

## MEMORIA DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN (extensión máxima 10 páginas)

**TÍTULO:** Aplicación de adsorbentes de bajo coste, preparados a partir de residuos orgánicos generados en zonas de ganadería intensiva, en el acondicionamiento del biogás.

**PALABRAS CLAVE:** biogás, adsorción CO<sub>2</sub>, *char* de pirólisis.

**INVESTIGADORES PRINCIPALES:** Isabel Fonts y María Abián

**Grupo de Investigación a que pertenece el IP de UNIZAR:** Grupo de Procesos Termoquímicos

### **RESUMEN DEL PROYECTO:**

El potencial del carbón pirolítico o *char*, producido a partir de residuos de biomasa generados en áreas de ganadería intensiva, como material de bajo coste de adsorción de CO<sub>2</sub>, se investigará experimentalmente y mediante cálculos numéricos basados en mecánica cuántica (*Ab initio calculations*). Se utilizará un analizador termogravimétrico (TGA) para medir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los *chares* producidos a partir de residuos orgánicos típicos de estas zonas y de compuestos modelo de sus macrocomponentes (celulosa, lignina, proteínas y fracción inorgánica). Para los *chares* seleccionados, se determinarán las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> variando el contenido de CO<sub>2</sub> del gas. Además, se investigará la adsorción en CO<sub>2</sub> puro en función de la temperatura. Los resultados serán relacionados con la composición del *char* y su caracterización superficial.

Con el fin de ayudar a la interpretación de los resultados experimentales y explorar opciones para aumentar las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> de los *chares* de los residuos orgánicos, se realizarán cálculos de estructura electrónica en estructuras de modelos representativos de *chares*. La energía de enlace del CO<sub>2</sub> se calculará en función de la cobertura de la superficie y se comparará con estudios anteriores. Se explorará el impacto de las modificaciones estructurales (por ejemplo, defectos) y químicas (heteroátomos, funcionalización de bordes) sobre la energía de unión del CO<sub>2</sub>.

En caso de que la situación derivada de la crisis sanitaria por la COVID-19 conllevara la imposibilidad de realizar el trabajo experimental, se llevarían a cabo cálculos cinéticos que proporcionen expresiones de velocidad y datos termodinámicos para las reacciones de activación/funcionalización de *char*. Estas nuevas investigaciones estarían respaldadas por una revisión profunda de la literatura sobre este tema.

### **1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO:**

En el marco de los objetivos de la Unión Europea (UE) para el período 2010 a 2030 en materia de uso de energías renovables y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, se ha impulsado activamente la producción de biogás mediante digestión anaerobia (DA) y su aprovechamiento. Como consecuencia, y según la Asociación Europea de Biogás, la producción total de electricidad a partir de biogás en Europa ha aumentado exponencialmente desde 25.180 GWh en 2011 hasta 65.179 GWh en 2017, lo que corresponde a valores de capacidad instalada de 4.778 MW a 10.532 MW. Sin embargo, este aumento no ha sido proporcional en todos los países. El número de plantas de biogás en España en 2017 (203) está lejos de las instaladas en otros países europeos como Alemania (10.971), Italia (1.655) o Francia (742). Uno de los sectores económicos en los que más se puede incrementar la producción de biogás es el agro-ganadero. España es el primer productor de carne de cerdo de la UE, con 30,8 millones de cabezas de ganado en 2018, superando recientemente a Alemania, con 26,4 millones. España es también el segundo país productor de ovinos y aves de corral [1]. Un análisis del potencial de producción de biogás en España cifra el número de posibles plantas en 1.600 [1].

La reducción del contenido en CO<sub>2</sub> del biogás permite la obtención de bio-metano, aumentando con ello su valor económico de forma muy considerable, ya que, a diferencia del biogás, el 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 que el original para generar electricidad y calor. Además, una vez recuperado, el CO<sub>2</sub> separado del biogás presenta un alto número de posibles aplicaciones que también podrían contribuir a la mejora económica del proceso. Las principales tecnologías de purificación del biogás enfocadas a reducir su concentración en CO<sub>2</sub> son la absorción física en agua o en disolventes orgánicos, la absorción química en disoluciones básicas, la separación mediante membranas, la separación criogénica y la adsorción sobre carbón activo, gel de sílice, alúmina o zeolitas [2]. La selección de la tecnología más adecuada entre las existentes depende de criterios técnicos y económicos, y son en muchas ocasiones estos últimos los que comprometen la existencia de un mayor número de plantas de digestión anaerobia con acondicionamiento del biogás en España.

Una posible estrategia englobaría el tratamiento de los residuos generados en las zonas de ganadería intensiva mediante un proceso integrado en el que se combina el tratamiento de algunos de los residuos mediante pirólisis, otros mediante DA y, por último, el acondicionamiento del biogás con el producto sólido o *char* obtenido en el proceso de pirólisis. El proceso propuesto permitiría aprovechar los residuos típicos generados en estas zonas, a la vez que se reducirían los problemas ambientales derivados de sus actuales métodos de gestión y se contribuiría a la economía circular, siendo clave en este esquema la producción de sólidos adsorbentes de bajo coste para el acondicionamiento de biogás en bio-metano.

La ganadería es un sector clave para el desarrollo rural en España y su sostenibilidad económica y medioambiental debería ser, por tanto, un objetivo prioritario de la economía española. Para lograrlo, uno de los mayores desafíos es el adecuado manejo de los residuos generados en las zonas donde se concentran las explotaciones ganaderas intensivas. Estas instalaciones están rodeadas de campos agrícolas para proporcionar alimento a los animales, así como de mataderos e industrias de procesamiento de carne. Todas estas actividades dan como resultado una generación muy importante y localizada de residuos, incluyendo estiércol sólido y líquido, sobras de cosechas y podas asociadas a la agricultura, y subproductos animales no destinados al consumo humano (SANDACH) originados en los mataderos y la industria cárnica. Con más de 72 millones de toneladas generadas al año en España (base húmeda), el estiércol de ganado es el más abundante entre estos residuos, produciéndose entre Aragón y Cataluña casi el 50 % del mismo. Históricamente, este residuo se ha utilizado en tierras cultivables. Sin embargo, las zonas próximas a instalaciones ganaderas intensivas no son suficientes para absorber tal volumen de residuos. Además, este método de gestión ha conllevado importantes problemas de eutrofización, contaminación del agua, emisiones atmosféricas y olores indeseables en los pueblos y zonas cercanas. Otros residuos también generados en cantidad importante son los SANDACH (1,2 millones de toneladas anuales), que se clasifican en tres categorías según su riesgo para la salud humana. Los materiales de la Categoría III presentan el riesgo más bajo y, si se separan adecuadamente, se pueden utilizar para la producción de alimentos para mascotas o para la digestión anaeróbica. Sin embargo, los de Categoría II y III no pueden ser utilizados para tales fines por su peligrosidad y, generalmente, se envían a vertedero o se incineran en plantas incineradoras. Dado el escaso aprovechamiento actual de estos residuos, el Plan Nacional Integral de Subproductos Animales No Destinados al Consumo Humano fomenta la investigación de distintos métodos entre los que se encuentra la digestión anaerobia (DA) para la producción de biogás. La generación de biogás a partir de la digestión o co-digestión de los residuos potencialmente biodegradables generados en áreas de ganadería intensiva, puede ser una opción adecuada para valorizarlos. La DA es un proceso biológico que tiene lugar en ausencia de oxígeno mediante el cual la materia orgánica biodegradable de los residuos orgánicos se transforma en biogás, con un alto contenido de CH<sub>4</sub> (50-70 % v/v) y de CO<sub>2</sub> (20-50 %), y digestato, con un volumen similar al del residuo tratado y una problemática ambiental también similar.

La DA de estiércol se considera una opción adecuada para la valorización de este tipo de residuos. Sin embargo, la DA de otros residuos que también se producen en estas áreas, como biomasa lignocelulósica con alto contenido de lignina y SANDACH, tiene algunas limitaciones. La biomasa con alto contenido de lignina provoca una disminución en el rendimiento óptimo de las plantas comerciales de DA debido a su baja biodegradabilidad, mientras que los productos obtenidos en la DA de SANDACH pueden presentar riesgos biológicos. Este contexto revela la necesidad de utilizar un proceso flexible que permita valorizar los residuos de menor biodegradabilidad, así como la

fracción sólida (SD) del digestato que se obtiene de la DA, para lo cual en este proceso integrado se propone el tratamiento de pirólisis. La pirólisis es una reacción termoquímica que se lleva a cabo a altas temperaturas (350 – 850 °C), en ausencia de oxígeno y en la que se obtiene tres productos, un líquido, un gas y un sólido, denominado *char*, que dependiendo de las materias primas y de las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción, puede ser aplicado como adsorbente de bajo coste para la reducción del contenido en CO<sub>2</sub> del biogás, contribuyendo por tanto al aprovechamiento de los residuos típicos de estas zonas y a la implantación de un mayor número de plantas de digestión anaerobia.

Además, la pirólisis también genera un gas con posible aplicación como combustible y un líquido orgánico que tiene dos fracciones diferenciadas (orgánica y acuosa). El gas de pirólisis es un gas combustible que contiene el mismo tipo de gases que el biogás, por lo que se podría utilizar la misma tecnología de acondicionamiento para ambos gases y se podrían mezclar para su tratamiento y uso. En cuanto a la fracción líquida acuosa, estudios preliminares han demostrado que su recirculación al digestor anaeróbico no afecta negativamente a la generación de biogás [3]. Dada la composición de la fracción de fase orgánica líquida, podría utilizarse como combustible o para la producción de productos químicos. Además, una cantidad significativa del nitrógeno contenido en el SD y los SANDACH se transformaría en NH<sub>3</sub>, que podría recuperarse, contribuyendo al objetivo de recuperación y reciclaje de nutrientes planteado en el programa Horizonte 2020.

Se sabe que los materiales porosos con base de carbono son excelentes adsorbentes para el almacenamiento y la separación de gases. Estos materiales han sido ampliamente utilizados debido a su alta superficie específica, bajo costo, mínimo impacto ambiental y buena estabilidad mecánica y química. Curiosamente, a pesar de la menor superficie del *char* producido a partir de residuos de biomasa en comparación con el carbón activado, varios trabajos sobre eliminación de CO<sub>2</sub> del biogás han demostrado que, sin ningún proceso de activación, los *char*es obtenidos de lodos de depuradora [4], licor negro [5], alcanfor, bambú, cascarilla de arroz [6] y residuos de cáscara [7] pueden ser tan efectivos o más que el carbón activado. Por ello, se está contemplando seriamente el uso de *char* para la captura de CO<sub>2</sub> [8].

La eliminación de CO<sub>2</sub> utilizando *char* como adsorbente se basa en complejos procesos físicos y químicos que ocurren en la superficie. Además de la fisisorción, que depende del área de la superficie y la porosidad, la química de la superficie del adsorbente es un factor importante que afecta a la eliminación de CO<sub>2</sub> [9]. La adsorción a temperatura ambiente sobre el *char* es causada principalmente por fisisorción y en menor grado por quimisorción a través de reacciones químicas con óxidos metálicos básicos contenidos en el *char*, tales como Ca, Fe, K y Mg [10].

En el sector agro-ganadero intensivo, la co-digestión de estiércol y residuos DA de distintos orígenes y en distintas proporciones permite optimizar el propio proceso de digestión, y como consecuencia, se obtiene una fracción sólida (SD) de composición variable (en cuanto a fracción lignocelulósica no digerida, proteínas y fracciones inorgánicas). Además, en el enfoque propuesto en este proyecto, se co-pirólizarían los residuos escasamente biodegradables que se produjeran en estas zonas como biomasa rica en lignina y SANDACH, además de SD. Por lo tanto, la materia prima utilizada como precursor para la producción de *char* puede variar entre diferentes instalaciones o zonas de ganadería intensiva. Esto hace que sea difícil predecir la capacidad de eliminación de CO<sub>2</sub> del *char*, extrapolando los resultados obtenidos con un *char* concreto. La combinación exitosa de diferentes tipos de residuos requiere la capacidad de predecir el resultado del proceso al mezclar estos residuos. En consecuencia, se requiere un modelado preciso de la eliminación de CO<sub>2</sub> utilizando *char* obtenido en la pirólisis de mezclas complejas de residuos típicos de estas zonas.

La estrategia que se propone en este trabajo para describir la capacidad de eliminación de CO<sub>2</sub> del *char* producido se basa en el comportamiento del *char* obtenido a partir de los propios residuos, de sus principales macrocomponentes (celulosa, lignina, lípidos, proteínas y materia inorgánica) y de mezclas de estos últimos. Aunque experimentalmente se ha comprobado que las interacciones que tienen lugar entre lignina y celulosa durante su pirólisis modifican la estructura del carbono amorfo y la química de su superficie [11], las posibles interacciones y sinergias que pueden existir por la presencia del resto de macrocomponentes típicos de estos residuos no se conocen con suficiente profundidad de manera que se pueda predecir las propiedades adsorbentes del *char* obtenido en la co-pirólisis de residuos típicos de estas zonas.

En base a todo lo expuesto, en este proyecto, se plantea el estudio experimental y teórico del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre *char* de pirólisis obtenido a distintas temperaturas (350, 550 y

750 °C) y utilizando como alimentación residuos típicos de estas zonas, sus macrocomponentes y mezclas de ellos. Mientras que el estudio experimental se enfoca a la determinación de las capacidades de adsorción y regeneración de CO<sub>2</sub> de los *char*s, así como de la cinética del proceso de adsorción, el estudio teórico puede ayudar a conectar las observaciones experimentales (capacidades de adsorción) con la estructura química y los grupos funcionales superficiales.

El estudio experimental se llevará a cabo mediante la realización de experimentos cíclicos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub> en 3 diferentes concentraciones (2 de ellos con 100 %, otro con 60 %, y el último con 20 % v/v) en una termobalanza a temperatura ambiente y en condiciones en las que no controle la transferencia de materia. A partir de estos datos experimentales, se obtendrán las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de acuerdo a modelos teóricos tipo Langmuir o Freundlich, se determinará la cinética comprobando la adecuación del ajuste con distintos modelos (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden o Avrami), y por último, se determinará la capacidad de regeneración. La justificación de los resultados obtenidos se apoyará tanto en la caracterización superficial de los *char*s adsorbentes, como en el estudio teórico del proceso mediante cálculos basados en modelos de mecánica cuántica (*Ab initio calculations*).

Estos cálculos teóricos se han realizado durante muchos años mediante simulaciones de dinámica molecular [12], cálculos clásicos de adsorción/desorción [13] o cálculos *Ab initio* [14]. En particular, la teoría funcional de densidad corregida por dispersión es una herramienta poderosa para determinar las energías de unión de gas específicas del sitio y para estudiar los efectos causados por modificaciones estructurales o químicas [15]. A este respecto, cálculos espaciales reales utilizando, por ejemplo, el *software Gaussian* son también adecuados para tales investigaciones. En los cálculos *Ab initio*, el *char* se aproxima generalmente por moléculas poliaromáticas grandes, siendo éstas también representativas de la estructura del grafeno. El tamaño de la estructura aromática debe ser suficiente para evitar un efecto de borde no deseado en los resultados, pero lo suficientemente pequeño para que dichos cálculos sean factibles. Sin embargo, las láminas de grafeno perfectas y libres de defectos están lejos de la realidad práctica, ya que la producción de *char* a partir de biomasa conduce a la formación de grupos funcionales en su superficie que contienen oxígeno, como carboxilo (–COOH), hidroxilo (–OH) y puentes epoxi (C–O–C), o incluso nitrógeno, como pirrólicos y piridínicos, en el caso del SD o los SANDACH. Por tanto, además de estudiar la adsorción de CO<sub>2</sub> en superficies perfectas, es importante considerar el papel de los heteroátomos con sus grupos funcionales específicos y las irregularidades en la estructura.

Un modelo de grafeno utilizado recientemente es el coroneno (C<sub>24</sub>) [16], que posteriormente se modificó para investigar defectos. Dutta y col. [15] lo utilizaron para investigar el impacto de los defectos de Stone-Thrower-Wales y determinaron un incremento en la fuerza de unión del CO<sub>2</sub> en comparación con el material original. Denis [17] utilizó un modelo similar para estudiar el efecto de las funcionalidades del azufre sobre la capacidad de adsorción del grafeno. Los estudios de primer principio de grupos funcionales hidroxilo en grafeno revelan que –OH se adsorbe bien en sitios defectuosos y la agregación de –OH es energéticamente más favorable que la monoadsorción y la funcionalización se produce preferentemente en sitios defectuosos [18]. La funcionalización covalente de grafeno y nanotubos de carbono dopados con boro (B) y nitrógeno (N) o grupos carboxilo (COOH) se estudió con éxito con modelos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Se demostró que las superficies de grafito hidroxilado interactúan con moléculas de agua adsorbidas [16]. Murugan comparó los PAH terminados en flúor con los terminados en hidrógeno [16]. Todos estos ejemplos demuestran la capacidad de los cálculos *Ab initio* para obtener información a nivel molecular en el proceso de adsorción.

Las enormes mejoras en los algoritmos y el poder de computación hacen posible una ampliación de estas investigaciones previas en términos de (a) tamaño de PAH, (b) impacto de capas dobles o triples, y (c) efectos de superficie. Además, varios modelos funcionales y de dispersión de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) están disponibles para su uso. El enfoque del estudio teórico computacional propuesto es el siguiente: el *char* se representará como moléculas grandes de PAH de varios tamaños y los resultados se analizarán con respecto a la dependencia del tamaño con un segundo modelo de *char* que conste de dos capas de PAH, ya que desde nuestro mejor conocimiento, aún no se dispone de un estudio sistemático de estos parámetros en cálculos espaciales reales. Una vez que se determine un tamaño de modelo adecuado, se probarán varios modelos de DFT y de dispersión; y se establecerá la metodología final que se utilizará para llevar a cabo todos los estudios posteriores. Las entalpías de unión se calcularán como la diferencia entre la

entalpía del modelo *char* y CO<sub>2</sub> adsorbido, y la suma de las entalpías de las moléculas de no interacción (modelo de CO<sub>2</sub> y *char*). En el caso de adsorción múltiple de CO<sub>2</sub>, se calculará el valor medio. De manera similar, las entropías y las energías libres de Gibbs se calculan en función de la temperatura y la cobertura [18] utilizada en los modelos de adsorción [20]. Los resultados se compararán con las capacidades de adsorción dependientes de la temperatura obtenidas en la parte experimental de este proyecto. La presencia de grupos funcionales en el *char* se estudiará modificando el modelo de *char* de acuerdo a la presencia de los grupos funcionales oxigenados, nitrogenados, así como de minerales (por ejemplo, Ca<sup>2+</sup>) típicos en los *char*s de estas materias primas.

Si ocurriera una alarma de Covid que impidiera el acceso físico de los miembros del equipo de investigación para la realización del trabajo experimental, estos cálculos se ampliarían explorando la reacción de viabilidad energética, la adición de radicales al carbono sp<sup>2</sup> y/o la presencia de defectos estructurales.

#### Referencias:

- [1] Scarlat, N., et al., A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* (2018), 94, 915-930.
- [2] Sun, Q., et al., Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2015), 51, 521-532.
- [3] Liaw, S.S., et al., Anaerobic digestion of C-1-C-4 light oxygenated organic compounds derived from the torrefaction of lignocellulosic materials. *Fuel Processing Technology* (2015), 131, 150-158.
- [4] Xu, X., et al., Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal. *Chemosphere*, (2014), 111, 296-303.
- [5] Sun, Y., et al., An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H<sub>2</sub>S removal. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, (2016), 104, 1-12.
- [6] Shang, G.F., et al., Adsorption of hydrogen sulfide by biochars derived from pyrolysis of different agricultural/forestry waste. *Journal of the Air & Waste Management Association*, (2016), 66, 8-16.
- [7] Sun, Y., et al., Preparation of high performance H<sub>2</sub>S removal biochar by direct fluidized bed carbonization using potato peel waste. *Process Safety and Environmental Protection*, (2017), 107, 281-288.
- [8] Sungyup J., et al., Strategic use of biochar for CO<sub>2</sub> capture and sequestration, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, (2019), 32, 128-139.
- [9] Bagreev, A. and T.J. Bandosz, On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2005), 44, 530-538.
- [10] Singh, R. and A. Shukla, A review on methods of flue gas cleaning from combustion of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2014), 29, 854-864.
- [11] Volpe, R., et al., Synergistic Effects between Lignin and Cellulose during Pyrolysis of Agricultural Waste. *Energy & Fuels*, (2018), 32, 8420-8430.
- [12] S. K. Bhatia, K. Tran, T. X. Nguyen, and D. Nicholson High-Pressure Adsorption Capacity and Structure of CO<sub>2</sub> in Carbon Slit Pores: Theory and Simulation *Langmuir* 2004, 20, 22, 9612–9620.
- [13] Sahoo, P. K., et al., Characteristics for an Activated Carbon Based Adsorbed Natural Gas Storage System, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011), 50(23), 13000–13011.
- [14] Liu, Y., et al., Sequestration of carbon dioxide in coal: Energetics and bonding from first-principles calculations *Computational Materials Science* (2017), 133, 145–151.
- [15] Dutta, B. C. Enhanced Gas Adsorption on Graphitic Substrates via Defects and Local Curvature: A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C* (2014), 118(15), 7741–7750.
- [16] Murugan, L., et al., Influence of in-plane Stone–Thrower–Wales defects and edge functionalisation on the adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on graphene, *RSC Adv.*, (2014), 4, 39576.
- [17] Denis, P. A. Density Functional Investigation of Thioepoxidated and Thiolated Graphene J. *Phys. Chem. C* (2009), 113, 5612–5619.
- [18] Julian Gaberle, David Z. Gao, Matthew B. Watkins, and Alexander L. Shluger Calculating the Entropy Loss on Adsorption of Organic Molecules at Insulating Surfaces, *J. Phys. Chem. C* (2016), 120, 3913–3921.

[19] B. Collignon, P.N.M. Hoang, S. Picaud, J.C. Rayez Ab initio study of the water adsorption on hydroxylated graphite surfaces, Chemical Physics Letters (2005), 406, 430–435.

[20] Savara, A., Standard States for Adsorption on Solid Surfaces: 2D Gases, Surface Liquids, and Langmuir Adsorbates, J. Phys. Chem. C (2013), 117, 15710–15715.

[21] Rouquerol, J. et al., Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications, Elsevier (2014). ISBN: 9780080970356.

## 2. HIPÓTESIS DE TRABAJO:

La producción mediante pirólisis de adsorbentes en base de carbono, a partir de residuos orgánicos que se pueden encontrar comúnmente en áreas de ganadería intensiva (e.g. biomasa rica en lignina, SD de digestión anaeróbica y/o SANDACH) constituye una alternativa potencial de bajo coste a los sistemas adsorbentes tradicionales de CO<sub>2</sub> para biogás. Sin embargo, y debido a la alta variabilidad de composición de los desechos de biomasa en tales áreas, probar esta hipótesis requiere una mejor comprensión del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> (incluido el mecanismo, las isothermas de adsorción, la regeneración y la cinética) en el *char* proveniente tanto de los propios residuos, como de sus componentes y de mezclas de éstos.

## 3. OBJETIVOS QUE SE PRETENDEN ALCANZAR:

El objetivo general de este proyecto es explorar si el carbón pirolítico de los residuos de biomasa fácilmente disponibles de la ganadería intensiva tiene el potencial de ser utilizado como adsorbente de CO<sub>2</sub>.

Se necesita un mejor conocimiento de los factores que conducen a un carbón altamente adsorbente para lograr este objetivo y esta mejora de la comprensión se refleja en varios sub-objetivos:

**Objetivo 1:** Determinar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del carbón producido a partir de los principales componentes de la biomasa residual: celulosa, lignina y proteínas.

**Objetivo 2:** Investigar los posibles efectos sinérgicos sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> mediante el estudio del carbón pirolítico producido a partir de mezclas de los componentes anteriores.

**Objetivo 3:** Comparar el rendimiento de adsorción de CO<sub>2</sub> del carbón de los residuos de biomasa real con el del modelo de residuos estudiado en el objetivo 4.

**Objetivo 4:** Estudiar la adsorción de CO<sub>2</sub> con métodos de *Ab initio calculations*, utilizando modelos de dispersión modernos y varias estructuras de modelos de *char*.

**Objetivo 5:** Estudiar teóricamente el impacto de la funcionalización de las estructuras del modelo representativo de *char* sobre la adsorción de CO<sub>2</sub>.

En caso de estado de alarma COVID:

**Objetivo 6:** Estudiar reacciones químicas en modelos representativos de *char* y calcular expresiones de velocidad y estabilidad termodinámica de los productos.

#### 4. ACTIVIDADES Y TAREAS DE CADA MIEMBRO DEL EQUIPO:

Para alcanzar el objetivo global del proyecto se han planteado las siguientes actividades/tareas, las cuales están directamente relacionadas con los objetivos parciales del proyecto:

**Actividad 1:** Recopilación de muestras de *char* de pirólisis. **Encargada:** *Isabel Fonts*

Los *chares* de pirólisis que se van a utilizar han sido o serán preparados próximamente en el marco de un proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad (PID-107200RB-I00) que se está desarrollando actualmente. Estos *chares* están preparados a partir de los residuos típicos de las zonas de agricultura intensiva, así como con los macrocomponentes que los forman.

**Actividad 2:** Estudio de caracterización del *char* de pirólisis. **Encargadas:** *Isabel Fonts y María Abián*. La caracterización de los *chars*, química y textural, permite estimar la viabilidad de los mismos como adsorbentes. Así, el *char* generado en la actividad 1 será caracterizado mediante distintas técnicas de análisis, tales como: análisis elemental (para la identificación del contenido en N, C, H y O), análisis de la textura porosa del adsorbente (para la determinación de la superficie específica del *char*, así como del tamaño y volumen total de poros) y análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (para la identificación de los grupos funcionales presentes en dicho *char*).

**Actividad 3:** Experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en las muestras de *char* de pirólisis seleccionadas en función de los resultados obtenidos en reactor termogravimétrico (TGA). **Encargado:** *Hans H. Carstensen*

Los experimentos de la actividad 3 se llevarán a cabo en una termobalanza a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se utilizarán los *chars* que se espera puedan mostrar mejores propiedades adsorbentes en base a los resultados obtenidos experimentalmente con los propios residuos, los cuales serán sometidos a ciclos de adsorción y desorción de CO<sub>2</sub> para evaluar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Para cada muestra de *char* se realizarán distintos experimentos variando la concentración de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>/Ar (de 10 a 100% vol. CO<sub>2</sub> en Ar). El primer test con cada muestra de *char* se realizará con la concentración más alta de CO<sub>2</sub> para verificar si experimentos realizados con concentraciones más bajas de CO<sub>2</sub> traerían información adicional.

Las curvas de variación de peso de la muestra en función del tiempo de reacción permitirán obtener información sobre su capacidad para retener el CO<sub>2</sub>, así como sobre aspectos termodinámicos y cinéticos. Además, la realización de ciclos consecutivos de adsorción y desorción permitirá determinar la capacidad de regeneración del *char*, objeto de estudio. La regenerabilidad del *char* es un parámetro importante a la hora de caracterizar la adsorción de CO<sub>2</sub> en el *char*, ya que sólo se va a poder aprovechar la fracción de la capacidad de adsorción correspondiente a la adsorción reversible.

**Actividad 4:** Determinación de las isothermas de adsorción. **Encargadas:** *Isabel Fonts y María Abián*. Los resultados obtenidos en la actividad 3 se utilizarán para determinar las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> para cada muestra de *char*. Estas isothermas se determinarán calculando las capacidades de adsorción del sólido a partir del aumento de masa debido a la adsorción de CO<sub>2</sub> (diferencia entre la masa inicial de la muestra (al finalizar la etapa de desorción) y la masa final), para distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>/Ar. Una vez determinadas, estas se compararán con las isothermas de adsorción clasificadas, según su forma, por la IUPAC [21].

**Actividad 5:** Determinación de los parámetros de la ecuación cinética de adsorción. **Encargadas:** *Isabel Fonts y María Abián*

La caracterización y selección de un *char* para la adsorción de CO<sub>2</sub> responde tanto a criterios termodinámicos (equilibrio del proceso) como cinéticos (velocidad con la que se alcanza el equilibrio). Así, los datos experimentales obtenidos en la actividad 3 se ajustarán a modelos cinéticos (e.g pseudo- primer orden, pseudo-segundo orden y/o Avrami) para determinar los parámetros de la ecuación cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en *char* de pirólisis. Para ello se llevará a cabo la integración *Runge-Kutta* de la ecuación diferencial del modelo cinético y el ajuste por

mínimos cuadrados de la curva de variación masa a los datos experimentales obtenidos en la termobalanza.

**Actividad 6:** Estudio termodinámico para la determinación de la energía de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre *char*. **Encargado:** Hans H. Carstensen

La energía de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbente (superficie del *char*) y el adsorbato (CO<sub>2</sub> en este caso).

Para determinar la energía de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre los *chars* de pirólisis propuestos en este proyecto se combinarán los resultados experimentales obtenidos en un análisis en TGA junto con cálculos *ab initio* a través de la utilización del *software Gaussian*.

Los experimentos de TGA se realizarán con distintas muestras de *char*, así como con una muestra de “negro de carbón (*carbon black*)” que se utilizará como referencia, a distintas temperaturas de reacción. Se utilizará una atmósfera de CO<sub>2</sub> al 100% y se medirá el aumento de peso debido a la adsorción de CO<sub>2</sub> como función de la temperatura.

Los resultados experimentales del TGA se compararán con el cálculo *ab initio* realizado con modelos representativos de *char* para determinar qué características estructurales y funcionales podrían estar presentes en los *char* de pirólisis.

**Actividad 7:** Revisión bibliográfica, análisis y difusión de los resultados del proyecto y elaboración de la memoria final del mismo. **Encargados:** todos los miembros del proyecto.

Para alcanzar el objetivo del presente proyecto y según la metodología de trabajo del mismo, se propone el siguiente cronograma:

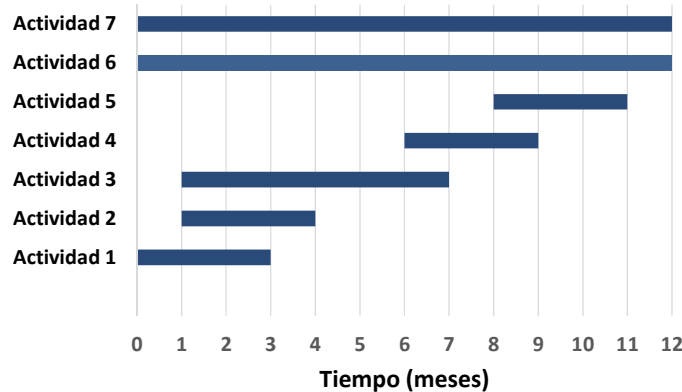


Figura 1. Cronograma: ubicación temporal de las actividades del proyecto.

##### 5. MATERIAL INVENTARIABLE DISPONIBLE EN EL EQUIPO DE INVESTIGACIÓN, NECESARIO PARA LA REALIZACIÓN DEL PROYECTO SOLICITADO:

- Analizador termogravimétrico (TGA) Netzsch STA 449 F1 Jupiter que permite analizar, de manera continua, la variación de la masa de una muestra sólida sometida al programa de temperatura y atmósfera de reacción especificados por el usuario.

- Analizador elemental CHN628 Leco. El análisis elemental es una técnica que proporciona la cantidad total de C, H, N y S presente en la muestra objeto de análisis. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C.

- Analizador de superficie y tamaño de poro Quantachrome instruments (modelo autosorb iQ3) que permite determinar la superficie específica de un sólido, el área superficial y volumen de poros en el sólido.



- *Gaussian software* para la realización de cálculos *ab initio*, que permiten realizar estudios termodinámicos para la determinación de la energía de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre sólidos representativos de los *chars* de pirólisis propuestos en este proyecto. Debido a la carga computacional de estos cálculos, este *software* está instalado en el CLUSTER (supercomputadora) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El coste del uso del CLUSTER es de 1 euro por día y cálculo lanzado.

**6. EXPLICACIÓN DEL PRESUPUESTO INCLUIDO EN EL IMPRESO DE SOLICITUD: (No se admitirán gastos de personal. No se admitirán gastos de material ofimático salvo justificación y hasta un máximo del 10% del importe concedido. Sólo se admitirán gastos asociados a actividades realizadas durante el periodo de ejecución del proyecto que establece la convocatoria y abonados durante dicho periodo.)**

CONCEPTOS DE GASTO	Descripción	Importe
FUNGIBLE Y MATERIAL BIBLIOGRÁFICO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Material fungible para TGA: crisoles, termopar, juntas Kalrez ...</li> <li>- Material fungible para el analizador elemental: crisoles, tubos de cuarzo, ampollas de cobre, patrones para la calibración...</li> <li>- Material fungible para analizador BET: Bulbos, juntas, gases ...</li> </ul>	<p>400 €</p> <p>250 €</p> <p>350 €</p>
MATERIAL INVENTARIABLE (No se admitirán gastos de material ofimático salvo justificación y hasta un máximo del 10% del importe concedido)		
VIAJES Y DIETAS:	- Difusión de resultados de investigación, asistencia a un congreso internacional (gastos de inscripción y viaje).	1000 €
OTROS GASTOS (Gastos de Servicios de Apoyo a la Investigación y otros no contemplados en epígrafes anteriores)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gastos del Servicio de Apoyo a la investigación (impresiones por el servicio de microscopía óptica e imagen...) y otros gastos menores.</li> <li>- Análisis XPS en el Instituto de Nanociencia de la Universidad de Zaragoza.</li> <li>- Uso del <i>software Gaussian</i> ubicado en el CLUSTER (supercomputadora) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón para cálculos termodinámicos (<i>ab initio calculations</i>). El coste del uso del CLUSTER es de 1 euro por día y cálculo lanzado. Utilizarlo durante un año (300 días) y lanzando 5 cálculos por día tendría un coste de 1500 €.</li> </ul>	<p>100 €</p> <p>400 €</p> <p>1500 €</p>
<b>TOTAL SOLICITADO</b>		<b>4000 €</b>