b_{CO_2}$	$b_{CH_4}$	SRE (%)
CS-CO <sub>2</sub>	10.45	1.40	$1.7 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-4}$	3.27
CS-H <sub>2</sub> O	9.31	1.39	$2.1 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-4}$	2.42

CS-CO<sub>2</sub> attains greater uptakes in the higher pressure range.

The fittings of the pure component CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption data at 30°C to the Sips model (Eqn (6)) are also plotted (lines) in Figure 3(a). The optimal parameters and squared relative errors from the performed fittings are listed in Table 5. Figure 3(a) shows that the Sips model fitted with good accuracy the experimental CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption data over the tested pressure range. However, small deviations of the model from the experimental CH<sub>4</sub> adsorption data occur in the pressure range above 5 bar. It has to be borne in mind that during the optimization procedure, the saturation loading and the parameter  $n$  (heterogeneity) for both adsorbates, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, were considered equal. This may impact to a greater extent the adsorbate with the weaker affinity, i.e., CH<sub>4</sub>. The goodness of the fitting is corroborated by the small values of the SRE reported in Table 5. The affinity constants for CO<sub>2</sub> ( $b_{CO_2}$ ) are one order of magnitude greater than those for CH<sub>4</sub> ( $b_{CH_4}$ ). The stronger affinity towards CO<sub>2</sub> is clearly reflected in the greater experimental CO<sub>2</sub> uptakes from the adsorption isotherms and may account for this difference. The values of the parameter  $n$  show certain heterogeneity in the system that would not be adequately represented by the more conventional and theoretical Langmuir equation.

Table 5 shows that the fitting of the adsorption data to the Sips model for both cherry-stones-based ACs delivers similar values of the optimized parameters. Nevertheless, a small difference is seen in the value of the saturation loading,  $q_s$ , which is higher in the case of the CS-CO<sub>2</sub> activated carbon. The fitted values of the saturation loading,  $q_s$ , of both adsorbents are in good agreement with those found in the literature for commercial activated carbons.<sup>33</sup>

Based on the fitted parameters from the pure component adsorption data, the multicomponent Sips equation (Eqn (7)) was used to predict the adsorption

performance of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in binary mixtures at 30°C and 3 bar. These conditions were selected to be representative of CO<sub>2</sub> separation from biogas streams. Figure 3(b) shows the predicted isotherms for both cherry-stones-based activated carbons. The selectivity of both ACs to separate CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixtures was estimated from the following expression:

$$S_{CO_2/CH_4} = \frac{q_{CO_2}/q_{CH_4}}{y_{CO_2}/y_{CH_4}} \quad (10)$$

where  $q_{CO_2}$  and  $q_{CH_4}$  were estimated from the multicomponent Sips model for the different molar fractions of CO<sub>2</sub> ( $y_{CO_2}$ ) and CH<sub>4</sub> ( $y_{CH_4}$ ) in the binary mixtures.

The pure component CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> uptakes at 3 bar for both cherry-stones-based ACs are represented by the predicted multicomponent uptakes at CH<sub>4</sub> mole fractions of 0 and 1, respectively. As expected, both components show a decreasing trend in the uptake with increasing mole fraction of the other component in the binary mixture. On the other hand, the adsorption of CH<sub>4</sub> from a binary mixture seems to be more affected than that of CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> only holds a 27% of the pure component uptake when mixed with CO<sub>2</sub> in a 50:50 binary mixture whereas CO<sub>2</sub> keeps a 65% of the pure component adsorption capacity at 3 bar. On the other hand, the performance of both cherry-stones-based ACs is very similar in terms of the predicted CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> uptakes from binary mixtures at 3 bar in agreement with the pure component experimental adsorption data at this pressure. Moreover, both carbons show a decreasing trend in the selectivity to separate CO<sub>2</sub> with increasing CH<sub>4</sub> mole fraction. At 3 bar the selectivity of the cherry-stones-based ACs for CO<sub>2</sub> remains in the range of 3.2–4, which is higher than the values reported from experimental data of mesocarbon microbeads<sup>34</sup> and activated carbon beads<sup>35</sup> as well as from molecular simulations in slit shaped pores.<sup>36</sup> On the other hand, the values of the selectivity for both carbons differ and CS-H<sub>2</sub>O shows enhanced selectivity to separate CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixtures at 3 bar than CS-CO<sub>2</sub>. The narrower character of the microporosity in CS-H<sub>2</sub>O could account for such a difference.

## Conclusions

Two low cost carbon adsorbents, CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O, were produced from cherry stones by single-step

activation with CO<sub>2</sub> and steam, respectively. The effect of activation temperature, heating rate and solid yield on the CO<sub>2</sub> uptake of the biomass-based activated carbons was evaluated by means of the Response Surface Methodology. The most influential variable on the CO<sub>2</sub> uptake was the activation temperature for the CS-CO<sub>2</sub> adsorbent and the solid yield for the CS-H<sub>2</sub>O activated carbon.

The highest CO<sub>2</sub> uptakes achieved at 25°C and atmospheric pressure were: 11.45 wt.% when the precursor was activated with carbon dioxide and 10.56 wt.% when the precursor was activated with steam. Carbon dioxide activation promoted the development of microporosity whereas during steam activation both micropores and mesopores were developed. Pure and multicomponent adsorption tests at 3 bar on the optimum activated carbons showed a similar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance for CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O. Even though the adsorbent activated with carbon dioxide showed a slightly higher adsorption capacity, the activation with steam led to a slightly more selective activated carbon to separate CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>. In summary, due to their textural development and low cost, the cherry-stones-based activated carbons prepared are deemed as good adsorbents in CO<sub>2</sub> adsorption based applications; more precisely for the separation of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures.

### Acknowledgements

This work was carried out with financial support from the Spanish MINECO (Project ENE2011-23467), co-financed by the European Regional Development Fund (ERDF) and from the Gobierno del Principado de Asturias (PCTI-GRUPIN14-079). N.A.G. acknowledges a FPI Predoctoral fellowship from the Spanish MINECO, co-financed by the European Social Fund.

### References

1. Abatzoglou N and Boivin S, A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioprod Bioref* **3**(1):42–71 (2009).
2. Wang Q, Luo J, Zhong Z and Borgna A, CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ Sci* **4**(1):42–55 (2011).
3. Rodríguez-Reinoso F and Molina-Sabio M, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* **30**(7):1111–1118 (1992).
4. Lua AC, Guo J, Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO<sub>2</sub> activation for gaseous pollutant removal. *Carbon* **38**(7):1089–1097 (2000).
5. Yang K, Peng J, Xia H, Zhang L, Srinivasakannan C and Guo S, Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells. *J Taiwan Inst Chem Eng* **41**(3):367–372 (2010).
6. Savova D, Apak E, Ekinci E, Yardim F, Petrov N, Budinova T et al., Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenerg* **21**(2):133–142 (2001).
7. Gergova K and Eser S, Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* **34**(7):879–888 (1996).
8. Serna-Guerrero R, Belmabkhout Y and Sayari A, Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO<sub>2</sub> capture: An experimental and statistical study. *Chem Eng Sci* **65**(14):4166–4172 (2010).
9. Mulgundmath V and Tezel FH, Optimisation of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system. *Adsorption* **16**(6):587–598 (2010).
10. Myers RH and Montgomery DC, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, first ed. John Wiley & Sons Inc., New York (1995).
11. Nowicki P, Kazmierczak J and Pietrzak R, Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technol* **269**:312–319 (2015).
12. Olivares-Marín M, Del Prete V, García-Moruno E, Fernández-González C, Macías-García A and Gómez-Serrano V, The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine. *Food Control* **20**(3):298–303 (2009).
13. Jaramillo J, Gómez-Serrano V and Álvarez PM, Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. *J Hazard Mater* **161**(2–3):670–676 (2009).
14. Olivares-Marín M, Fernández-González C, Macías-García A and Gómez-Serrano V, Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J Anal Appl Pyrolysis* **94**:131–137 (2012).
15. Gil MV, Martínez M, García S, Rubiera F, Pis JJ and Pevida C, Response surface methodology as an efficient tool for optimizing carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Process Technol* **106**:55–61 (2013).
16. Baş D and Boyacı İH, Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *J Food Eng* **78**(3):836–845 (2007).
17. Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D and Linares-Solano A, Usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon* **42**(7):1233–1242 (2004).
18. Brunauer S, Emmett PH and Teller E, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* **60**(2):309–319 (1938).
19. Dubinin MM, Porous structure and adsorption properties of active carbons, in: *Chem Phys Carbon* ed. by Walker PL. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 51–119 (1966).
20. Stoeckli F and Ballerini L, Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* **70**(4):557–559 (1991).
21. Stoeckli F, Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques, in *Porosity in carbons: characterization and applications* ed. by Patrick JW. Arnold, London, pp. 67–92 (1995).
22. Vishnyakov A, Ravikovitch PI and Neimark AV, Molecular Level Models for CO<sub>2</sub> Sorption in Nanopores. *Langmuir* **15**(25):8736–8742 (1999).

23. Martín CF, García S, Beneroso D, Pis JJ, Rubiera F and Pevida C, Precombustion CO<sub>2</sub> capture by means of phenol-formaldehyde resin-derived carbons: From equilibrium to dynamic conditions. *Sep Purif Technol* **98**:531–538 (2012).
24. García S, Pis JJ, Rubiera F and Pevida C, Predicting mixed-gas adsorption equilibria on activated carbon for precombustion CO<sub>2</sub> capture. *Langmuir* **29**(20):6042–6052 (2013).
25. Rudzki W, Nieszporek K, Moon H and Rhee H-K, On the theoretical origin and applicability of the potential theory approach to predict mixed-gas adsorption on solid surfaces from single-gas adsorption isotherms. *Chem Eng Sci* **50**(16):2641–2660 (1995).
26. Martín CF, Plaza MG, Pis JJ, Rubiera F, Pevida C and Centeno TA, On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons. *Sep Purif Technol* **74**(2):225–229 (2010).
27. González AS, Plaza MG, Rubiera F and Pevida C, Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem Eng J* **230**:456–465 (2013).
28. Plaza MG, González AS, Pis JJ, Rubiera F and Pevida C, Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO<sub>2</sub> capture. *Appl Energy* **114**:551–562 (2014).
29. Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M and González MT, The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* **33**(1):15–23 (1995).
30. Molina-Sabio M, Gonzalez MT, Rodríguez-Reinoso F and Sepúlveda-Escribano A, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* **34**(4):505–509 (1996).
31. Pevida C, Plaza MG, Arias B, Feroso J, Rubiera F and Pis JJ, Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Appl Surf Sci* **254**(22):7165–7172 (2008).
32. Bácia PS, Bastin L, Hurtado EJ, Silva JAC, Rodrigues AE and Chen B, Single and multicomponent sorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in a microporous metal-organic framework. *Sep Sci Technol* **43**(13):3494–3521 (2008).
33. Ahmadpour A, Wang K and Do DD, Comparison of models on the prediction of binary equilibrium data of activated carbons. *AIChE J* **44**(3):740–752 (1998).
34. Peng X, Wang W, Xue R and Shen Z, Adsorption separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> on mesocarbon microbeads: Experiment and modeling. *AIChE J* **52**(3):994–1003 (2006).
35. Shao X, Feng Z, Xue R, Ma C, Wang W, Peng X et al., Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in novel activated carbon beads: Preparation, measurements and simulation. *AIChE J* **57**(11):3042–3051 (2011).
36. Kurniawan Y, Bhatia SK and Rudolph V, Simulation of binary mixture adsorption of methane and CO<sub>2</sub> at supercritical conditions in carbons. *AIChE J* **52**(3):957–967 (2006).

**Noelia Álvarez-Gutiérrez**

Noelia Álvarez Gutiérrez is currently pursuing a PhD in Energy Engineering at the Energy Processes and Emission Reduction Group of INCAR-CSIC. She received her MEng in Chemical Engineering from the University of Cantabria in 2009. Her PhD research focuses on the application and optimization of adsorption processes for CO<sub>2</sub> capture from biogas streams.

**Fernando Rubiera**

Fernando Rubiera is Director of the INCAR-CSIC. He received his PhD degree from Oviedo University in 1991. With a Human Capital and Mobility grant from the EU he joined British Coal (TSRE, Bretby) and then Nottingham University. His current research is dealing with co-utilization of coal and biomass (combustion, gasification), and CO<sub>2</sub> capture processes.

**M. Victoria Gil**

M. Victoria Gil is a postdoc fellow at the NTNU in Trondheim. She has been working as a postdoctoral researcher at the INCAR-CSIC since 2009. She received her PhD in Environmental Sciences from the University of León, Spain, in 2007. Her research interests

embrace energy production from renewable and fossil fuels, and the co-gasification of coal and biomass.

**Covadonga Pevida**

Covadonga Pevida is currently Head of the Department of Energy & Environment. She graduated with a PhD from Oviedo University in 2004. Following her postdoctoral work at the Universities of Lyon and Nottingham, she got a position as Tenured Scientist at INCAR-CSIC in 2008. Her main lines of research involve carbon capture and biomass utilization.

## **Bloque II. EVALUACIÓN DE ADSORBENTES DE HUESOS DE CEREZA MEDIANTE UN INDICADOR DE RENDIMIENTO BASADO EN DATOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN**

Como paso previo al estudio de la separación de dióxido de carbono y metano mediante un proceso de adsorción con variación de presión (PSA), es necesario conocer el equilibrio de adsorción de cada uno de los componentes de la mezcla sobre los distintos adsorbentes. Por tanto, tras obtener y caracterizar los distintos carbones activados de huesos de cereza, en este *Bloque II* se han estudiado los principales parámetros implicados en el equilibrio de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

El equilibrio se representa mediante isothermas de adsorción, en las que se relaciona la cantidad de adsorbato retenido por el sólido adsorbente en función de la presión parcial de cada componente en la fase gaseosa. Las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  fueron medidas gravimétricamente hasta presiones de 10 bar y a diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C) en los dos carbones activados previamente preparados. Dichas isothermas fueron ajustadas con modelos empíricos que permiten reproducir los datos experimentales con ecuaciones relativamente sencillas.

Si bien es cierto que la información básica para simular y diseñar un proceso PSA es el equilibrio de adsorción de gases puros, un proceso PSA centrado en la purificación de biogás implica una mezcla de gases y, por tanto, existencia de co-adsorción. Debido a la presencia de más de un adsorbato con afinidad hacia la superficie del adsorbente, se establece una competencia entre ellos y entran en juego, tanto la afinidad de cada componente hacia el sólido adsorbente, como su concentración en la mezcla gaseosa.

Mediante los parámetros del ajuste de las isothermas de adsorción de gases puros se pueden predecir los equilibrios de adsorción de sistemas multicomponente. En este trabajo se ha empleado la teoría de la Solución Ideal Adsorbida (*IAST*, acrónimo del inglés *Ideal Adsorbed Solution Theory*). Asimismo, con



objeto de validar los resultados predichos por esta teoría, se realizaron experimentos con mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en un lecho fijo de adsorción.

Finalmente, a partir de los datos de adsorción competitiva o multicomponente se ha estimado un indicador de rendimiento (*API*, acrónimo del inglés *Adsorption Performance Indicator*) con el objetivo de establecer el potencial de los carbones activados biomásicos para la purificación de biogás. Dicho indicador evalúa los distintos materiales en términos de selectividad, capacidad de trabajo y entalpía de adsorción.

### 4.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPONENTES PUROS

En la Figura 4.7 se muestran las isotermas de adsorción de los componentes puros ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) medidas a 30, 50 y 70 °C y hasta una presión máxima de 10 bar en una balanza de suspensión magnética (véase Apartado 3.5.1.2).

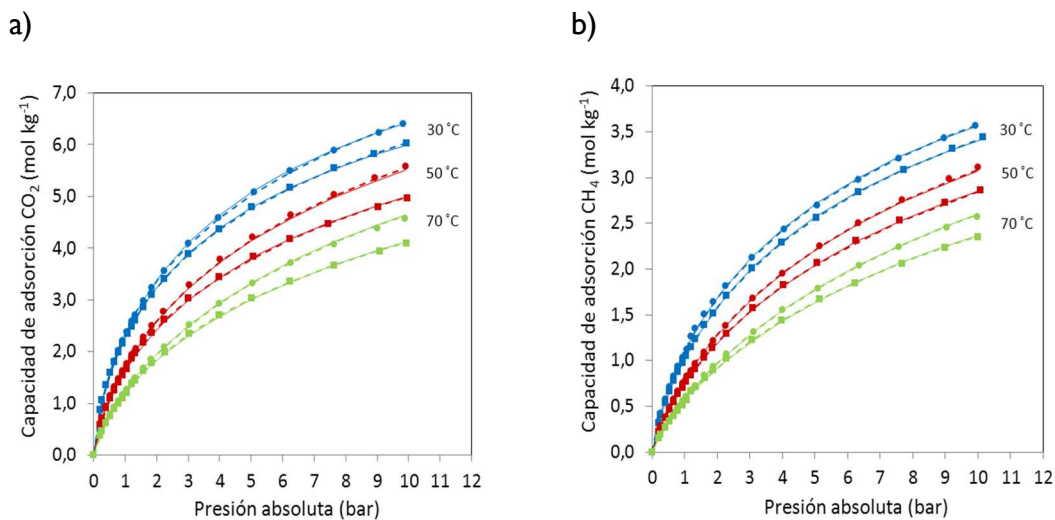
Los valores de capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  que proporcionan las isotermas representan las capacidades determinadas en el equilibrio, es decir, los valores máximos de captura de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  que cada material puede alcanzar en dichas condiciones de presión y temperatura.

En la Figura 4.7 se aprecia que la cantidad adsorbida en el equilibrio para ambos adsorbatos aumenta con la presión, aunque a presiones elevadas se produce una disminución de la pendiente de la isoterma ya que los sitios de adsorción están próximos a saturarse. El efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción también es visible y, como cabría esperar en un proceso de fisorción, la cantidad total de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  adsorbido disminuye con el aumento de temperatura.

Las isotermas de adsorción también muestran que para las mismas condiciones de presión y temperatura, la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido es significativamente mayor que la cantidad adsorbida de  $\text{CH}_4$ . Este fenómeno puede ser atribuido al momento cuadrupolar que presenta la molécula de  $\text{CO}_2$  ( $-1,43 \times 10^{-35} \text{ C m}^2$ ) comparado con el  $\text{CH}_4$  (no posee momento cuadrupolar). Dicha

propiedad hace que la superficie del adsorbente presente mayor afinidad por el  $\text{CO}_2$  lo cual resulta en mayores capacidades de adsorción. Por otro lado, esto implica selectividad de los adsorbentes hacia el  $\text{CO}_2$  y potencial de los materiales para su aplicación en separación de mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Comparando el rendimiento de ambos carbones activados, se observa que no hay diferencias significativas entre ellos. Solamente en la región de presiones elevadas la muestra CS- $\text{CO}_2$  presenta mayores capacidades de adsorción. Este comportamiento se relaciona con la similitud en el volumen de microporos de ambas muestras ( $0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para el carbón activo CS- $\text{CO}_2$  y  $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para CS- $\text{H}_2\text{O}$ ) (véase Apartado 4.2.2).



**Figura 4.7** Isothermas de equilibrio de adsorción de  $\text{CO}_2$  (a) y  $\text{CH}_4$  (b) a 30, 50 y 70 °C y hasta 10 bar. Las líneas sólidas representan el ajuste del modelo de Sips, las líneas discontinuas corresponden al ajuste llevado a cabo con el modelo de Toth y los puntos son los datos experimentales; CS- $\text{CO}_2$  (●) y CS- $\text{H}_2\text{O}$  (■).

Los datos de equilibrio fueron ajustados de forma conjunta a los modelos de Sips y Toth para las tres temperaturas evaluadas. El ajuste de los parámetros de los modelos se llevó a cabo mediante una optimización no lineal utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel. Como función objetivo se seleccionó la minimización de la suma de cuadrados residual (*SSR*, acrónimo del inglés *Sum of Squared Residuals*):

$$SSR(\%) = \sum_{T_1}^{T_3} \left( \frac{\sum_{j=1}^N (q_{exp,i} - q_{mod,i})^2}{N} \right) 100 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

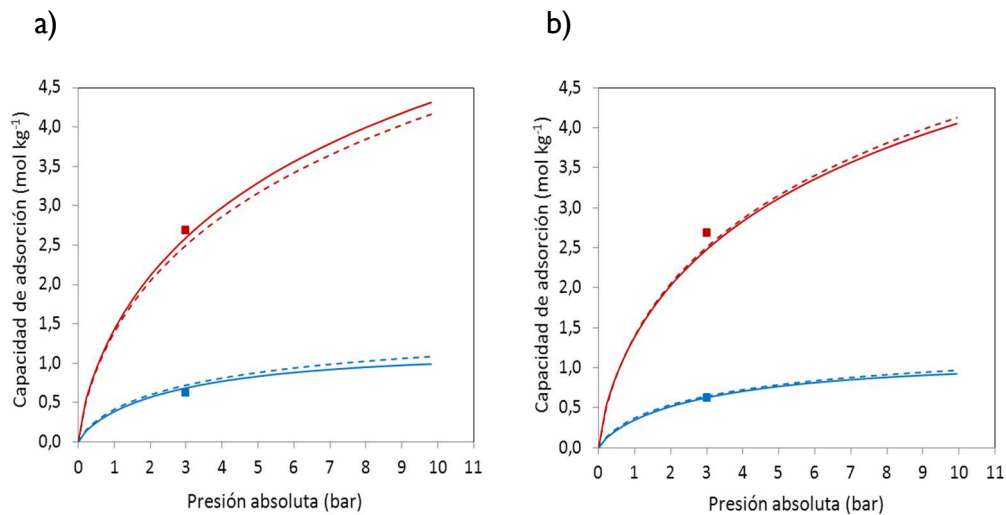
donde  $q_{exp,i}$  y  $q_{mod,i}$  son las cantidades adsorbidas experimentales y estimadas por el modelo, respectivamente,  $T_1$  a  $T_3$  son las tres temperaturas evaluadas,  $j$  es el número de puntos por isoterma y componente de la mezcla gaseosa,  $i$  representa el componente en la mezcla binaria ( $\text{CO}_2$  ó  $\text{CH}_4$ ) y  $N$  es el número total de puntos experimentales medidos para cada isoterma.

El ajuste de los modelos se realizó asumiendo que la capacidad de saturación,  $q_s$ , es constante e independiente de la temperatura, mientras que el valor de la constante de afinidad,  $b$ , y los parámetros que caracterizan la heterogeneidad del adsorbente,  $n$  y  $t$  en los modelos de Sips y Toth, respectivamente, fueron considerados dependientes de la temperatura de acuerdo a las expresiones presentadas en el Apartado 2.1.1.3 Por tanto, en ambos modelos los parámetros de ajuste fueron:  $q_s$ ,  $b_0$ ,  $Q$ ,  $n_0/t_0$  y  $\alpha$ .

En la Figura 4.7 se muestran los resultados del ajuste mediante el modelo de Sips (líneas continuas) y el modelo de Toth (líneas discontinuas). Se puede observar que existe un buen ajuste en todo el intervalo de presiones estudiado con ambos modelos, y que esto ocurre a las tres temperaturas evaluadas. Esto se debe a las pequeñas desviaciones existentes entre los datos experimentales y los valores calculados por los modelos de ajuste. Así, se pone de manifiesto que ambos modelos son válidos para la estimación o ajuste de los datos experimentales de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a presión elevada. Por tanto, los parámetros determinados en cada modelo podrán ser utilizados para la estimación del comportamiento de los adsorbentes en mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

## 4.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE UNA MEZCLA EQUIMOLAR $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

Los resultados de la predicción multicomponente para una mezcla equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , a partir de los valores de los parámetros del ajuste monocomponente de los modelos de Sips y Toth quedan reflejados en la Figura 4.8. Para llevar a cabo la predicción se empleó la teoría de la Solución Ideal Adsorbida (véase Apartado 2.1.1.4) mediante código escrito en Matlab y construido por Do [66].



**Figura 4.8** Diagramas de capacidad de adsorción vs. presión absoluta para una mezcla binaria equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  para CS- $\text{CO}_2$  (a) y CS- $\text{H}_2\text{O}$  (b). Puntos experimentales (■), predicción IAST-Sips (líneas sólidas) y predicción IAST-Toth (líneas discontinuas). Los datos de  $\text{CO}_2$  en color rojo y los de  $\text{CH}_4$  en color azul.

Con el objetivo de evaluar la precisión de la predicción binaria, se llevaron a cabo experimentos cíclicos en el dispositivo experimental descrito en el Apartado 3.5.2. En dichos experimentos se empleó una mezcla equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y una presión total durante la etapa de adsorción de 3 bar (datos experimentales representados por el símbolo ■ en la Figura 4.8). La Tabla 4.8 resume las características de cada uno de los lechos de adsorción.

**Tabla 4.8** Características de los lechos de adsorción.

	Carbón activado	
	CS-CO <sub>2</sub>	CS-H <sub>2</sub> O
Masa de adsorbente (g)	4,10	4,80
Tamaño de partícula (mm)	1-3	1-3
Porosidad total, $\epsilon_T$	0,86	0,84
Densidad de helio (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	1,98	1,99
Densidad aparente (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	0,53	0,64
Diámetro del lecho (cm)	1,30	1,30
Altura del lecho (cm)	11,55	11,65
Densidad del lecho (g cm <sup>-3</sup> )	0,27	0,31

<sup>a</sup> determinado por picnometría de He; <sup>b</sup> determinado por porosimetría de Hg

En la Tabla 4.9 se recogen los valores de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el equilibrio obtenidos a partir de la predicción IAST-Sips e IAST-Toth a 30 °C y 3 bar. Se incluye, además, el valor de la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente. El error relativo entre los valores estimados por los modelos y los valores experimentales se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$RE(\%) = \frac{|q_{meas} - q_{calc}|}{q_{meas}} 100 \quad \text{Ecuación 4.4}$$

donde,  $q_{meas}$  es la capacidad de adsorción experimental y  $q_{calc}$  es la capacidad estimada por IAST.

**Tabla 4.9** Comparación entre las cantidades adsorbidas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> de los experimentos en lecho fijo y las estimadas por IAST, a 30 °C y 3 bar.

mol kg <sup>-1</sup>	CS-CO <sub>2</sub>				CS-H <sub>2</sub> O			
	CO <sub>2</sub>	RE (%)	CH <sub>4</sub>	RE (%)	CO <sub>2</sub>	RE (%)	CH <sub>4</sub>	RE (%)
Experimental	2,69		0,62		2,41		0,72	
IAST-Sips	2,60	3,3	0,68	9,7	2,50	7,1	0,72	16,1
IAST-Toth	2,48	2,9	0,62	13,8	2,51	4,1	0,64	11,1

Los resultados obtenidos indican que IAST estima adecuadamente las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> en ambos adsorbentes biomásicos. Sin embargo, en el caso de CH<sub>4</sub> se observan desviaciones más significativas entre los valores experimentales y los estimados. Comparando ambas muestras, la predicción con IAST-Sips parece más precisa para CS-CO<sub>2</sub>, en términos de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (desviación máxima de hasta ± 3,3 %) y CH<sub>4</sub> (desviación máxima de hasta ± 9,7 %). En el caso de CS-H<sub>2</sub>O ambos modelos predicen la adsorción binaria con el mismo grado de precisión. No obstante, Valenzuela y Myers [159] demostraron que las predicciones mediante IAST son independientes del modelo adoptado para las isotermas de los componentes puros. Lo que se requiere es que el ajuste entre los datos experimentales de los componentes puros y el modelo seleccionado tenga una buena precisión.

#### 4.6 INDICADOR DE RENDIMIENTO EN ADSORCIÓN (API)

Un adsorbente ideal debe tener una gran selectividad, gran capacidad de adsorción y baja entalpía de adsorción. Por tanto, la selección de un adsorbente implica un compromiso entre dichos factores. Con el fin de llevar a cabo una evaluación preliminar basada en datos de equilibrio y por lo tanto una apropiada comparativa y selección de adsorbentes, en este trabajo se ha estimado un indicador de rendimiento [160], el cual está basado en tres factores: selectividad de equilibrio,  $S_{1/2}$ , capacidad de trabajo,  $WC$ , y calor isostérico de adsorción,  $Q_{st}$ . La siguiente expresión relaciona estos tres factores según el indicador *API*:

$$API = \frac{(S_{1/2} - 1)^A WC_1^B}{|Q_{st,1}|^C} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

En la ecuación anterior, el subíndice *I* indica la especie más fuertemente adsorbida, en nuestro caso CO<sub>2</sub>. Con el fin de poder adaptar dicho indicador de rendimiento a cualquier proceso de adsorción, la ecuación incorpora exponentes que permiten balancear la importancia de cada factor. En nuestro caso, purificación de biogás, la corriente gaseosa a tratar contiene gran cantidad de CO<sub>2</sub> (componente

l), por lo que la capacidad de trabajo es de suma importancia. Es por ello, que en este trabajo se han adoptado los siguientes valores de los exponentes:  $B=2$  y  $A$  y  $C=1$ .

### 4.6.1 CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORCIÓN

El estudio energético del proceso de la adsorción de un gas es una etapa obligada para conocer el comportamiento de un adsorbente en procesos cíclicos de separación de mezclas gaseosas. En este sentido, el calor isostérico de adsorción de los componentes de una mezcla de gases es una variable importante para describir el proceso de adsorción [161] y es un aspecto clave para diseñar un proceso de separación de gases, tales como los PSA [162]. El calor isostérico de adsorción permite caracterizar las interacciones que tienen lugar entre el adsorbato y el adsorbente, así como la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente [163, 164]. Un valor alto del calor isostérico de adsorción implica una fuerte interacción adsorbente-adsorbato. Además el calor de adsorción es un parámetro relevante para el diseño de procesos de adsorción, ya que el aumento de temperatura del adsorbente, como consecuencia del calor desprendido durante la adsorción, influye tanto en el equilibrio como en la cinética de adsorción y, por ende, en la eficacia de la separación [165-167].

El calor isostérico,  $Q_{st}$ , se define como el cociente entre el cambio infinitesimal en la entalpía del adsorbato y el cambio infinitesimal en la cantidad adsorbida [66]. Puede estimarse a partir de las isoterms de adsorción obtenidas a distintas temperaturas, por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{Q_{st}}{RT^2} = \left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{n^*} = \frac{\ln P}{P_0} = -\frac{Q_{st}}{RT} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{Ecuación 4.6}$$

donde  $P$  es la presión,  $T$  es la temperatura,  $R$  es la constante universal de los gases, y  $n^*$  la cantidad adsorbida.

De acuerdo con la Ecuación 4.6, el calor isostérico de adsorción se estimaría a partir de la pendiente de la recta resultante de representar  $\ln P$  frente a  $1/T$  para

una cantidad adsorbida constante,  $n^*$ . La representación de la relación de  $P$ - $T$  para una cantidad adsorbida constante, se conoce como isostera de adsorción.

En la Figura 4.9 se muestran, a modo de ejemplo, cuatro isosteras de adsorción de  $\text{CO}_2$  correspondientes al carbón activado CS- $\text{CO}_2$ .

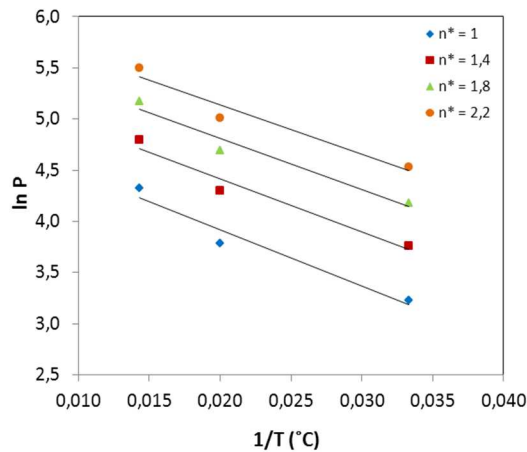


Figura 4.9 Isosteras de adsorción para la muestra CS- $\text{CO}_2$ .

A partir de la pendiente de las isosteras se han estimado los calores isostéricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{CH}_4$  para los dos carbones activados, en el intervalo de presiones cubierto por las isotermas de adsorción determinadas a tres temperaturas (30, 50 y 70 °C), mediante la aplicación de la Ecuación 4.6.

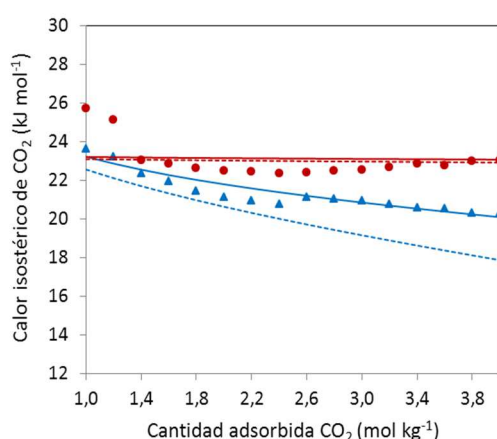
En la Figura 4.10 se muestran los calores isostéricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  correspondientes a los dos adsorbentes frente a la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida ( $\text{mol kg}^{-1}$ ). Los valores estimados por los modelos de Sips y Toth también se representan mediante líneas continuas y discontinuas, respectivamente. Las ecuaciones analíticas usadas para el cálculo son las siguientes [66]:

$$\text{Sips: } Q_{st} = Q - (\alpha RT_0)n^2 \ln\left(\frac{q_e}{q_s - q_e}\right) \quad \text{Ecuación 4.7}$$

$$\text{Toth: } Q_{st} = Q - \frac{1}{t} (\alpha RT_0) \left\{ \ln \left[ \frac{q_e}{(q_s^t - q_e^t)^{1/t}} \right] - \frac{\ln(q_e/q_s)}{1 - (q_e/q_s)^t} \right\} \quad \text{Ecuación 4.8}$$



donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $q_s$  es la capacidad de adsorción en condiciones de saturación,  $n$  y  $t$  son los parámetros que caracterizan la heterogeneidad del adsorbente,  $T_0$  es la temperatura de referencia,  $\alpha$  es un parámetro de ajuste que carece de fundamento teórico,  $R$  es la constante universal de los gases y  $Q$  es el calor isostérico de adsorción a cobertura 0,5 y 0 en el caso del modelo de Sips y Toth, respectivamente.



**Figura 4.10** Evolución del calor isostérico de adsorción de  $\text{CO}_2$  con la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  para los carbones activados CS- $\text{CO}_2$  (color azul) y CS- $\text{H}_2\text{O}$  (color rojo) estimados con la ecuación de Clausius-Clapeyron (símbolos). Las líneas sólidas representan el ajuste del modelo de Sips y las líneas discontinuas corresponden al ajuste del modelo de Toth.

Se observa que el calor isostérico de adsorción según los modelos de Sips y Toth es independiente de la cantidad adsorbida para la muestra CS- $\text{H}_2\text{O}$  mientras que es dependiente para CS- $\text{CO}_2$ . Los valores estimados por ambos modelos de los calores isostéricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  para la muestra CS- $\text{H}_2\text{O}$ , son prácticamente coincidentes con la media estimada a partir de los datos experimentales de los componentes puros (Clausius-Clapeyron). Sin embargo, en el caso de CS- $\text{CO}_2$ , el modelo de Toth se desvía de los valores estimados con la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Centrándonos en los calores isostéricos de adsorción estimados a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, se observa que para la muestra CS- $\text{CO}_2$  hay una

tendencia decreciente a medida que se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida. Este comportamiento se asocia a la heterogeneidad energética del adsorbente, y es debido a que los primeros sitios en los que tiene lugar la adsorción son los sitios más energéticos. Por otro lado, el calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub> en la muestra CS-H<sub>2</sub>O muestra una disminución inicial, para posteriormente permanecer constante con el grado de cobertura de la superficie, sugiriendo homogeneidad energética para la adsorción de CO<sub>2</sub> en este adsorbente.

La Tabla 4.10 muestra los valores promedio de los calores isostéricos de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Puesto que ambos materiales son de la misma naturaleza, las diferencias observadas son probablemente debidas a la distribución de tamaños de microporos. Cuanto más estrecha sea la microporosidad, mayor será el calor de adsorción. Así, por ejemplo, CS-H<sub>2</sub>O presenta un tamaño medio de microporo de 0,89 nm, menor que el de la muestra CS-CO<sub>2</sub>, 0,93 nm (véase Apartado 4.2.2).

**Tabla 4.10** Calores isostéricos promedio de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los carbones activados de huesos de cereza. Valores calculados a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Muestra	Q <sub>st,CO2</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Q <sub>st,CH4</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
CS-CO <sub>2</sub>	21,50	18,40
CS-H <sub>2</sub> O	23,03	18,52

Los valores de la Tabla 4.10 corroboran que CO<sub>2</sub> interacciona con CS-CO<sub>2</sub> y con CS-H<sub>2</sub>O más fuertemente que CH<sub>4</sub>, de acuerdo con lo observado en las isotermas de los componentes puros. Los calores isostéricos de ambos carbones activados preparados a partir de huesos de cereza tienen unos valores entre 18-23 kJ mol<sup>-1</sup>, que pueden ser considerados característicos de procesos de fisisorción. En el caso de CO<sub>2</sub>, los valores obtenidos son menores que los de otros adsorbentes comerciales, como las zeolitas, cuyos valores rondan los 40 kJ mol<sup>-1</sup> [168]. Por ello, el coste energético de la regeneración mediante procesos de separación por adsorción será menor, ya que los efectos térmicos que tienden a reducir la productividad del adsorbente se minimizan.

#### 4.6.2 SELECTIVIDAD DE EQUILIBRIO

Otro de los parámetros de suma importancia a la hora de comparar adsorbentes para su aplicación en procesos PSA es la selectividad o factor de separación (Ecuación 4.2). Cuanto mayor es el factor de separación, mayor es la pureza del producto [35].

Al igual que en el trabajo desarrollado en el *Bloque I*, con el objetivo de representar adecuadamente la selectividad hacia un componente de una mezcla binaria de gases, se han utilizado los resultados de la predicción binaria estimada con el modelo IAST-Sips (dado que presentó mejor estimación), en lugar de los datos de las isothermas de los componentes puros.

Como se ha observado anteriormente, el CO<sub>2</sub> presenta una interacción con el adsorbente mucho más fuerte que el CH<sub>4</sub>. Además, la capacidad de equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> es superior a la de CH<sub>4</sub>. Todo ello indica una elevada selectividad de equilibrio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

En la Tabla 4.II se representan los valores máximos de selectividad de equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> de una mezcla binaria CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para ambos carbones activados, a las temperaturas de 30, 50 y 70 °C y considerando una mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> equimolar.

**Tabla 4.II** Selectividades CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 30, 50 y 70 °C de los carbones activados considerando una mezcla binaria equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y utilizando los datos de equilibrio multicomponente IAST-Sips.

Muestra	Selectividad CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		
	30 °C	50 °C	70 °C
CS-CO <sub>2</sub>	4,35	3,26	3,01
CS-H <sub>2</sub> O	4,39	3,55	3,10

En la Tabla 4.II se observa que la selectividad es inversamente proporcional a la temperatura. Los valores más elevados de selectividad se alcanzan a 30 °C para ambas muestras. Los resultados obtenidos indican que la muestra más selectiva en

todo el intervalo de temperaturas estudiado es CS-H<sub>2</sub>O, aunque las diferencias entre ambos adsorbentes no son muy notables. Como se comentó en la discusión de los calores isostéricos de adsorción, este comportamiento también se puede explicar por el hecho de que CS-H<sub>2</sub>O presenta una microporosidad más estrecha que el material obtenido mediante activación con CO<sub>2</sub>, haciendo que la adsorción de CH<sub>4</sub> esté más limitada.

#### 4.6.3 CAPACIDAD DE TRABAJO

Como se indicó al inicio de este *Bloque II*, un adsorbente ideal debe tener también una capacidad de trabajo elevada. Ésta se define como la diferencia entre la cantidad adsorbida en las etapas de adsorción y regeneración (en este trabajo 1 bar). Cuanto mayor es la capacidad de trabajo, mayor es la productividad; es decir, mayor es la cantidad de alimentación que puede ser tratada para una misma cantidad de adsorbente en el lecho.

Al igual que la selectividad, la capacidad de trabajo ha sido determinada a partir de los datos de adsorción binaria estimados con el modelo IAST-Sips. En la Tabla 4.12 se representan los valores máximos de capacidad de trabajo para el CO<sub>2</sub> en ambos carbones activados, a las temperaturas de 30, 50 y 70 °C para una mezcla equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Como se puede observar, en este caso el carbón activado CS-CO<sub>2</sub> presenta capacidades de trabajo superiores a CS-H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.12** Capacidad de trabajo para CO<sub>2</sub> de los carbones activados considerando una mezcla binaria equimolar a 30, 50 y 70 °C y utilizando los datos de equilibrio multicomponente IAST-Sips.

Muestra	Capacidad de trabajo, CO <sub>2</sub> (mol kg <sup>-1</sup> )		
	30 °C	50 °C	70 °C
CS-CO <sub>2</sub>	2,83	2,39	2,09
CS-H <sub>2</sub> O	2,60	2,18	1,79

Los valores de los tres factores evaluados muestran que ninguno de ellos es concluyente, por sí solo, a la hora de identificar el mejor adsorbente para llevar a

cabo la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Es por tanto preciso establecer un método simple basado en datos de adsorción de equilibrio que permita evaluar y comparar adsorbentes.

Con este propósito, se han integrado el calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub>, la selectividad y la capacidad de trabajo de CO<sub>2</sub> en la Ecuación 4.5; obteniendo así los valores del indicador de rendimiento *API* propuesto en este trabajo para una rápida y precisa comparación de adsorbentes a partir de datos de equilibrio. La Tabla 4.13 resume los valores del indicador *API* para cada carbón activado biomásico a cada temperatura de estudio (30, 50 y 70 °C).

**Tabla 4.13** Valores del indicador de rendimiento *API* para los carbones activados biomásicos.

Muestra	Indicador de rendimiento <i>API</i>		
	30 °C	50 °C	70 °C
CS-CO <sub>2</sub>	1,27	0,61	0,42
CS-H <sub>2</sub> O	1,00	0,53	0,29

Según los valores de la Tabla 4.13, el material con mayor rendimiento y, por tanto, más prometedor para la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en todo el intervalo de temperaturas evaluado es CS-CO<sub>2</sub>.

Como comparación, se ha estimado otro parámetro de selección basado sólo en las capacidades de adsorción en el equilibrio. Se trata del parámetro *S*, ampliamente empleado en la bibliografía [169]. La expresión para el cálculo de dicho parámetro tiene la siguiente forma:

$$S = \frac{WC_1}{WC_2} S_{1/2} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

donde, *WC*<sub>1</sub> y *WC*<sub>2</sub> son las capacidades de trabajo del componente más y menos fuertemente adsorbido, respectivamente, y *S*<sub>1/2</sub> es la selectividad del componente 1 sobre el 2.

**Tabla 4.14** Valores del parámetro de selección *S* para los carbones activados biomásicos.

Muestra	Parámetro de selección <i>S</i>		
	30 °C	50 °C	70 °C
CS-CO <sub>2</sub>	3,61	2,51	2,62
CS-H <sub>2</sub> O	3,62	2,78	2,33

Según los valores de la Tabla 4.14, el indicador *S* señala a CS-H<sub>2</sub>O como el material más adecuado para la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, al contrario que los resultados del indicador *API*. Parece, por tanto, que la incorporación del calor isostérico de adsorción al análisis del rendimiento de los adsorbentes, es relevante en la evaluación de adsorbentes para una aplicación específica.

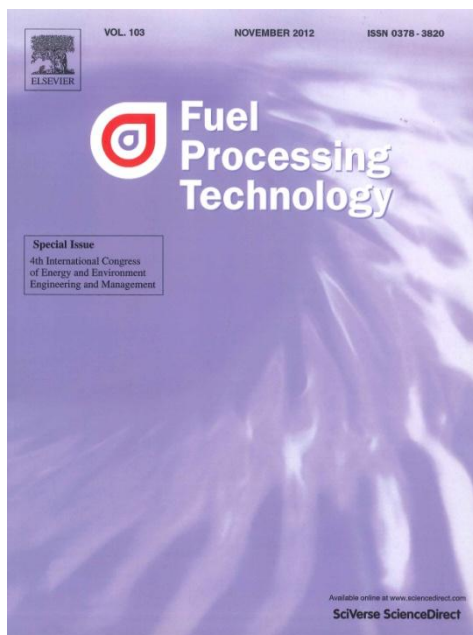
El trabajo desarrollado en este segundo bloque se describe y se discute en más detalle en la *Publicación II*.



## Publicación II

### ***Adsorption performance indicators for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Application to biomass-based activated carbons***

N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida  
Fuel Processing Technology, 142 (2016), 361-369









## Research article

## Adsorption performance indicators for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Application to biomass-based activated carbons



N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida \*

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 11 August 2015  
 Received in revised form 20 October 2015  
 Accepted 30 October 2015  
 Available online xxx

## Keywords:

Adsorption  
 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation  
 Adsorption performance indicator  
 Biomass

## ABSTRACT

A deep understanding of the interaction and competition between different gases on adsorption processes is essential for the design and optimization of industrial units. Two biomass-derived activated carbons (CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O), synthesized in our laboratory, were evaluated as selective adsorbents for the separation of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. Adsorption isotherms of the pure gases (i.e., CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) were performed in a high-pressure magnetic suspension balance at three different temperatures (303, 323 and 343 K) up to 1000 kPa and the data were correlated using the Sips and Toth models. The Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) was applied to predict the binary adsorption equilibrium. The results were validated by means of experimental breakthrough tests in a fixed-bed set-up. The isosteric heats of adsorption were estimated from the pure component adsorption data by means of the Clausius–Clapeyron equation and the Sips and Toth equations. All of the equilibrium data were integrated in a performance indicator defined so as to be able to evaluate the adsorbent in terms of selectivity, working capacity and adsorption enthalpy under conditions relevant to the specific application. Although both CS activated carbons had similar textural features, CS-CO<sub>2</sub> showed a better overall performance than CS-H<sub>2</sub>O for the separation of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. Our results highlight the importance of carrying out a deep analysis of the adsorption equilibrium under conditions relevant to the foreseen application in order to identify the most suitable adsorbent.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Carbon dioxide and methane are the main gases responsible for global warming; the impact of methane in terms of global warming potential is greater than that of carbon dioxide, although CO<sub>2</sub> emissions are quantitatively more important. Both gases are commonly found in gas mixtures such as natural gas, landfill gas, coalbed methane and biogas [1]. Upgrading biogas is commonly utilized. With minor cleanup, biogas can be used to generate electricity and heat. When processed to a higher purity standard, biogas is called renewable natural gas and can be used as an alternative fuel for natural gas vehicles or to produce hydrogen via steam reforming for fuel cells. Another alternative for the valorization of biogas is the production of syngas to be used as the basis for manufacturing valuable chemicals [2]. It is generally accepted that the utilization of biogas will help to minimize the amount of CH<sub>4</sub> released to the atmosphere. However prior to use, the carbon dioxide content of the biogas must be reduced in order to increase the heating value of the methane and to avoid pipeline and equipment corrosion in the presence of water [3–5]. The separation of carbon dioxide to upgrade methane is of critical economic importance and is still a subject of intensive research [6,7]. Different technologies are available

for this purpose, such as absorption processes [8], membrane separation [9–11], cryogenic distillation [12–14] and adsorption [15–17]. Adsorption-based processes that employ microporous materials constitute a very promising cost-efficient technology. In a Pressure Swing Adsorption (PSA) process the adsorbent is regenerated by lowering the pressure, whereas in a Temperature Swing Adsorption (TSA) operation the regeneration is carried out by increasing the temperature [18]. Due to its simple control, low operating and capital investment costs and higher energy efficiency, PSA is commonly considered to be the most attractive and efficient process for biogas upgrading [15,19–22].

A variety of microporous materials, such as activated carbon (AC), zeolites, and metal–organic frameworks (MOFs) have been considered for carrying out CO<sub>2</sub> separation [23–28]. The use of activated carbons has been widely investigated [29–36] due to their large surface area, high micropore volume, suitable pore size distribution and hydrophobic character [37].

One of the main challenges in the commercial manufacture of activated carbons is to identify new precursors that are cheap, accessible and available in abundant quantities. Agricultural by-products, such as fruit stones, are for these reasons particularly appealing and they may be a source of substantial economic rewards. In Spain, large amounts of cherry stones are generated as wastes in the industrial production of Kirsh (cherry brandy) and jam, especially in the region

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [cpevida@incar.csic.es](mailto:cpevida@incar.csic.es) (C. Pevida).

of Extremadura (production of cherry > 36 t per year) and in the region of Aragón (production of cherry > 25 t per year) [38]. Previous studies have shown that cherry stones are attractive as precursors of high porosity carbons with yields similar to those reported for other fruit stones [39–42]. Adsorption on cherry stone-based activated carbons in the liquid phase has found application in the food industry [43], in the water and wastewater treatment [44–46], in the chemical and pharmaceutical industry [47] and in the textile industry [48]. Moreover, cherry stones have been tested for specific applications such as electrode materials [49–51]. However, to the best of our knowledge, there are no reports on the application of cherry stone-based activated carbons to the separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Extensive work is being undertaken on the adsorption equilibrium of pure gases (e.g. CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) on different adsorbents at pressures below 1000 kPa mainly because it is relatively easy to evaluate in commercial laboratory appliances [52–55]. However, experimental measurement by means of multi-component adsorption isotherms over wide ranges of pressure, temperature and feed gas compositions, which is necessary to predict the competitive adsorption behavior of gas mixtures, is time-consuming and sometimes difficult to carry out experimentally with sufficient accuracy. To this end, empirical models have been developed to predict multi-component adsorption on the basis of single-component adsorption data [56, 57]. Nevertheless, validation of the model with experimental multi-component adsorption data is required, particularly in the case of high pressure adsorption [58].

Herein we present a systematic study of the main parameters involved in the equilibrium of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption, which is the basis of most adsorption processes. We have gravimetrically measured pure component adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, on two cherry stone-based activated carbons previously prepared in our laboratory: a pressure range of up to 1000 kPa and three different temperatures (303, 323 and 343 K) have been evaluated. The Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) has been applied to predict the binary adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on the basis of single component gas adsorption fittings to the Sips and Toth models. In addition, the heat of adsorption and the selectivity of the cherry stone-based activated carbons for separating CO<sub>2</sub> from a biogas representative CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture have been calculated. All these parameters have been integrated in a performance indicator so as to establish the potential of the produced biomass-based activated carbons for biogas upgrading under real conditions.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Two activated carbons, CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O, previously obtained in our laboratory from a low-cost biomass precursor, cherry stones, were evaluated as adsorbent materials. CS-CO<sub>2</sub> was prepared in a single-step activation using carbon dioxide, whilst CS-H<sub>2</sub>O was prepared using steam as activating agent. Details on the preparation protocol as well as the chemical and textural characterization can be found elsewhere [59].

Table 1 summarizes the main characteristics of the evaluated adsorbents. CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O present apparent BET surface areas of 1045 and 998 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively, and well-developed microporosity (N<sub>2</sub> micropore volume of 0.40 and 0.38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively). Narrow micropore volumes account for the majority of the microporosity (73–62%) in the produced carbons.

CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were evaluated as adsorptive gases and were both supplied by Air Products with purities higher than 99.995%. Helium was used as a non-adsorptive gas in the gravimetric measurements to correct the buoyancy effect and also as a purge gas in the breakthrough experiments.

**Table 1**  
Characteristics of the CS-based activated carbons.

	CS-CO <sub>2</sub>	CS-H <sub>2</sub> O
<i>N<sub>2</sub> adsorption at 77 K</i>		
BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1045	998
Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.48	0.53
Micropore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0.40	0.38
Average micropore width (nm) <sup>b</sup>	0.93	0.89
<i>CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K</i>		
Narrow micropore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0.35	0.33
Average narrow micropore width (nm) <sup>b</sup>	0.78	0.74
<i>Bed characteristics</i>		
Mass of adsorbent (g)	4.08	4.80
Particle size (mm)	1–3	1–3
Total porosity, $\epsilon_t$	0.86	0.84
Helium density (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>	1.98	1.99
Apparent density (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>d</sup>	0.53	0.64
Bed diameter (cm)	1.30	1.30
Bed height (cm)	11.55	11.65
Bed density (g cm <sup>-3</sup> )	0.27	0.31

<sup>a</sup> Evaluated with the Dubinin–Radushkevich equation.

<sup>b</sup> Assessed from the Stoeckli–Ballarini relation.

<sup>c</sup> Determined by He pycnometry.

<sup>d</sup> Determined with Hg porosimetry.

### 2.2. Experimental devices

#### 2.2.1. Pure gas component adsorption isotherms

Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were performed in a high-pressure Rubotherm-VII magnetic suspension balance. This instrument compensates for most of the drawbacks of the gravimetric technique by physically separating the sample from the high resolution balance by means of magnetic suspension coupling [60]. Three different temperatures (303, 323 and 343 K) in a pressure range from 0 to 1000 kPa were selected for the evaluation. Prior to adsorption, the sample was dried in situ under vacuum at 373 K for 120 min. Experiments with helium were carried out in order to determine the volume of the adsorbent and cell system, enabling the effect of buoyancy on the measurements to be evaluated. The absolute amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorbed over the pressure range tested were estimated following the procedure described in previous works [58,61].

#### 2.2.2. Binary gas mixture adsorption measurements: breakthrough experiments

Binary breakthrough adsorption experiments of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> were conducted in a fixed-bed set-up packed with the biomass activated carbons (approximately 4 g). The stainless steel fixed-bed column is 13.3 cm in height, 1.3 cm in diameter (i.d.) and is equipped with a porous plate located 4.7 cm from the base of the column. More details about the set-up can be found elsewhere [62]. A mass flow meter, M13 mini CORI-FLOW meter from Bronkhorst, was incorporated to the set-up to measure the flow rate of the effluent through the adsorbent bed.

A simulated biogas, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture (50/50 vol.%), was fed (30 mL/min STP) to the adsorption unit and the adsorption performance of the samples was evaluated at 300 kPa and at 303 K. The amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorbed at equilibrium under different temperatures and CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> partial pressures can be determined by applying a mass balance equation to the bed but taking into consideration the gas accumulated in the intraparticle voids and dead spaces of the bed. More details about the calculation procedure can be found in Gil et al. [63].

### 2.3. Theoretical

#### 2.3.1. Single component adsorption

Adsorption models are very useful as they can predict the behavior of the equilibrium of adsorption over a wide temperature and pressure

range. Two empirical models were selected to fit the single component adsorption data (absolute loadings) of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on the cherry stone-based activated carbons: the Sips and Toth models. These two models are widely used, as they apply to a wide range of pressure and temperature sorption data.

The general form of the Sips model is represented in Eq. (1):

$$q = q_s \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (1)$$

In this equation,  $q$  represents the concentration of the adsorbed species,  $P$  is the equilibrium pressure and  $q_s$ ,  $b$  and  $n$  are the maximum adsorption capacity, the adsorption equilibrium constant and the parameter indicating the heterogeneity of the system, respectively. This heterogeneity ( $n$ ), which may have originated from the solid structure, the solid energy properties or the adsorbate, is usually greater than unity. Therefore the larger it is, the more heterogeneous the system is. When  $n$  is unity, the model assumes the appearance of the Langmuir equation. As a first approximation,  $q_s$  was considered to be temperature independent and  $b$ , and  $n$  were considered to be temperature dependent [56]:

$$b = b_0 \exp \left[ \frac{Q}{RT_0} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3)$$

In the above equations,  $b_0$ ,  $n_0$ ,  $\alpha$  are the constants associated to the temperature dependent equations;  $R$  is the universal gas constant and  $T$  is the temperature.  $Q$  is the isosteric heat at a fractional loading of 0.5 and  $T_0$  is the reference temperature which, in this case, is 303 K.

The Sips model may not be accurate in the low pressure range as it does not follow the Henry law pattern of behavior. An alternative model for fitting the pure component data that satisfies both the low and high pressure ranges is the Toth model, which has the following form:

$$q^* = q_s^* \frac{b^* P}{[1 + (b^* P)^t]^{1/t}} \quad (4)$$

where  $q^*$  represents the concentration of adsorbed species,  $q_s^*$  the saturation capacity and  $P$  the pressure of the adsorptive. The parameters  $b^*$  and  $t$  are specific for adsorbate-adsorbent pairs. When  $t = 1$ , the Toth isotherm is simplified to the Langmuir equation. Hence, like  $n$  in the Sips equation, the parameter  $t$  is said to characterize the system's heterogeneity. However,  $t$  is usually less than unity.

As in the Sips equation described so far, the temperature dependence of the equilibrium parameters in the Toth equation also needs to be considered [56]:

$$t = t_0 + \alpha^* \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (5)$$

In the above equation,  $t_0$  and  $\alpha^*$  are the constants associated to the temperature dependence of  $t$ . The  $b^*$  dependence with temperature is similar to the  $b$  dependence in the Sips model but in this model,  $Q$  is a measure of the isosteric heat of adsorption at zero fractional loading.

The temperature dependence of each parameter in the Sips and Toth models was determined by simultaneous fitting of the adsorption isotherms at the three temperatures studied. For this purpose the Excel tool Solver (Microsoft Office Excel 2007) was used departing from values of  $q_{s,CO_2}$  and  $q_{s,CO_2}^*$  of 2,  $q_{s,CH_4}$  and  $q_{s,CH_4}^*$  of 1,  $n_0$  and  $t_0$  of 1,  $\alpha$  of 1 and  $b_0$  and  $b_0^*$  of 0. The goodness of the fit was evaluated on the

basis of the minimum residual sum of squares (SSR) at the three evaluated temperatures, as follows:

$$SSR(\%) = \sum_{T_1}^{T_3} \left( \frac{\sum_{j=1}^N (q_{exp,j} - q_{mod,j})^2}{N} \right) \times 100 \quad (6)$$

where  $q_{exp,i}$  and  $q_{mod,i}$  are the experimental and predicted amounts adsorbed, respectively,  $T_1$  to  $T_3$  are the three tested temperatures,  $j$  is the number of points per isotherm and gas component,  $i$  represents the component in the binary mixture (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) and  $N$  is the total number of experimental data points. Hence, the goodness of the fit of each model is assessed from the minimum SSR value.

### 2.3.2. Multicomponent adsorption

Using the fitted parameters from the pure component experimental adsorption data, predicted adsorption data for a binary mixture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were generated by means of the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) of Prausnitz and Myers [64,65]. Based on thermodynamics, IAST is a predictive model which does not require any gas mixture data and is independent of the actual model of physical adsorption. IAST is analogous to Raoult's law for the vapor-liquid equilibrium, which assumes an ideal behavior to represent the relationship between the bulk gas phase and adsorbed phase. The Matlab IAST code constructed by Do [56] was used to predict multicomponent CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption using the pure component Sips and Toth model fittings.

### 2.3.3. Isosteric heat of adsorption

The isosteric heat of adsorption of the components of a gas mixture is an important parameter for the proper design and operation of any gas-phase adsorption process. It is defined as a partial derivative of the change in the enthalpy of the system with respect to the amount adsorbed at a certain temperature, pressure, amount adsorbed and surface area [66]. This parameter reveals the degree of energetic heterogeneity of the gas-solid interactions. An increase in heat of adsorption with gas loading is characteristic of homogeneous adsorbents with constant gas-solid energies of interaction. This increase is due to cooperative interactions between the molecules adsorbed. On the other hand, a decrease in the heat of adsorption with gas loading is ascribed to highly heterogeneous adsorbents with a wide distribution of gas-solid energies of interaction. Finally, a constant heat of adsorption with gas loading indicates a balance between the strength of cooperative gas-gas interactions and the degree of heterogeneity of gas-solid interactions [67].

For any given isotherm model, the isosteric heat of adsorption,  $Q_{st}$ , is typically estimated using the Clausius–Clapeyron equation as follows:

$$\frac{Q_{st}}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_n = \frac{\ln P}{P_0} = - \frac{Q_{st}}{RT} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (7)$$

where  $n^*$  is the specific amount adsorbed at a pressure  $P$  and temperature  $T$ . A plot of  $\ln P$  against  $1/T$  gives a straight line whose slope represents  $Q_{st}/R$ .

The heat of adsorption determines the temperature changes inside the adsorber during the ad/desorption steps of the process, which, in turn, govern the local adsorption equilibria and kinetics, and, consequently the overall performance of the process [68]. The Clausius–Clapeyron equation has been applied to estimate the heat of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Pure component CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption on activated carbon

The single-gas adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> measured at 303, 323 and 343 K up to 1000 kPa on samples CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O

are shown in Fig. 1. The solid lines correspond to the Sips model, the dashed lines correspond to the Toth model and the solid points represent the experimental data for CS-CO<sub>2</sub> (circles) and CS-H<sub>2</sub>O (squares).

For both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> the equilibrium adsorbed amounts increase, as the pressure in the system increases although the slope decreases at higher pressures since the adsorption sites are then approaching saturation. The adsorption isotherms also show that at under similar process conditions of pressure and temperature, the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed is significantly greater than the quantity of CH<sub>4</sub> adsorbed. This phenomenon can be ascribed to the large quadrupole moment of CO<sub>2</sub> compared to CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub> does not have a quadrupole moment). This property leads to a higher affinity of the adsorbent surface for CO<sub>2</sub> which results in an increased uptake. As can be seen in Fig. 1, temperature strongly affects the equilibrium adsorption capacity at a given pressure. In an adsorptive separation process, the temperature is increased during the adsorption step due to the exothermic nature of the adsorption process, whereas it is diminished during desorption, which is an endothermic process. This thermal effect tends to undermine the performance of the adsorbent, as it reduces the equilibrium capacity during the adsorption step whereas it increases it during the regeneration step. If the performance of both samples towards CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption is compared, striking similarities can be observed: CS-CO<sub>2</sub> only attains slightly greater uptakes in the higher pressure range that may be in agreement with the small differences in the volume of micropores (0.40 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for CS-CO<sub>2</sub> and 0.38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for CS-H<sub>2</sub>O).

The goodness of the fittings between the experimental values and the Sips and Toth models at the three different temperatures for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption on CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O have been plotted (lines) in Fig. 1. The estimated fitting parameters and the sum of the squared residuals (SSR) are tabulated in Table 2.

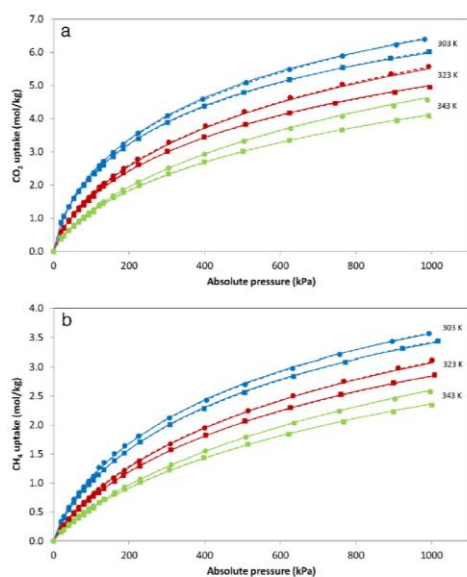


Fig. 1. Adsorption equilibrium isotherms of CO<sub>2</sub> (a), and CH<sub>4</sub> (b) on CS-CO<sub>2</sub> (circle symbols) and on CS-H<sub>2</sub>O (square symbols) at 303, 323 and 343 K. Solid points represent experimental data. The solid lines show the fitting to the Sips model and the dashed lines the fitting to the Toth model.

As can be seen from Fig. 1, the excellent agreement between the fittings of both models and the experimental data demonstrates that these isotherm models can be employed to accurately correlate the adsorption equilibria of the two adsorbates. This goodness of fitting is corroborated by the small values of the SSR reported in Table 2. The amounts adsorbed at saturation conditions, as predicted by the models for both samples, are always greater for CO<sub>2</sub> than for CH<sub>4</sub>. This implies selectivity of the adsorbents towards CO<sub>2</sub>.

It is worth noting that the amounts adsorbed at saturation estimated by the Toth model ( $q_s^*$ ) are greater than those predicted by the Sips model ( $q_s$ ). This discrepancy is probably due to the fact that the experimental adsorption data only spanned fractional loadings ( $q/q_s$  or  $q^*/q_s^*$ ) of up to about 0.5 [69]. The use of the Sips equation generally results in higher fractional loadings for any given pressure.

The parameters  $n$  (Sips model) and  $t$  (Toth model) reflect the heterogeneity of the system. Comparison of these values in Table 2 reveals that the deviation of  $n$  and  $t$  from unity is more noticeable for CO<sub>2</sub> than for CH<sub>4</sub>. This suggests more specific interactions of CO<sub>2</sub> on CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O. In the same way, the estimated values for the CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O systems suggest similar heterogeneity in both systems.

The affinity parameters,  $b$  and  $b^*$ , decrease with the increase in adsorption temperature. This could be ascribed to the higher coverage and stronger affinity of the adsorbate towards the adsorbent surface at lower temperatures.

### 3.2. Prediction of binary adsorption equilibria from single component data

Fig. 2 shows the uptake versus total pressure of multicomponent gas adsorption equilibria, as predicted from the IAST-Sips and IAST-Toth (solid and dashed lines, respectively) models for a binary gas mixture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (50/50 vol.%).

The single-gas fitting parameters in Table 2 were used for these predictions. To evaluate the reliability of the prediction, breakthrough experiments with a feed gas of the same composition were carried out at 300 kPa and at 303 K (square symbols in Fig. 2). The predicted CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> loadings under these conditions are compared to the experimental values estimated from the dynamic experiments in Table 3. The relative error (RE) is estimated as follows:

$$RE(\%) = \left| \frac{q_{meas} - q_{calc}}{q_{meas}} \right| \times 100 \quad (8)$$

where,  $q_{meas}$  is the experimental uptake from the breakthrough experiments and  $q_{calc}$  is the value predicted by IAST.

According to the values in Table 3 IAST adequately estimates the CO<sub>2</sub> uptakes on samples CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O. Greater deviations between the experimental and predicted values are observed in the CH<sub>4</sub> uptakes. Regarding the two CS samples, the IAST-Sips prediction seems to be more precise for CS-CO<sub>2</sub>, in terms of the loading of CO<sub>2</sub> (maximum deviations of up to  $\pm 3.3\%$ ) and CH<sub>4</sub> (maximum deviations of  $\pm 9.7\%$ ). In the case of CS-H<sub>2</sub>O both models seem to predict binary adsorption with a similar degree of accuracy. Globally, IAST models predict the experimental performance at 300 kPa with a good degree of accuracy for both samples.

Valenzuela and Myers [70] who tested the combination of the IAST with the Toth and Sips equations stated that the IAST predictions are independent of the particular equation adopted for the pure gas isotherms. The requirement is a high fit quality between the single gas experimental data and those calculated with the selected model.

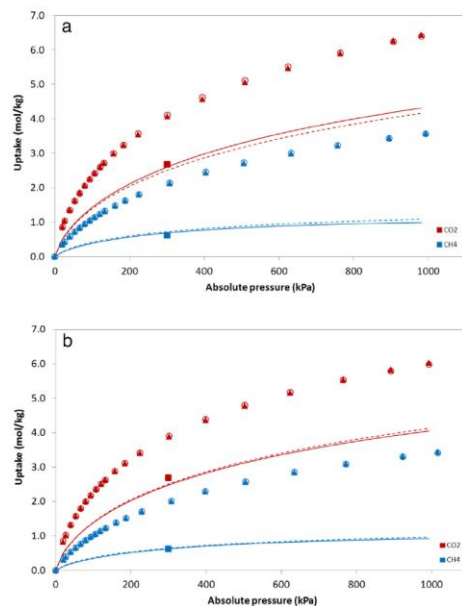
Fig. 2 also displays the pure component adsorption prediction as estimated by the Sips (circular symbols) and the Toth model (triangular symbols) for reference purposes. The binary adsorption isotherms of the mixture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are well below those of the pure components. The adsorptive performance is greatly influenced by the gas mixture firstly due to the reduction in the partial pressures of the components when mixed. The extent to which CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption is reduced

**Table 2**  
Fitting parameters of the Toth and Sips models to the single component CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms for CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O.

Sample	Model	Component	T (K)	q <sub>i</sub> and q <sub>i</sub> <sup>*</sup> (mol/kg)	b and b* (kPa <sup>-1</sup> )	n (Sips) t (Toth)	Q (kJ/mol)	α and α*	SSR (%)			
CS-CO <sub>2</sub>	Sips	CO <sub>2</sub>	303	10.88	0.0017	1.38	19.12	0.37	0.30			
			323		0.0010	1.34						
			343		0.0007	1.30						
		CH <sub>4</sub>	303		0.0014	1.26				16.32	0.43	0.07
			323		0.0010	1.21						
			343		0.0007	1.18						
	Toth	CO <sub>2</sub>	303	18.07	0.0059	0.39	29.60	0.47	0.22			
			323		0.0028	0.42						
			343		0.0015	0.45						
		CH <sub>4</sub>	303		0.0029	0.51				23.12	0.52	0.06
			323		0.0016	0.54						
			343		0.0010	0.57						
CS-H <sub>2</sub> O	Sips	CO <sub>2</sub>	303	9.90	0.0018	1.40	23.04	0.02	0.25			
			323		0.0010	1.40						
			343		0.0006	1.40						
		CH <sub>4</sub>	303		0.0014	1.24				18.71	0.00	0.05
			323		0.0009	1.24						
			343		0.0006	1.24						
	Toth	CO <sub>2</sub>	303	14.45	0.0065	0.43	23.33	0.02	0.18			
			323		0.0037	0.43						
			343		0.0022	0.43						
		CH <sub>4</sub>	303		0.0026	0.53				18.30	0.00	0.03
			323		0.0017	0.53						
			343		0.0011	0.53						

from the single to the binary adsorption system is different: the presence of CO<sub>2</sub> (strongly adsorptive) drastically reduces the adsorption of CH<sub>4</sub> (weakly adsorptive) in the equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixture. In this

sense, CO<sub>2</sub> adsorption from the binary mixture at 300 kPa accounts for more than 85% of the adsorption capacity of the pure component at a similar partial pressure (150 kPa) whereas CH<sub>4</sub> only accounts for about 50%.



**Fig. 2.** *n*-*P* diagrams for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50 vol.%) adsorption at 303 K on CS-CO<sub>2</sub> (a) and CS-H<sub>2</sub>O (b). Experimental points at 300 kPa (squares), Sips fitting pure (circles), Toth fitting pure (triangles), binary IAST-Sips (solid lines) and binary IAST-Toth (dashed lines). The red color corresponds to CO<sub>2</sub> and the blue to CH<sub>4</sub>. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 3.3. Isotheric heats of adsorption

As well as isotherm data, isotheric heats of adsorption are required since they influence the equilibrium of adsorption and are crucial to the energy and mass balances of the adsorption process. The isotheric heat of adsorption as a function of the loading or amount adsorbed was estimated by applying the Clausius–Clapeyron equation (Eq. (7)) to the single component adsorption data obtained with the high-pressure magnetic suspension balance. The results are shown in Fig. 3a and b. The values predicted by the Sips and Toth models are also plotted in Fig. 3. The analytical equations used for these calculations can be found elsewhere [56].

According to the Sips and Toth models the isotheric heat of adsorption is independent of the loading for CS-H<sub>2</sub>O whereas it is dependent for CS-CO<sub>2</sub>. In this sense, even though the Sips model resulted in higher fractional loadings than the Toth model, the values estimated for the heats of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O by both models are nearly coincident and in good agreement with the average isotheric heat of adsorption estimated from the experimental pure gas adsorption data. On the other hand, for CS-CO<sub>2</sub> the dependency on the loading accounts for the differences between the estimation of both models: values obtained using the Sips equation are approximately +2 kJ/mol (CO<sub>2</sub>) and +1 kJ/mol (CH<sub>4</sub>) than those from the Toth model. This is consistent with the aforementioned higher fractional coverage obtained for any given pressure by means of the Sips equation. On the other hand, Sips estimation shows good correspondence to the experimentally-derived data, particularly in the higher CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> loading range. Toth estimation for CS-CO<sub>2</sub> significantly deviates from the heats of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> estimated from the Clausius–Clapeyron equation.

In Fig. 3a the isotheric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> for CS-CO<sub>2</sub>, as estimated from the experimental pure component data, displays a decreasing trend with increasing loading which suggests energetic heterogeneity. For CS-H<sub>2</sub>O the isotheric heat of CO<sub>2</sub> adsorption shows an initial decreasing trend at low coverage (< 1.2 mol/kg) but then remains practically constant with loading (≈ 23 kJ/mol). However, the heat of adsorption of CO<sub>2</sub> for CS-H<sub>2</sub>O is shifted approximately +2 kJ/mol

**Table 3**Comparison between the adsorbed amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from dynamic experiments and those obtained from the IAST model prediction at 303 K and 300 kPa.

	Experimental uptake (mol/kg)		IAST-Sips model (mol/kg)				IAST-Toth model (mol/kg)			
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	RE (%)	CH <sub>4</sub>	RE (%)	CO <sub>2</sub>	RE (%)	CH <sub>4</sub>	RE (%)
CS-CO <sub>2</sub>	2.69	0.62	2.60	3.3	0.68	9.7	2.50	7.1	0.72	16.1
CS-H <sub>2</sub> O	2.41	0.72	2.48	2.9	0.62	13.8	2.51	4.1	0.64	11.1

above that of CS-CO<sub>2</sub>. Likewise, the isosteric heat of adsorption for CH<sub>4</sub> follows different trends for the two adsorbents, as can be observed in Fig. 3b. In the case of CS-CO<sub>2</sub> it increases with the amount of gas adsorbed up to about 1.4 mol/kg and then decreases. This maximum suggests that there exist no specific adsorption sites for the adsorption of CH<sub>4</sub> in CS-CO<sub>2</sub>. The isosteric heat of adsorption of CH<sub>4</sub> on CS-H<sub>2</sub>O remains practically constant ( $\approx 18$  kJ/mol) in the evaluated loading range. Once again the average heat of adsorption of CH<sub>4</sub> for CS-H<sub>2</sub>O has shifted to above that of CS-CO<sub>2</sub> (approximately +1 kJ/mol).

Thus, from Fig. 3a and b it is clear that two adsorbents with very close adsorption uptakes can exhibit vastly different gas–solid interactions. Whilst CS-CO<sub>2</sub> shows energetic heterogeneity for the adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, CS-H<sub>2</sub>O acts homogeneously.

The significantly higher adsorption enthalpy of CO<sub>2</sub> corroborates that carbon dioxide interacts with CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O much more than CH<sub>4</sub>, in agreement with the pure component adsorption isotherms.

From an engineering point of view, the heat of adsorption is a measure of the energy required to regenerate an adsorbent as it provides an indication of the temperature variations that might be expected on the

bed during adsorption (and desorption) under adiabatic conditions. Therefore, although high adsorption energies are associated with high selectivities, it is generally desirable for the strongly adsorbed component to have a relatively low adsorption enthalpy in order to reduce the regeneration requirements.

It can also be noticed that there is agreement between our estimations of  $Q_{st}$  and the values reported in the literature for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption on activated carbons [55,69].

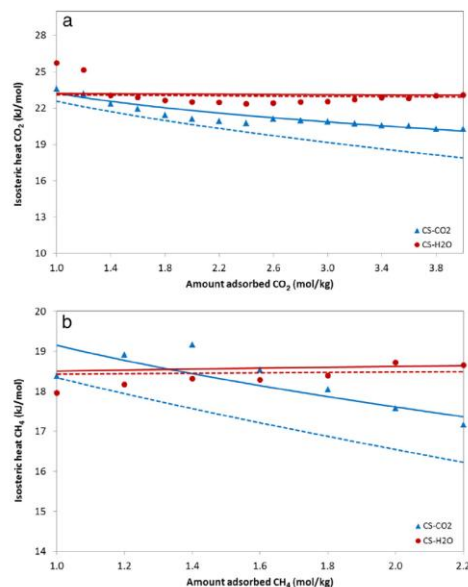
### 3.4. Selectivity for separating CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures

The selectivity or separation factor (the preferred term in engineering) is another important parameter for evaluating adsorbents. To obtain reliable values it should be estimated from multicomponent (binary in the present case) adsorption data instead of being assessed from pure component adsorption data, which is the more common practice. Selectivity for a binary mixture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> may be defined by Eq. 9, where  $x$  refers to the molar fraction in the adsorbed phase, estimated, in our case, from the multicomponent IAST-Sips model (it was selected because of its better prediction) and where  $y$  refers to the molar fraction in the gas phase (50/50 vol.%). The separation factor is the key for the screening of adsorbents for use in a PSA process, since, the higher the separation factor is, the greater the purity of the product [71].

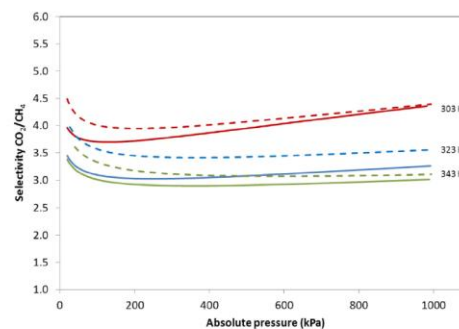
$$S_{1/2} = \frac{x_1/x_2}{y_1/y_2} \quad (9)$$

Fig. 4 shows the selectivities estimated for both CS adsorbents at three temperatures (303, 323 and 343 K) and over the 0 to 1000 kPa pressure range.

As can be seen in the figure, selectivity is inversely proportional to temperature. The highest selectivity for both samples is observed at the lowest temperature, 303 K. An increase in temperature reduces the adsorption levels of both gases but increases the gas diffusion of both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. On the other hand, small variations in



**Fig. 3.** Isosteric heats of adsorption of CO<sub>2</sub> (a) and CH<sub>4</sub> (b) on CS-CO<sub>2</sub> (blue triangles) and CS-H<sub>2</sub>O (red circles) as estimated by the Clausius–Clapeyron equation. The solid lines represent the value from the Sips model and the dashed lines from the Toth model. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 4.** IAST selectivities for CS-CO<sub>2</sub> (solid lines) and CS-H<sub>2</sub>O (dashed lines) at 303 (red), 323 (blue) and 343 K (green) up to 1000 kPa for a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50 vol.%) binary mixture. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

adsorption selectivity with pressure can be observed. It is worth to note that at 303 K selectivity slightly increases with pressure. This behavior may not be accounted for by the non-idealities occurring in the gas phase with increasing pressure. The separation factor increases similarly as the partial loading of carbon dioxide, namely with increasing pressure, decreasing temperature and increasing mole fraction of carbon dioxide in the gas mixture. Apparently a high separation factor exists in conjunction with a high partial loading of carbon dioxide on the adsorbents [29].

Small differences between both adsorbents are observed: CS-H<sub>2</sub>O presents a greater selectivity than CS-CO<sub>2</sub> at low pressures at the three temperatures studied but at 1000 kPa the difference in the selectivities of both carbons is less noticeable.

According to these results the maximum selectivity for separating CO<sub>2</sub> as estimated from the adsorption of binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50 vol.%) is reached at 303 K and 1000 kPa: 4.3 for CS-CO<sub>2</sub> and 4.4 for CS-H<sub>2</sub>O. These values are significantly higher than those reported for carbon adsorbents under similar conditions. Dreisbach et al. reported a selectivity of around 2.7 for a mixture of 42% CO<sub>2</sub> on AC Norit R1 Extra at 298 K [31]; Peng et al. a selectivity of around 2 for a 50% CO<sub>2</sub> mixture on mesocarbon microbeads at 298 K [72]; Shao et al. reported values of around 2.3 for a mixture of 30% CO<sub>2</sub> on activated carbon beads at 298 K [35], while Kumiawan et al. obtained a selectivity of approximately 3 for a 50% CO<sub>2</sub> mixture on carbon slit-shaped pores at 318 K [73].

### 3.5. Working capacity

The performance of a PSA unit is not only dictated by the separation factor since this does not reflect the cyclic PSA process. For this reason, another important parameter to be assessed is the working capacity, which is the difference between the amount adsorbed at high pressures and the amount adsorbed at the lowest purge pressure, here assumed to be 100 kPa. The higher the working capacity is, the higher the productivity, i.e., the larger the amount of feed that can be treated with a given amount of adsorbent within a given period of time. This parameter must be estimated under conditions relevant to the separation process and so in this work the binary adsorption equilibrium data from the IAST-Sips model have been used. Fig. 5 compares the working capacities for CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O at the three studied temperatures (303, 323 and 343 K) over the 100 to 1000 kPa pressure range.

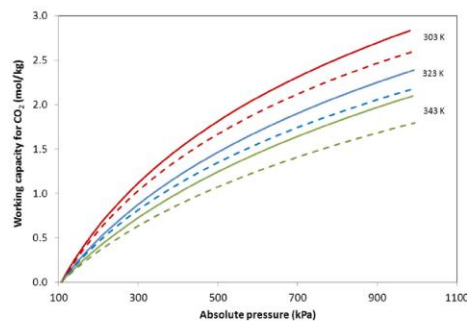


Fig. 5. IAST working capacities for CS-CO<sub>2</sub> (solid lines) and CS-H<sub>2</sub>O (dashed lines) at 303 (red), 323 (blue) and 343 K (green) up to 1000 kPa for a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50 vol.%) binary mixture. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The working capacities are directly correlated to the pressure and inversely correlated to the temperature as might be expected for an adsorption process. The maximum working capacities are then reached at 303 K assuming a pressure of 1000 kPa: 2.8 mol/kg for CS-CO<sub>2</sub> and 2.6 mol/kg for CS-H<sub>2</sub>O. Thus, in terms of working capacity CS-CO<sub>2</sub> provides a slightly better performance than CS-H<sub>2</sub>O.

### 3.6. Screening the best adsorbent

A set of parameters associated with the equilibrium of adsorption were analyzed and evaluated for the two cherry stone-based activated carbons. The results show that no one parameter by itself is valid for identifying the best adsorbent for the specific application under study, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. Thus it is necessary to establish a simple method for evaluating and comparing adsorbents based on readily available adsorption data so as to be able to make an appropriate initial selection of adsorbents upon which more extensive tests can be carried out. The ideal adsorbent must have a high selectivity, a high capacity and a low adsorption enthalpy. Therefore, selection of the adsorbent(s) will often involve a compromise between two or more of the above factors, and this makes it all more difficult to compare the adsorbents. For a preliminary evaluation based on equilibrium adsorption data it is useful to define a parameter as simply as possible. For this purpose, the following adsorption performance indicator (*API*), which balances the three aforementioned parameters (selectivity, *S*<sub>1/2</sub>, working capacity, *WC*, and isosteric heat of adsorption, *Q*<sub>st</sub>) has been estimated [74]:

$$API = \frac{(S_{1/2} - 1)^A WC_1^B}{|Q_{st,1}|^C} \tag{10}$$

In Eq. 10 the subscript 1 indicates the most adsorbed species, in our case, CO<sub>2</sub>. The isosteric heat of adsorption of the strong adsorbate, *Q*<sub>st,1</sub> is in the denominator because the heat generated during adsorption is detrimental to the performance of the process. In order to be able to adapt the *API* to each separation process, exponents were added so as to be able to adjust the relative importance of each factor. By default, all of the exponents (*A*, *B* and *C*) are set to 1 and they can then be refined based on the objectives of the separation process. For example, for bulk separations the working capacity is of greater importance, whereas for purifications, involving the removal of small amounts of component 1, *S*<sub>1/2</sub> is of prime importance. In this work, the primary aim is bulk removal so the exponent for the working capacity (*B*) has been set to 2 while the rest of the exponents (*A* and *C*) have been set to 1. The adsorbent performance indicator has been calculated for each adsorbent using the average of the isosteric heat of adsorption obtained from the Clausius–Clapeyron equation. The values of the parameters together with the estimations of the *API* values are listed in Table 4.

The most promising performance corresponds to the adsorbent with the highest calculated *API* for all the evaluated temperatures. So, as can be seen in Table 4, this indicator suggests that CS-CO<sub>2</sub> is the preferred adsorbent and is likely to perform better than CS-H<sub>2</sub>O. Other authors,

Table 4  
Selectivity, CO<sub>2</sub> working capacity, average CO<sub>2</sub> adsorption enthalpy, *API* indicator, and selection parameter *S*, for the CS adsorbents.

	Temperature (K)	<i>S</i> <sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>	WC, CO <sub>2</sub> (mol/kg)	<i>Q</i> <sub>st, CO<sub>2</sub></sub> (kJ/mol)	<i>API</i>	<i>S</i>
CS-CO <sub>2</sub>	303	4.35	2.83	21.15	1.27	3.61
	323	3.26	2.39		0.61	2.51
	343	3.01	2.09		0.42	2.26
CS-H <sub>2</sub> O	303	4.39	2.60	23.03	1.00	3.62
	323	3.55	2.18		0.53	2.78
	343	3.10	1.79		0.29	2.33



however, have established selection parameters according to the equilibrium adsorption capacities [75]:

$$S = \frac{WC_1}{WC_2} S_{1,2} \quad (11)$$

where  $WC_1$  and  $WC_2$  are the working capacities of the most and least adsorbed components, respectively, and  $S_{1,2}$  is the selectivity of component 1 over component 2. This selection parameter has a serious drawback in that it cannot be adapted to account for different objectives in a given process, for instance, depending on whether the principal requirement is high purity or bulk separation.

The values of the selection parameter  $S$ , listed in Table 4, indicate that there is not a preferred CS sorbent for the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation, contrary to what the  $API$  results suggest. Thus, it appears that the incorporation of the heat of adsorption to the analysis of the equilibrium performance of the adsorbents is of critical importance for the selection of the adsorbent for a specific application.

#### 4. Conclusions

Two low-cost cherry stone-based adsorbents, CS- $\text{CO}_2$  and CS- $\text{H}_2\text{O}$ , were evaluated for the separation of  $\text{CO}_2$  from a 50/50 vol.%  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture, representative of a biogas stream. For this purpose a systematic study based on the evaluation of the parameters that strongly influence the equilibrium of adsorption was undertaken. Experimental single gas adsorption isotherms for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  at three different temperatures (303, 323 and 343 K) over a pressure range of 0 to 1000 kPa were recorded gravimetrically and fitted to the Sips and Toth models. IAST in conjunction with the Sips and Toth equations was used to predict binary adsorption equilibrium data that were validated with experimental breakthrough adsorption tests for a mixture of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (50/50 vol.%) at 303 K and 300 kPa. The isosteric heats of adsorption of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  were evaluated, given the great importance of evaluating this parameter under conditions relevant to the separation, and good agreement to those reported in the literature for activated carbons was found. The CS carbons showed a more enhanced selectivity for separating  $\text{CO}_2$  compared to other carbons in the literature evaluated under similar conditions. The adsorption performance indicator (API) showed to be the most adequate indicator and pointed out the importance of the heat of adsorption in the screening of adsorbents for particular applications. Despite the great similarities of both CS carbons in terms of adsorption capacities, CS- $\text{CO}_2$  showed higher performance indicator values than CS- $\text{H}_2\text{O}$ , suggesting that it would be a more promising activated carbon for the separation of  $\text{CO}_2$  from a  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture typical of biogas streams.

#### Acknowledgments

This work was carried out with financial support from the Spanish MINECO (Project ENE2011-23467), co-financed by the European Regional Development Fund (ERDF) and the Gobierno del Principado de Asturias (PCTI-GRUPIN14-079). N.A.-G. also acknowledges a fellowship awarded by the Spanish MINECO (FPI program), and co-financed by the European Social Fund.

#### References

- [1] R.T. Yang, *Adsorbents, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [2] T. Werpy, G. Petersen, *Top value added chemicals from biomass: volume 1 – results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, Other Information: PBD: 1 Aug 2004. 2004 (pp. Medium: ED: Size: 76 pp.).
- [3] K. Morishige, Adsorption and separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  on amorphous silica molecular sieve, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9713–9718.
- [4] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Separation of mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3893–3906.
- [5] M.D. Rad, S. Fatemi, S.M. Mirfendereski, Development of T type zeolite for separation of  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$  in adsorption processes, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1687–1695.
- [6] D.D. Ivanov, P. Hacıoğlu, S.T. Oyama, Supported room temperature ionic liquid membranes for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 401–406.
- [7] A. Ghoufi, L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vincent, P.L. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and their binary mixture in Faujasite NaY: a combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements, *Microporous Mesoporous Mater.* 119 (2009) 117–128.
- [8] S. Rasi, J. Lantela, A. Veijanen, J. Rintala, Landfill gas upgrading with countercurrent water wash, *Waste Manag.* 28 (2008) 1528–1534.
- [9] A.G. Chmielewski, A. Urbaniak, K. Wawryniuk, Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate, *Biomass Bioenergy* 58 (2013) 219–228.
- [10] L. Deng, M.-B. Hägg, Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using  $\text{CO}_2$  facilitated transport membrane, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 638–646.
- [11] P. Shao, M. Dal-Cin, A. Kumar, H. Li, D.P. Singh, Design and economics of a hybrid membrane–temperature swing adsorption process for upgrading biogas, *J. Membr. Sci.* 413–414 (2012) 17–28.
- [12] K. Maqsood, A.H. Ali, A.B.M. Shariff, S. Ganguly, Techno-economic evaluation of cryogenic networks for separation of  $\text{CO}_2$  from natural gas, *Applied Mechanics and Materials* 2014, pp. 635–638.
- [13] K. Maqsood, J. Pal, D. Turunawarasu, A.J. Pal, S. Ganguly, Performance enhancement and energy reduction using hybrid cryogenic distillation networks for purification of natural gas with high  $\text{CO}_2$  content, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1120–1135.
- [14] X. Li, J. Li, B. Yang, Design and control of the cryogenic distillation process for purification of synthetic natural gas from methanation of coke oven gas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 19583–19593.
- [15] Y.-S. Bae, K.L. Mullfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punathanam, L.J. Broadbelt, J.T. Hupp, R.Q. Snurr, Separation of  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$  using mixed-ligand metal–organic frameworks, *Langmuir* 24 (2008) 8592–8598.
- [16] G.D. Pirngruber, L. Hamon, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, E. Lenoir, V. Guillemin, C. Serre, T. Devic, A method for hamon the potential of MOFs as  $\text{CO}_2$  adsorbents in pressure swing adsorption processes, *ChemSusChem* 5 (2012) 762–776.
- [17] A. Alonso-Vicario, J.R. Ochoa-Gómez, S. Gil-Río, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C.A. Ramírez-López, J. Torrecilla-Soria, A. Domínguez, Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 134 (2010) 100–107.
- [18] R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Boston, 1987.
- [19] L. Bastin, P.S. Bacia, E.J. Hurtado, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B. Chen, A microporous metal–organic framework for separation of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  by fixed-bed adsorption, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1575–1581.
- [20] V. Finny, L. Ma, L. Alarerts, D.E. De Vos, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, Separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 221–227.
- [21] Y.S. Bae, R.Q. Snurr, Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 11586–11596.
- [22] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, Natural gas treating by selective adsorption: material science and chemical engineering interplay, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 553–566.
- [23] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, C. Kiener, U. Müller, Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6333–6335.
- [24] M.W. Ackley, S.J. Rege, H. Saxena, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous Mesoporous Mater.* 61 (2003) 25–42.
- [25] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna,  $\text{CO}_2$  capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 42–55.
- [26] Y. Li, H. Yi, X. Tang, F. Li, Q. Yuan, Adsorption separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  gas mixture on the commercial zeolites at atmospheric pressure, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 50–56.
- [27] J.A.C. Silva, A.F. Cunha, K. Schumann, A.E. Rodrigues, Binary adsorption of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  in binderless beads of 13X zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 187 (2014) 100–107.
- [28] J. Yang, R. Krishna, J. Li, J. Li, Experiments and simulations on separating a  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture using K-KFI at low and high pressures, *Microporous Mesoporous Mater.* 184 (2014) 21–27.
- [29] E. Buss, Gravimetric measurement of binary gas adsorption equilibria of methane–carbon dioxide mixtures on activated carbon, *Gas Sep. Purif.* 9 (1995) 189–197.
- [30] A. Ahmadpour, K. Wang, D.D. Do, Comparison of models on the prediction of binary equilibrium data of activated carbons, *AIChE J.* 44 (1998) 740–752.
- [31] F. Dresbach, R. Staudt, J.U. Keller, High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon, *Adsorption* 5 (1999) 215–227.
- [32] R. Van Der Vaart, C. Huiskes, H. Bosch, T. Reith, Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon, *Adsorption* 6 (2000) 311–323.
- [33] V. Goetz, O. Pupier, A. Guillot, Carbon dioxide–methane mixture adsorption on activated carbon, *Adsorption* 12 (2006) 55–63.
- [34] P. Ning, F. Li, H. Yi, X. Tang, J. Peng, Y. Li, D. He, H. Deng, Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 98 (2012) 321–326.
- [35] X. Shao, Z. Feng, R. Xue, C. Ma, W. Wang, X. Peng, D. Cao, Adsorption of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  in novel activated carbon beads: preparation, measurements and simulation, *AIChE J.* 57 (2011) 3042–3051.
- [36] C.A. Grande, F.V.S. Lopes, A.M. Ribeiro, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Adsorption of off-gases from steam methane reforming ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{N}_2$ ) on activated carbon, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 1338–1364.

- [37] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon* 34 (1996) 1–12.
- [38] A.y.M.A. Ministerio de Agricultura, in: G.d. España (Ed.), *Avance Anuario de Estadística Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente* 2014, 2015.
- [39] O. Ioannidou, A. Zabanotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, *Renew. Sust. Energ.* 11 (2007) 1966–2005.
- [40] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5967–5971.
- [41] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5980–5983.
- [42] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid, *Energy Fuel* 21 (2007) 2942–2949.
- [43] M. Olivares-Marín, V. Del Prete, E. García-Moruno, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine, *Food Control* 20 (2009) 298–303.
- [44] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Adsorption of mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones, *Adsorption* 14 (2008) 601–610.
- [45] J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 670–676.
- [46] U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, D.D. Gülbayir, Adsorption of phenol by activated carbon: influence of activation methods and solution pH, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 235–240.
- [47] L. Lakov, P. Vassileva, O. Peshev, Sorption of heavy metals on pyrazolone-containing carbon sorbents, *Carbon* 37 (1999) 1655–1657.
- [48] D. Angin, Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 168 (2014) 259–266.
- [49] M. Olivares-Marín, J.A. Fernández, M.J. Lázaro, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 323–327.
- [50] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hemán, J. Morales, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, Improving the performance of biomass-derived carbons in Li-ion batteries by controlling the lithium insertion process, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A791–A797.
- [51] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries, *ChemSusChem* 4 (2011) 658–663.
- [52] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, Development of a new effective biogas adsorption storage technology, *Adsorption* 11 (2005) 899–904.
- [53] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 369–376.
- [54] M.-B. Kim, Y.-S. Bae, D.-K. Choi, C.-H. Lee, Kinetic separation of landfill gas by a two-bed pressure swing adsorption process packed with carbon molecular sieve: nonisothermal operation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5050–5058.
- [55] C.A. Grande, A.E. Rodríguez, Biogas to fuel by vacuum pressure swing adsorption I. Behavior of equilibrium and kinetic-based adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4595–4605.
- [56] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998.
- [57] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Desorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [58] S. García, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Predicting mixed-gas adsorption equilibria on activated carbon for precombustion CO<sub>2</sub> capture, *Langmuir* 29 (2013) 6042–6052.
- [59] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, Cherry stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: effect of the activation parameters, *Greenhouse Gases Sci. Technol.* 5 (2015) 1–14.
- [60] C.F. Martín, S. García, D. Beneroso, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Precombustion CO<sub>2</sub> capture by means of phenol-formaldehyde resin-derived carbons: from equilibrium to dynamic conditions, *Sep. Purif. Technol.* 98 (2012) 531–538.
- [61] F. Dreisbach, H.W. Lösch, P. Harting, Highest pressure adsorption equilibria data: measurement with magnetic suspension balance and analysis with a new adsorbent/adsorbate-volume, *Adsorption* 8 (2002) 95–109.
- [62] S. García, M.V. Gil, C.F. Martín, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 549–556.
- [63] M.V. Gil, N. Álvarez-Gutiérrez, M. Martínez, F. Rubiera, C. Pevida, A. Morán, Carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from bio-hydrogen and biogas streams: breakthrough adsorption study, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 148–158.
- [64] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.* 11 (1965) 121–127.
- [65] W. Rudziński, K. Nieszporek, H. Moon, H.K. Rhee, On the theoretical origin and applicability of the potential theory approach to predict mixed-gas adsorption on solid surfaces from single-gas adsorption isotherms, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 2641–2660.
- [66] J. Juliš, Differential heats of adsorption, *Chem. Pap.* 29 (1975) 653–659.
- [67] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on silicalite, *Langmuir* 12 (1996) 5888–5895.
- [68] D.G. Hartzog, S. Sircar, Sensitivity of PSA process performance to input variables, *Adsorption* 1 (1995) 133–151.
- [69] I.A.A.C. Esteves, M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes, J.P.B. Mota, Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 281–296.
- [70] D.P. Valenzuela, A.L. Myers, O. Talu, I. Zwiabiel, Adsorption of gas mixtures: effect of energetic heterogeneity, *AIChE J.* 34 (1988) 397–402.
- [71] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.
- [72] X. Peng, W.C. Wang, R.S. Xue, Z.M. Shen, Adsorption separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> on mesocarbon microbeads: experiment and modeling, *AIChE J.* 52 (2006) 994–1003.
- [73] Y. Kurniawan, S.K. Bhatia, V. Rudolph, Simulation of binary mixture adsorption of methane and CO<sub>2</sub> at supercritical conditions in carbons, *AIChE J.* 52 (2006) 957–967.
- [74] A.D. Wiersum, J.S. Chang, C. Serre, P.L. Llewellyn, An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: application to metal-organic frameworks, *Langmuir* 29 (2013) 3301–3309.
- [75] S.U. Rege, R.T. Yang, A simple parameter for selecting an adsorbent for gas separation by pressure swing adsorption, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 3355–3365.



### **BLOQUE III. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LOS CARBONES ACTIVADOS DE HUESOS DE CEREZA PARA LA SEPARACIÓN CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

En los dos *Bloques* anteriores se ha evaluado la idoneidad de materiales biomásicos como adsorbentes para la separación de una mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, tanto por sus características texturales como por su comportamiento en condiciones de equilibrio. Sin embargo, para estudiar su eficacia en una operación de separación de gases mediante un proceso de adsorción con variación de presión (PSA) es necesario evaluar su capacidad de adsorción en mezclas gaseosas, y su rendimiento tras ciclos consecutivos de adsorción-desorción, es decir, su comportamiento en condiciones dinámicas. Además, el paso de escala en una operación de adsorción requiere la obtención previa de datos experimentales a escala de laboratorio.

En este caso, se ha trabajado con una mezcla binaria equimolar de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a distintas presiones (1, 3, 5 y 10 bar) y a 30 °C, como alimentación a un lecho de adsorción, que permite la operación en continuo, mediante la realización de múltiples ciclos de adsorción y desorción, lo que permite conocer el comportamiento real del carbón activado en un lecho de adsorción y determinar su viabilidad para un proceso a escala comercial.

Utilizando el dispositivo experimental descrito en el Apartado 3.5.2.1 se han llevado a cabo experimentos dinámicos donde el lecho se llevó a saturación durante la etapa de adsorción, para así determinar el tiempo de ruptura (curvas de ruptura) y, por tanto, la capacidad máxima de captura de CO<sub>2</sub>. Por su parte, la etapa de desorción se prolongó hasta garantizar la regeneración completa del adsorbente antes de iniciar el siguiente ciclo. Con la realización de estos ciclos *largos* se establecen las condiciones idóneas en que se llevarían a cabo experimentos cíclicos PSA cortos, simulando condiciones más próximas a un proceso real a escala industrial. En los procesos PSA operando a escala comercial no se llega a alcanzar la

saturación del lecho durante la etapa de adsorción, ni tampoco se regenera por completo el lecho durante la desorción.

En este *Bloque* se ha evaluado también un carbón activado comercial (Calgon BPL 4x10) a título comparativo. Se trata de un carbón activado granular, obtenido mediante activación con vapor a alta temperatura de un carbón bituminoso. Se aplica fundamentalmente en adsorción en fase gas (recuperación de solventes, en sistemas de ventilación de climatizaciones, en control de olores, en control de COV, como soporte de catalizadores y en purificación de gases) [170]. Su distribución de tamaño de poro interno y de partícula permite una cinética de adsorción rápida para una caída de presión media-baja a lo largo del lecho. Sus principales características texturales son:  $S_{BET} = 1129 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $L_{0,N_2} = 1,40 \text{ nm}$ ,  $W_{0,N_2} = 0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $L_{0,CO_2} = 0,70 \text{ nm}$ ,  $W_{0,CO_2} = 0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , y una densidad real de  $2,14 \text{ g cm}^{-3}$ . Se trata, por tanto, de un carbón activado microporoso con características adecuadas para la adsorción de  $\text{CO}_2$ .

### 4.7 CURVAS DE RUPTURA

Los experimentos cíclicos de adsorción-desorción de  $\text{CO}_2$  han sido llevados a cabo en un dispositivo experimental diseñado por nuestro Grupo de Investigación, cuya descripción y esquema se muestran en el Apartado 3.5.2.2.

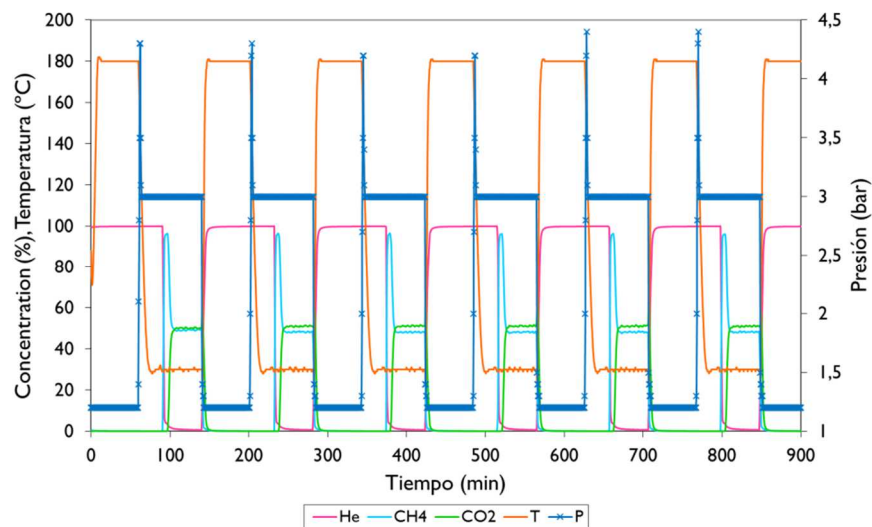
Se obtuvieron las curvas de ruptura de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza así como del carbón activado comercial Calgon BPL, en mezclas binarias equimolares  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en condiciones isoterma, a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , y a diferentes presiones totales durante la etapa de adsorción (1, 3, 5 y 10 bar). La regeneración se realizó a  $180^\circ\text{C}$  y presión atmosférica. Se realizaron seis ciclos consecutivos de adsorción-desorción para evaluar la reproducibilidad del sistema. Las características de los distintos lechos de adsorción se muestran en la Tabla 4.15. Como premisa se estableció que la altura del lecho fuese similar en todos los experimentos para los tres adsorbentes evaluados.

**Tabla 4.15** Características de los lechos de adsorción.

	Carbón activado		
	CS-CO <sub>2</sub>	CS-H <sub>2</sub> O	Calgon BPL
Masa de adsorbente (g)	4,08	4,80	7,00
Tamaño de partícula (mm)	1-3	1-3	2-4,75
Porosidad total, $\epsilon_T$	0,86	0,84	0,79
Densidad de helio (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	1,98	1,99	2,10
Densidad aparente (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	0,53	0,64	0,83
Diámetro del lecho (cm)	1,30	1,30	1,30
Altura del lecho (cm)	11,55	11,65	11,90
Densidad del lecho (g cm <sup>-3</sup> )	0,27	0,31	0,44

<sup>a</sup> determinado por picnometría de He; <sup>b</sup> determinado por porosimetría de Hg

La Figura 4.11 muestra el detalle de seis ciclos de adsorción-desorción hasta saturación para una de las muestras (CS-CO<sub>2</sub>), a modo de ejemplo gráfico para la visualización de cada parámetro (concentración de cada componente gaseoso, presión y temperatura), durante cada una de las etapas de los experimentos cíclicos realizados. Los resultados representados en esta figura corresponden a una presión de la etapa de adsorción de 3 bar.



**Figura 4.11** Evolución de la presión, temperatura y composición de los gases a la salida del lecho durante un experimento cíclico a 3 bar y 30 °C para la muestra CS-CO<sub>2</sub>.

La primera etapa es la de secado, en la que se mantiene el adsorbente a 180 °C bajo un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de He a presión atmosférica. Esta etapa sólo tiene lugar una vez, al inicio de cada experimento.

A continuación transcurre la etapa de acondicionamiento, en la que se enfría el lecho hasta alcanzar 30 °C y la presión se eleva hasta alcanzar la presión en la que se va a llevar a cabo la adsorción (1, 3, 5 ó 10 bar). Para alcanzar tales presiones, el control de presión cierra la válvula situada a la salida del lecho. Por ello, en la primera fase de la etapa de acondicionamiento el porcentaje de He desciende, ya que el micro-cromatógrafo no está detectando ningún gas a la salida del lecho. La duración de esta etapa es de aproximadamente 20 minutos.

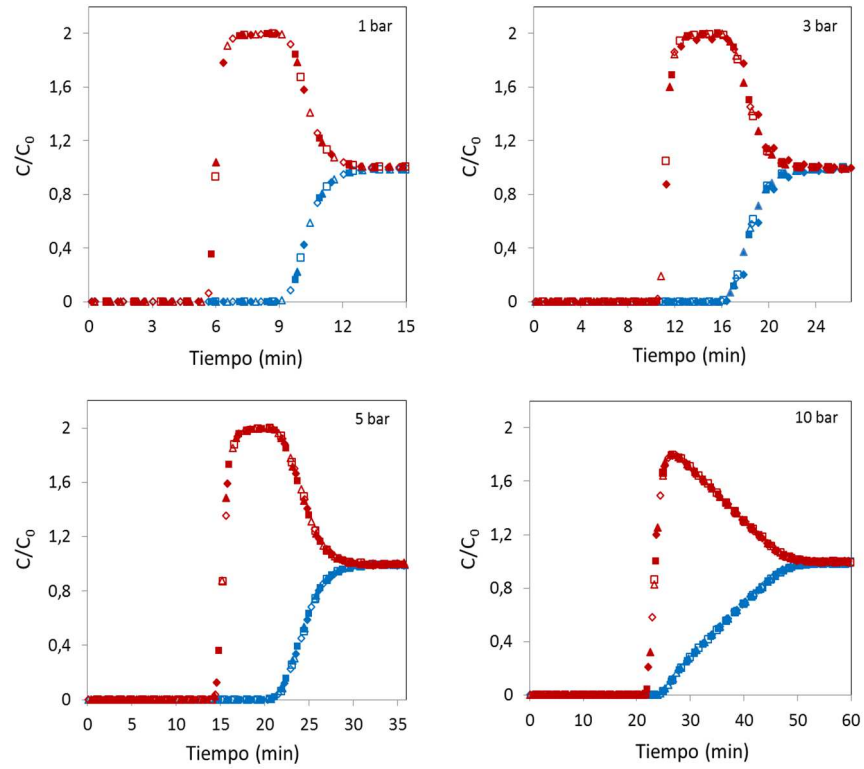
A partir de este momento, comienza la etapa de adsorción en la que se introduce la mezcla binaria: 50 % de CO<sub>2</sub> y 50 % de CH<sub>4</sub>. No se detecta CO<sub>2</sub> a la salida del lecho hasta pasados unos minutos del comienzo de esta etapa, cuando se alcanza la saturación del lecho de adsorbente. Sin embargo, la detección de CH<sub>4</sub> a la salida comienza antes que la de CO<sub>2</sub>. Esto es debido a la mayor selectividad de los adsorbentes hacia el CO<sub>2</sub>. En esta etapa el flujo de alimentación se mantuvo en 30 mL min<sup>-1</sup> durante 60 min (120-180 min para los experimentos a 10 bar).

En la siguiente etapa tiene lugar la desorción, en la que se calienta el lecho hasta una temperatura de 180 °C, y la presión se reduce hasta 1 bar. El CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> se detectan al inicio de esta etapa, ya que se dan las condiciones que favorecen la desorción rápida. Se realiza con una corriente de He (50 mL min<sup>-1</sup>) y tiene una duración similar a la etapa de adsorción, con objeto de simular una operación continua con dos lechos.

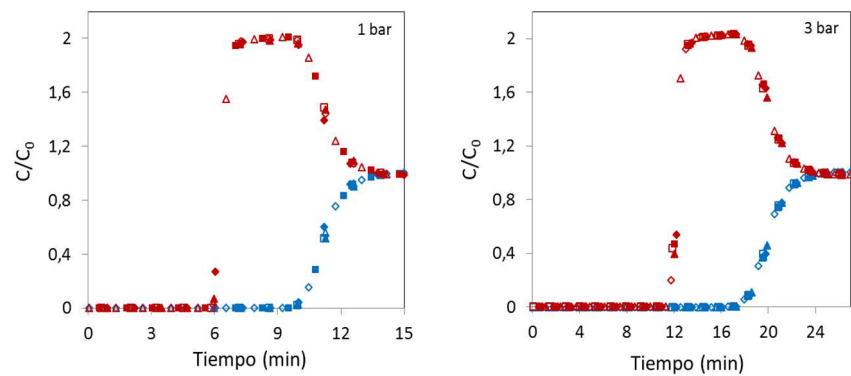
A continuación, se analizan las curvas de ruptura para los tres adsorbentes estudiados, obtenidas a partir de los experimentos cíclicos llevados a cabo a 1, 3, 5 y 10 bar (Figura 4.12). Cada punto de las gráficas representa un cromatograma, y cada color representa una curva de ruptura distinta (un total de seis, correspondientes a los ciclos adsorción-desorción realizados). La reproducibilidad

de las curvas de ruptura correspondientes a ciclos consecutivos indica que la adsorción de CO<sub>2</sub> es totalmente reversible en todos los casos estudiados.

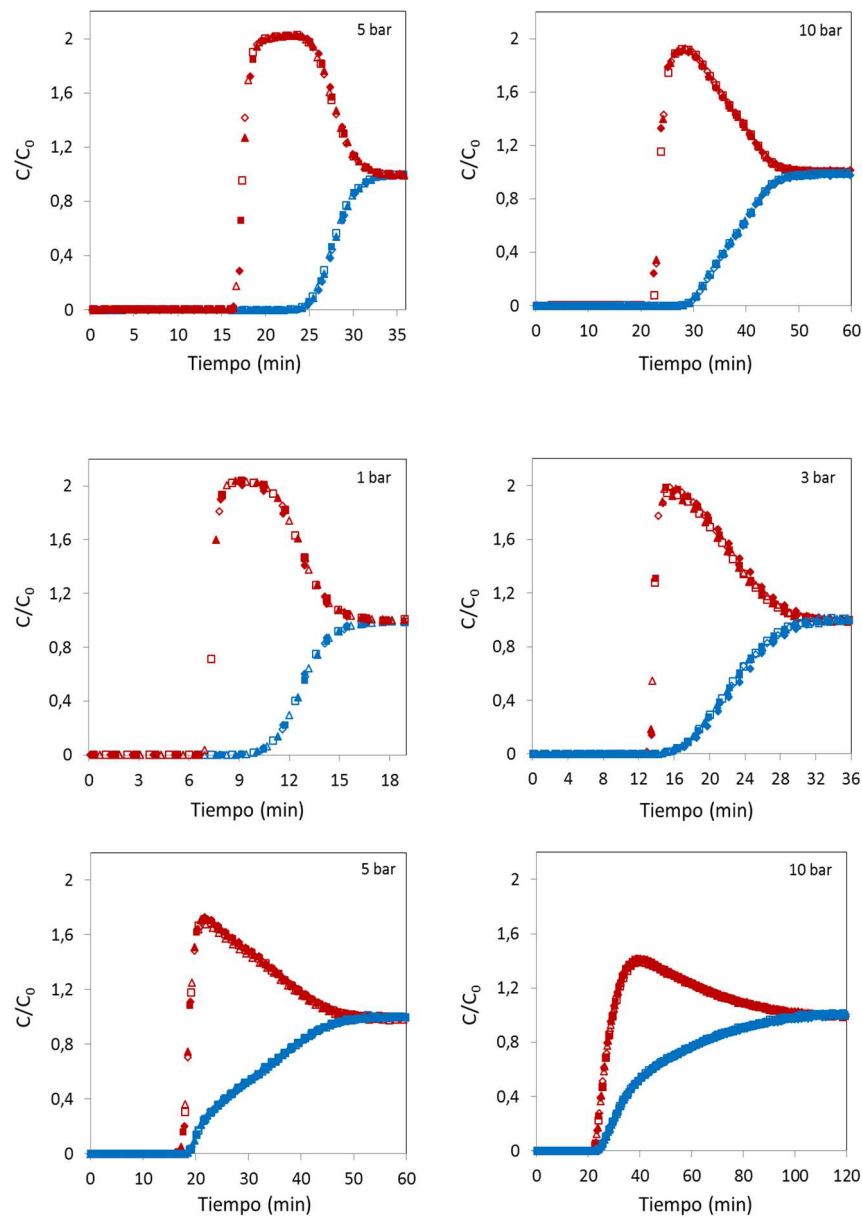
a)



b)







**Figura 4.12** Curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  (color azul) y  $\text{CH}_4$  (color rojo) de los carbones activados: (a) CS- $\text{CO}_2$ , (b) CS- $\text{H}_2\text{O}$ , (c) Calgon BPL. Mezcla binaria equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a 1, 3, 5 y 10 bar y a  $30^\circ\text{C}$ . Los seis ciclos quedan representados por diferentes símbolos:  $\blacklozenge$  ciclo 1,  $\blacktriangle$  ciclo 2,  $\blacksquare$  ciclo 3,  $\blacklozenge$  ciclo 4,  $\blacktriangle$  ciclo 5,  $\square$  ciclo 6.

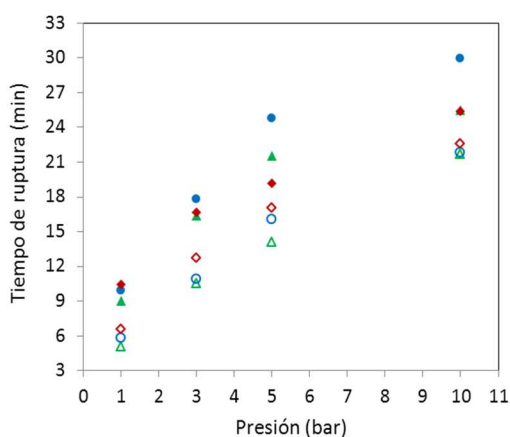
Como se aprecia en la Figura 4.12, el primer componente que se detecta a la salida del lecho es  $\text{CH}_4$ , mientras que el  $\text{CO}_2$  no se detecta hasta transcurrido un tiempo, debido a su adsorción preferencial en el lecho de adsorbente. Esto indica que el lecho es capaz de separar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Sin embargo, la calidad de la separación

llevada a cabo con el carbón activado comercial Calgon BPL, se ve comprometida debido a la escasa diferencia entre los tiempos de ruptura de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, en comparación con los adsorbentes biomásicos. El tiempo de ciclo de un proceso PSA operando en continuo estará influenciado por la diferencia entre los tiempos de ruptura de ambos componentes en la mezcla, los cuales delimitan, en el caso de la aplicación que nos ocupa, la cantidad de CH<sub>4</sub> puro que puede ser producido por ciclo. A 10 bar se observa que el lapso de tiempo entre las curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se reduce para todos los adsorbentes evaluados, lo que indica que una cantidad significativa de CH<sub>4</sub> es co-adsorbida con el CO<sub>2</sub> limitando la eficacia de la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

También se puede apreciar que durante los primeros minutos de adsorción, antes de que el frente de CO<sub>2</sub> alcance la salida del lecho, se produce un aumento brusco en el caudal de salida de CH<sub>4</sub> de forma que, durante un cierto tiempo, supera al caudal de CH<sub>4</sub> alimentado. Este efecto se denomina *roll-up* y es debido a la mayor afinidad del adsorbente hacia el CO<sub>2</sub> que hace que parte del CH<sub>4</sub> que había sido adsorbido inicialmente sea desplazado por la adsorción preferencial de CO<sub>2</sub>. Dicho fenómeno se explica por la diferencia entre las fuerzas de adsorción de las dos moléculas. Como ya se ha indicado anteriormente, el momento cuadrupolar de CO<sub>2</sub> ( $-1,43 \times 10^{-35} \text{ C m}^2$ ) provoca una fuerte adsorción, mientras que la molécula de CH<sub>4</sub> (que no posee momento cuadrupolar) no es capaz de tales interacciones y, por tanto, el metano es adsorbido en menor cantidad.

Se observa también el efecto que ejerce la presión de la etapa de adsorción en el tiempo y en la forma de la curva de ruptura. Una mayor presión de la etapa de adsorción hace que se incremente la presión parcial de los componentes en la fase gas y, por tanto, la capacidad de adsorción aumenta y también el tiempo que requiere el frente de concentración para alcanzar la salida del lecho.

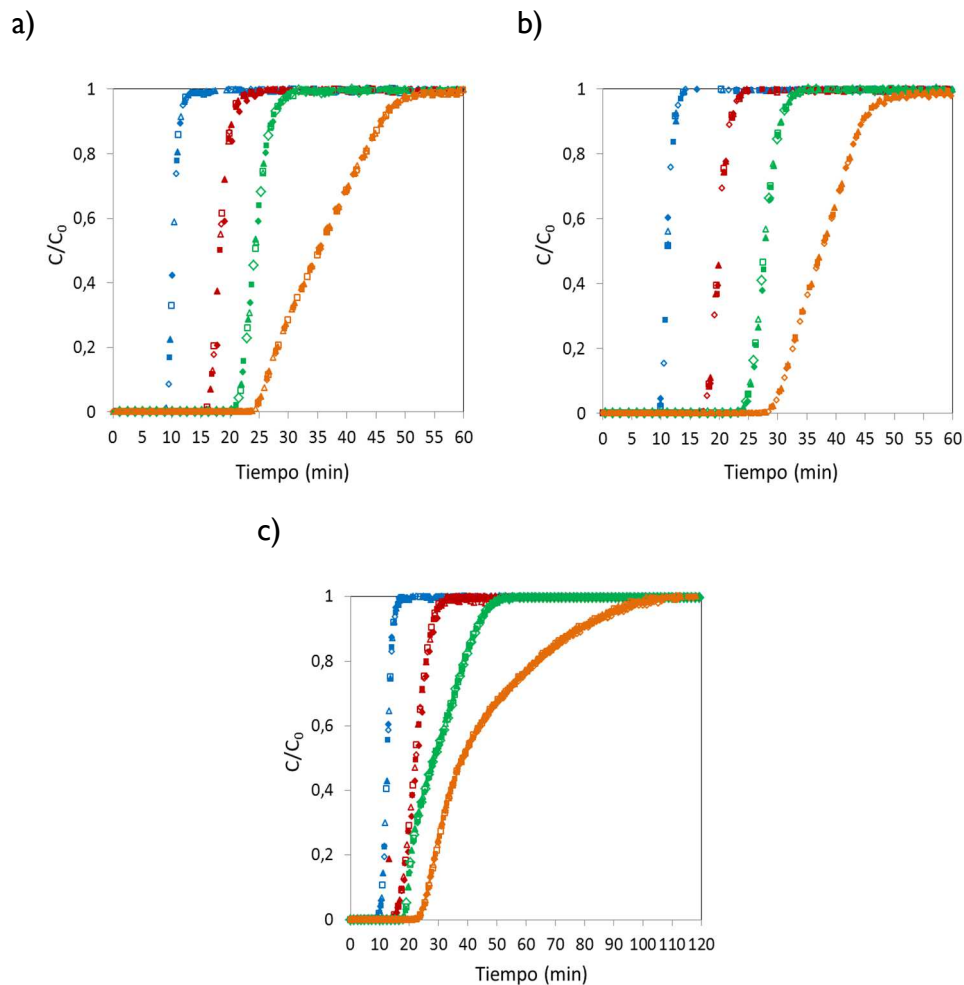
Los valores del tiempo de ruptura para cada adsorbente en función de la presión total de la etapa de adsorción están representados en la Figura 4.13.



**Figura 4.13** Tiempos de ruptura de CO<sub>2</sub> (símbolos sólidos) y CH<sub>4</sub> (símbolos huecos) en función de la presión: CS-CO<sub>2</sub> (verde), CS-H<sub>2</sub>O (azul) y Calgon BPL (color rojo). Alimentación: mezcla equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 30 °C.

A presiones inferiores a 5 bar prácticamente no se observan diferencias significativas entre los tiempos de ruptura de los carbones biomásicos y del carbón activado comercial. Sin embargo, por encima de 5 bar, las diferencias se hacen más notables y, por ejemplo, CS-H<sub>2</sub>O presenta mayores tiempos de ruptura de CO<sub>2</sub>. En términos de adsorción de CH<sub>4</sub>, se observa que los tiempos de ruptura de Calgon BPL son ligeramente mayores para todo el rango de presiones evaluado.

En la Figura 4.14, las curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> de los diferentes carbones activados a las distintas presiones, han sido superpuestas a modo comparativo.



**Figura 4.14** Comparación de las curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  a las distintas presiones evaluadas para cada carbón activado: CS- $\text{CO}_2$  (a), CS- $\text{H}_2\text{O}$  (b), Calgon BPL (c). Alimentación: mezcla equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a  $30^\circ\text{C}$ .

En estas figuras se puede apreciar que la zona de transferencia de materia (entre el punto de ruptura y el de saturación) presenta una anchura mayor con el incremento de la presión. En el caso de los carbones activados biomásicos sólo es visible a 10 bar, sin embargo, para Calgon BPL se observa incluso a bajas presiones.

Las curvas de ruptura del carbón activado comercial son las que muestran una pendiente menor, particularmente a presiones elevadas y, por tanto, presenta la zona de transferencia de materia de anchura mayor, lo que conlleva una resistencia mayor a la transferencia de materia dentro del lecho.

Como se comentó en el Apartado 2.2.1, es deseable que la zona de transferencia de materia sea lo más estrecha posible para hacer un uso eficiente del lecho de adsorción y reducir el coste asociado a la energía para su regeneración.

Estos resultados indican que, bajo las mismas condiciones experimentales y a pesar de la similitud en los tiempos de ruptura, los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza se comparan favorablemente frente al carbón activado comercial Calgon BPL.

### **4.7.1 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN A PARTIR DE EXPERIMENTOS DINÁMICOS**

Los valores promedio de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> de cada adsorbente, estimados a partir de cada curva de ruptura isotérmica a 30 °C, se resumen en la Tabla 4.16. Se trata de las capacidades máximas de adsorción de cada adsorbente, calculadas siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.5.2.3 y se presentan en las unidades más frecuentemente utilizadas, capacidad en masa (mol kg<sup>-1</sup> de adsorbente) y capacidad en volumen (mol m<sup>-3</sup> de adsorbente), calculada a partir de la densidad del lecho. La densidad del lecho depende de la densidad intrínseca del material, pero también de su empaquetamiento. El valor de densidad de lecho mostrado en la Tabla 4.16 se ha calculado en las condiciones experimentales, dividiendo la masa de adsorbente (regenerado) utilizada, entre el volumen del lecho, que está determinado por su altura, ya que el diámetro del reactor es constante. La altura del lecho, como ya hemos indicado, se ha tratado de mantener aproximadamente constante para todos los adsorbentes y experimentos.

**Tabla 4.16** Capacidades de adsorción de los carbones activados determinadas a partir de las curvas de ruptura. Condiciones: T = 30 °C, P = 1, 3, 5 y 10 bar, alimentación = CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 50/50 % vol.

Adsorbente	Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub>		Capacidad de adsorción de CH <sub>4</sub>	
	(mol kg <sup>-1</sup> )	(mol m <sup>-3</sup> )	(mol kg <sup>-1</sup> )	(mol m <sup>-3</sup> )
<i>1 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	1,63	440,1	0,47	126,9
CS-H <sub>2</sub> O	1,49	461,9	0,37	114,7
Calgon BPL	1,18	519,2	0,33	145,2
<i>3 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	2,80	756,0	0,67	180,9
CS-H <sub>2</sub> O	2,60	806,0	0,64	198,4
Calgon BPL	2,02	888,8	0,53	233,2
<i>5 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	3,60	972,0	0,95	256,5
CS-H <sub>2</sub> O	3,53	1094,3	0,76	235,6
Calgon BPL	2,70	1188,0	0,81	356,4
<i>10 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	5,14	1387,8	1,55	418,5
CS-H <sub>2</sub> O	4,48	1388,8	1,05	325,5
Calgon BPL	4,14	1821,6	1,30	572,0

Los resultados mostrados en la Tabla 4.16 indican, como cabía esperar, que la capacidad de adsorción aumenta con la presión. Así, por ejemplo, la capacidad máxima de adsorción de CO<sub>2</sub> de CS-CO<sub>2</sub> a 30 °C se incrementa de 1,63 a 5,14 mol kg<sup>-1</sup> cuando la presión aumenta de 1 a 10 bar.

Los adsorbentes biomásicos presentan mayores capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> que el carbón activado comercial, expresadas por unidad de masa. Este comportamiento puede ser atribuido al volumen de microporos estrechos en los adsorbentes: 0,35 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (CS-CO<sub>2</sub>), 0,33 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (CS-H<sub>2</sub>O) y 0,22 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (Calgon BPL). En cambio, si se refiere la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida al volumen del lecho, la muestra Calgon BPL presenta mayor capacidad. Ha de tenerse en cuenta que la densidad del lecho de Calgon BPL es mayor a igualdad de altura de lecho. En este sentido, una adecuada conformación de los adsorbentes biomásicos para su aplicación en proceso comercial podría incrementar significativamente la densidad

del lecho y mejorar su capacidad volumétrica. Por otro lado, la mayor capacidad volumétrica de adsorción de CO<sub>2</sub> de Calgon BPL va acompañada de una importante adsorción de CH<sub>4</sub> que reduce la selectividad de este adsorbente.

### 4.8 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN PROCESO CÍCLICO DE ADSORCIÓN

Para estimar el rendimiento de un proceso cíclico de adsorción-desorción se han seleccionado tres parámetros, como son: la capacidad de trabajo de CO<sub>2</sub>, la productividad de CH<sub>4</sub> y la pureza de CH<sub>4</sub>. Este último está limitado por las condiciones operacionales del proceso.

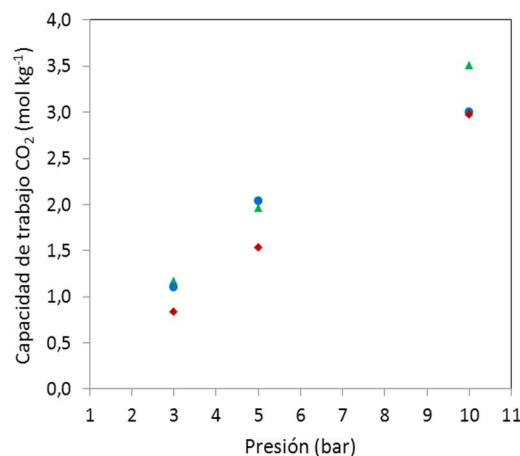
Generalmente, en un proceso PSA uno de los componentes de la alimentación se adsorbe preferentemente en el lecho (en este caso CO<sub>2</sub>), mientras que el resto lo hacen débilmente y abandonan el lecho formando el refinado. Durante la etapa de regeneración, el CO<sub>2</sub> retenido se desorbe y es recuperado como extracto. Por tanto, interesa recuperar la mayor parte del componente de interés (en este caso CO<sub>2</sub>) y con la mayor pureza posible. Sin embargo, en el caso particular de la purificación de biogás, tanto el refinado (CH<sub>4</sub>) como el extracto (CO<sub>2</sub>) son componentes de alto valor por lo que, además de una recuperación y pureza de CO<sub>2</sub> elevadas, se pretende conseguir también una pureza elevada de CH<sub>4</sub> en el refinado.

La capacidad de trabajo de un adsorbente,  $q_{CO_2}$  (mol CO<sub>2</sub> kg adsorbente<sup>-1</sup>), definida en el *Bloque II*, representa la diferencia entre las cantidades de CO<sub>2</sub> adsorbidas durante las etapas de adsorción y desorción o purga que en este trabajo se realiza a 1 bar. Dado que en un proceso real PSA no se alcanza la saturación ni la regeneración completa del lecho, la capacidad de trabajo real es menor que la capacidad máxima determinada a partir de las curvas de ruptura. La cantidad producida de CH<sub>4</sub> por kg de material o productividad está directamente relacionada con el coste del adsorbente [171]. Cuanto mayor sea la capacidad de trabajo y la productividad, menor volumen de lecho adsorbente y menor coste de operación.

Mientras que para una separación determinada, la pureza del producto está predefinida por el propio proceso de separación.

#### 4.8.1 PARÁMETROS DE DISEÑO DE UN PROCESO PSA PARA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

En la Figura 4.15 se muestran los valores de la capacidad de trabajo de  $\text{CO}_2$  obtenidos calculando la diferencia entre la cantidad adsorbida de  $\text{CO}_2$  en las condiciones de adsorción (3, 5 y 10 bar) y la cantidad adsorbida de  $\text{CO}_2$  en condiciones de desorción (1 bar). Como cabía esperar, la capacidad de trabajo aumenta con la presión y los valores máximos para los tres adsorbentes se obtuvieron a 10 bar. Sin embargo, como se ha mostrado en el Apartado 4.7, a 10 bar la eficacia de la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  disminuye ya que una gran cantidad de  $\text{CH}_4$  es también co-adsorbida con  $\text{CO}_2$ . Dado que esta presión no sería, por tanto, la más indicada para llevar a cabo la etapa de adsorción, se ha descartado para posteriores análisis.



**Figura 4.15** Capacidad de trabajo de  $\text{CO}_2$  en función de la presión para CS- $\text{CO}_2$  (color verde), CS- $\text{H}_2\text{O}$  (color azul) y Calgon BPL (color rojo). Los valores han sido estimados a partir de las curvas de ruptura (*Ciclador*).

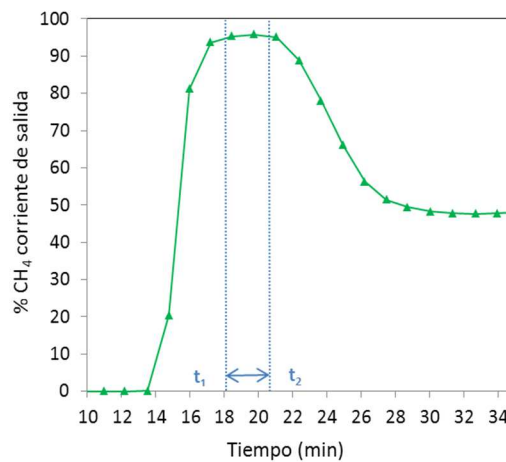
Por otro lado, en la Figura 4.15 también se observa que la capacidad de trabajo del carbón activado comercial Calgon BPL es menor que las correspondientes para CS- $\text{CO}_2$  y CS- $\text{H}_2\text{O}$ .



A partir de los datos presentados en la Figura 4.12 se estimó la cantidad de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida. Como ejemplo, la Figura 4.16 muestra gráficamente el procedimiento llevado a cabo para tal estimación. Durante el intervalo de tiempo entre  $t_1$  y  $t_2$ , se puede obtener CH<sub>4</sub> con una pureza de aproximadamente 95 %. La productividad de CH<sub>4</sub>, con el 95 % de pureza, puede ser estimada a partir de un balance de materia integrando el perfil del flujo molar de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida entre  $t_1$  y  $t_2$ :

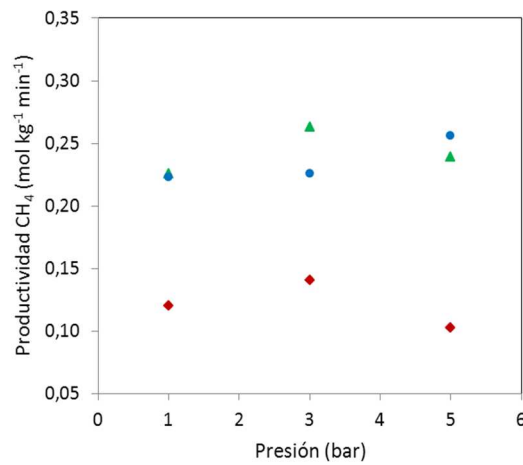
$$CH_4 \text{ productivity} = \frac{1}{m_{ads} t} \int_{t_1}^{t_2} F_{CH_4,exit} dt \quad \text{Ecuación 4.10}$$

donde  $F_{CH_4,exit}$  es el flujo molar de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida,  $m_{ads}$  es la masa de adsorbente y  $t$  es el intervalo de tiempo ( $t_2-t_1$ ). La productividad, estimada mediante la Ecuación 4.10, está expresada en mol kg adsorbente<sup>-1</sup> tiempo<sup>-1</sup>.



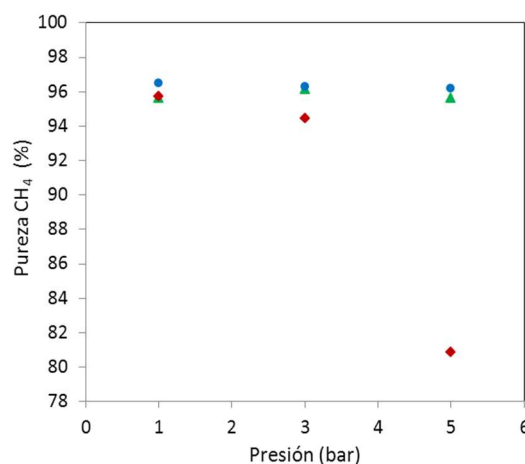
**Figura 4.16** Curva de ruptura de CH<sub>4</sub> para una mezcla binaria CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50 % vol.) a 30 °C y a 5 bar para CS-CO<sub>2</sub>.

La Figura 4.17 muestra los valores de productividad de CH<sub>4</sub> estimados para cada uno de los carbones activados a las distintas presiones evaluadas. Se aprecia que no hay una correlación directa entre la productividad de CH<sub>4</sub> y la presión total de adsorción. Sin embargo, parece claro que el carbón activado comercial presenta menores productividades que los carbones biomásicos.



**Figura 4.17** Productividad de CH<sub>4</sub> frente a la presión para CS-CO<sub>2</sub> (color verde), CS-H<sub>2</sub>O (color azul) y Calgon BPL (color rojo). Valores estimados a partir de los experimentos de ruptura (*Ciclador*). Nota:  $t_1$  y  $t_2$  han sido seleccionados para cada adsorbente a cada presión siguiendo el criterio de obtención de máxima pureza de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida.

El nivel de pureza alcanzado en cada uno de los experimentos para cada una de las muestras queda representado en la Figura 4.18. Se aprecia claramente que la concentración de CH<sub>4</sub> disminuye con el aumento de presión, siendo este comportamiento destacable para las curvas de ruptura de Calgon BPL, donde la concentración de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida es menor de 85 % a 5 bar.



**Figura 4.18** Pureza de CH<sub>4</sub> en la corriente de salida como función de la presión para CS-CO<sub>2</sub> (color verde), CS-H<sub>2</sub>O (color azul) y Calgon BPL (color rojo). Valores estimados a partir de los experimentos de ruptura (*Ciclador*).

Como se ha mencionado con anterioridad, el tamaño del adsorbedor está íntimamente relacionado con la capacidad de trabajo y la productividad. Para CS-CO<sub>2</sub> y CS-H<sub>2</sub>O los mejores resultados se obtuvieron a 5 bar. Los resultados experimentales muestran que a dicha presión el rendimiento de la muestra CS-H<sub>2</sub>O es ligeramente superior al de CS-CO<sub>2</sub>. A pesar de mostrar una capacidad de captura similar, CS-H<sub>2</sub>O presenta mejor tiempo de ruptura, capacidad de trabajo de CO<sub>2</sub>, productividad y pureza de CH<sub>4</sub>. Por el contrario, el rendimiento de Calgon BPL en términos de capacidad de trabajo de CO<sub>2</sub>, productividad y pureza de CH<sub>4</sub> es muy bajo con respecto al de los adsorbentes preparados a partir de huesos de cereza.

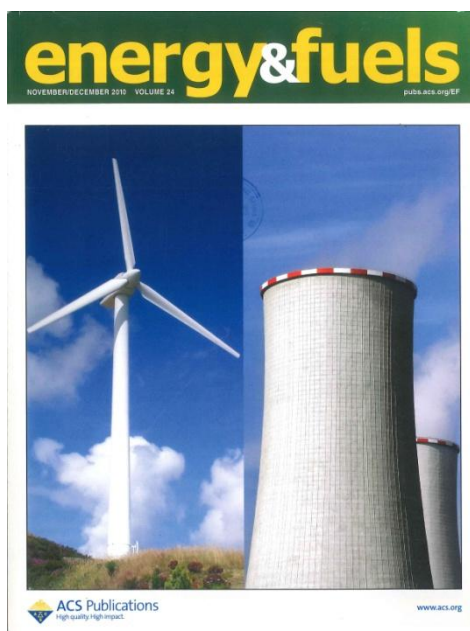
En el trabajo llevado a cabo en el *Bloque II*, se identificó la muestra CS-CO<sub>2</sub> como la más adecuada para la separación de CO<sub>2</sub> de una mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> representativa de una corriente de biogás. Dicho estudio se basó en un indicador de rendimiento [160] que tiene en cuenta la selectividad, la capacidad de trabajo y el calor isostérico de adsorción. Sin embargo, el presente estudio se basa en experimentos de ruptura llevados a cabo en un lecho fijo bajo condiciones isotermas, por lo que se omite el efecto térmico sobre el rendimiento de los distintos materiales. No obstante, estos resultados coinciden con los valores calculados del parámetro de selección *S*, estimado también a título comparativo en el *Bloque II*, el cual está basado en la diferencia de las capacidades de trabajo de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y en la selectividad de equilibrio. Por tanto, en condiciones isotermas, como las evaluadas experimentalmente en este trabajo, el adsorbente CS-H<sub>2</sub>O presenta mejor rendimiento para la purificación de biogás a 5 bar de presión.

El trabajo desarrollado en este tercer bloque se describe y se discute en más detalle en la *Publicación III*.

## Publicación III

***Dynamic performance of biomass-based carbons for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Approximation to a pressure swing adsorption process for biogas upgrading***

N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida  
Energy and Fuels, 30 (2016), 5005-5015





## Dynamic Performance of Biomass-Based Carbons for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. Approximation to a Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading

Noelia Álvarez-Gutiérrez, Susana García,<sup>†</sup> María Victoria Gil,<sup>†</sup> Fernando Rubiera, and Covadonga Pevida<sup>\*</sup>

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

**ABSTRACT:** Physical adsorption-based processes such as pressure swing adsorption (PSA) constitute an alternative to selectively adsorb CO<sub>2</sub> from biogas streams. There is abundant work regarding the equilibrium of adsorption of pure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on different adsorbents. However, to design an adsorption process with a selected adsorbent it is very important to account for its dynamic behavior in a packed-bed. Thus, the performance of two biomass-based activated carbons (CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O) previously prepared in our laboratory to separate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> has been evaluated. Full adsorption–desorption cycles were conducted at 30 °C (isothermal conditions) and different pressures (1, 3, 5, and 10 bar) feeding binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50 vol %) mixtures to a purpose-built fixed-bed setup. A commercial activated carbon, Calgon BPL, was also evaluated for reference purposes. CO<sub>2</sub> equilibrium uptakes were obtained from dynamic breakthrough curves and proved to be maximum at 10 bar (5.14, 4.48, and 4.14 mol kg<sup>-1</sup> for CS-CO<sub>2</sub>, CS-H<sub>2</sub>O, and Calgon BPL, respectively). However, the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation efficiency, according to the difference in breakthrough times between CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, is very limited at 10 bar. A combined analysis of the productivity and purity of CH<sub>4</sub> along with CO<sub>2</sub> working capacity derived from dynamic experiments indicates that our biomass-based activated carbons would be better candidate materials for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation at a pressure of 5 bar than the commercial activated carbon Calgon BPL.

### ■ INTRODUCTION

The European Union passed the Directive on Renewable Energy on December 9, 2009 as part of the EU-Climate Change and Energy Strategy. The directive establishes an overall policy for the production and promotion of energy from renewable sources in the EU with the aim of fulfilling at least 20% of its total energy needs with renewables by 2020. It specifies national renewable energy targets for each country, taking into account its starting point and overall potential for renewables. These targets range from values as low as 10% for Malta to values as high as 49% for Sweden.<sup>1</sup> Therefore, biogas demand is expected to increase continuously in the coming years because of its ability to produce CO<sub>2</sub> emissions lower than that of fossil fuels. In addition, the global capacity for power generation from commercial biogas facilities will more than double over the next decade, from 14.5 GW in 2012 to 29.5 GW in 2022.<sup>2</sup>

Because biogas contains a significant amount of CO<sub>2</sub> (30–65%),<sup>3</sup> its heating value is very low compared to natural gas. Upon removal of water (vapor), hydrogen sulfide, siloxanes, hydrocarbons, ammonia, and dust particles, biogas calorific value and relative density need to be adjusted to meet the specifications of the Wobbe Index,<sup>4</sup> i.e., biogas upgrade to natural gas quality. Toward that purpose and also to avoid pipeline and equipment corrosion, the CO<sub>2</sub> content for pipeline grade biomethane should be less than 2–3%.<sup>5</sup> On the economic side, the removal of CO<sub>2</sub> is the most critical step in biogas upgrading. The upgrading of biogas takes between 3 and 6% of the energy of biogas and may cost up to 10 €/GJ for small streams.<sup>6</sup>

Currently, several methods are commercially available for the removal of carbon dioxide and other gases from biogas. These

methods include adsorption,<sup>7</sup> absorption,<sup>8</sup> membranes,<sup>9</sup> and cryogenic separation.<sup>10</sup> Among these methods, pressure swing adsorption (PSA) processes have become increasingly competitive.

Biogas is usually delivered at low pressure, so it needs to be compressed to a pressure between 4 and 10 bar before the PSA unit.<sup>11</sup> The main goal of the PSA process is to produce fuel grade methane (methane purity ≥ 97%).<sup>12</sup> It is however most likely that in the future more stringent specifications will apply to the methane recovery given its high global warming potential.<sup>13,14</sup> The PSA process relies on the fact that under pressure, gases tend to be attracted to solid surfaces, or “adsorbed”. The higher the pressure, the more gas is adsorbed; when the pressure is reduced, the gas is released, or desorbed. Despite the remarkable growth in practical applications of adsorptive gas separation processes, their commercial design and optimization still require a significant experimental effort.

After original work by Sircar in the late 1980s,<sup>15</sup> many studies have been performed on PSA processes aimed at separating CO<sub>2</sub> from gaseous streams containing CH<sub>4</sub>.<sup>16–21</sup> Most studies have focused on zeolites,<sup>22–24</sup> metal–organic frameworks,<sup>14,25–27</sup> and activated carbons.<sup>28–30</sup>

Knowledge of the dynamic fixed-bed behavior is an elemental tool to validate the model used to describe the PSA performance.<sup>31</sup> Literature on the dynamic performance of adsorbent beds for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation is scarce,<sup>32–34</sup> and specific data on biomass-based activated carbons for biogas

Received: March 21, 2016

Revised: May 6, 2016

Published: May 9, 2016

upgrading under operational conditions similar to those presented here is lacking.

Two biomass-based activated carbons (CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O) previously prepared in our laboratory have shown great potential for the above application based on their CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> equilibrium capture capacities (static) at high pressures.<sup>35</sup> However, as previously mentioned, the dynamic fixed-bed behavior is required to ascertain the extent to which the equilibrium uptake may be translated into breakthrough capacity. In this work, the performance of these biomass-based materials has been evaluated under dynamic conditions. Hence, breakthrough experiments were performed with a simulated binary gas stream consisting of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (50/50 vol %) at 30 °C and varying total pressures (1, 3, 5, and 10 bar). A commercial activated carbon, Calgon BPL, was also evaluated for comparison purposes.

Finally, the performance of the tested adsorbents over consecutive adsorption–desorption long cycles (120 to 300 min) has been used to evaluate a set of parameters for the design and optimization of a PSA process applied to biogas upgrading.

## MATERIALS AND METHODS

**Materials.** Two biomass-based activated carbon samples (CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O) previously prepared in our laboratory from cherry stones, a low cost biomass residue from the Spanish food industry, have been evaluated as adsorbent materials. CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O samples were activated in a CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O single-step process, respectively. A fully detailed chemical and textural characterization of these carbons has been reported previously.<sup>36</sup> Moreover, in this study, a commercial activated carbon, Calgon BPL, was chosen for comparison purposes. Details on its chemical and textural characterization can be found elsewhere.<sup>37</sup> All gases used in this work were obtained from Air Products with purities higher than 99.995%. Table 1 summarizes the main characteristics of the evaluated adsorbents.

Table 1. Physical Properties of the Activated Carbons

	activated carbon		
	CS-CO <sub>2</sub>	CS-H <sub>2</sub> O	Calgon BPL
BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1045	998	1129
total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.48	0.53	0.50
micropore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0.40	0.38	0.46
average micropore width (nm) <sup>b</sup>	0.93	0.89	1.40
narrow micropore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0.35	0.33	0.22
average narrow micropore width (nm) <sup>b</sup>	0.78	0.74	0.70

<sup>a</sup>Evaluated with the Dubinin–Radushkevich equation. <sup>b</sup>Determined with the Stoeckli–Ballerini relation.

**Static Measurements.** CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms at 30 °C and up to 10 bar were determined in a high-pressure magnetic suspension balance, Rubotherm-VTL. The initial mass of a sample used for the adsorption isotherms was approximately 0.5 g, and the equilibrium criteria was set to 0.0050 wt % change in 10 min. Prior to adsorption, the sample was dried in situ under vacuum at 100 °C for 120 min. The cell holding the sample is then cooled to the measuring temperature, and pressurization is attained with the desired adsorbate in a stepwise mode; therefore, the change in the weight of the adsorbent sample as well as pressure and temperature are measured and recorded when equilibrium is reached.

Experiments with helium were carried out to determine the volume of the adsorbent and cell system, enabling the effect of buoyancy on the measurements to be evaluated. The absolute amount of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorbed over the pressure range tested were estimated following the procedure described in a previous work.<sup>38</sup>

**Dynamic Column Breakthrough Measurements.** *Experimental Setup.* All experiments were conducted in a lab-scale fixed-bed reactor packed with the adsorbent material. The main characteristics of the adsorbent beds are summarized in Table 2. It is worth pointing out

Table 2. Characteristics of the Adsorbent Beds

	activated carbon		
	CS-CO <sub>2</sub>	CS-H <sub>2</sub> O	Calgon BPL
mass of adsorbent (g)	4.10	4.80	7.00
particle size (mm)	1–3	1–3	2–4.75
total porosity, $\epsilon_T$	0.86	0.84	0.79
helium density (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	1.98	1.99	2.10
apparent density (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	0.53	0.64	0.83
bed diameter (cm)	1.30	1.30	1.30
bed height (cm)	11.55	11.65	11.90
bed density (g cm <sup>-3</sup> )	0.27	0.31	0.44

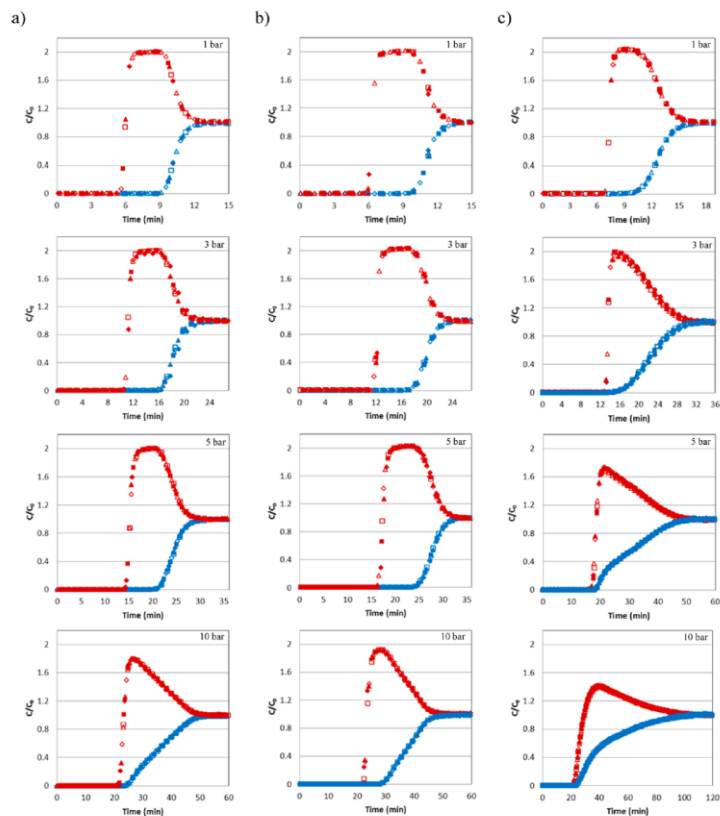
<sup>a</sup>Determined by He pycnometry. <sup>b</sup>Determined with Hg porosimetry at 1 bar.

that almost double the amount of BPL activated carbon sample (7 g) was required for the experimental runs when compared to the biomass-based samples (4.1 g of CS-CO<sub>2</sub> and 4.8 g of CS-H<sub>2</sub>O), which was derived from targeting a similar bed height in all the experiments.

The detailed description of the system can be found elsewhere.<sup>39</sup> The stainless steel fixed-bed reactor is 13.3 cm in height and 1.3 cm in diameter and is equipped with a porous plate located 4.7 cm from the base of the column. The gas manifold system consists of three lines fitted with mass flow controllers from Bronkhorst High-Tech with flows ranging between 1 and 200 mL min<sup>-1</sup> STP. The controllers have an accuracy of 1% full scale and a repeatability of 0.1% full scale. One of the lines is used to feed in an inert gas, He, to dry the sample before each experiment. The other two lines feed in CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. To monitor the column temperature, a K-type thermocouple with an accuracy of  $\pm 1.5$  °C was used, which is located at a height of 3.6 cm above the porous plate (exit end of the column). The mass flow rate of the effluent from the adsorbent bed was measured using a mini CORIFLOW meter from Bronkhorst. Effluent gas analysis was performed by means of a dual channel microgas chromatograph, Varian CP-4900, fitted with a thermal conductivity detector (TCD) in which He and Ar were used as the carrier gases.

**Breakthrough Tests.** Prior to each experiment, the TCD was calibrated employing CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He mixtures of known compositions. The bed was packed with activated carbon to measure the dynamics of the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the column. A simulated biogas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture (50/50 vol %) was fed (30 mL min<sup>-1</sup> STP) to the adsorption unit and the adsorption performance of the samples was evaluated at a temperature of 30 °C under isothermal conditions and four different pressures (1, 3, 5, and 10 bar). For each sample six consecutive adsorption–desorption cycles were conducted to test the reproducibility of the system, where adsorption proceeded until saturation and desorption was extended to full regeneration of the activated carbon samples.

Each experimental run involved the following steps: (i) drying of the adsorbent before each experiment by flowing He (50 mL min<sup>-1</sup> STP) for 60 min at 180 °C and atmospheric pressure; (ii) pressurization and cooling to the adsorption temperature (30 °C) in a preconditioning step of 20 min, where 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) of He was allowed to flow through the system; (iii) feed gas switch to a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture for a duration of 60 min (120–180 min for the experiments at 10 bar) so adsorption takes place until complete saturation is achieved; and (iv) depressurization of the unit and atmospheric pressure purge with 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) of He at 180 °C for 60 min (120 min for experiment at 10 bar) to fully desorb the adsorptive gases from the column. During the adsorption stage, the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations in the column effluent gas were continuously monitored as a function of time (breakthrough curve), and maximum or equilibrium dynamic adsorption capacity of the



**Figure 1.** CO<sub>2</sub> (blue) and CH<sub>4</sub> (red) breakthrough curves of the experiments with CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture (50/50 vol %) in feed gas for CS-CO<sub>2</sub> (a), CS-H<sub>2</sub>O (b), and Calgon BPL (c) at 1, 3, 5, and 10 bar and at 30 °C. The six consecutive cycles are represented by the different symbols: ◆, cycle 1; ▲, cycle 2; ■, cycle 3; ◇, cycle 4; △, cycle 5, □, cycle 6.

adsorbents was calculated after the outlet CO<sub>2</sub> concentration equaled that of the inlet stream. However, in a typical operation, the flow would be stopped or diverted to a fresh adsorbent bed once the CO<sub>2</sub> concentration reached that limit.<sup>40</sup>

The equilibrium CO<sub>2</sub> adsorption capacity and breakthrough time,  $t_b$ , or time it takes for CO<sub>2</sub> to be detected at the adsorption column outlet, were calculated as an average of values obtained from six consecutive adsorption–desorption cycles. Also, as adsorbents were fully regenerated, the repeatability of breakthrough curves could be assessed. Equilibrium adsorption capacities were determined by applying a mass balance equation to the bed as well as accounting for gas accumulated in intraparticle voids and dead space of the bed.<sup>37</sup>

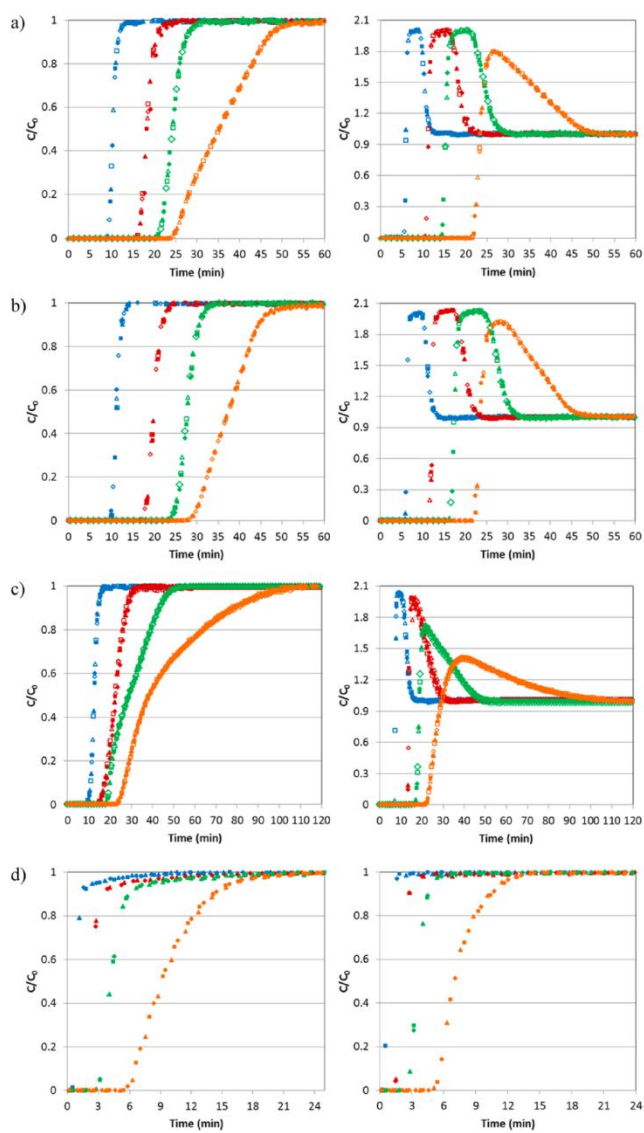
Blank experiments were also conducted at 30 °C and at the different pressures with a bed packed with glass beads of approximately 3 mm diameter. With these experiments extra-column effects (e.g., gas holdup) during the breakthrough tests at the different pressures could be accounted for.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Breakthrough Curves from Binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Adsorption Experiments.** The CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentration at the outlet of the bed were measured for the adsorbents at the selected adsorption pressures and  $C/C_0$  (ratio between the outlet CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> concentration at a given time and that in the feed) was plotted versus time (Figure 1). The breakthrough times were taken at a relative concentration ( $C_{i,outlet}/C_{i,feed}$ ) of 0.05.

It is observed that after an initial period during which both components are fully adsorbed, CH<sub>4</sub> always breaks first, and its breakthrough curve exhibits a so-called roll-up or roll-over, which means that the molar flow rate of CH<sub>4</sub> in the effluent is temporarily higher than that fed to the adsorption bed. The explanation for this phenomenon is that CH<sub>4</sub> is first adsorbed and thereby concentrated in the adsorbent, but then it is





**Figure 2.** Comparison of CO<sub>2</sub> (left graphs) and CH<sub>4</sub> (right graphs) breakthrough curves at the evaluated pressures for CS-CO<sub>2</sub> (a), CS-H<sub>2</sub>O (b), Calgon BPL (c), and blank experiments (d). One bar (blue), 3 bar (red), 5 bar (green), 10 bar (orange). Feed: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture (50/50 vol %) at 30 °C.

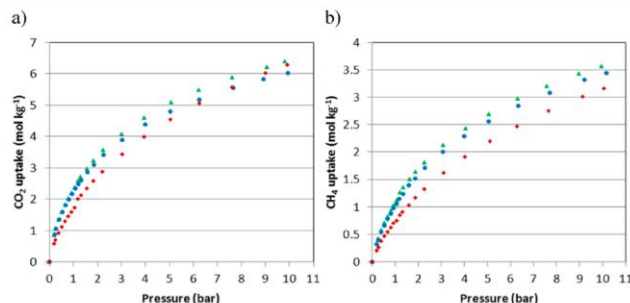


Figure 3. Adsorption isotherms at 30 °C and up to 10 bar of CO<sub>2</sub> (a) and CH<sub>4</sub> (b) on CS-CO<sub>2</sub> (green), CS-H<sub>2</sub>O (blue), and Calgon BPL (red).

displaced by CO<sub>2</sub> whose concentration front advances slower through the column than that of CH<sub>4</sub>. The so-induced desorption of CH<sub>4</sub> is responsible for a CH<sub>4</sub> flow rate rise above the feed flow rate. As time goes by, the concentration of both components at the outlet evolves to feed concentration level, indicating that the column is saturated. The preferential adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> can be explained by the different adsorption strength of the two molecules. The permanent quadrupole moment of CO<sub>2</sub> ( $-1.4 \times 10^{-35}$  cm) leads to strong adsorption; CH<sub>4</sub>, in contrast, is not capable of similar interactions and is therefore adsorbed less strongly.<sup>41</sup> The amplitude of the roll-up is a measure of the competition between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for adsorption sites: it is high when a large amount of CH<sub>4</sub> is rapidly replaced by incoming CO<sub>2</sub>. An adsorbent may be selective because it intrinsically adsorbs very little CH<sub>4</sub> (early breakthrough of CH<sub>4</sub>, weak roll-up); strongly prefers CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>, in spite of a fairly strong interaction with CH<sub>4</sub> (late breakthrough of CH<sub>4</sub>, strong roll-up); or by a combination of both effects.<sup>42</sup>

As shown in Figures 1a–c, consecutive breakthrough curves (identified by the same color and different symbols) practically overlap showing that adsorbents were fully regenerated and samples remained stable after six consecutive adsorption–desorption cycles. On the basis of observed CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentration fronts, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation might be feasible on CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O samples because a clear difference in breakthrough time between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> is observed. However, the ability to separate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> is reduced for the commercial activated carbon Calgon BPL (Figure 1c) given the closer breakthroughs of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. This indicates that Calgon BPL is less selective than our carbons.

It is well-known that pressure affects the shape of the breakthrough curve as well as the breakthrough time. Higher adsorption pressures (i.e., higher CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> partial pressures) lead to increase adsorbed amounts; therefore, the concentration front of each adsorptive takes more time to reach the bed outlet. For instance, the CO<sub>2</sub> adsorption front reaches the bed outlet after approximately 9 min at 1 bar and after 25 min at 10 bar for carbon CS-CO<sub>2</sub> (see Figure 1a).

In Figure 2 the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> breakthrough curves for the activated carbons at each pressure studied (1, 3, 5, and 10 bar) have been overlapped for comparison purposes.

The mass-transfer zone (between the break point and saturation) where most of the change in concentration occurs becomes wider with increasing pressure (see Figure 2). For the

cherry stones-based carbons this is remarkable only at 10 bar, but in the case of Calgon BPL the broadening of the breakthrough curves is also observed at lower pressures. The width and shape of the mass-transfer zone depend on the mass-transfer rate, flow rate, and shape of the equilibrium adsorption isotherm. Breakthrough curves are usually S-shaped because of the role of internal diffusion resistance that tends to increase when the solid becomes nearly saturated. However, if pore diffusion is controlling the rate of adsorption, the breakthrough curve has the opposite shape. This could be the case for CO<sub>2</sub> adsorption on Calgon BPL at 5 and 10 bar where concave downward curves are encountered.

In the case of CH<sub>4</sub>, the breakthrough curves at the different pressures present similar slopes for the cherry stones activated carbons. It is observed that at 10 bar the height of the roll-up decreases but it becomes broader. Calgon BPL shows a different pattern in the CH<sub>4</sub> breakthrough curves: at pressures  $\geq 5$  bar, the slopes and the roll-up are remarkably different.

Blank experiments with glass beads (nonadsorbent solid) are also included in Figure 2d. As expected, breakthrough times are considerably reduced with respect to the adsorption experiments and no roll-up is observed. It can be seen that the sharpness of the curves drastically changes at 10 bar. This could be a result of the volume of gas accumulated in the voids of the bed. At higher pressures the holdup of gas in the bed could be significant relative to the amount adsorbed, and this gas volume must be considered in designing the adsorption cycle.

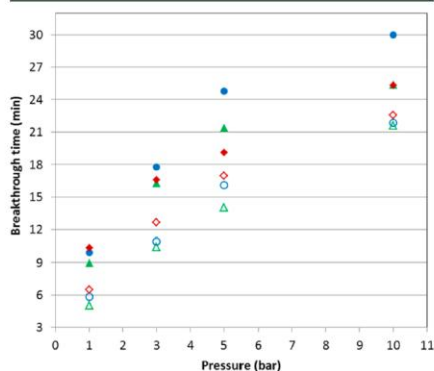
The equilibrium adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for the evaluated carbons are plotted in Figure 3 for discussion purposes. Detailed description and discussion of the equilibrium of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on the CS-carbons has been reported elsewhere.<sup>35</sup> When adsorption is characterized by linear isotherms, broad breakthrough curves are encountered. The CO<sub>2</sub> isotherm of Calgon BPL presents a more linear pattern than the CS-carbons; the CO<sub>2</sub> uptake is below that of the CS-carbons up to pressures of around 6 bar, but at higher pressures Calgon BPL exceeds that of CS-H<sub>2</sub>O and eventually reaches the uptake of CS-CO<sub>2</sub> at 10 bar. CH<sub>4</sub> adsorption follows a similar pattern for the three carbons.

The width of the mass-transfer zone is related to the bed length, meaning that very long beds might be required to make the transfer zone a small fraction of the bed in contrast to adsorption with favorable isotherms. A narrow mass-transfer zone is desirable to make efficient use of the adsorbent bed and to reduce the energy cost associated with its subsequent

regeneration.<sup>43</sup> In fact, an ideal sorbent would have a vertical breakthrough curve, which would be representative of negligible mass-transfer resistance and minimal axial dispersion. Nevertheless, differentiation between dispersion and mass-transfer coefficients contributions to the spreading breakthrough curves is not straightforward and will require dedicated experiments and detailed modeling calculations.

The time elapsed between the CH<sub>4</sub> and the CO<sub>2</sub> breakthrough is indicative of the separation performance of the solids bed: the greater the difference in breakthrough times between both adsorbates, the higher the separation effectiveness. Moreover, it is observed in Figures 1a–c that there is a time interval when high-purity CH<sub>4</sub> can be recovered at the bed outlet. Cycle times in a continuous process, such as a PSA process, will be influenced by this breakthrough time difference which, in turn, would affect the amount of pure CH<sub>4</sub> that can be produced per cycle.

The values of the breakthrough time for each sample versus the total pressure have been represented in Figure 4. Little



**Figure 4.** CO<sub>2</sub> (solid symbols) and CH<sub>4</sub> (open symbols) breakthrough times as a function of pressure: CS-CO<sub>2</sub> (green), CS-H<sub>2</sub>O (blue), and Calgon BPL (red). Feed: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture (50/50 vol %) at 30 °C.

differences are encountered between the biomass-based activated carbons and the commercial activated carbon Calgon BPL in the lower-pressure range (< 5 bar). At 5 and 10 bar, differences between samples become apparent with CS-H<sub>2</sub>O showing the longest CO<sub>2</sub> breakthrough times. In terms of CH<sub>4</sub> adsorption, Calgon BPL shows slightly higher breakthrough times at all pressures.

At 10 bar, the time lag between the CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> breakthrough curves is reduced and a significant amount of CH<sub>4</sub> is coadsorbed with CO<sub>2</sub> on samples CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL, limiting the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. Peter et al. studied the dynamic adsorption–desorption behavior of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in amino-MIL-53(Al) at different temperatures (30, 45, and 60 °C) and pressures (1, 5, and 30 bar). They also observed that at 30 bar the time lag between the breakthrough curves for both gases decreased significantly with respect to 1 and 5 bar.<sup>14</sup>

Therefore, it is inferred from our experimental results that despite the similarities in breakthrough time the samples produced from a biomass waste present potential advantage

over the commercial activated carbon Calgon BPL to separate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures.

**Equilibrium Adsorption Capacity from Dynamic Experiments.** The adsorbed amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> calculated from the breakthrough experiments are tabulated in Table 3. The amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorbed at

**Table 3.** Adsorbed Amounts for Breakthrough Measurements of a Simulated Biogas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixture (50/50 vol. %) at 30 °C and Different Pressures on CS-CO<sub>2</sub>, CS-H<sub>2</sub>O, and Calgon BPL

adsorbent	CO <sub>2</sub> adsorption capacity		CH <sub>4</sub> adsorption capacity	
	(mol kg <sup>-1</sup> )	(mol m <sup>-3</sup> )	(mol kg <sup>-1</sup> )	(mol m <sup>-3</sup> )
<i>1 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	1.63	440.1	0.47	126.9
CS-H <sub>2</sub> O	1.49	461.9	0.37	114.7
Calgon BPL	1.18	519.2	0.33	145.2
<i>3 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	2.80	756.0	0.67	180.9
CS-H <sub>2</sub> O	2.60	806.0	0.64	198.4
Calgon BPL	2.02	888.8	0.53	233.2
<i>5 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	3.60	972.0	0.95	256.5
CS-H <sub>2</sub> O	3.53	1094.3	0.76	235.6
Calgon BPL	2.70	1188.0	0.81	356.4
<i>10 bar</i>				
CS-CO <sub>2</sub>	5.14	1387.8	1.55	418.5
CS-H <sub>2</sub> O	4.48	1388.8	1.05	325.5
Calgon BPL	4.14	1821.6	1.30	572.0

equilibrium were determined as an average of the capture performance of the adsorbents after conducting six consecutive adsorption–desorption cycles. A mass balance equation to the bed was applied to each adsorption–desorption cycle, which considered the gas accumulated in the intraparticle voids and dead spaces of the bed. More details about the calculation procedure can be found in Gil et al.<sup>37,39</sup>

While adsorption capacities are usually reported in the literature on a mass basis (e.g., moles of CO<sub>2</sub> adsorbed per kilogram of adsorbent), the volumetric capacities (e.g., moles of CO<sub>2</sub> adsorbed per cubic meter of adsorbent) were also calculated, because both parameters are critical in designing adsorption separation processes.<sup>44</sup>

The uptakes obtained from the breakthrough experiments indicate that, as expected, the adsorption capacity of the activated carbons increased with pressure. For instance, the capacity values obtained at 30 °C for the CS-CO<sub>2</sub> sample rose from 1.63 to 5.14 mol kg<sup>-1</sup> adsorbent as the pressure increased from 1 to 10 bar.

The CO<sub>2</sub> adsorption capacity on a mass basis followed the order CS-CO<sub>2</sub> > CS-H<sub>2</sub>O > Calgon BPL (Table 3). The greatest CO<sub>2</sub> adsorption capacity (5.14 mol kg<sup>-1</sup>) corresponds to the biomass-based activated carbon CS-CO<sub>2</sub> at 10 bar. The CH<sub>4</sub> adsorption capacity on a mass basis showed similar trend, although the difference among the uptakes of the adsorbents is less noticeable than in the case of the CO<sub>2</sub> adsorption capacity. The greatest CH<sub>4</sub> uptake on a mass basis (1.55 mol kg<sup>-1</sup>) corresponds to CS-CO<sub>2</sub> at 10 bar.

It has been previously reported that at high pressure, the total micropore volume, determined by N<sub>2</sub> adsorption isotherms at –196 °C, is the textural parameter more directly related to the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the materials.<sup>45,46</sup> In fact, Wiersum

et al. observed that at high pressure the solid with the largest pore volume also exhibited the highest uptakes while the solid with the smallest pore volume adsorbed the least.<sup>47</sup> However, in this work we encounter the opposite trend. On the basis of textural properties of the materials (Table 1), Calgon BPL is the sample with largest micropore volume ( $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) compared to CS-CO<sub>2</sub> ( $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) and CS-H<sub>2</sub>O ( $0.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). This may be attributed to the significantly narrower average micropore width of the biomass-based carbons (Table 1) that also plays a significant role in high-pressure adsorption.<sup>46</sup>

When the calculated capacities are compared on a volumetric basis, the previous trend is reversed. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity follows the order Calgon BPL > CS-H<sub>2</sub>O > CS-CO<sub>2</sub> (Table 3). This is mainly attributed to a different bed weight for breakthrough tests with Calgon BPL (see bed density in Table 2) because a constant bed height was targeted for the experiments with three different adsorbents. This is a disadvantage of the biomass-based carbons that could be overcome with tailored conformation during the production process. It should be noted, however, that the large CO<sub>2</sub> adsorption capacity on a volumetric basis of Calgon BPL is also accompanied by significant CH<sub>4</sub> adsorption that may lead to reduced adsorption selectivity.

**Optimization of Adsorption Conditions.** Generally, in a PSA process one of the feed components is preferably adsorbed in the bed (in this case CO<sub>2</sub>), while the rest of them are weakly adsorbed and leave the bed forming the raffinate. During subsequent regeneration, the CO<sub>2</sub> retained is desorbed and it is recovered as extract. Therefore, the target is to recover the most, in this case CO<sub>2</sub>, as part of the extract and with the highest possible purity. Nevertheless, in biogas upgrading both raffinate (CH<sub>4</sub>) and extract (CO<sub>2</sub>) are valuable products that might be recovered at high purity. Therefore, the purity level of the CH<sub>4</sub> will be dictated primarily by the breakthrough of CO<sub>2</sub> that is first eluted from the adsorbent bed.

The dynamic experiments were conducted until saturation, and complete regeneration of the solids bed was reached in each cycle. In a real PSA process the feed step is normally terminated before the most strongly adsorbed component breaks through the bed (saturation), while the regeneration step is generally terminated before the bed is fully regenerated.

The analysis of transient breakthroughs has proved useful to evaluate the separation performance of adsorbents.<sup>48</sup> By analyzing the performance of these long cycles we can identify conditions that would be feasible in short cyclic experiments to be applied to a real PSA process aimed for biogas upgrading.

Therefore, in this work, three different parameters have been selected to account for the process performance. These are CO<sub>2</sub> working capacity, CH<sub>4</sub> productivity, and CH<sub>4</sub> purity. The last one is defined through the operating conditions of the process. As we mentioned in the Introduction, the present study does not intend to conduct a detailed design and/or optimization of a PSA unit.

The working capacity is defined herein as the difference between the loading of the component that needs to be preferentially adsorbed, expressed in moles per kilogram of adsorbent, at the "adsorption" pressure and the corresponding loading at the "desorption", or purge, pressure, here assumed to be 1 bar. The higher the working capacity, the larger the amount of feed that can be treated with a given amount of adsorbent within a given period of time.<sup>3,49,50</sup>

The amount produced per kilogram of material or productivity is relevant for grass-roots design of PSA units; this metric is directly a reflection of the adsorbent cost.<sup>51</sup>

Maximum values of CO<sub>2</sub> working capacity and productivity are desired as a smaller adsorbent bed volume would be then required. Therefore, capital and operating costs would decrease.

To determine the pressure level for the adsorption stage, one should keep in mind that the larger the difference between the capacities of the competing adsorbates, the purer the raffinate will be. For a given separation, the product purity is predetermined and the size of the adsorbent bed is inversely proportional to the adsorbent productivity. It is important to keep in mind that these parameters are interrelated for any given PSA process.<sup>17</sup>

**Design Parameters. Discussion and Implication for Biogas Upgrading.** As we previously mentioned, one of the parameters that we have taken into account to compare our materials is the working capacity. The experimental working capacity of CO<sub>2</sub> was obtained by calculating the difference between the adsorbed amounts of CO<sub>2</sub> under adsorption and desorption conditions (here assumed to be 1 bar). The calculated values assuming adsorption pressures of 3, 5, and 10 bar are represented in Figure 5. As might be expected, working

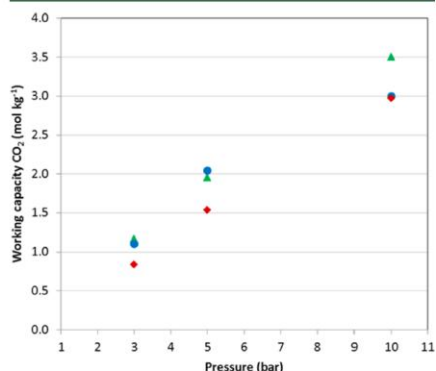


Figure 5. Working capacity of CO<sub>2</sub> as a function of pressure for CS-CO<sub>2</sub> (green), CS-H<sub>2</sub>O (blue), and Calgon BPL (red). Values estimated from binary breakthrough tests.

capacity increases with pressure and the highest values for the three adsorbents are obtained at 10 bar. This is in agreement with the equilibrium adsorption capacities from static single-component adsorption isotherms (Figure 3) and dynamic binary breakthrough tests (Table 3). At 10 bar it was observed previously that the efficiency of the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation decreases and a great amount of CH<sub>4</sub> is also coadsorbed with CO<sub>2</sub>. Thus, this may not be the pressure that best suits the adsorption step in this process, and it will be discarded in following analysis. On the other hand, it is observed in Figure 5 that the working capacity of Calgon BPL is lower than that of CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O.

From the data presented in Figures 1a–c we can determine the amount of CH<sub>4</sub> in the exit gas stream. As an illustration, Figure 6 shows the experimental breakthrough for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture (50/50 vol %) at 30 °C and at 5 bar in the fixed bed

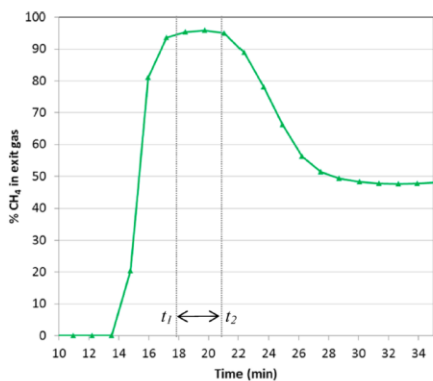


Figure 6.  $\text{CH}_4$  breakthrough for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture (50/50 vol %) at  $30^\circ\text{C}$  and at 5 bar in the fixed bed packed with CS- $\text{CO}_2$ .

packed with CS- $\text{CO}_2$ . The y-axis represents the percent  $\text{CH}_4$  in the exit gas stream. During the time interval between  $t_1$  and  $t_2$ ,  $\text{CH}_4$  can be produced with a purity of approximately 95%. Thus, the productivity of  $\text{CH}_4$ , with the selected 95% purity level, can be estimated from a material balance by integrating the  $\text{CH}_4$  molar flow rate profile in the outlet gas between the time interval  $t_1$  to  $t_2$  as follows:

$$\text{CH}_4 \text{ productivity} = \frac{1}{m_{\text{ads}} t} \int_{t_1}^{t_2} F_{\text{CH}_4, \text{exit}} dt \quad (1)$$

where  $F_{\text{CH}_4, \text{exit}}$  is the molar flow rate of  $\text{CH}_4$  that exits the bed,  $m_{\text{ads}}$  the mass of adsorbent packed in the bed, and  $t$  the time interval ( $t_2 - t_1$ ) when  $\text{CH}_4$  leaves the bed at the selected purity (~95%). Productivity, as estimated from eq 1, is then reported in moles per kilogram of adsorbent and unit of time.

Figure 7 shows the amount of  $\text{CH}_4$  produced in the outlet stream, per kilogram of adsorbent material and minute, versus pressure. There is not a direct correlation between the productivity of  $\text{CH}_4$  and total pressure. However, it seems clear that Calgon BPL has productivities significantly lower than that of our adsorbents. Maximum  $\text{CH}_4$  productivity of  $0.26 \text{ mol kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  is achieved for CS- $\text{CO}_2$  and CS- $\text{H}_2\text{O}$  at 3 and 5 bar, respectively.

In Figure 8 the purity of  $\text{CH}_4$  in the outlet gas stream is presented as a function of the total pressure in the breakthrough experiments for the three adsorbents. The concentration of  $\text{CH}_4$  tends to decrease with increasing pressure and more remarkably for Calgon BPL, where the concentration of  $\text{CH}_4$  is below 85% at 5 bar. However, the purity of  $\text{CH}_4$  in the outlet stream remains practically constant (~95%) for carbon CS- $\text{H}_2\text{O}$  in the evaluated pressure range.

As mentioned above, maximum values of  $\text{CO}_2$  working capacity and  $\text{CH}_4$  productivity must be sought because they are closely related to the size of the adsorber. Figure 9 shows  $\text{CH}_4$  productivity versus  $\text{CO}_2$  working capacity for the studied carbons. As can be observed,  $\text{CH}_4$  productivity slightly varies with  $\text{CO}_2$  working capacity for each carbon. Thus, maximum  $\text{CO}_2$  working capacity is the prevailing criteria. For CS- $\text{CO}_2$  and CS- $\text{H}_2\text{O}$ , this condition is achieved at the maximum pressure of 5 bar at which  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation is still feasible.

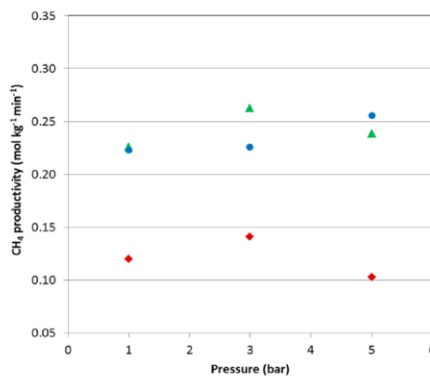


Figure 7.  $\text{CH}_4$  productivity versus pressure for CS- $\text{CO}_2$  (green symbols), CS- $\text{H}_2\text{O}$  (blue symbols), and Calgon BPL (red symbols). Values were estimated from binary breakthrough tests (see Breakthrough Curves from Binary  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  Adsorption Experiments). Note:  $t_1$  and  $t_2$  were selected for each adsorbent at each pressure according to the criteria of maximum  $\text{CH}_4$  purity in the outlet gas stream.

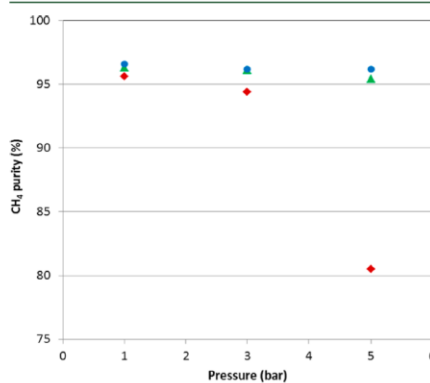
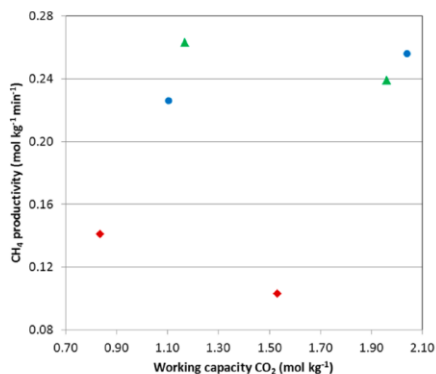


Figure 8. Purity of  $\text{CH}_4$  in the outlet gas stream as a function of pressure for CS- $\text{CO}_2$  (green symbols), CS- $\text{H}_2\text{O}$  (blue symbols), and Calgon BPL (red symbols). Values estimated from binary breakthrough tests.

On the other hand, Calgon BPL shows poor performance in terms of  $\text{CH}_4$  productivity and  $\text{CO}_2$  working capacity when compared to our biomass-based carbons.

The experimental results show that at a pressure of 5 bar the performance of CS- $\text{H}_2\text{O}$  is slightly superior to that of CS- $\text{CO}_2$ . Despite the similar adsorption capacities on a mass basis of both CS-carbons, CS- $\text{H}_2\text{O}$  shows slightly better breakthrough time,  $\text{CO}_2$  working capacity, and  $\text{CH}_4$  productivity and purity. Moreover, it shows enhanced adsorption capacity on a volumetric basis, which would allow a reduced size of the required equipment.



**Figure 9.** Productivity of CH<sub>4</sub> versus the CO<sub>2</sub> working capacity for CS-CO<sub>2</sub> (green symbols), CS-H<sub>2</sub>O (blue symbols), and Calgon BPL (red symbols). Values estimated from binary breakthrough tests.

In a previous work<sup>35</sup> we focused on the analysis of the equilibrium of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from static gravimetric isotherms up to pressures of 10 bar. Despite the great similarities of both CS-carbons in terms of adsorption capacities, we identified CS-CO<sub>2</sub> as the preferred adsorbent for the separation of CO<sub>2</sub> from a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture representative of a biogas stream. That conclusion was based on the enhanced values of an adsorption performance indicator that accounts for the selectivity, the working capacity, and the isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub>. Herein, breakthrough tests were conducted under isothermal operation; therefore, heat effects on the adsorption performance of the adsorbents are deliberately avoided. Therefore, comparison is not straightforward. However, in the aforementioned work it was also clearly concluded that in terms of the selection parameter *S* (which accounts for the ratio of the working capacities of the two gases and the equilibrium selectivity to CO<sub>2</sub>), CS-H<sub>2</sub>O was slightly superior to CS-CO<sub>2</sub>. This is in good agreement with the isothermal breakthrough experiments carried out in this work that also indicate that CS-H<sub>2</sub>O presents better performance for biogas upgrading at a pressure of 5 bar.

### CONCLUSIONS

Analysis of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> coadsorption on two biomass-based activated carbon (CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O) materials has been performed by means of dynamic breakthrough experiments in a packed-bed. A commercial activated carbon Calgon BPL was also studied for comparison purposes.

The evaluated adsorbents showed good cyclability and regenerability over consecutive adsorption–desorption cycles. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation is feasible on CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O according to the difference in breakthrough time between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. However, this ability is reduced for Calgon BPL, indicating that it is less selective than our carbons.

The adsorption pressure in a PSA process should be carefully chosen considering the process performance. It is observed that when adsorption pressure increases, so does CO<sub>2</sub> working capacity. However, at 10 bar the efficiency of the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation drastically decreases for the evaluated adsorbents.

CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O have good adsorption capacities with measured CO<sub>2</sub> working capacities of 1.96 and 2.04 mol kg<sup>-1</sup> for CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O, respectively, when adsorbents are cycled between 5 bar of adsorption pressure and 1 bar of regeneration pressure. Maximum CH<sub>4</sub> productivities of 0.26 mol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> are achieved for CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O at 3 and 5 bar, respectively. On the other hand, the purity of CH<sub>4</sub> in the outlet stream for both biomass-based activated carbons is above 95%. These values are higher than those of the commercial Calgon BPL. From the results presented it can be concluded that our biomass-based activated carbons, CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O, are promising adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation operating at a pressure of 5 bar.

### AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

\*Phone: +34 985 11 89 87/985 11 90 90 (Ext. 319). Fax: +34 985 29 76 62. E-mail: cpevida@incar.csic.es.

#### Present Address

<sup>†</sup>(S.G.): Centre for Innovation in Carbon Capture and Storage (CICCS), School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, United Kingdom. (M.V.G.) Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Sem Sælands vei 4, Trondheim, NO-7491, Norway.

#### Funding

Project: ENE2011-23467 (Spanish MINECO) and GRUPIN14-079 Grant (Gobierno del Principado de Asturias, Spain).

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work has received financial support from the Spanish MINECO (Project ENE2011-23467), cofinanced by the European Regional Development Fund (ERDF), and from the Gobierno del Principado de Asturias (PCTI2013-2017, GRUPIN14-079). N.A.-G. also acknowledges a fellowship awarded by the Spanish MINECO (FPI program) and cofinanced by the European Social Fund.

### REFERENCES

- (1) European Commission. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. In *Official Journal of the European Union*, 2009.
- (2) Worldwide power generation capacity from biogas will double by 2022, forecasts pike research. <http://www.businesswire.com/news/home/20121107005284/en/Worldwide-Power-Generation-Capacity-Biogas-Double-2022%20-U3NpFViSwwk>.
- (3) Remy, T.; Gobechiya, E.; Danaci, D.; Peter, S. A.; Xiao, P.; Van Tendeloo, L.; Couck, S.; Shang, J.; Kirschhock, C. E. A.; Singh, R. K.; Martens, J. A.; Baron, G. V.; Webley, P. A.; Denayer, J. F. M. Biogas upgrading through kinetic separation of carbon dioxide and methane over Rb- and Cs-ZK-5 zeolites. *RSC Adv.* **2014**, *4* (107), 62511–62524.
- (4) Ryckebosch, E.; Drouillon, M.; Vervaeren, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35* (5), 1633–1645.
- (5) Delgado, J. A.; Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Ruiz, B.; Rosário, M. Carbon Dioxide/Methane Separation by Adsorption on Sepiolite. *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, *16* (3), 235–243.

- (6) Petersson, A.; Wellinger, A. *Biogas upgrading technologies: developments and innovations*; Task 37 - Energy from biogas and landfill gas; IEA Bioenergy, 2009.
- (7) Sarkar, S. C.; Bose, A. Role of activated carbon pellets in carbon dioxide removal. *Energy Convers. Manage.* **1997**, *38*, S105–S110.
- (8) Horikawa, M. S.; Rossi, F.; Gimenes, M. L.; Costa, C. M. M.; da Silva, M. G. C. Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification. *Braz. J. Chem. Eng.* **2004**, *21* (3), 415–422.
- (9) Yeo, Z. Y.; Chew, T. L.; Zhu, P. W.; Mohamed, A. R.; Chai, S.-P. Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21* (3), 282–298.
- (10) Tuinier, M. J.; van Sint Annaland, M. Biogas Purification Using Cryogenic Packed-Bed Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (15), 5552–5558.
- (11) Grande, C. A. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. In *Biofuel's Engineering Process Technology*, Bernardes, M. A. D. S., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp 65–84.
- (12) Kim, S.; Kim, J.; Moon, I. Profit optimization for bio-gas upgrading PSA process based on controlling step-time. *Comput.-Aided Chem. Eng.* **2013**, *32*, 397–402.
- (13) Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Layered vacuum pressure-swing adsorption for biogas upgrading. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (23), 7844–7848.
- (14) Peter, S. A.; Baron, G. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Denayer, J. F. M. Dynamic desorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from amino-MIL-53(Al) adsorbent. *Adsorption* **2013**, *19* (6), 1235–1244.
- (15) Sircar, S. Separation of Methane and Carbon Dioxide Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption. *Sep. Sci. Technol.* **1988**, *23* (6–7), 519–529.
- (16) Kim, M.-B.; Bae, Y.-S.; Choi, D.-K.; Lee, C.-H. Kinetic Separation of Landfill Gas by a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Packed with Carbon Molecular Sieve: Nonisothermal Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (14), 5050–5058.
- (17) Yanh, R. T. *Adsorbents. Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2003.
- (18) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption. *Energy Fuels* **2006**, *20* (6), 2648–2659.
- (19) Kapoor, A.; Yang, R. T. Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44* (8), 1723–1733.
- (20) Alonso-Vicario, A.; Ochoa-Gómez, J. R.; Gil-Río, S.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Ramírez-López, C. A.; Torrecilla-Soria, J.; Domínguez, A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *134* (1–3), 100–107.
- (21) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy Fuels* **2005**, *19* (6), 2545–2555.
- (22) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (4), 1095–1101.
- (23) Leyssale, J. M.; Papadopoulos, G. K.; Theodorou, D. N. Sorption thermodynamics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and their mixtures in the ITQ-1 zeolite as revealed by molecular simulations. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (45), 22742–22753.
- (24) Babarao, R.; Hu, Z.; Jiang, J.; Chempath, S.; Sandler, S. I. Storage and separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in silicalite, C168 schwarzite, and IRMOF-1: A comparative study from Monte Carlo simulation. *Langmuir* **2007**, *23* (2), 659–666.
- (25) Bae, Y.-S.; Mulfort, K. L.; Frost, H.; Ryan, P.; Punathanam, S.; Broadbelt, L. J.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> Using Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks. *Langmuir* **2008**, *24* (16), 8592–8598.
- (26) Barcia, P. S.; Bastin, L.; Hurtado, E. J.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E.; Chen, B. Single and multicomponent sorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in a microporous metal-organic framework. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43* (13), 3494–3521.
- (27) Liang, Z.; Marshall, M.; Chaffee, A. L. CO<sub>2</sub> Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). *Energy Fuels* **2009**, *23* (5), 2785–2789.
- (28) Peng, X.; Wang, W. C.; Xue, R. S.; Shen, Z. M. Adsorption separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> on mesocarbon microbeads: Experiment and modeling. *AIChE J.* **2006**, *52* (3), 994–1003.
- (29) Goetz, V.; Pupier, O.; Guillot, A. Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon. *Adsorption* **2006**, *12* (1), 55–63.
- (30) Bazan, R. E.; Bastos-Neto, M.; Staudt, R.; Papp, H.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L., Jr. Adsorption equilibria of natural gas components on activated carbon: Pure and mixed gas isotherms. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2008**, *26* (5), 323–332.
- (31) Santos, M. P. S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Dynamic study of the pressure swing adsorption process for biogas upgrading and its responses to feed disturbances. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (15), 5445–5454.
- (32) Son, S.-J.; Choi, J.-S.; Choo, K.-Y.; Song, S.-D.; Vijayalakshmi, S.; Kim, T.-H. Development of carbon dioxide adsorbents using carbon materials prepared from coconut shell. *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22* (2), 291–297.
- (33) Sun, Y.; Webley, P. A. Preparation of activated carbons with large specific surface areas from biomass corncob and their adsorption equilibrium for methane, carbon dioxide, nitrogen, and hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (15), 9286–9294.
- (34) Banisheykholeslami, F.; Ghoreysi, A. A.; Mohammadi, M.; Pirzadeh, K. Synthesis of a carbon molecular sieve from broom corn stalk via carbon deposition of methane for the selective separation of a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture. *Clean. Soil, Air, Water* **2015**, *43* (7), 1084–1092.
- (35) Álvarez-Gutiérrez, N.; Gil, M. V.; Rubiera, F.; Pevida, C. Adsorption performance indicators for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Application to biomass-based activated carbons. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *142*, 361–369.
- (36) Álvarez-Gutiérrez, N.; Gil, M. V.; Rubiera, F.; Pevida, C. Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: effect of the activation parameters. *Greenhouse Gases: Sci. Technol.* **2015**, *5* (6), 812–825.
- (37) Gil, M. V.; Álvarez-Gutiérrez, N.; Martínez, M.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Morán, A. Carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from bio-hydrogen and biogas streams: Breakthrough adsorption study. *Chem. Eng. J.* **2015**, *269*, 148–158.
- (38) García, S.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Predicting mixed-gas adsorption equilibria on activated carbon for precombustion CO<sub>2</sub> capture. *Langmuir* **2013**, *29* (20), 6042–6052.
- (39) García, S.; Gil, M. V.; Martín, C. F.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171* (2), 549–556.
- (40) Ruthven, D. M.; Farooq, S.; Knaebel, K. S. *Pressure Swing Adsorption*; VCH Publishers: New York, 1994.
- (41) Finsy, V.; Ma, L.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120* (3), 221–227.
- (42) Pimgruber, G. D.; Hamon, L.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Lenoir, E.; Guillerm, V.; Serre, C.; Devic, T. A method for screening the potential of MOFs as CO<sub>2</sub> adsorbents in pressure swing adsorption processes. *ChemSusChem* **2012**, *5* (4), 762–776.
- (43) McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. *Unit operations of chemical engineering*, 7th ed.; McGraw-Hill: New York, 2005.
- (44) Martín, C. F.; García, S.; Beneroso, D.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Precombustion CO<sub>2</sub> capture by means of phenol-formaldehyde resin-derived carbons: From equilibrium to dynamic conditions. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *98*, 531–538.
- (45) Martín, C. F.; Stöckel, E.; Clowes, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (14), 5475–5483.

- (46) Martin, C. F.; Plaza, M. G.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Centeno, T. A. On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *74* (2), 225–229.
- (47) Wiersum, A. D.; Giovannangeli, C.; Vincent, D.; Bloch, E.; Reinsch, H.; Stock, N.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Llewellyn, P. L. Experimental screening of porous materials for high pressure gas adsorption and evaluation in gas separations: Application to MOFs (MIL-100 and CAU-10). *ACS Comb. Sci.* **2013**, *15* (2), 111–119.
- (48) Yu, H.; Wang, X.; Xu, C.; Chen, D. L.; Zhu, W.; Krishna, R. Utilizing transient breakthroughs for evaluating the potential of Kureha carbon for CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. J.* **2015**, *269*, 135–147.
- (49) Kumar, R. Pressure Swing Adsorption Process: Performance Optimum and Adsorbent Selection. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33* (6), 1600–1605.
- (50) Krishna, R. Adsorptive separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO gas mixtures at high pressures. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *156* (0), 217–223.
- (51) Wu, H.; Yao, K.; Zhu, Y.; Li, B.; Shi, Z.; Krishna, R.; Li, J. Cu-TDPAT, an rht-type dual-functional metal–organic framework Offering significant potential for use in H<sub>2</sub> and natural gas purification processes operating at high pressures. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (31), 16609–16618.





## **BLOQUE IV. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LOS CARBONES ACTIVADOS DE HUESOS DE CEREZA PARA LA SEPARACIÓN CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

Como se indicó en el Apartado 2.1.2, para el diseño de los equipos de adsorción es necesario conocer, no sólo el equilibrio del proceso sino la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio, es decir, la cinética de adsorción. Dicha cinética, en la mayoría de los procesos de adsorción sobre sólidos porosos, suele venir determinada por la difusión de las moléculas de adsorbato en el sistema poroso.

Para una determinada aplicación industrial, como es la purificación de biogás mediante un proceso PSA, se requiere que el adsorbente posea una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y selectividad altas, además de una rápida velocidad de adsorción. El equilibrio proporciona información sobre la capacidad máxima de adsorción de un material, mientras la cinética determina las resistencias a la transferencia de materia debidas a la difusión de los adsorbatos a través de la película gaseosa que rodea al adsorbente y a la difusión en los macro, meso y microporos del adsorbente [172].

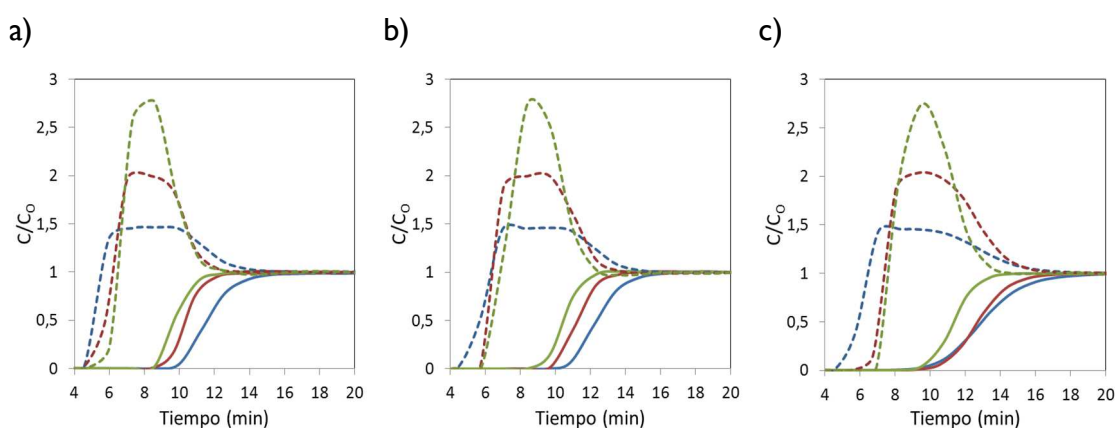
Tras evaluar los adsorbentes a través de su capacidad de adsorción en el equilibrio, mediante experimentos estáticos en termobalanza y dinámicos en un lecho fijo, se estudió su comportamiento cinético. Para la estimación de los parámetros cinéticos durante la adsorción de CO<sub>2</sub> en los diferentes carbones activados, se han seleccionado varios modelos sencillos como son el modelo de pseudo-primer orden, el de pseudo-segundo orden, y el de Avrami. Finalmente, se ha llevado a cabo un análisis del mecanismo controlante de la transferencia de materia a través del modelo de difusión intra-particular y del modelo de Boyd.

## 4.9 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

El biogás contiene, principalmente,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , y otros componentes minoritarios ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc.). Debido a que la corriente de biogás puede contener concentraciones variables de  $\text{CO}_2$  (30-65 % vol.), se han evaluado mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de diferente composición (30/70, 50/50 y 65/35 % vol.).

Se obtuvieron las curvas de ruptura de los carbones activados biomásicos así como del carbón activado comercial Calgon BPL, en las mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en condiciones isotermas, a  $30^\circ\text{C}$ , y presión atmosférica en el reactor de lecho fijo descrito en el Apartado 3.5.2. Al igual que en los experimentos anteriores (*Bloque III*), se realizaron seis ciclos consecutivos de adsorción-desorción hasta saturación y regeneración completa del adsorbente, respectivamente. Las características de los distintos lechos de adsorción se han indicado en la Tabla 4.15 del *Bloque III*.

La Figura 4.19 muestra los perfiles de las curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a  $30^\circ\text{C}$  y presión atmosférica en función de la composición de la alimentación para los tres carbones activados.



**Figura 4.19** Curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  (líneas sólidas) y  $\text{CH}_4$  (líneas discontinuas) para CS- $\text{H}_2\text{O}$  (a), CS- $\text{CO}_2$  (b) y Calgon BPL (c). 30/70 % vol.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (color azul), 50/50 % vol.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (color rojo), 65/35 % vol.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (color verde).

Al igual que en las curvas de ruptura obtenidas para una mezcla equimolar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a distintas presiones (véase Apartado 4.7) se pueden diferenciar claramente tres fases: i) la fase de ruptura, donde el componente más débil ( $\text{CH}_4$ ) rompe rápidamente a través del lecho; ii) la fase de competición, donde  $\text{CH}_4$  exhibe el llamado roll-up debido a la adsorción preferencial de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{CH}_4$  y, por último, iii) la fase de saturación, donde los adsorbentes alcanzan la capacidad máxima de adsorción. La amplitud del roll-up es una medida de la competición por los sitios de adsorción entre el  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ; es mayor cuando una gran cantidad de  $\text{CH}_4$  es reemplazada por  $\text{CO}_2$ . En nuestro caso, se observa que el roll-up es mayor pero más estrecho cuanto mayor es la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la corriente de alimentación.

El tiempo transcurrido entre la ruptura de ambos adsorbatos, indicativo de la calidad de la separación, decrece en el siguiente orden. 30/70 > 50/50 > 65/35 % vol.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Analizando la forma de las curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  en más detalle, se observa que la muestra Calgon BPL presenta una zona de transferencia de materia más ancha que los carbones activados biomásicos (entre el punto de ruptura y el de saturación) en todo el rango de composiciones evaluadas. Por lo tanto, la transferencia de materia de  $\text{CO}_2$  dentro de los poros de CS- $\text{CO}_2$  y CS- $\text{H}_2\text{O}$  podría verse favorecida con respecto a la de Calgon BPL. En relación a  $\text{CH}_4$ , prácticamente no hay diferencias entre los tres carbones activados indicando que la cinética de adsorción de  $\text{CH}_4$  no es particularmente relevante para la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en estudio.

#### **4.10 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE $\text{CO}_2$**

A través de estos estudios se ha analizado la cinética de adsorción de  $\text{CO}_2$  asociada a la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mediante adsorción en CS- $\text{CO}_2$ , CS- $\text{H}_2\text{O}$  y Calgon BPL. Los valores experimentales de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  se

han ajustado a tres modelos cinéticos: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y el modelo de Avrami.

Con el fin de evaluar la bondad de los ajustes se han empleado dos funciones diferentes: el coeficiente de determinación no lineal ( $R^2$ ) y la desviación relativa entre los datos experimentales de adsorción de  $\text{CO}_2$  y los valores calculados por cada modelo ( $\Delta q$  (%)). El coeficiente de determinación se ha calculado de la siguiente forma:

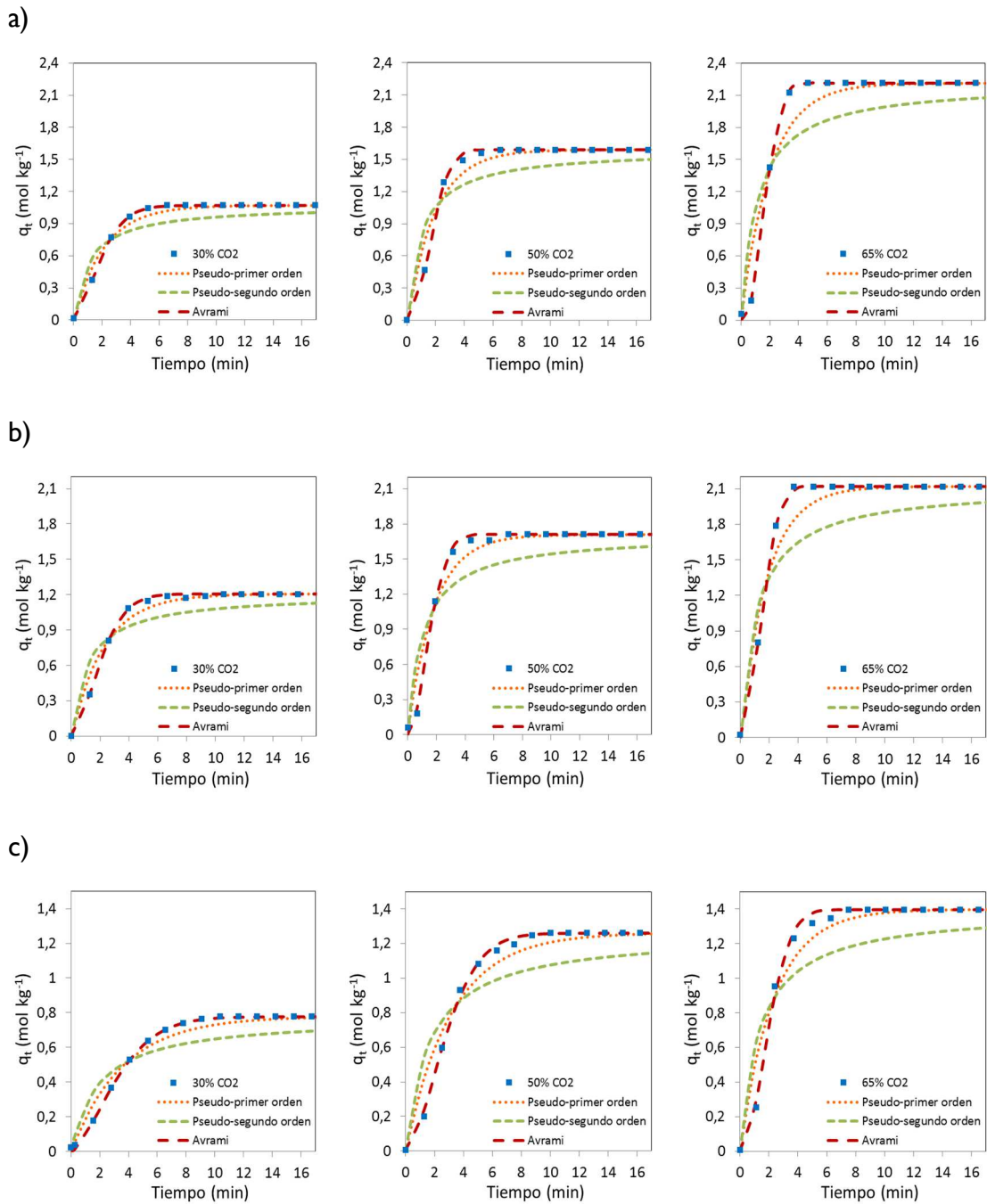
$$R^2 = 1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n (q_{t(\text{exp})} - q_{t(\text{model})})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{t(\text{exp})} - \overline{q_{t(\text{exp})}})^2} \right) \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \quad \text{Ecuación 4.11}$$

Mientras que la desviación existente entre los datos que estima el modelo, y los datos experimentales, ha sido calculada mediante la siguiente expresión:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{t(\text{exp})} - q_{t(\text{model})})_i^2}{n-1}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.12}$$

donde los subíndices “exp” y “model” representan los valores experimentales y estimados, respectivamente,  $\overline{q_{t(\text{exp})}}$  es la media de la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente,  $n$  representa el número de datos experimentales ajustados para cada muestra desde el inicio de la etapa de adsorción hasta alcanzar el equilibrio ( $q_t/q_e=1$ ) y  $p$  es el número de parámetros del modelo [173]. Cuanto más cercano a la unidad sea  $R^2$  y menor sea la desviación entre los datos experimentales y los estimados, mejor será la predicción realizada por el modelo.

En la Figura 4.20 se muestra la evolución con el tiempo de las cantidades adsorbidas de  $\text{CO}_2$  en los tres carbones activados durante los experimentos dinámicos y los perfiles resultantes del ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos. Para dicho ajuste el tiempo  $t=0$  fue seleccionado como el punto de inflexión ( $dq_t/dt \neq 0$ ) de las curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  (véase Figura 4.19).



**Figura 4.20** Comparación de las cantidades adsorbidas de CO<sub>2</sub> experimentales y estimadas sobre CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b) y Calgon BPL (c) a 30 °C y presión atmosférica en función de la composición de la corriente de entrada. Valores experimentales (puntos sólidos) y valores estimados por los modelos cinéticos (líneas discontinuas).

El modelo de Avrami es que el mejor ajusta los datos experimentales. Los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden presentan limitaciones para ajustar adecuadamente los perfiles de adsorción de CO<sub>2</sub> en los distintos adsorbentes. A pesar de que el modelo de pseudo-primer orden reproduce los valores experimentales con buena precisión en las últimas etapas de la curva de ruptura, a tiempos bajos el modelo sobreestima la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y la subestima al aproximarse al equilibrio. Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden sobreestima los valores experimentales en las primeras etapas de adsorción y los subestima en las últimas etapas, de forma que estima valores de capacidad de adsorción en el equilibrio inferiores a los reales.

Los valores de los parámetros cinéticos calculados para cada modelo y los correspondientes coeficientes de correlación ( $R^2$ ) y errores asociados ( $\Delta q(\%)$ ) se muestran en la Tabla 4.17.

**Tabla 4.17** Parámetros y ajustes de los modelos cinéticos.

CO <sub>2</sub> (% vol.)	Muestra	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden			Avrami			
		$k_f$	$\Delta q$	$R^2$	$k_s$	$\Delta q$	$R^2$	$k_A$	$n_A$	$\Delta q$	$R^2$
30	CS-H <sub>2</sub> O	0,465	7,622	0,960	0,829	14,737	0,849	0,441	1,556	0,444	1,000
	CS-CO <sub>2</sub>	0,433	9,243	0,976	0,703	17,579	0,915	0,410	1,643	1,333	0,999
	BPL	0,280	5,239	0,966	0,660	10,334	0,869	0,267	1,529	0,833	0,999
50	CS-H <sub>2</sub> O	0,511	17,034	0,919	0,618	27,172	0,795	0,489	2,049	3,621	0,995
	CS-CO <sub>2</sub>	0,548	18,980	0,920	0,547	30,738	0,790	0,540	1,894	3,840	0,995
	BPL	0,314	10,649	0,943	0,464	19,208	0,814	0,301	1,663	2,847	0,995
65	CS-H <sub>2</sub> O	0,499	32,872	0,843	0,408	37,732	0,680	0,505	2,334	0,443	1,000
	CS-CO <sub>2</sub>	0,542	22,768	0,871	0,412	31,959	0,746	0,556	1,957	0,000	1,000
	BPL	0,425	16,069	0,902	0,521	24,484	0,773	0,421	1,929	4,725	0,987

Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos para el ajuste de los datos experimentales a través de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, son bajos comparados con los obtenidos para el modelo de Avrami,

próximos a la unidad. Además, este modelo presenta menor desviación entre los datos experimentales y los estimados, corroborando el buen ajuste observado gráficamente. Por tanto, el modelo de Avrami se ha seleccionado para continuar con el estudio de la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre los distintos carbones activados.

Los valores de los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 4.17 indican que para cada adsorbente, la constante cinética ( $k_A$ ) aumenta con la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación, debido al mayor gradiente de concentración, provocando que las moléculas de CO<sub>2</sub> se muevan más rápido hacia la superficie del adsorbente. El incremento de las constantes de transferencia de materia con el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> queda reflejado en la pendiente más pronunciada de los perfiles de la Figura 4.20.

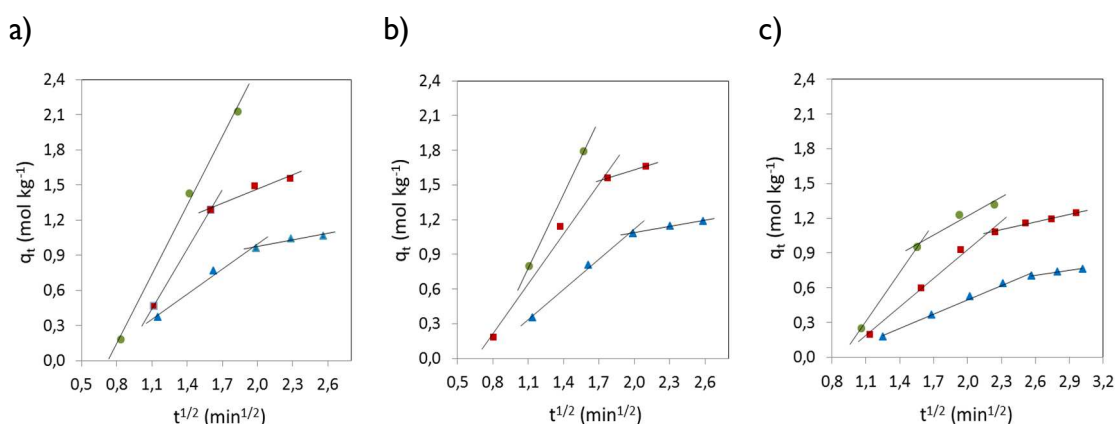
Por otro lado, los valores de las constantes de transferencia de materia ( $k_A$ ) para la adsorción de CO<sub>2</sub> en CS-H<sub>2</sub>O y CS-CO<sub>2</sub> son mayores que para el carbón comercial Calgon BPL. Por ejemplo, cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación es del 30 % vol. las constantes cinéticas son 0,441 y 0,410 min<sup>-1</sup> para CS-H<sub>2</sub>O y CS-CO<sub>2</sub>, respectivamente, mientras que para Calgon BPL se limita a 0,267 min<sup>-1</sup>. Estos valores confirman la observación previa de que los carbones activados de origen biomásico presentan mejor comportamiento cinético que el carbón activado comercial.

#### 4.11 MECANISMO DE ADSORCIÓN

En los modelos cinéticos evaluados anteriormente todas las resistencias a la transferencia de materia están agrupadas en una única constante cinética, por lo que es difícil identificar la etapa controlante y el mecanismo de transferencia de materia asociado a la adsorción de CO<sub>2</sub> en los distintos adsorbentes. Por lo tanto, con el objetivo de profundizar en el mecanismo de adsorción, los datos experimentales han sido analizados mediante dos modelos difusionales: el modelo de difusión intraparticular y el modelo de Boyd (véase Apartado 2.1.2.1).



La Figura 4.21 muestra los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intra-particular. La constante de difusión intra-particular,  $k_{id}$  ( $\text{mol kg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) ha sido estimada a partir de la pendiente de la representación de  $q_t$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) frente a la raíz cuadrada del tiempo,  $t^{1/2}$  ( $\text{min}^{-1/2}$ ). Cuando la difusión intra-particular tiene lugar, la representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  es lineal y, si pasa por el origen, la etapa limitante del proceso se debe únicamente a la difusión intra-particular [174].

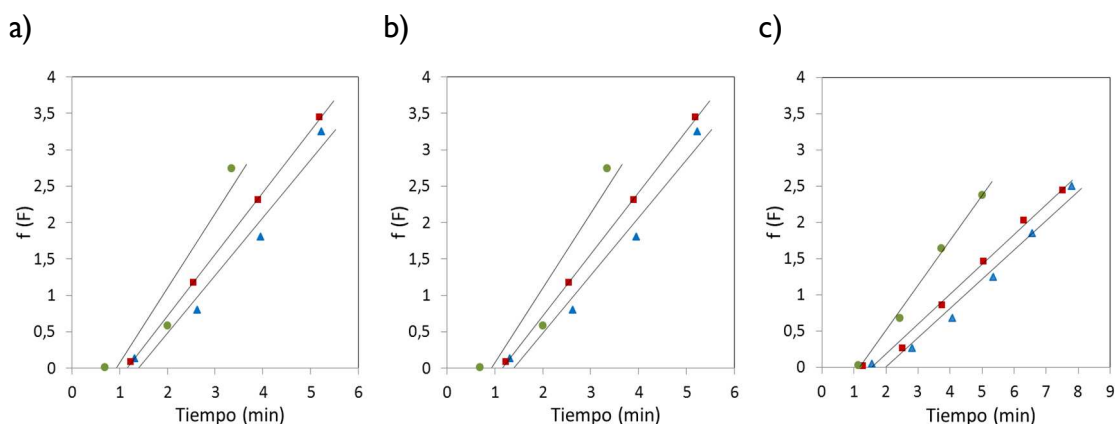


**Figura 4.21** Cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> frente a  $t^{1/2}$ . CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b) y Calgon BPL (c). Los diferentes colores representan las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la alimentación: 30 % vol. (color azul), 50 % vol. (color rojo) y 65 % vol. (color verde).

Se observa que las representaciones del modelo de difusión intra-particular no son lineales para todo el intervalo de tiempos y, por tanto, la difusión intra-particular no es la única etapa limitante en el proceso de adsorción. De hecho, se identifican dos regiones lineales diferentes que sugieren que la adsorción de CO<sub>2</sub> transcurre por difusión de CO<sub>2</sub> en la película fluida o capa límite (primer tramo lineal) y por difusión intra-particular (segundo tramo lineal). Sin embargo, cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de entrada es del 65 % vol. sólo se aprecia una región lineal para los carbones activados biomásicos, aunque no pasa por el origen. Esto apunta que el modelo intra-particular es aplicable pero el proceso de adsorción se debe a diferentes mecanismos difusionales.

Con el fin de corroborar los resultados e identificar si la etapa controlante de la transferencia de materia durante la adsorción es la difusión en la película fluida (capa límite) o la difusión en la partícula (difusión en el interior del entramado de poros), se ha aplicado el modelo de Boyd.

En la Figura 4.22 se muestran las gráficas correspondientes a la representación  $f(F)$  frente al tiempo en función de las distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.22** Resultados del modelo difusional de Boyd para la adsorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CS-H}_2\text{O}$  (a),  $\text{CS-CO}_2$  (b) y Calgon BPL (c). Los diferentes colores representan las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la alimentación: 30 % vol. (color azul), 50 % vol. (color rojo) y 65 % vol. (color verde).

Todas las representaciones del modelo difusional de Boyd exhiben comportamiento lineal pero no pasan por el origen indicando, al igual que el modelo intra-particular, que el proceso de adsorción no está solamente influenciado por la difusión intra-particular.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos del ajuste a los distintos modelos se puede concluir que la transferencia de materia durante el proceso global de adsorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CS-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS-CO}_2$  y Calgon BPL está controlada por dos mecanismos principales. Sin embargo, solamente un mecanismo controla el proceso de adsorción a un determinado tiempo: durante las primeras etapas, la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la capa límite es la principal resistencia a la transferencia de materia; tras esta etapa, la difusión en la partícula (difusión en el interior del

## Capítulo 4

---

entramado de poros) es la etapa controlante del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> hasta que se alcanza el equilibrio.

El trabajo desarrollado en este cuarto bloque se describe y se discute en más detalle en la *Publicación IV*.

## Publicación IV

### ***The importance of the adsorption kinetics of CO<sub>2</sub> for the dynamic separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on biomass-based carbons***

N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida  
Chemical Engineering Journal, *enviada* (MS ref. CEJ-D-16-03947)





Manuscript Number:

Title: The importance of the adsorption kinetics of CO<sub>2</sub> for the dynamic separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on biomass-based carbons

Article Type: Research Paper

Section/Category: Environmental Chemical Engineering

Keywords: Biomass-based activated carbon; Biogas; CO<sub>2</sub> capture; Breakthrough test; Kinetic model

Corresponding Author: Dr. Covadonga Pevida, PhD

Corresponding Author's Institution: Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC

First Author: Noelia Álvarez-Guitérrez, MEng

Order of Authors: Noelia Álvarez-Guitérrez, MEng; Maria Victoria Gil, PhD; Fernando Rubiera, PhD; Covadonga Pevida, PhD

Abstract: Most practical applications of solids in industry involve porous materials and adsorption processes. A correct assessment of the equilibrium and kinetics of adsorption is extremely important for the design and operation of adsorption based processes. In our previous studies we focused on the evaluation of the equilibrium of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption on cherry stone-based carbons. In the present paper the kinetics of adsorption of CO<sub>2</sub> on two cherry stone-based activated carbons (CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>), previously prepared in our laboratory, has been evaluated by means of transient breakthrough experiments at different CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed concentrations, at atmospheric pressure and 30 °C. A commercial activated carbon, Calgon BPL, has also been evaluated for reference purposes. Three models have been applied to estimate the rate parameters during the adsorption of CO<sub>2</sub> on these carbons, pseudo-first, pseudo-second and Avrami's fractional order kinetic models. Avrami's model accurately predicted the dynamic CO<sub>2</sub> adsorption performance of the carbons for the different feed gas compositions. To further investigate the mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL, intra-particle diffusion and Boyd's film-diffusion models were also evaluated. It was established that mass transfer during the adsorption of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> is a diffusion-based process and that the main diffusion mechanisms involved are intra-particle and film diffusion. At the initial stages of adsorption, film diffusion resistance governed the adsorption rate, whereas intra-particle diffusion resistance was the predominant factor in the following stages of adsorption.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## The importance of the adsorption kinetics of CO<sub>2</sub> for the dynamic separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on biomass-based carbons

N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil<sup>†</sup>, F. Rubiera, C. Pevida\*

*Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC. Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain.*

<sup>†</sup>*Present address: Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Sem Sælands vei 4, Trondheim, NO-7491, Norway*

### Abstract

Most practical applications of solids in industry involve porous materials and adsorption processes. A correct assessment of the equilibrium and kinetics of adsorption is extremely important for the design and operation of adsorption based processes. In our previous studies we focused on the evaluation of the equilibrium of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption on cherry stone-based carbons. In the present paper the kinetics of adsorption of CO<sub>2</sub> on two cherry stone-based activated carbons (CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>), previously prepared in our laboratory, has been evaluated by means of transient breakthrough experiments at different CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed concentrations, at atmospheric pressure and 30 °C. A commercial activated carbon, Calgon BPL, has also been evaluated for reference purposes. Three models have been applied to estimate the rate parameters during the adsorption of CO<sub>2</sub> on these carbons, pseudo-first, pseudo-second and Avrami's fractional order kinetic models. Avrami's model accurately predicted the dynamic CO<sub>2</sub> adsorption performance of the carbons for the different feed gas compositions. To further investigate the mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL, intra-particle diffusion and Boyd's film-diffusion models were also evaluated. It was established that mass transfer during the adsorption of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> is a diffusion-based process and that the main diffusion mechanisms involved

1

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

are intra-particle and film diffusion. At the initial stages of adsorption, film diffusion resistance governed the adsorption rate, whereas intra-particle diffusion resistance was the predominant factor in the following stages of adsorption.

\*Corresponding author. Tel.: +34 985 119 090; Fax: +34 985 297 662

E-mail address: cpevida@incar.csic.es (C. Pevida)

*Keywords:* Biomass-based activated carbon; Biogas; CO<sub>2</sub> capture; Breakthrough test; Kinetic model

## 1. Introduction

Pressure swing adsorption (PSA) has become very prominent in the purification of gases for multiple applications, namely air purification [1, 2], hydrogen separation and purification [3-6], and CO<sub>2</sub> capture [7, 8]. Due to their ability to separate carbon dioxide from methane, PSA processes are currently being extended to areas like biogas and landfill gas upgrading. This separation technology might reduce energy consumption without the need for using toxic and corrosive chemicals as in chemical absorption [9, 10].

Many types of porous media have been developed for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation such as carbon molecular sieves [11], zeolites [12], metal-organic frameworks [13], and activated carbons [14]. The main PSA technology for enriching biogas in CH<sub>4</sub> is based on zeolites, due to their high selectivity towards CO<sub>2</sub>. However, some interesting properties of activated carbons such as their high adsorption capacity at moderate pressure, hydrophobic character, significantly low cost compared to zeolites and



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

amenability to pore structure modification and surface functionalization make them highly suitable materials for gas adsorption [15]. Moreover, they can be prepared from a large variety of low cost raw materials [16-18]. Previous research conducted in our laboratory has successfully demonstrated the great potential of cherry stone-based carbons for biogas upgrading. They were tested for their CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> equilibrium adsorption capacities at high pressures under static [19] and dynamic conditions in a purpose-built lab-scale fixed-bed unit [20].

For industrial application, a promising adsorbent must exhibit not only a high CO<sub>2</sub> adsorption capacity and selectivity, but also a rapid adsorption rate. Such requirements make it necessary to have an adequate understanding of adsorption kinetics [21]. In other words, a knowledge of both equilibrium and kinetic studies is necessary to evaluate the effectiveness of any adsorption process. Equilibrium studies give an insight into the maximum gas storage capacity attainable by an adsorbent, while kinetic parameters provide information about mass transfer resistances arising from the diffusion of sorbates through the external film, macropores and micropores of the adsorbent [22].

Currently, the literature provides a wide number of kinetic models [23, 24] which can generally be classified as adsorption reaction models and adsorption diffusion models. Because of the complexity involved in the prediction of kinetic parameters, a typical approach consists in fitting experimental data to a series of established models, and selecting the one that provides the best fit. These models lump the mass transfer resistances that can retard the adsorption process (i.e.: external diffusion in the film surrounding the particle, diffusion into the pore system, and surface diffusion) into a single overall mass transfer coefficient.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

To assess the suitability of our adsorbents for the separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> the current contribution investigates the kinetic performance of CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>, two cherry stone-based activated carbons, a detailed characterization of which is provided elsewhere [25] and of a commercially available activated carbon Calgon BPL. Dynamic adsorption experiments were carried out in a purpose-built lab-scale fixed-bed unit at different CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed concentrations, at atmospheric pressure and at 30°C. Three kinetic models were used to estimate the rate parameters during the adsorption of CO<sub>2</sub> on these carbons: pseudo-first order, pseudo-second order and Avrami's fractional order kinetic models. Finally, a fundamental analysis of the mass transfer mechanism controlling CO<sub>2</sub> adsorption on these carbons was performed on the basis of the intra-particle diffusion and the Boyd's film-diffusion models.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Two biomass-based activated carbons (CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>) previously prepared in our laboratory from cherry stones, a low-cost biomass residue from the Spanish food industry, have been evaluated as adsorbent materials. Moreover, a commercial activated carbon, Calgon BPL (4x10), has been chosen as a reference for comparison purposes.

CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub> were prepared following a single-step procedure using steam (CS-H<sub>2</sub>O) or CO<sub>2</sub> (CS-CO<sub>2</sub>) as activating agents. A fully detailed chemical and textural characterization of these carbons has been reported elsewhere [25]. The CS-H<sub>2</sub>O presents an apparent BET surface area of 998 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a total pore volume ( $V_p$ ) of 0.53 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and micropore ( $W_{0,N_2}$ ) and narrow micropore ( $W_{0,CO_2}$ ) volumes of 0.38 and

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

0.33 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively; whereas CS-CO<sub>2</sub> shows an apparent BET surface area of 1045 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a total pore volume of 0.48 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and - micropore and narrow micropore volumes of 0.40 and 0.35 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. Calgon BPL is a bituminous coal-based carbon that is activated at high temperature with steam. Its main textural characteristics are:  $S_{BET} = 1129 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 0.50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $W_{0,N_2} = 0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $W_{0,CO_2} = 0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , and a real density of 2.14 g cm<sup>-3</sup>. It is therefore a microporous activated carbon with suitable characteristics for CO<sub>2</sub> adsorption. More details about its chemical and textural characteristics can be found elsewhere [20, 26].

## 2.2. Fixed bed adsorption-desorption experiments

In order to evaluate the dynamic performance of the studied adsorbents for separating CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas streams, breakthrough experiments with binary gas mixtures were conducted in a lab-scale fixed-bed reactor with a length of 13.3 cm and an internal diameter of 1.3 cm. A detailed description of the system can be found elsewhere [20, 26].

The column was packed with the activated carbons in order to assess the dynamics of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> during the experiments. The breakthrough tests consisted of six consecutive two-step adsorption-desorption cycles in which the adsorbent reached saturation point (maximum adsorption capacity of the adsorbed components) during the adsorption step and - was completely regenerated during the desorption step. Simulated biogas streams with different CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> compositions (30/70, 50/50, and 65/35 vol. %, respectively) were fed into the adsorption unit and the adsorption performance of the samples was evaluated at a temperature of 30 °C and at atmospheric pressure.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

In a representative cyclic adsorption-desorption experiment the adsorbent was initially dried by flowing He ( $50 \text{ mL min}^{-1}$  STP) for 60 min at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  and at atmospheric pressure. After the drying step, the bed was cooled down to the adsorption temperature ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in a preconditioning step of 20 min, during which  $50 \text{ mL min}^{-1}$  STP of He was made to flow through the system. Adsorption was then begun by feeding the selected  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture into the pre-conditioned column for 60 min. A total feed gas flow rate of  $30 \text{ mL min}^{-1}$  STP was kept constant during the adsorption step. The  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  concentrations in the gas stream exiting the adsorption column were continuously monitored as a function of time (breakthrough curve) by means of a micro gas chromatograph until the composition approached the inlet gas composition set point, i.e., until saturation was reached. Afterwards, the adsorbed  $\text{CO}_2$  was completely desorbed by raising the temperature of the bed to  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  for 60 min at a He flow rate of  $50 \text{ mL min}^{-1}$  STP. The equilibrium  $\text{CO}_2$  adsorption capacity and breakthrough time,  $t_b$ , were calculated on the basis of an average of six consecutive cycles. The repeatability of the breakthrough curves was also assessed. The equilibrium adsorption capacities of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  were determined by applying a mass balance to the bed as well as accounting for the gas accumulated in intraparticle voids and dead space [26].

Blank experiments were also conducted at  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  and at the different  $\text{CO}_2$  feed concentrations using a bed packed with glass beads of approximately 3 mm diameter. By means of these experiments it was possible to account for extra-column effects (e.g., gas holdup) during the breakthrough tests. The breakthrough curves of the carbons were also corrected with these blanks to determine the kinetic parameters.

### 2.3. Kinetic studies

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

### 2.3.1. Adsorption rate

Among the properties expected of a good adsorbent, fast adsorption kinetics is one of the most critical since the residence time required for the completion of the adsorption process, adsorption bed size and, consequently, unit capital costs are all intrinsically associated with the rate of adsorption [27, 28]. Most kinetic studies are directed at predicting the rate-limiting step and obtaining a conceptual understanding of the mechanism associated with the adsorption [29]. Among the existing empirical kinetic models, we have considered two of the most extensively applied, namely, Lagergen’s pseudo-first and pseudo-second order kinetic models. In addition, a recently developed fractional order kinetic model . based on Avrami’s kinetic model of particle nucleation was also evaluated [30]. It is worth noting that this model has already been applied to predict the adsorption kinetics of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized adsorbents [31], and is therefore relevant to our research.

In these models, all the mass transfer resistances to adsorption such as external diffusion, pore diffusion and surface adhesion are lumped together [32]. It is assumed that the difference between the equilibrium concentration and the average adsorbed-phase concentration is the driving force for adsorption. These models are based on kinetic and diffusion observations at laboratory scale and have been strategically selected since all of them have been identified as suitable for describing the performance of fixed-bed adsorbers [33]. To determine the characteristic kinetic parameters, the experimental data are fitted to the previously mentioned kinetic models. The transformation of nonlinear kinetic equations into linear forms is dependent on the method used to linearize the kinetic equation and it is generally prone to error [34].

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Therefore, to estimate the kinetic parameters we have employed the original form of each kinetic model.

#### 2.3.1.1. Pseudo-first order model

The earliest work reporting a kinetic study was carried out by Lagergren in 1898 [35]. This pseudo-first order model is based on the assumption that the adsorption rate is proportional to the number of free adsorption sites. The model which is often applied to liquid phase adsorption is represented by Equation 1:

$$dq_t/dt = k_f(q_e - q_t) \quad \text{Equation 1}$$

where  $q_e$  and  $q_t$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) represent the amount of  $\text{CO}_2$  adsorbed at equilibrium and at a given time, respectively and  $k_f$  ( $\text{min}^{-1}$ ) is the first order rate constant. With the boundary conditions of  $t=0, q_t=0$  and  $t=\infty, q_t=q_e$ , Equation 1 can be expressed as follows:

$$q_t = q_e \left( 1 - \exp(-k_f t) \right) \quad \text{Equation 2}$$

The pseudo-first order model represents a reversible interaction between adsorbent and adsorbate which is suitable for predicting the physical adsorption of  $\text{CO}_2$  on solid sorbents [28, 36].

#### 2.3.1.2. Pseudo-second order model

Apart from the pseudo-first-order, the pseudo-second-order model is also often encountered in the literature [24]. The mathematical form of the pseudo-second order equation was first proposed by Blanchard et al. to describe the kinetics of heavy metal removal by natural zeolites [37].

This model is based on the assumption that the adsorption rate is proportional to the square of the number of vacant adsorption sites. The model can be expressed as:

$$dq_t/dt = k_s(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation 3}$$

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

where,  $k_s$  ( $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) is the second order kinetic constant. With the boundary conditions of  $t=0, q_t=0$  and  $t=\infty, q_t=q_e$ , the adsorption capacity at a given time can be expressed as follows:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_s t}{1 + q_e k_s t} \quad \text{Equation 4}$$

The pseudo-second-order model assumes that the interaction between adsorbent and adsorbate is caused by the strong binding of gas molecules to the surface of the adsorbent and has been found suitable for predicting  $\text{CO}_2$  sorption behavior based on chemical interactions [38]. This model is also useful for describing solids diffusion rate controlled processes that cannot be properly described by the pseudo-first order model. The high efficiency of the equation for correlating a broad spectrum of kinetic data originating from diverse systems suggests that more than one single kinetic model may be involved. This is obviously related to the fact that each known theoretical ground of the pseudo-second order model is based on fundamental theories of surface reactions [39].

### 2.3.1.3. Avrami's fractional model

Avrami's fractional order kinetic model was originally developed to simulate phase transition and crystal growth of materials [30]. The general form of the model is written as follows:

$$dq_t/dt = k_A^{n_A} t^{n_A-1} (q_e - q_t) \quad \text{Equation 5}$$

where  $k_A$  is the Avrami kinetic constant, and  $n_A$  is the Avrami exponent reflecting mechanism changes that may take place during the adsorption process [40, 41]. It also represents the dimensionality of growth of adsorption sites:  $n_A = 2$  for one-dimensional growth,  $n_A = 3$  for two-dimensional growth, and  $n_A = 4$  for three-dimensional growth

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

[42]. In the case of homogeneous adsorption in which the probability of adsorption occurring is equal for any region for a given time interval,  $n_A = 1$  [43, 44]. An Avrami exponent of exactly 2 indicates perfect one-dimensional growth for adsorption sites which are forming continuously and at a constant rate [42]. The integrated form of Equation 5 is:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-(k_A t)^{n_A})) \quad \text{Equation 6}$$

#### 2.3.1.4. Validation of the kinetic model

To quantitatively evaluate the goodness of fit of the three kinetic models two different error functions, the nonlinear coefficient of determination ( $R^2$ ) and the residual sum of squares between the experimental mass uptake and that given by the model ( $\Delta q$ ), were evaluated. The coefficient of determination, which determines how well the data points fit the model, was calculated as follows [31]:

$$R^2 = 1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n (q_{t(exp)} - q_{t(model)})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{t(exp)} - \overline{q_{t(exp)}})^2} \right) \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \quad \text{Equation 7}$$

The residual sum of squares, which reflects the deviation between the experimental results and the values predicted by the kinetic models, can be calculated using the following equation:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{t(exp)} - q_{t(model)})_i^2}{n-1}} \times 100 \quad \text{Equation 8}$$

where the subscripts “exp” and “model” refer to the measured and model predicted values of the amount adsorbed, respectively;  $\overline{q_{t(exp)}}$  is the average value of the experimental data;  $n$  represents the number of experimental data points fitted for each sample (from the beginning of the mass uptake up to equilibrium ( $q/q_e=1$ )) and  $p$  is the number of parameters of the model [31]. Values of  $R^2$  close to 1 and a small error



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

function indicate that the model is able to successfully describe the kinetics of the adsorption process.

### 2.3.2. Adsorption mechanism

The kinetic models described above are convenient for predicting the adsorption behavior of CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub>, and Calgon BPL. However, because all the adsorption resistances are lumped together, it is difficult to distinguish the rate-limiting step occurring during the adsorption stages. For porous sorbents such as activated carbons, diffusion effects may be quite important and so the physical meaning of the evaluated rate constant must be determined in order to be able to know the mass transfer mechanism involved [45]. An adsorption process can be governed by either a single step or a combination of steps that include (i) transport of the adsorbate from the bulk through the gas film to the exterior surface of the adsorbent (film diffusion); (ii) transport of the adsorbate from the exterior surface into the pores of the adsorbent (intra-particle diffusion); (iii) adsorption of the adsorbate onto the active site of the inner and outer surface of the adsorbent. Most commonly, the rate of adsorption is controlled by film diffusion or intra-particle diffusion or both [46].

#### 2.3.2.1. Intra-particle diffusion model

Weber and Morris [47] postulated the intra-particle diffusion model based on Fick's second law, represented by Equation 9. This model can be used to identify consecutive stages of mass transfer during the adsorption process.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad \text{Equation 9}$$

where  $q_t$  is the amount adsorbed at any particular time (mol kg<sup>-1</sup>),  $k_{id}$  is the intra-particle diffusion rate constant (mol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>) and  $C$  (mol kg<sup>-1</sup>) refers to the thickness of the boundary layer. According to the Weber-Morris model the plot of  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  should

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

give a straight line if diffusion plays a role in the rate of adsorption and this line should pass through the origin if intraparticle diffusion is the sole rate-controlling step.

Nevertheless, it is common to see multi-linearity on the  $q_t - t^{1/2}$  plot, which indicates that the adsorption mechanism consists of different stages. Most frequently, three steps in the intra-particle diffusion model can be identified, the first one corresponding to the external diffusion adsorption or boundary layer diffusion, the second one to the gradual stage of adsorption (i.e., intra-particle diffusion, strictly speaking) and the third one to the final equilibrium stage [28]. However, it is generally accepted that the third step is very rapid and does not represent the rate-determining step [48]. In general, the slope of the line in each stage is called the rate parameter  $k_{id,i}$  (where  $i$  stands for the stage number) and the lowest slope corresponds to the rate-controlling step [28].

#### 2.3.2.2. Boyd's film-diffusion model

Boyd's model was originally proposed for intra-particle diffusion in a spherical particle, although it is better known as Boyd's film-diffusion model. Given that the CO<sub>2</sub> molecule has to diffuse through the gas film before being adsorbed, the film-diffusion model may be useful for distinguishing whether this external mass transfer resistance is the rate-limiting step. Moreover, whenever two adsorbates are present in the gas mixture, there is the possibility of external resistance to mass transfer.

Boyd's film-diffusion model assumes that the gas film surrounding the adsorbent particle is the main resistance to adsorption of the adsorbate [49]. This model is expressed as follows:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad \text{Equation 10}$$

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

where  $F$  is the fractional adsorption capacity at a given time ( $F=q_t/q_e$ ).  $Bt$  is a mathematical function of  $F$  such that:

$$\text{For } F > 0.85, \quad Bt = f(F) = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad \text{Equation 11}$$

$$\text{For } F < 0.85, \quad Bt = f(F) = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)} \right)^2 \quad \text{Equation 12}$$

This model can be used to predict the mechanism involved in the adsorption process through the plot of  $Bt$  against time  $t$ . If the plot gives a straight line that passes through the origin, the adsorption rate will be controlled by intra-particle diffusion. However, if the plot is not a straight line or does not pass through the origin, it can be inferred that adsorption is *also* influenced by another mass transfer mechanism: film diffusion [50, 51].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Effect of feed composition

Biogas, which is typically generated at atmospheric pressure, mainly comprises  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ . The molar fraction of  $\text{CO}_2$  in biogas may range from 0.30 to 0.65 depending on its source. The content of other contaminants such as  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , sulfur, etc., in the water-saturated mixture is below 4% and highly dependent on the source [52, 53]. Since the target gas stream from which  $\text{CO}_2$  has to be removed can have a variable  $\text{CO}_2$  content, the effect of the feed composition on the separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  needs to be investigated. We therefore evaluated three binary  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  gas streams with the following compositions in the present study: 30/70, 50/50 and 65/35 vol.%  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

Figure 1 displays the breakthrough profiles of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  at 30 °C and at atmospheric pressure for the tested activated carbons as a function of the feed composition.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

In general, three phases can be identified in the breakthrough curves: i) the breakthrough phase, where the weakest adsorbate quickly breaks through the fixed-bed column; ii) the competition phase, where CH<sub>4</sub> exhibits a so-called roll-up or roll-over due to the preferential adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>. At this point, the molar flow rate of CH<sub>4</sub> in the effluent is temporarily higher than that fed to the adsorption bed. The CH<sub>4</sub> once adsorbed is displaced by CO<sub>2</sub>, whose concentration front advances more slowly through the column than that of CH<sub>4</sub>; and finally, iii) the saturation phase, where the adsorbents are completely saturated with adsorbate that can no longer be adsorbed [54]. The amplitude of the roll-up is a measure of the competition between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for adsorption sites: it is high when a large amount of CH<sub>4</sub> is rapidly replaced by the incoming CO<sub>2</sub>. It is observed that at higher CO<sub>2</sub> partial pressures in the feed the height of the roll-up increases but it becomes narrower [20].

The time elapsed between the CH<sub>4</sub> and the CO<sub>2</sub> breakthrough is indicative of the separating capacity of the solids bed: the greater the difference in breakthrough times between both adsorbates, the greater the effectiveness of the separation. Visual inspection of the curves in Figure 1 shows that the quality of separation decreases in the order 30/70 > 50/50 > 65/35 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Figure 2 compares the behavior of the different activated carbons at each CO<sub>2</sub> partial pressure tested is compared

According to Figure 2, Calgon BPL shows longer breakthrough times of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for feed compositions where CO<sub>2</sub> accounts for more than 50 vol.%. However, when the CO<sub>2</sub> concentration in the feed is 30 vol.% (Fig. 2a), CS-H<sub>2</sub>O gives a slightly longer breakthrough time for CO<sub>2</sub> than the other carbon materials.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

If the shapes of the CO<sub>2</sub> breakthrough curves are analyzed in more detail, it is observed that Calgon BPL displays a more distended mass transfer zone (between the breakthrough point and saturation) than the biomass-based activated carbons in the whole range of CO<sub>2</sub> partial pressures tested. Therefore, mass transfer of CO<sub>2</sub> into the pores of CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O may be more favored than the commercial activated carbon. In other words, the data reveal fast kinetics for the adsorption of CO<sub>2</sub> on the cherry stone- based activated carbons. In the case of CH<sub>4</sub>, only very small differences are observed between the three carbons evaluated indicating that the kinetics of CH<sub>4</sub> adsorption may not be particularly relevant for the separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

The CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption capacities of the three carbon adsorbents at the feed compositions tested are presented in Table 1. These values stand for the average CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> uptakes over the six consecutive cycles conducted in each experiment.

As one might expect the adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> is enhanced with increasing CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations in the feed. For instance, with the increase in CO<sub>2</sub> concentration from 30 to 65 vol.%, CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O doubles and reaches 2.12 mol CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>. A similar behavior is observed for all the carbon adsorbents. This is certainly related to the enhancement of the concentration gradient that drives the adsorption process, leading an increase in mass transfer.

### 3.2. Apparent kinetic model

#### 3.2.1. Comparison of kinetic models

Throughout this section we will analyze the kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption associated to CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation by means of adsorption on CS-CO<sub>2</sub>, CS-H<sub>2</sub>O and

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Calgon BPL. In the previous section it was suggested that the kinetics of CH<sub>4</sub> adsorption might not play a significant role in this specific CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation.

Three kinetic models were considered: pseudo-first order, pseudo-second order and Avrami's fractional models. Theoretically, the adsorption of CO<sub>2</sub> on the carbons evaluated could be described with either one of these three models. However, not all models may be equally suitable for this adsorption process.

Figure 3 presents the evolution with time of the amounts of CO<sub>2</sub> adsorbed on the three carbons during the breakthrough experiments at 30°C, at atmospheric pressure and for different feed compositions. The points represent the experimental values and the dashed lines the amounts predicted by fitting the experimental data to the kinetic models. Time  $t = 0$  on these curves was selected as the inflection point ( $dq/dt \neq 0$ ) of the experimental CO<sub>2</sub> breakthrough curves (see Figures 1 and 2).

The values of the kinetic parameters calculated for each model and the corresponding correlation coefficients ( $R^2$ ) and associated errors ( $\Delta q$  (%)) are listed in Table 2.

It can be seen that the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models have certain limitations for predicting CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub>, and Calgon BPL. For instance, the pseudo-first order model overestimates the uptake of CO<sub>2</sub> in the initial stages of adsorption and underestimates the uptake when approaching the equilibrium. Nevertheless, during the final stages of adsorption the pseudo-first order prediction closely follows the trends of the experimental data and the equilibrium CO<sub>2</sub> adsorption capacities are in good agreement with the experimental values. On the other hand, the pseudo-second order model overestimates CO<sub>2</sub> uptake in the initial stages and underestimates the uptake in the final stages since it predicts much lower equilibrium

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

adsorption capacities than the experimental values. A comparison of the values of  $R^2$  and  $\Delta q$  (%) tabulated in Table 2, reveals that the pseudo-second order model gives the worst fitting of the three models: the  $R^2$  values fall within the 0.680-0.915 range and those of  $\Delta q$  (%) between 10 and 38%. As already mentioned in section 2.3.1, the pseudo-first order model might accurately represent reversible adsorption between the gas and the solid surface as equilibrium is established, while the pseudo-second order is based on the assumption that a strong adsorbate-adsorbent interaction is the rate-controlling step. Consequently, it can be concluded that CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL does not strictly respond to any of these two mechanisms and follows an intermediate path.

As can be seen in Table 2, Avrami's fractional order model suitably fits the experimental data over the range of feed composition considered, presenting the lowest error function values (maximum  $\Delta q$  of 4.7%) and values of  $R^2$  close to unity. Therefore, compared with the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models, the Avrami equation seems the most accurate approach for describing CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on the carbon adsorbents studied. The excellent quality of the fit of the Avrami model to the experimental data at low and high surface coverage is most likely associated with its ability to account for complex reaction pathways [30, 36, 55]. A further advantage of Avrami's equation is that the kinetic constant is independent of the initial concentration of the adsorbate [56]. Serna-Guerrero et al. [36] also found that the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models showed certain limitations for describing CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized mesoporous silica and reported that the best kinetic model fit was provided by Avrami's equation. This model has already been successfully

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

employed to explain kinetic processes on a wide range of adsorbents and adsorbates [41, 55, 57].

For these reasons we chose Avrami's model parameters for a more detailed analysis of the CO<sub>2</sub> adsorption mechanism on CS-CO<sub>2</sub>, CS-H<sub>2</sub>O and Calgon BPL.

### 3.2.2. Analysis of kinetic model parameters

The values of the kinetic parameters depicted in Table 2 indicate that for each carbon adsorbent, the adsorption rate constant  $k_A$  increases with an increase in the CO<sub>2</sub> concentration, due to an enhancement of the concentration gradient or driving force leading to faster transport of CO<sub>2</sub> molecules to the adsorbent surface. The increase in the mass transfer coefficient with the rise in the concentration of CO<sub>2</sub> in the feed is reflected in the significantly steeper concentration profiles (depicted in Figures 1-3). The trend observed agrees well with the data reported in the literature [58].

As we mentioned in section 2.3.1.3 the Avrami exponent ( $n_A$ ) is a fractional number that accounts for possible changes of the adsorption mechanism during the adsorption process. Instead of following a single integer-kinetic order the mechanism of adsorption might follow multiple kinetic orders that change during the contact of the adsorbate with the adsorbent. Therefore  $n_A$  is the result of multiple kinetic orders occurring in the adsorption process. A progressive increase in the values of  $n_A$  with feed concentration was observed for the carbon adsorbents. The increase in the Avrami exponent with the CO<sub>2</sub> feed concentration indicates that the adsorption of CO<sub>2</sub> seems to have more contact time dependence at elevated concentrations. The Avrami exponent,  $n_A$ , as determined from our experimental data lies in the 1.529 - 2.334 range, confirming the co-existence of different adsorption mechanisms [55].



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Furthermore, consistent with the previous observation that our biomass-based activated carbons showed a more enhanced kinetic behavior than the commercial activated carbon (see Figure 4), the calculated values of the global mass transfer coefficient ( $k_A$ ) for CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub> in the fixed bed are higher than those of Calgon BPL. As shown in Table 2, the values of  $k_A$  are 0.441 and 0.410 min<sup>-1</sup> for CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>, respectively, when feeding CO<sub>2</sub> at 30 vol.% whereas for Calgon BPL the limit is 0.267 min<sup>-1</sup>. The same pattern was observed for the other two feed concentrations tested in this work.

Moreover, the calculated values of the kinetic rate constants for the biomass based activated carbons ( $0.2 \text{ min}^{-1} < k_A < 0.6 \text{ min}^{-1}$ ) are consistent with values reported in the literature for activated carbons [59].

The estimated values for the parameter  $n_A$  in the Avrami model for the commercial activated carbon were also found to be lower than those of the biomass-based activated carbons. As previously mentioned, this parameter is related to changes in the mechanism occurring during the adsorption process so the difference between the biomass-based carbons and Calgon BPL may be indicative of different adsorption pathways.

### 3.3. Rate-limiting adsorption stage

For porous adsorbents, such as activated carbons, diffusion-based effects may be very important and so the physical significance of the evaluated rate constants needs to be properly ascertained to gain an accurate insight into mass transfer mechanisms involved.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

The possibility of intra-particle diffusion resistance controlling the adsorption of CO<sub>2</sub> on the evaluated activated carbons was explored using Equation 9. Figure 4 shows the intra-particle diffusion plots at the CO<sub>2</sub> feed concentrations tested for CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL. The intra-particle diffusion constant,  $k_{id}$  (mol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>), can be estimated from the slope of the plot of  $q_t$  (mol kg<sup>-1</sup>) versus the square root of time.

When intra-particle diffusion occurs, the plot  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  is linear and if it passes through the origin, then the rate limiting process is only due to intra-particle diffusion [60]. Figure 4 shows the intra-particle diffusion plot at different CO<sub>2</sub> partial pressures for each adsorbent tested in this work.

It is clearly observed in Figure 4 that the plots are not linear over the whole time range. They show multi-linearity for CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL. This means that intra-particle diffusion model is not the sole rate limiting mechanism in the adsorption process: more than one single kinetic stage is involved in the process of CO<sub>2</sub> adsorption on these carbons and each stage can be attributed to each linear section of the plot. Two main stages can be identified in the plots, suggesting that the adsorption of CO<sub>2</sub> concurrently occurs by diffusion of CO<sub>2</sub> through the external surface of the adsorbent (first linear region) and by intra-particle diffusion (second linear region). However, at the highest CO<sub>2</sub> partial pressure (65 vol.% CO<sub>2</sub>) only one linear region is observed for the biomass-based activated carbons (Figures 6a and 6b) but it does not pass through the origin. This might suggest that the intraparticle diffusion model is applicable but that it is not the only rate-controlling mechanism.

The values of  $k_{id}$  estimated from the slope of each linear region are tabulated in Table 3 and referred to as  $k_{id,1}$  and  $k_{id,2}$ , respectively. The  $R_i^2$ -values (with  $i = 1, 2$ )

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

obtained from fitting them to each rectilinear plot were found to be close to unity, confirming the applicability of this model.

The values of  $k_{id,1}$  are larger than  $k_{id,2}$  at any CO<sub>2</sub> partial pressure indicating that film diffusion of CO<sub>2</sub> molecules towards the carbon surfaces was relatively fast [61]. The faster uptake of CO<sub>2</sub> in the first region can be attributed to the greater availability of external surface of the activated carbons, which would assist the adsorption process during the initial stage. When the external surface area is saturated intra-particle diffusion will begin to take place and diffusion from the external to the inner sites, (i.e., macropores, mesopores and micropores) will occur. In addition, the lower  $k_{id}$  values in the second region, ascribed to intra-particle diffusion, imply that this internal mass transfer resistance may be more relevant to the rate of adsorption due to the fact that this stage occurs at a slower pace [17].

The calculated values of  $k_{id,2}$  (mol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>) are greater for the biomass-based activated carbons than for commercial Calgon BPL. In addition, the value of  $k_{id,2}$  increases with the increase in inlet CO<sub>2</sub> concentration. These results indicate that intra-particle diffusion proceeds faster in CS-CO<sub>2</sub> and CS-H<sub>2</sub>O than in Calgon BPL.

As we demonstrated in our previous study [20], the bed of Calgon BPL shows less total porosity (0.79) than that of the biomass-based adsorbents (0.84 and 0.86 for CS-H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>, respectively). To calculate the total porosity of the bed we took into account the packed bed porosity and the particle porosity [26]. It should also be pointed out that a similar bed height was established in all the breakthrough experiments. Moreover, the particle size of Calgon BPL (2-4.75 mm) is greater than that of the biomass carbons (1-3 mm). Therefore, these two differential features might explain the faster kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on the cherry stone-based carbons.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

In order to confirm our interpretations of the intra-particle diffusion model analysis about the rate-controlling step during the adsorption process, the experimental data were further analyzed by applying Boyd's film model represented by Equation 10.

Figure 5 shows the plots of  $f(F)$  versus time under different CO<sub>2</sub> partial pressures. All the plots exhibit a linear pattern but do not pass through the origin, indicating that the adsorption process is not solely influenced by intra-particle diffusion. This is in good agreement with our results from the intra-particle diffusion model. The values of the kinetic parameter  $B$  are summarized in the Table 4. They follow the same trend as that observed in the fitting of the intra-particle diffusion model: the rate constants are higher for the biomass-based activated carbons than for commercial Calgon BPL and they increase with the increase in the inlet CO<sub>2</sub> concentration.

From the above results it can be concluded that two main mechanisms are involved in mass transfer during the overall process of adsorption of CO<sub>2</sub> on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL in the range of the CO<sub>2</sub> partial pressures evaluated. However, only one mechanism governs the adsorption process at a given time: during the initial stages, film diffusion of CO<sub>2</sub> is the main resistance to mass transfer and controls the adsorption rate; once CO<sub>2</sub> has diffused through the gas film, the network of pores in the adsorbent bed make intra-particle diffusion the rate-limiting step that controls adsorption until equilibrium is attained.

**4. Conclusions**

This study presents for the first time a kinetic analysis of CO<sub>2</sub> adsorption on biomass-based activated carbon for biogas upgrading. Two activated carbons, prepared previously in our laboratory from cherry stones by physical activation in one step (CS-

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

H<sub>2</sub>O and CS-CO<sub>2</sub>), have been successfully applied for studying the adsorption and kinetics of CO<sub>2</sub>. A commercial activated carbon, Calgon BPL, was also evaluated for reference purposes.

The kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O, CS-CO<sub>2</sub> and Calgon BPL were evaluated by means of three adsorption reaction models (pseudo-first order, pseudo-second order, and Avrami's kinetic models) and two adsorption diffusion models (intra-particle and Boyd's film diffusion). The best fit of the experimental data for all adsorbents over the wide range of feed compositions tested was obtained by applying Avrami's kinetic model, with maximum values of error function of 4.7% and values of  $R^2$  close to unity. The adsorption rate constants,  $k_A$ , were found to increase with increasing CO<sub>2</sub> concentration, due to an enhanced concentration gradient leading to the faster transport of CO<sub>2</sub> molecules to the adsorbent surface. Adsorption diffusion models were applied to identify the CO<sub>2</sub> adsorption mechanism on these carbons. It was found that mass transfer during the adsorption of CO<sub>2</sub> on these carbons proceeds through a diffusion-based process involving external (film diffusion) and internal (intra-particle diffusion) resistances. At the initial stage of adsorption, diffusion through the film is dominant. When the amount of CO<sub>2</sub> in the external film reaches a certain point intra-particle diffusion takes over. In addition, the faster kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on the cherry stone-based carbons was confirmed, lending support to our previous conclusions drawn from the equilibrium of adsorption results on the suitability of these biomass-based carbons for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation.

#### Acknowledgements

1 This work has received financial support from the Spanish MINECO (Project  
2 ENE2011-23467), co-financed by the European Regional Development Fund (ERDF),  
3  
4 and from the Gobierno del Principado de Asturias (PCTI 2013-2017 GRUPIN14-079).  
5  
6  
7  
8 N.A-G. also acknowledges a fellowship awarded by the Spanish MINECO (FPI  
9 program), and co-financed by the European Social Fund.  
10  
11  
12  
13  
14

### 15 **References**

- 16  
17  
18 [1] S.U. Rege, R.T. Yang, K. Qian, M.A. Buzanowski, Air-prepurification by pressure  
19 swing adsorption using single/layered beds, *Chemical Engineering Science* 56 (2001)  
20 2745-2759.  
21 [2] M.M. Hassan, D.M. Ruthven, N.S. Raghavan, Air separation by pressure swing  
22 adsorption on a carbon molecular sieve, *Chemical Engineering Science* 41 (1986) 1333-  
23 1343.  
24 [3] A. Malek, S. Farooq, Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure  
25 swing adsorption, *AIChE Journal* 44 (1998) 1985-1992.  
26 [4] J. Stocker, M. Whysall, C.Q. Miller, "30 years of PSA technology for hydrogen  
27 purification", (1998).  
28 [5] F.V.S. Lopes, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Activated carbon for hydrogen  
29 purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and  
30 PSA performance, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 303-317.  
31 [6] S. Sircar, T.C. Golden, Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption,  
32 *Separation Science and Technology* 35 (2000) 667-687.  
33 [7] S. García, M.V. Gil, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Cyclic operation of a fixed-bed  
34 pressure and temperature swing process for CO<sub>2</sub> capture: Experimental and statistical  
35 analysis, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (2013) 35-43.  
36 [8] G.D. Pirngruber, D. Leinekugel-le-Cocq, Design of a Pressure Swing Adsorption  
37 Process for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*  
38 52 (2013) 5985-5996.  
39 [9] S. Sircar, Pressure swing adsorption, *Industrial and Engineering Chemistry Research*  
40 41 (2002) 1389-1392.  
41 [10] S. Sircar, Separation of Methane and Carbon Dioxide Gas Mixtures by Pressure  
42 Swing Adsorption, *Separation Science and Technology* 23 (1988) 519-529.  
43 [11] B.C. Bai, S. Cho, H.-R. Yu, K.B. Yi, K.-D. Kim, Y.-S. Lee, Effects of aminated  
44 carbon molecular sieves on breakthrough curve behavior in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation,  
45 *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 776-783.  
46 [12] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption Equilibrium of Methane,  
47 Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, *Journal of Chemical  
48 and Engineering Data* 49 (2004) 1095-1101.  
49 [13] P.S. Barcia, L. Bastin, E.J. Hurtado, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B. Chen, Single  
50 and multicomponent sorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in a microporous metal-organic  
51 framework, *Separation Science and Technology* 43 (2008) 3494-3521.  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 [14] V. Goetz, O. Pupier, A. Guillot, Carbon dioxide-methane mixture adsorption on  
2 activated carbon, *Adsorption* 12 (2006) 55-63.

3 [15] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their  
4 applications: current status and new trends, *Energy & Environmental Science* 4 (2011)  
5 42-55.

6 [16] Y. Sun, P.A. Webley, Preparation of activated carbons with large specific surface  
7 areas from biomass corncob and their adsorption equilibrium for methane, carbon  
8 dioxide, nitrogen, and hydrogen, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50  
9 (2011) 9286-9294.

10 [17] N.A. Rashidi, S. Yusup, A. Borhan, L.H. Loong, Experimental and modelling  
11 studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon, *Clean  
12 Technologies and Environmental Policy* 16 (2014) 1353-1361.

13 [18] A.S. González, M.G. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida, Sustainable biomass-based  
14 carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal* 230  
15 (2013) 456-465.

16 [19] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, Adsorption performance  
17 indicators for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Application to biomass-based activated carbons,  
18 *Fuel Processing Technology* 142 (2016) 361-369.

19 [20] N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, Dynamic  
20 Performance of Biomass-Based Carbons for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. Approximation to a  
21 Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading, *Energy & Fuels* (2016).

22 [21] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, L. Chen, An investigation of CO<sub>2</sub>  
23 adsorption kinetics on porous magnesium oxide, *Chemical Engineering Journal* 283  
24 (2016) 175-183.

25 [22] M.A. Sheikh, M.M. Hassan, K.F. Loughlin, Adsorption equilibria and rate  
26 parameters for nitrogen and methane on Maxsorb activated carbon, *Gas Separation and  
27 Purification* 10 (1996) 161-168.

28 [23] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, Q.-x. Zhang, Critical review in  
29 adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science* 10 (2009) 716-724.

30 [24] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process  
31 Biochemistry* 34 (1999) 451-465.

32 [25] N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, Cherry-stones-based  
33 activated carbons as potential adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: effect of the  
34 activation parameters, *Greenhouse Gases: Science and Technology* 5 (2015) 812-825.

35 [26] M.V. Gil, N. Álvarez-Gutiérrez, M. Martínez, F. Rubiera, C. Pevida, A. Morán,  
36 Carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from bio-hydrogen and biogas streams:  
37 Breakthrough adsorption study, *Chemical Engineering Journal* 269 (2015) 148-158.

38 [27] E.R. Monazam, J. Spenik, L.J. Shadle, Fluid bed adsorption of carbon dioxide on  
39 immobilized polyethylenimine (PEI): Kinetic analysis and breakthrough behavior,  
40 *Chemical Engineering Journal* 223 (2013) 795-805.

41 [28] S. Loganathan, M. Tikmani, S. Edubilli, A. Mishra, A.K. Ghoshal, CO<sub>2</sub> adsorption  
42 kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature, *Chemical  
43 Engineering Journal* 256 (2014) 1-8.

44 [29] S. Sohn, D. Kim, Modification of Langmuir isotherm in solution systems—  
45 definition and utilization of concentration dependent factor, *Chemosphere* 58 (2005)  
46 115-123.

47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

- 1 [30] E.C.N. Lopes, F.S.C. Dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, An alternative  
2 Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin  
3 chitosan membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 542-547.  
4 [31] L. Stevens, K. Williams, W.Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood, J. Wang,  
5 Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation  
6 grafting route, *Chemical Engineering Journal* 215–216 (2013) 699-708.  
7 [32] D.D. Do, H.D. Do, Non-isothermal effects on adsorption kinetics of hydrocarbon  
8 mixtures in activated carbon, *Separation and Purification Technology* 20 (2000) 49-65.  
9 [33] C.O. Castillo-Araiza, G. Che-Galicia, A. Dutta, G. Guzmán-González, C.  
10 Martínez-Vera, R.S. Ruiz-Martínez, Effect of diffusion on the conceptual design of a  
11 fixed-bed adsorber, *Fuel* 149 (2015) 100-108.  
12 [34] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of  
13 linear and non-linear method, *Journal of Hazardous Materials* 134 (2006) 277-279.  
14 [35] S. Lagergren, Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga*  
15 *Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24 (1898) 1-39.  
16  
17 [36] R. Serna-Guerrero, A. Sayari, Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-  
18 functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves, *Chemical*  
19 *Engineering Journal* 161 (2010) 182-190.  
20 [37] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by  
21 means of natural zeolites, *Water Research* 18 (1984) 1501-1507.  
22 [38] J.M. Borah, J. Sarma, S. Mahiuddin, Adsorption comparison at the  $\alpha$ -  
23 alumina/water interface: 3,4-Dihydroxybenzoic acid vs. catechol, *Colloids and Surfaces*  
24 *A: Physicochemical and Engineering Aspects* 387 (2011) 50-56.  
25 [39] W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski, Modeling of sorption kinetics: the pseudo-  
26 second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity, *Adsorption* 19 (2013)  
27 1055-1064.  
28 [40] E.W. de Menezes, E.C. Lima, B. Royer, F.E. de Souza, B.D. dos Santos, J.R.  
29 Gregório, T.M.H. Costa, Y. Gushikem, E.V. Benvenutti, Ionic silica based hybrid  
30 material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye, *Journal of*  
31 *Colloid and Interface Science* 378 (2012) 10-20.  
32 [41] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.D.S. Matos, D.S.C. Dos Anjos, Determination of  
33 kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan  
34 membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 288-295.  
35 [42] J.B. Benedict, P. Coppens, Kinetics of the Single-Crystal to Single-Crystal Two-  
36 Photon Photodimerization of  $\alpha$ -trans-Cinnamic Acid to  $\alpha$ -Truxillic Acid, *The Journal of*  
37 *Physical Chemistry A* 113 (2009) 3116-3120.  
38 [43] M. Avrami, Kinetics of phase change. I: General theory, *The Journal of Chemical*  
39 *Physics* 7 (1939) 1103-1112.  
40 [44] M. Avrami, Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase  
41 change. III, *The Journal of Chemical Physics* 9 (1941) 177-184.  
42 [45] I. Tsibranska, E. Hristova, Comparison of different kinetic models for adsorption  
43 of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulgarian Chemical*  
44 *Communications* 43 (2011) 370-377.  
45 [46] L. Ai, M. Li, L. Li, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with  
46 Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and  
47 Thermodynamics, *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011) 3475-3483.  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1 [47] W. Weber, J. Morris, Advances in water pollution research: removal of biologically  
2 resistant pollutant from waste water by adsorption, in: P. Press (Ed.) International  
3 Conference on Water Pollution Symposium, 1962, pp. 231-236.  
4 [48] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and  
5 zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research  
6 36 (2002) 2304-2318.  
7 [49] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, The Exchange Adsorption of Ions from  
8 Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics1, Journal of the American  
9 Chemical Society 69 (1947) 2836-2848.  
10 [50] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling  
11 and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon,  
12 Chemical Engineering Journal 144 (2008) 235-244.  
13 [51] P. Sharma, M.R. Das, Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solution Using  
14 Graphene Oxide Nanosheets: Investigation of Adsorption Parameters, Journal of  
15 Chemical & Engineering Data 58 (2013) 151-158.  
16 [52] W.H. Zhou, J.P. Guo, H.Y. Tan, Upgrading of methane from biogas by pressure  
17 swing adsorption, Advanced Materials Research, 2011, pp. 268-271.  
18 [53] T. Remy, E. Gobechiya, D. Danaci, S.A. Peter, P. Xiao, L. Van Tendeloo, S.  
19 Couck, J. Shang, C.E.A. Kirschhock, R.K. Singh, J.A. Martens, G.V. Baron, P.A.  
20 Webley, J.F.M. Denayer, Biogas upgrading through kinetic separation of carbon dioxide  
21 and methane over Rb- and Cs-ZK-5 zeolites, RSC Advances 4 (2014) 62511-62524.  
22 [54] L. Hauchhum, P. Mahanta, J. De Wilde, Capture of CO<sub>2</sub> from Flue Gas onto  
23 Coconut Fibre-Based Activated Carbon and Zeolites in a Fixed Bed, Transport in  
24 Porous Media 110 (2015) 503-519.  
25 [55] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, G.S. Vieira, L.E. Almeida, The removal of anionic  
26 dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using  
27 aminopropylsilica-A kinetic study, Journal of Hazardous Materials 138 (2006) 133-141.  
28 [56] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, J.C.P. Vagheti, N.M. Simon, T. Calvete, R.C.  
29 Veses, Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as  
30 adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and  
31 equilibrium study, Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1213-1222.  
32 [57] C.E. Zubieta, P.V. Messina, C. Luengo, M. Dennehy, O. Pieroni, P.C. Schulz,  
33 Reactive dyes remotion by porous TiO<sub>2</sub>-chitosan materials, Journal of Hazardous  
34 Materials 152 (2008) 765-777.  
35 [58] Q. Liu, J. Shi, S. Zheng, M. Tao, Y. He, Y. Shi, Kinetics studies of CO<sub>2</sub>  
36 adsorption/desorption on amine-functionalized multiwalled carbon nanotubes, Industrial  
37 and Engineering Chemistry Research 53 (2014) 11677-11683.  
38 [59] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Shamiri, N. Aghamohammadi, Modeling of  
39 Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon: Kinetic  
40 Analysis and Breakthrough Behavior, Energy and Fuels 29 (2015) 6565-6577.  
41 [60] C.-H. Wu, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics  
42 and thermodynamics, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 93-100.  
43 [61] M.F. Elkady, A.M. Ibrahim, M.M.A. El-Latif, Assessment of the adsorption  
44 kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye  
45 using eggshell biocomposite beads, Desalination 278 (2011) 412-423.  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Figure captions**

Figure 1. CO<sub>2</sub> (solid lines) and CH<sub>4</sub> (dashed lines) breakthrough curves for CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b), and Calgon BPL (c) with 30/70 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (blue color), 50/50 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (red color), and 65/35 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (green color).

Figure 2. CO<sub>2</sub> (solid lines) and CH<sub>4</sub> (dashed lines) breakthrough curves for CS-H<sub>2</sub>O (green color), CS-CO<sub>2</sub> (red color), and Calgon BPL (blue color) with 30/70 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (a), 50/50 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (b), and 65/35 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (c).

Figure 3. Evolved amounts of CO<sub>2</sub> adsorbed. Comparison of predicted and experimental CO<sub>2</sub> uptakes on CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b), and Calgon BPL (c) at 30°C and at atmospheric pressure as a function of the feed concentration.

Figure 4. Amount of CO<sub>2</sub> adsorbed versus  $t^{1/2}$  (intra-particle diffusion model plot): CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b), and Calgon BPL (c). Colors refer to CO<sub>2</sub> partial pressures in the feed stream: 30/70 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (blue color), 50/50 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (red color), and 65/35 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (green color).

Figure 5. Plots of Boyd's film model for CO<sub>2</sub> adsorption on CS-H<sub>2</sub>O (a), CS-CO<sub>2</sub> (b), and Calgon BPL (c) at different CO<sub>2</sub> partial pressures at 30°C and atmospheric pressure. Colors refer to CO<sub>2</sub> partial pressures in the feed stream: 30/70 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (blue color), 50/50 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (red color), and 65/35 vol.% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (green color).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

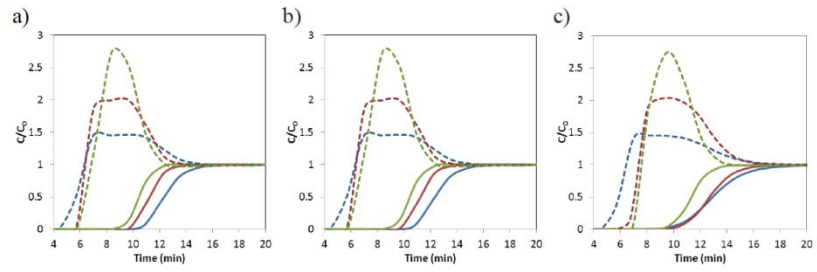


Figure 1.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

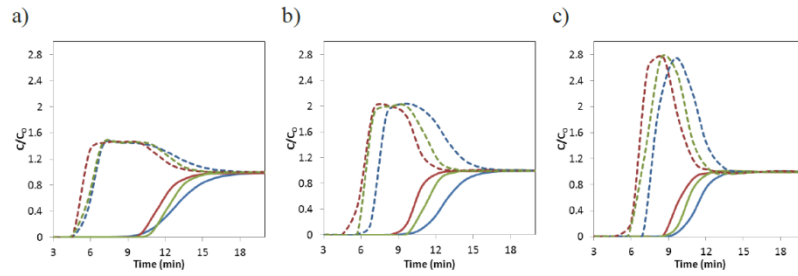


Figure 2.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

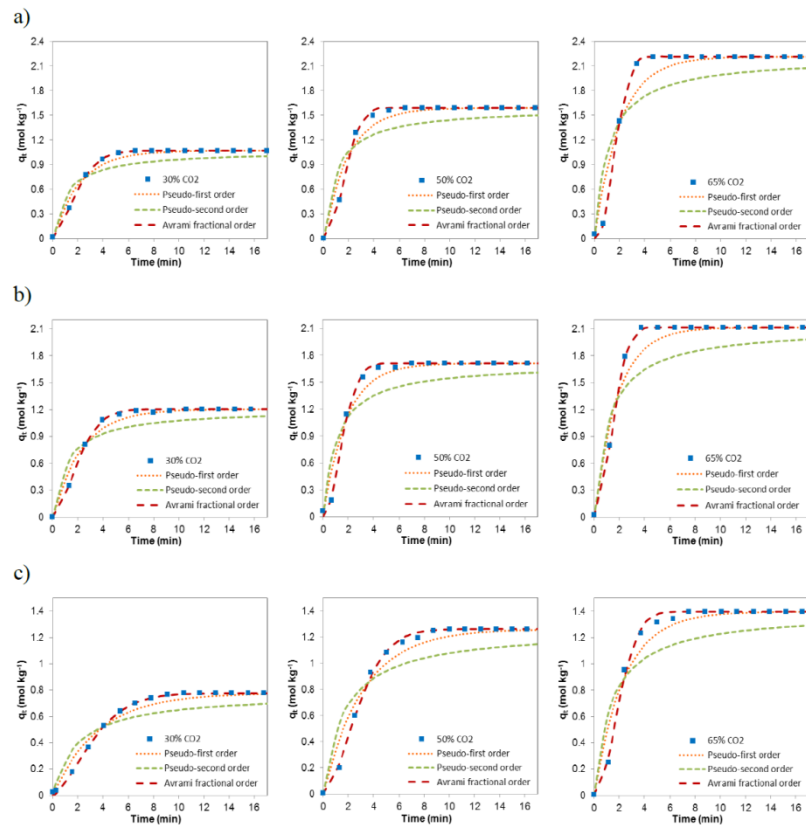


Figure 3.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

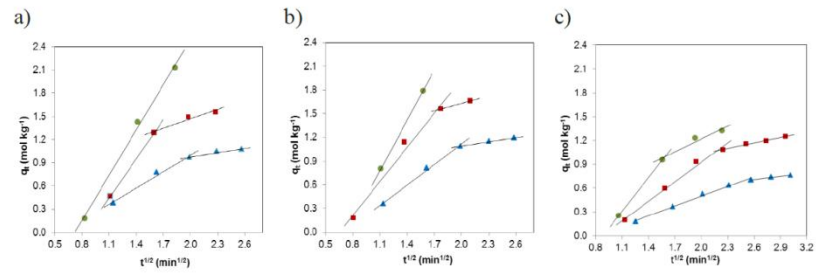


Figure 4.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

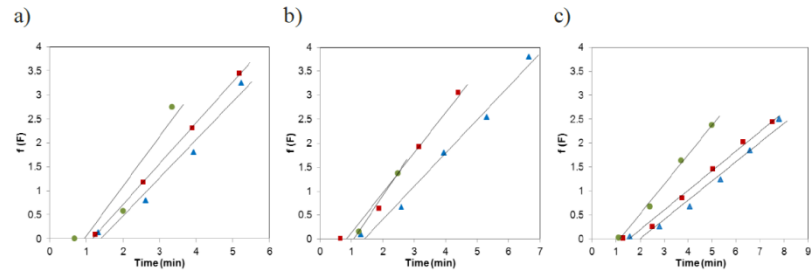


Figure 5.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 1. Adsorbed amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on CS-CO<sub>2</sub>, CS-H<sub>2</sub>O, and Calgon BPL for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations at 30 °C and at atmospheric pressure.

Adsorbent	CO <sub>2</sub> adsorption capacity (mol kg <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> adsorption capacity (mol kg <sup>-1</sup> )
<i>30% CO<sub>2</sub> - 70% CH<sub>4</sub></i>		
CS-H <sub>2</sub> O	1.04	0.68
CS-CO <sub>2</sub>	1.18	0.71
Calgon BPL	0.73	0.42
<i>50% CO<sub>2</sub> - 50% CH<sub>4</sub></i>		
CS-H <sub>2</sub> O	1.49	0.37
CS-CO <sub>2</sub>	1.63	0.47
Calgon BPL	1.17	0.32
<i>65% CO<sub>2</sub> - 35% CH<sub>4</sub></i>		
CS-H <sub>2</sub> O	2.12	0.31
CS-CO <sub>2</sub>	1.98	0.39
Calgon BPL	1.33	0.23



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 2. Kinetic model parameters for adsorption on CS-CO<sub>2</sub>, CS-H<sub>2</sub>O and Calgon BPL at 30 °C and at atmospheric pressure for different CO<sub>2</sub> concentrations in the feed.

CO <sub>2</sub> (vol.%)	Sample	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Avrami			
		$k_f$	$\Delta q$	$R^2$	$k_s$	$\Delta q$	$R^2$	$k_A$	$n_A$	$\Delta q$	$R^2$
30	CS-H <sub>2</sub> O	0.465	7.622	0.960	0.829	14.737	0.849	0.441	1.556	0.444	1.000
	CS-CO <sub>2</sub>	0.433	9.243	0.976	0.703	17.579	0.915	0.410	1.643	1.333	0.999
	BPL	0.280	5.239	0.966	0.660	10.334	0.869	0.267	1.529	0.833	0.999
50	CS-H <sub>2</sub> O	0.511	17.034	0.919	0.618	27.172	0.795	0.489	2.049	3.621	0.995
	CS-CO <sub>2</sub>	0.548	18.980	0.920	0.547	30.738	0.790	0.540	1.894	3.840	0.995
	BPL	0.314	10.649	0.943	0.464	19.208	0.814	0.301	1.663	2.847	0.995
65	CS-H <sub>2</sub> O	0.499	32.872	0.843	0.408	37.732	0.680	0.505	2.334	0.443	1.000
	CS-CO <sub>2</sub>	0.542	22.768	0.871	0.412	31.959	0.746	0.556	1.957	0.000	1.000
	BPL	0.425	16.069	0.902	0.521	24.484	0.773	0.421	1.929	4.725	0.987

$$k_f [=] \text{min}^{-1}, k_s [=] \text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}, k_A [=] \text{min}^{-1}, \Delta q [=] \%$$

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Table 3.** Parameters from linear fitting of the intra-particle diffusion model.

CO <sub>2</sub> (vol %)	Sample	$k_{id,1}$	$R_1^2$	$k_{id,2}$	$R_2^2$
30	CS-H <sub>2</sub> O	0.713	0.984	0.188	0.929
	CS-CO <sub>2</sub>	0.865	0.993	0.178	0.993
	BPL	0.410	0.991	0.140	0.996
50	CS-H <sub>2</sub> O	1.696	1	0.405	0.950
	CS-CO <sub>2</sub>	1.437	0.985	0.319	1
	BPL	0.816	0.986	0.224	0.986
65	CS-H <sub>2</sub> O	1.958*	0.996*	—	—
	CS-CO <sub>2</sub>	2.132*	1*	—	—
	BPL	1.413	1	0.544	0.942

$k_{id,1}, k_{id,2}$  [=] mol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>, \* $k_{id}$  and  $R^2$  for the single rectilinear plot.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Table 4.** Kinetic parameter  $B$  estimated from the fitting of Boyd's film-diffusion model.

CO <sub>2</sub> (vol %)	Sample	$B$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
30	CS-H <sub>2</sub> O	0.793	0.971
	CS-CO <sub>2</sub>	0.691	0.988
	BPL	0.402	0.974
50	CS-H <sub>2</sub> O	0.850	0.999
	CS-CO <sub>2</sub>	0.833	0.983
	BPL	0.410	0.991
65	CS-H <sub>2</sub> O	1.032	0.902
	CS-CO <sub>2</sub>	0.977	1
	BPL	0.618	0.974

*CAPÍTULO 5*

**CONCLUSIONES / CONCLUSIONS**



Del estudio realizado y expuesto en la presente Memoria de Tesis Doctoral sobre la preparación de adsorbentes microporosos a partir de huesos de cereza y su evaluación para la captura de CO<sub>2</sub> de una corriente de biogás, se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

#### BLOQUE I

- De acuerdo a los resultados de la Metodología de Superficies de Respuesta, la variable más influyente durante el proceso de activación en una sola etapa, sin carbonización previa, utilizando dióxido de carbono ha sido la temperatura, mientras que en el caso de utilizar vapor de agua como agente activante la variable más significativa fue el rendimiento de sólido. La velocidad de calentamiento no ha presentado un efecto estadísticamente significativo sobre la captura de CO<sub>2</sub> en ninguno de los dos casos.
- Los valores máximos de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C y presión atmosférica han sido: 11,45 % en masa cuando el precursor fue activado con dióxido de carbono y 10,56 % para la muestra activada con vapor de agua.
- A partir de los resultados obtenidos de la caracterización textural de los materiales se puede concluir que los dos agentes activantes tienen un impacto ligeramente diferente en el desarrollo textural: la activación con dióxido de carbono promueve el desarrollo de microporosidad mientras que el vapor de agua desarrolla micro y mesoporosidad.
- Se ha puesto de manifiesto que los adsorbentes preparados en nuestro laboratorio, a partir de huesos de cereza, presentan capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica superiores a las de otros adsorbentes carbonosos de referencia.

#### BLOQUE II

- El estudio del equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> entre 30 y 70 °C mediante experimentos estáticos, indica que los adsorbentes biomásicos presentan mayor afinidad por el CO<sub>2</sub> que por el CH<sub>4</sub>. El calor isósterico de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales es del orden de 18-23 kJ mol<sup>-1</sup>. Este

valor es característico de procesos de fisorción y es significativamente inferior al presentado por otros adsorbentes como zeolitas o ciertos MOFs.

- Los adsorbentes preparados a partir de huesos de cereza, presentan selectividades similares, e incluso superiores, a las de otros adsorbentes carbonosos de referencia para adsorber  $\text{CO}_2$  de una corriente de biogás,.
- De acuerdo a los valores obtenidos del indicador de rendimiento *API*, la muestra activada con dióxido de carbono ( $\text{CS-CO}_2$ ) presentó mejores resultados que la muestra activada con vapor de agua ( $\text{CS-H}_2\text{O}$ ), indicando que  $\text{CS-CO}_2$  es mejor adsorbente para la separación de  $\text{CO}_2$  de una mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  típica de una corriente de biogás. Sin embargo, en términos del parámetro de selección *S*,  $\text{CS-H}_2\text{O}$  mostró mejor rendimiento. Estos resultados sugieren la importancia que presenta la incorporación del calor isostérico de adsorción al análisis del rendimiento en el equilibrio de adsorción.

### BLOQUE III

- Los estudios de adsorción dinámicos llevados a cabo en dispositivo de adsorción de lecho fijo, utilizando mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y diferentes presiones (1, 3, 5 y 10 bar), han confirmado que los adsorbentes biomásicos presentan elevada selectividad por el  $\text{CO}_2$ , y que es posible separar el  $\text{CO}_2$  de una mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  representativa de una corriente de biogás. Además, los adsorbentes pueden ser regenerados fácilmente, recuperando su capacidad de adsorción inicial.
- La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  está estrechamente relacionada con determinadas características texturales de los adsorbentes. Así, del estudio de correlación entre los parámetros texturales y la capacidad de adsorción, se extraen las siguientes conclusiones:
  - A presiones  $< 10$  bar el parámetro que más influye sobre la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los adsorbentes es el volumen de microporos. A medida que la presión se aproxima a condiciones

atmosféricas, el tamaño de los microporos estrechos empieza a ser también relevante.

- La capacidad de trabajo de los adsorbentes aumenta con la presión. Sin embargo, a 10 bar el lapso de tiempo entre las curvas de ruptura de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  se reduce drásticamente para CS- $\text{CO}_2$  y Calgon BPL, dificultando la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , debido a la co-adsorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .
- De acuerdo con los parámetros analizados, bajo las mismas condiciones experimentales y, a pesar de la similitud de los tiempos de ruptura, el comportamiento de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza fue superior al del carbón activado comercial Calgon BPL.

#### BLOQUE IV

- Los modelos seleccionados para evaluar la cinética de adsorción de  $\text{CO}_2$  en los carbones activados han concluido que el mejor ajuste corresponde al modelo de Avrami. A partir de este modelo se han estimado coeficientes globales de transferencia de materia mediante el ajuste de las curvas de ruptura experimentales.
- Los valores de los coeficientes de transferencia de materia confirman que los carbones activados de origen biomásico presentan mejor comportamiento cinético que el carbón activado comercial Calgon BPL.
- Mediante la aplicación de modelos difusionales se encontró que la transferencia de materia durante la adsorción de  $\text{CO}_2$  en CS- $\text{H}_2\text{O}$ , CS- $\text{CO}_2$  y Calgon BPL está controlada por dos mecanismos: difusión en la capa límite y difusión intra-particular. Durante los primeros momentos, la difusión de  $\text{CO}_2$  en el film es la principal resistencia a la transferencia de materia y; tras esta etapa, la difusión en el interior del entramado de poros pasa a ser la etapa controlante del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  hasta que se alcanza el equilibrio.

El trabajo desarrollado tanto en el análisis pormenorizado del equilibrio de adsorción como en la cinética permite concluir que los adsorbentes preparados a



partir de huesos de cereza son buenos candidatos para llevar a cabo la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mediante un proceso de adsorción PSA.

The present research work deals with the preparation of cherry stone-based activated carbons and their evaluation for the capture of CO<sub>2</sub> from a biogas stream. The main conclusions which can be drawn from this work are:

### PAPER I

- According to the results obtained from the Response Surface Methodology, the most influential variable in the activation process in a single stage, without prior carbonization, using carbon dioxide was temperature, while in the case of using steam as activating agent the most significant variable was the solid yield. The heating rate did not have a statistically significant effect on CO<sub>2</sub> capture in either case.
- The maximum CO<sub>2</sub> adsorption capacity values at 25 °C and at atmospheric pressure were: 11.45 wt. % when the precursor was activated with carbon dioxide and 10.56 wt. % for the sample activated with steam.
- From the results of the textural characterization of the materials it can be concluded that the two activating agents have a slightly different impact on the textural development: activation with carbon dioxide promotes the development of microporosity, while steam develops micro and mesoporosity.
- It was found that the adsorbents prepared in our laboratory, from cherry stone-based activated carbons, have greater CO<sub>2</sub> adsorption capacities than other commercial adsorbents.

### PAPER II

- The study of the adsorption equilibrium of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> between 30 and 70 °C using static experiments indicates that the biomass-based adsorbents have a greater affinity for CO<sub>2</sub> than for CH<sub>4</sub>. The isosteric heat of adsorption of CO<sub>2</sub> of these materials is about 18 to 23 kJ mol<sup>-1</sup>. This value is characteristic of physisorption processes and it is significantly lower than those of other adsorbents, like zeolites or some MOFs.

- The adsorbents prepared from cherry stone-based activated carbons have similar selectivities, and even higher selectivities than those of commercial activated carbons used to adsorb CO<sub>2</sub> from a biogas stream.
- According to the values obtained from the adsorption performance indicator (API) the sample activated with carbon dioxide (CS-CO<sub>2</sub>) yielded better results than the sample activated with steam (CS-H<sub>2</sub>O), indicating that CS-CO<sub>2</sub> is better adsorbent for the separation of a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture representative of a biogas stream. However, in terms of the selection parameter *S*, CS-H<sub>2</sub>O showed a better performance. These results suggest the importance of incorporating the isosteric heat of adsorption into the performance analysis of the equilibrium of adsorption.

### PAPER III

- Studies of dynamic adsorption performed in a purpose-built fixed-bed set-up using binary mixtures of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> at 30 °C and at different pressures (1, 3, 5 and 10 bar) have confirmed that the biomass adsorbents exhibit a high selectivity for CO<sub>2</sub>, and it is possible to separate CO<sub>2</sub> from a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture representative of a biogas stream. Furthermore, the adsorbents can be easily regenerated, to the point that they recover their initial adsorption capacity.
- Their ability to capture CO<sub>2</sub> is closely related to certain textural characteristics of the adsorbents. A study of the correlation between their textural parameters and adsorption capacity, led to the following conclusions:
  - At pressures below 10 bar the most influential parameter affecting the adsorbents' CO<sub>2</sub> capacity is the micropore volume. However, when the pressure approaches atmospheric conditions, the narrow micropore width begins to be also important.
- The working capacity of the adsorbents increases with the pressure. However, at 10 bar the time lapse between the breakthrough curves of CO<sub>2</sub>

and  $\text{CH}_4$  is drastically reduced in the case of CS- $\text{CO}_2$  and Calgon BPL, which impedes the separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , due to the co-adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ .

- According to the parameters estimated, under the same experimental conditions and, despite the similarity of the breakthrough times, the performance of the activated carbons prepared from cherry stones was greater than that of the commercial activated carbon Calgon BPL.

### PAPER IV

- The models selected to evaluate the kinetics of adsorption of  $\text{CO}_2$  on the activated carbons have concluded that the best fit corresponds to the Avrami model. From this model, the global mass transfer coefficients were estimated by adjusting the experimental breakthrough curves.
- The values of the mass transfer coefficients confirm that the biomass-based activated carbons exhibited better kinetic behavior than the commercial activated carbon Calgon BPL.
- By applying diffusional models it was found that the mass transfer during the adsorption of  $\text{CO}_2$  on CS- $\text{CO}_2$ , CS- $\text{H}_2\text{O}$  and Calgon BPL is controlled by two mechanisms: film diffusion and intra-particle diffusion. During the early stages, the diffusion of  $\text{CO}_2$  through the film is the main resistance to mass transfer but after this stage, diffusion within the network of the pores becomes the controlling stage of adsorption of  $\text{CO}_2$  until equilibrium is reached.

A detailed analysis of the equilibrium and kinetics of adsorption has demonstrated that the adsorbents prepared from cherry stones are good candidates for separating  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  by means of a PSA adsorption process.





# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



- [1] PNUMA, Informe de 2015 sobre la disparidad en las emisiones, (2015).
- [2] EDGAR, Trends in global CO<sub>2</sub> emissions, (2015).
- [3] IPPC, Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, (2014).
- [4] M. Hagen, E. Polman, A. Myken, J. Jensen, O. Jönsson, B. AB, A. Dahl, Adding Gas from Biomass to the Gas Grid. Final Report, 2001.
- [5] N. Scarlat, J.-F. Dallemand, F. Monforti-Ferrario, M. Banja, V. Motola, Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European Union – An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51 (2015) 969-985.
- [6] E. Commision, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, Official Journal of the European Union, (2009).
- [7] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, X. Yu, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51 (2015) 521-532.
- [8] P. Research, Worldwide power generation capacity from biogas will double by 2022, Pike Research, (2012).
- [9] A. Pertl, P. Mostbauer, G. Obersteiner, Climate balance of biogas upgrading systems, Waste Management, 30 (2010) 92-99.
- [10] N. Abatzoglou, S. Boivin, A review of biogas purification processes, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 3 (2009) 42-71.
- [11] T. Remy, E. Gobechiya, D. Danaci, S.A. Peter, P. Xiao, L. Van Tendeloo, S. Couck, J. Shang, C.E.A. Kirschhock, R.K. Singh, J.A. Martens, G.V. Baron, P.A. Webley, J.F.M. Denayer, Biogas upgrading through kinetic separation of carbon dioxide and methane over Rb- and Cs-ZK-5 zeolites, RSC Advances, 4 (2014) 62511-62524.
- [12] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane, Biomass and Bioenergy, 35 (2011) 1633-1645.
- [13] K.S. Knaebel, H.E. Reinhold, Landfill Gas: From Rubbish to Resource, Adsorption, 9 (2002) 87-94.
- [14] C.A. Grande, Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.) InTech, Biofuel's Engineering Process Technology, (2011) 65-84.
- [15] Q. Zhao, C. Leonhardt, C. MacConnell, C. Frear, S. Chen, Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion, CSANR Research Report, (2010).
- [16] D. Thrän, E. Billig, T. Persson, M. Svensson, J. Daniel-Gromke, J. Ponitka, M. Seiffert, J. Baldwin, L. Kranzl, F. Schipfer, J. Matzenberger, N. Devriendt, M. Dumont, J. Dahl, G.



## Referencias Bibliográficas

---

Bochmann, Biomethane - Status and factors affecting market development and trade, IEA Bionergy Task 40 and Task 37 Joint Study, 2014.

[17] EBA, Biogas & Biomethane in Europe, European Biogas Association, (2015).

[18] I.E. Agency, Upgrading plant list, (2014).

[19] A. Petersson, A. Wellinger, Biogas upgrading technologies-developments and innovations, in: IEA Bioenergy, Task 37 - Energy from biogas and landfill gas, (2009).

[20] J.A. Delgado, M.A. Uguina, J.L. Sotelo, B. Ruíz, G.J. M., Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-methane mixtures on silicalite pellets, *Adsorption*, 12 (2006) 5-18.

[21] I. Seginer, A. Angel, D. Kantz, Optimal CO<sub>2</sub> enrichment strategy for greenhouses: a simulation study, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 34 (1986) 285-304.

[22] M. Packer, Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy, *Energy Policy*, 37 (2009) 3428-3437.

[23] G. Petersen, D. Viviani, K. Magrini-Bair, S. Kelley, L. Moens, P. Shepherd, D. DuBois, Nongovernmental valorization of carbon dioxide, *Science of The Total Environment*, 338 (2005) 159-182.

[24] A.C. Lua, J. Guo, Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO<sub>2</sub> activation for gaseous pollutant removal, *Carbon*, 38 (2000) 1089-1097.

[25] S. Li, J.G. Martinek, J.L. Falconer, R.D. Noble, T.Q. Gardner, High-Pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Using SAPO-34 Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 3220-3228.

[26] IEA, Energy technology network, (2013).

[27] F. Bauer, C. Hulteberg, T. Persson, D. Tamm, Biogas upgrading - Review of commercial technologies, (2013).

[28] Malmberg, <http://www.malmberg.se/en-us/What-we-do/Biogas/Our-markets>, (última visita Junio (2016)).

[29] J. Lántelä, S. Rasi, J. Lehtinen, J. Rintala, Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling, *Applied Energy*, 92 (2012) 307-314.

[30] C. Nan, Biomethane as transport fuel. A study on upgrading technologies and biomethane potential in Finland, in: *Energy and environmental engineering*, Universidad de Novia, Vasa, (2015).

[31] S. Masebinu, A. Aboyade, E. Muzenda, Enrichment of biogas for use as vehicular fuel: A review of the upgrading techniques, *International Journal of Research in Chemical, Metallurgical and Civil Engineering*, 1(1) (2014) 88-97.

- [32] Z.Y. Yeo, T.L. Chew, P.W. Zhu, A.R. Mohamed, S.-P. Chai, Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 282-298.
- [33] M.J. Tuinier, M. van Sint Annaland, Biogas Purification Using Cryogenic Packed-Bed Technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 5552-5558.
- [34] P. Energy, An innovative solution: creating liquefied natural gas (LNG) from Landfill Gas (LFG), Prometheus Energy - Montauk Energy Capital, Baltimore, Maryland, (2007).
- [35] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, New York, (1994).
- [36] M.M. Davis, R.L. Gray, K. Patel, Process for the purification of natural gas, US Patent 5174796, (1992).
- [37] S. Sircar, R. Kumar, W.R. Koch, J. VanSloun, Recovery of methane from land fill gas, UE Patent 4770676, (1988).
- [38] W.B. Dolan, M.J. Mitariten, CO<sub>2</sub> rejection from natural gas, US Patent 0047071, (2003).
- [39] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, C. Kiener, U. Müller, Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 6333-6335.
- [40] Q. Min Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Ling Lau, S. Deng, F.R. Fitch, N.O. Lemcoff, J. Semanscin, Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55 (2002) 217-230.
- [41] L. Masahiro, H. Kazuo, Method for Removing Carbon Dioxide from Mixed Gas and Alternative Natural Gas Generating Device Using the Method, Wo 95526804, (1995).
- [42] S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble, Improved SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations, *Advanced Materials*, 18 (2006) 2601-2603.
- [43] A. Jayaraman, A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, D. Chinn, C.L. Munson, D.H. Mohr, Clinoptilolites for nitrogen/methane separation, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 2407-2417.
- [44] S. Fujita, S. Himeno, K. Suzuki, Method for concentrating methane from sewage sludge and methane storage equipment, EP Patent 1647531, (2006).
- [45] A. Anson, C.C.H. Lin, S.M. Kuznicki, J.A. Sawada, Adsorption of carbon dioxide, ethane, and methane on titanosilicate type molecular sieves, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 3683-3687.
- [46] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49 (2004) 1095-1101.
- [47] N. Konduru, P. Lindner, N.M. Assaf-Anid, Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X, *AIChE Journal*, 53 (2007) 3137-3143.

## Referencias Bibliográficas

---

- [48] H. Yu, X. Wang, C. Xu, D.L. Chen, W. Zhu, R. Krishna, Utilizing transient breakthroughs for evaluating the potential of Kureha carbon for CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal*, 269 (2015) 135-147.
- [49] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem*, 2 (2009) 796-854.
- [50] A.M. Morales, Simulación molecular del equilibrio de adsorción mediante el método de Montecarlo, Universidad Rey Juan Carlos, (2006).
- [51] J. García, P. Pérez, Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, Universidad de Alicante, (2003).
- [52] R. Horacio, Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte, Universidad Nacional de San Luis, (2004).
- [53] A. Sepúlveda, F. Bustamante, J. Silvestre, S. Suárez, N. Orozco, Adsorbentes para la eliminación de COVs, eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción, Capítulo 7, CYTED, (2008) 50-59.
- [54] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, (1988).
- [55] G. Barrow, Química física, España, (1975).
- [56] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, R.A. Pierotti, L. Moscou, J. Rouquerol T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* (1985) 603-619.
- [57] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of The American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- [58] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications, (2014).
- [59] A. Sanz de Juan, Diseño de ciclos PSA para la captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión con adsorbentes comerciales, Universidad Complutense de Madrid, (2012).
- [60] S. Pakseresht, M. Kazemeini, M.M. Akbarnejad, Equilibrium isotherms for CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus, *Separation and Purification Technology*, 28 (2002) 53-60.
- [61] C. Garnier, G. Fingueneisel, T. Zimny, Z. Pokryszka, S. Lafortune, P.D.C. Défossez, E.C. Gaucher, Selection of coals of different maturities for CO<sub>2</sub> Storage by modelling of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms, *International Journal of Coal Geology*, 87 (2011) 80-86.
- [62] J. Toth, Uniform interpretation of gas/solid adsorption, *Advances in Colloid and Interface Science*, 55 (1995) 1-239.
- [63] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *The Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 490-495.

- [64] I. Langmuir, The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption, *Physical Review*, 8 (1916) 149-176.
- [65] H. Freundlich, Ueber Kolloidfällung und Adsorption, *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, 1 (1907) 321-331.
- [66] D.D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Imperial College Press, London, (1998).
- [67] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 304-308.
- [68] J. Toth, Isotherms equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces, 1st International Conference on Fundamentals of Adsorption, Germany, (1983).
- [69] J. Toth, *Adsorption. Theory, modeling and analysis* New York, (2002).
- [70] Y. Belmabkhout, A. Sayari, Adsorption of CO<sub>2</sub> from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> binary mixtures, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 3729-3735.
- [71] P. Li, F. Handan Tezel, Pure and Binary Adsorption of Methane and Nitrogen by Silicalite, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 8-15.
- [72] W. Sievers, A. Mersmann, Single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification processes, *Chemical Engineering & Technology*, 17 (1994) 325-337.
- [73] Y. Wang, M.D. LeVan, Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: Pure Components, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 2839-2844.
- [74] N. Chen, Z. Zhang, C. Feng, M. Li, R. Chen, N. Sugiura, Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud, *Desalination*, 268 (2011) 76-82.
- [75] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE Journal*, 11 (1965) 121-127.
- [76] P.F. Lito, A.S. Santiago, S.P. Cardoso, B.R. Figueiredo, C.M. Silva, New expressions for single and binary permeation through zeolite membranes for different isotherm models, *Journal of Membrane Science*, 367 (2011) 21-32.
- [77] A. Ahmadpour, K. Wang, D.D. Do, Comparison of models on the prediction of binary equilibrium data of activated carbons, *AIChE Journal*, 44 (1998) 740-752.
- [78] W. Rudziński, K. Nieszporek, H. Moon, H.K. Rhee, On the theoretical origin and applicability of the potential theory approach to predict mixed-gas adsorption on solid surfaces from single-gas adsorption isotherms, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995) 2641-2660.

## Referencias Bibliográficas

---

- [79] S. Loganathan, M. Tikmani, S. Edubilli, A. Mishra, A.K. Ghoshal, CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature, *Chemical Engineering Journal*, 256 (2014) 1-8.
- [80] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, L. Chen, An investigation of CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on porous magnesium oxide, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 175-183.
- [81] S. Lagergren, Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [82] R. Serna-Guerrero, A. Sayari, Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves, *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 182-190.
- [83] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76 (1998) 183-191.
- [84] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 235-244.
- [85] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 14-21.
- [86] E.C.N. Lopes, F.S.C. Dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2003) 542-547.
- [87] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.D.S. Matos, D.S.C. Dos Anjos, Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285 (2005) 288-295.
- [88] E.W. de Menezes, E.C. Lima, B. Royer, F.E. de Souza, B.D. dos Santos, J.R. Gregório, T.M.H. Costa, Y. Gushikem, E.V. Benvenutti, Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye, *Journal of Colloid and Interface Science*, 378 (2012) 10-20.
- [89] J.B. Benedict, P. Coppens, Kinetics of the single-crystal to single-crystal two-photon photodimerization of  $\alpha$ -trans-cinnamic acid to  $\alpha$ -truxillic acid, *The Journal of Physical Chemistry A*, 113 (2009) 3116-3120.
- [90] M. Avrami, Kinetics of phase change. I: General theory, *The Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103-1112.
- [91] W. Weber, J. Morris, Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from waste water by adsorption, *International Conference on Water Pollution Symposium*, (1962) 231-236.
- [92] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings, American Society of Civil Engineers*, (1963) 31-60.

- [93] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 69 (1947) 2836-2848.
- [94] I. Tsibranska, E. Hristova, Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulgarian Chemical Communications*, 43 (2011) 370-377.
- [95] P. Sharma, M.R. Das, Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: Investigation of adsorption parameters, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (2013) 151-158.
- [96] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*, Seventh ed., Mc Graw-Hill, (2005).
- [97] M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 41-47.
- [98] M.C. Campo, A.M. Ribeiro, A.F.P. Ferreira, J.C. Santos, C. Lutz, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Carbon dioxide removal for methane upgrade by a VSA process using an improved 13X zeolite, *Fuel Processing Technology*, 143 (2016) 185-194.
- [99] Y. Seo, S.-H. Jo, C.K. Ryu, C.-K. Yi, Effects of water vapor pretreatment time and reaction temperature on CO<sub>2</sub> capture characteristics of a sodium-based solid sorbent in a bubbling fluidized-bed reactor, *Chemosphere*, 69 (2007) 712-718.
- [100] J.C. Hicks, J.H. Drese, D.J. Fauth, M.L. Gray, G. Qi, C.W. Jones, Designing adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO<sub>2</sub> reversibly, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 2902-2903.
- [101] M.L. Gray, Y. Soong, K.J. Champagne, J. Baltrus, R.W. Stevens Jr, P. Toochinda, S.S.C. Chuang, CO<sub>2</sub> capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents, *Separation and Purification Technology*, 35 (2004) 31-36.
- [102] T.D. Burchell, R.R. Judkins, M.R. Rogers, A.M. Williams, A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures, *Carbon*, 35 (1997) 1279-1294.
- [103] M. Petkovska, D. Tondeur, G. Grevillot, J. Granger, M. Mitrovic, Temperature-swing gas separation with electrothermal desorption step, *Separation Science and Technology*, 26 (1991) 425-444.
- [104] D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and desorption processes*, John Wiley & Sons, New York, (1984).
- [105] R.T. Yang, *Adsorbents. Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, (2003).
- [106] P.W.F. Riemer, I.C. Webster, W.G. Ormerod, H. Audus, Coal utilization and the environment results and full fuel cycle study plans from the IEA greenhouse gas research and development programme, *Fuel*, 73 (1994) 1151-1158.

## Referencias Bibliográficas

---

- [107] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 553-566.
- [108] C.W. Skarstrom, Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption, US Patent 2944627, (1960).
- [109] P. Guerin de Montgareuil, D. Domine, Process for separating a binary gaseous mixture by adsorption, US Patent 3155468, (1964).
- [110] M.-B. Kim, Y.-S. Bae, D.-K. Choi, C.-H. Lee, Kinetic separation of landfill gas by a two-bed pressure swing adsorption process packed with carbon molecular sieve: nonisothermal operation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 5050-5058.
- [111] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 2545-2555.
- [112] ISET, Biogas upgrading to biomethane, European Biomethane Fuel Conference, Kassel, Germany, (2008).
- [113] F. Rodriguez-Reinoso, Carbón activado. Estructura, preparación y aplicaciones, (1997).
- [114] J.M. Martínez, Adsorción física de gases y vapores por carbones, (1990).
- [115] A. Oberlin, M. Villey, A. Combaz, Influence of elemental composition on carbonization, *Carbon*, 18 (1980) 347-353.
- [116] R.R. La-Chira, Columnas de carbón activado, Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, México, (2010).
- [117] V.L. Snoeyink, W.J. Weber, The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups, *Environmental Science & Technology*, 1 (1967) 228-234.
- [118] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [119] World Activated Carbon, The Freedonia Group, (2012).
- [120] J. Rivera-Utrilla, E. Utrera-Hidalgo, M.A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, Comparison of activated carbons prepared from agricultural raw materials and spanish lignites when removing chlorophenols from aqueous solutions, *Carbon*, 29 (1991) 613-619.
- [121] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1966-2005.
- [122] J. Hayashi, N. Yamamoto, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated waste polyurethane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2005) 437-443.

- [123] A. Martínez de Yuso, Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y n-hexano, Universidad de San Jorge (2012).
- [124] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Avance anuario de estadística, (2015).
- [125] M. Olivares-Marín, V. Del Prete, E. Garcia-Moruno, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine, *Food Control*, 20 (2009) 298-303.
- [126] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Adsorption of mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones, *Adsorption*, 14 (2008) 601-610.
- [127] J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 670-676.
- [128] L. Lakov, P. Vassileva, O. Peshev, Sorption of heavy metals on pyrazolone-containing carbon sorbents, *Carbon*, 37 (1999) 1655-1657.
- [129] D. Angin, Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 168 (2014) 259-266.
- [130] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries, *ChemSusChem*, 4 (2011) 658-663.
- [131] F. Rodríguez-Reinoso, Physical activation: basis and technology, *Ciencia y tecnología del Carbón Activado*, Universidad de Alicante, (1994).
- [132] A.S. González, M.G. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida, Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal*, 230 (2013) 456-465.
- [133] T. Wigmans, Proceedings of the conference on porosity and carbon materials: measurements and applications. Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, 27 (1989) 13-22.
- [134] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 30 (1992) 1111-1118.
- [135] T. Yang, A.C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267 (2003) 408-417.
- [136] M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*, 34 (1996) 505-509.



## Referencias Bibliográficas

---

- [137] S. Román, J.F. González, C.M. González-García, F. Zamora, Control of pore development during CO<sub>2</sub> and steam activation of olive stones, *Fuel Processing Technology*, 89 (2008) 715-720.
- [138] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon*, 30 (1992) 721-727.
- [139] D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*, 21 (2001) 133-142.
- [140] K. Yang, J. Peng, H. Xia, L. Zhang, C. Srinivasakannan, S. Guo, Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41 (2010) 367-372.
- [141] F. Rodríguez-Reinoso, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, I. Pérez-Lledó, C. Prado-Burguete, A comparison of the porous texture of two CO<sub>2</sub> activated botanic materials, *Carbon*, 23 (1985) 19-24.
- [142] M.V. Gil, M. Martínez, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Response surface methodology as an efficient tool for optimizing carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel Processing Technology*, 106 (2013) 55-61.
- [143] R.O. Kuehl, *Diseño de experimentos 2ª Ed*, Mexico D.F., (2001).
- [144] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76 (2008) 965-977.
- [145] R. Santamaria-Fernandez, A. Moreda-Pineiro, S.J. Hill, Optimization of a multielement sequential extraction method employing an experimental design approach for metal partitioning in soils and sediments, *J Environ Monit*, 4 (2002) 330-336.
- [146] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, University of Tokyo (1990).
- [147] V.S. Mahajan, *Studies in energy and economic development*, New Delhi, (1991).
- [148] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [149] M.M. Dubinin, Porous structure and adsorption properties of activated carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*, 2 (1966) 51-120.
- [150] F. Stoeckli, L. Ballerini, Evolution of microporosity during activation of carbon, *Fuel*, 70 (1991) 557-559.
- [151] F. Dreisbach, H.W. Lösch, P. Harting, Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume, *Adsorption*, 8 (2002) 95-109.
- [152] J.M. Becnel, C.E. Holland, J. McIntyre, M.A. Matthews, J.A. Ritter, Fundamentals of fixed bed adsorption processes: analysis of adsorption breakthrough and desorption elution

curves, American Society for Engineering Education Annual Conference & Exposition, (2002).

[153] M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Ammoxidation of carbon materials for CO<sub>2</sub> capture, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 6843-6849.

[154] C.F. Martín, M.G. Plaza, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, T.A. Centeno, On the limits of CO<sub>2</sub> capture capacity of carbons, *Separation and Purification Technology*, 74 (2010) 225-229.

[155] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 7165-7172.

[156] K. Gergova, S. Eser, Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones, *Carbon*, 34 (1996) 879-888.

[157] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 292-298.

[158] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González, The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon*, 33 (1995) 15-23.

[159] D.P. Valenzuela, A.L. Myers, O. Talu, I. Zwiebel, Adsorption of gas mixtures: effect of energetic heterogeneity, *AIChE Journal*, 34 (1988) 397-402.

[160] S. Bartholdy, M.G. Bjørner, E. Solbraa, A. Shapiro, G.M. Kontogeorgis, Capabilities and limitations of predictive engineering theories for multicomponent adsorption, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 11552-11563.

[161] S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, M.B. Rao, Isotheric heat of adsorption: theory and experiment, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 6539-6546.

[162] D.G. Hartzog, S. Sircar, Sensitivity of PSA process performance to input variables, *Adsorption*, 1 (1995) 133-151.

[163] A. Wahby, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, CO<sub>2</sub> adsorption on carbon molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164 (2012) 280-287.

[164] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. I. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on silicalite, *Langmuir*, 12 (1996) 5888-5895.

[165] S. Sircar, D.V. Cao, Heat of adsorption, *Chemical Engineering and Technology*, 25 (2002) 945-948.

[166] W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Equilibrium Adsorption of Light Alkanes in Silicalite-I by the Inertial Microbalance Technique, *Adsorption*, 6 (2000) 159-167.

## Referencias Bibliográficas

---

- [167] Y. He, J.-H. Yun, N.A. Seaton, Adsorption equilibrium of binary methane/ethane mixtures in BPL activated carbon: isotherms and calorimetric heats of adsorption, *Langmuir*, 20 (2004) 6668-6678.
- [168] J.-S. Lee, J.-H. Kim, J.-T. Kim, J.-K. Suh, J.-M. Lee, C.-H. Lee, Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47 (2002) 1237-1242.
- [169] S.U. Rege, R.T. Yang, A simple parameter for selecting an adsorbent for gas separation by pressure swing adsorption, *Separation Science and Technology*, 36 (2001) 3355-3365.
- [170] Calgoncarbon, <http://www.calgoncarbon.com/> (última visita Junio (2016)).
- [171] H. Wu, K. Yao, Y. Zhu, B. Li, Z. Shi, R. Krishna, J. Li, Cu-TDPAT, an rht-type dual-functional metal–organic framework offering significant potential for use in H<sub>2</sub> and natural gas purification processes operating at high pressures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 16609-16618.
- [172] M.A. Sheikh, M.M. Hassan, K.F. Loughlin, Adsorption equilibria and rate parameters for nitrogen and methane on Maxsorb activated carbon, *Gas Separation and Purification*, 10 (1996) 161-168.
- [173] L. Stevens, K. Williams, W.Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood, J. Wang, Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route, *Chemical Engineering Journal*, 215–216 (2013) 699-708.
- [174] C.-H. Wu, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 93-100.

A teal vertical line runs down the center of the page. A teal horizontal bar crosses it, positioned in the upper third of the page. The word "ANEXO" is written in white, uppercase letters on the right side of the horizontal bar.

ANEXO



## A.1 FACTOR DE IMPACTO

Tal como señala el reglamento de Doctorado RD 1393/2007, en la Tabla A.1 se expone el factor de impacto de las revistas en las que se han publicado los trabajos constitutivos de la presente Tesis Doctoral. La fuente utilizada ha sido el *Journal of Citation Report* y los factores de impacto corresponden a los del último año disponible, 2014.

**Tabla A.1** Factor de Impacto de las revistas.

Publicación	Año	Revista	Factor de Impacto
Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation: effect of the activation parameters. DOI: 10.1002/ghg.1534	2015	Greenhouse Gases: Science and Technology	2,147
Adsorption performance indicators for the CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation: Application to biomass-based activated carbons. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.10.038	2016	Fuel Processing Technology	3,352
Dynamic Performance of Biomass-Based Carbons for CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Separation. Approximation to a Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00664	2016	Energy & Fuels	2,790
The importance of the adsorption kinetics of CO <sub>2</sub> for the dynamic separation of CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> on biomass-based carbons <i>Enviada</i>	2016	Chemical Engineering Journal	4,321

## A.2 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA NO INCLUIDA EN EL COMPENDIO DE PUBLICACIONES DE LA TESIS

**Otras publicaciones** en las que la doctoranda ha participado como co-autora:

- N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida (2014). "Towards bio-upgrading of biogas: biomass waste-based adsorbents". *Energy Procedia* 63: 6527–6533. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.688
- M.V. Gil, N. Álvarez-Gutiérrez, M. Martínez, F. Rubiera, C. Pevida, A. Morán (2015). "Carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from bio-hydrogen and biogas streams: Breakthrough adsorption study". *Chemical Engineering Journal* 269: 148-158. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.100
- N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, M. Martínez, F. Rubiera, C. Pevida (2016). "Phenol-formaldehyde resin-based carbons for CO<sub>2</sub> separation at sub-atmospheric pressures". *Energies* 9(3):189. DOI: 10.3390/en9030189

**Comunicaciones a congresos** a partir del trabajo de esta Tesis Doctoral:

- N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida. *Towards bio-upgrading of biogas: Biomass waste-based adsorbents*. International conference on greenhouse gas technologies (GHGT). Póster. Austin, Texas (USA). Octubre 2014.
- N. Álvarez-Gutiérrez, T. Chronopoulos, S. García, M.M. Maroto-Valer, F. Rubiera, C. Pevida. *Biomass-based activated carbons for biogas upgrading*. 1<sup>st</sup> Chemistry in Energy Conference. Oral (ponente N. Álvarez-Gutiérrez). Edimburgo (Escocia). Julio 2015.
- N. Álvarez-Gutiérrez, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida. *Optimización de adsorbentes biomásicos para purificación de biogás mediante diseño estadístico de experimentos*. XIII Reunión del Grupo Español del Carbón GEC. Póster. Alicante (España). Octubre 2015.

- N. Álvarez-Gutiérrez, N. Querejeta, I. Durán, M.G. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida. *Potential of low-temperature carbon-based solid sorbents in CO<sub>2</sub> separations*. Carbon 2016. Oral. Pensilvania (USA). Julio 2016.

**Participación en otras actividades** a partir del trabajo realizado en esta Tesis Doctoral:

- IEAGHG International CCS Summer School. University of Western Australia, Perth (Australia), 6-12 de Diciembre, 2015.