



Título: DISEÑO DE PROCESOS CICLÍCOS DE ADSORCIÓN PARA LA CAPTURA DE CO₂ EN EL CONTEXTO DE UNA PLANTA DE GESTIÓN DE RESIDUOS

Nombre: DURÁN VERA, INÉS

Universidad: Universidad de Oviedo

Departamento: Ingeniería eléctrica, electrónica, de computadores y sistemas

Fecha de lectura: 20/09/2019

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Energía y Control de Procesos por la Universidad de Oviedo

Dirección:

- > **Director:** M. COVADONGA PEVIDA GARCÍA
- > **Director:** Fernando Rubiera González
- > **Tutor/Ponente:** JORGE LUIS PARRONDO GAYO

Tribunal:

- > **presidente:** ANTONIO MORAN PALAO
- > **secretario:** ANTONIO JOSE GUTIERREZ TRASHORRAS
- > **vocal:** CLARA CASADO COTERILLO
- > **vocal:** MARA OLIVARES MARÍN
- > **vocal:** YOLANDA FERNÁNDEZ NAVA

Descriptor:

- > PROCESOS QUIMICOS
- > CONTROL DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA
- > TECNOLOGIA ENERGETICA
- > TECNOLOGIA DE MATERIALES

El fichero de tesis no ha sido incorporado al sistema.

Resumen: Las industrias de gestión y tratamiento de residuos sólidos deben afrontar nuevos retos en el contexto de la transición hacia una economía verde a la que se enfrenta la sociedad actual. El reciclado y la reutilización de los residuos son las opciones prioritarias en la jerarquía de gestión de la Unión Europea. Cuando esto no es posible es preferible, tanto desde el punto de vista medioambiental como económico, recuperar el contenido energético de los residuos en vez de depositarlos en vertedero. La digestión anaerobia para la obtención de biogás y la valorización energética, mediante incineración, son las dos estrategias más interesantes y con mayor crecimiento en los últimos años.

La incineración de residuos permite obtener calor y/o electricidad, pero genera grandes cantidades de CO₂. Por



otro lado, una manera alternativa para poder procesar la fracción orgánica de residuos municipales es la digestión anaerobia. El biogás procedente de este proceso es una importante fuente renovable de metano. La presencia de CO_2 en el biogás reduce su valor energético, por lo que su separación presenta un gran interés. Con el fin de reducir al máximo el impacto de sus actividades, resulta esencial la separación de CO_2 de las distintas corrientes gaseosas generadas en el proceso de gestión integral de residuos.

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de la temática de captura de CO_2 mediante adsorción con sólidos, en una instalación de gestión de residuos. El trabajo desarrollado abarca, tanto la preparación del material adsorbente y su evaluación, como el diseño del proceso de adsorción y, todo ello, manteniendo las premisas de sostenibilidad.

La primera etapa se ha centrado en la preparación del material adsorbente. Se ha propuesto la producción de carbones activados usando precursores biomásicos de bajo coste mediante activación física. Se ha estudiado la posibilidad de emplear serrín de pino y distintas variedades de microalgas y se ha evaluado la influencia de la carbonización hidrotermal o la oxidación, según el precursor, como tratamientos previos.

Con objeto de realizar un primer cribado respecto a su potencial como adsorbentes de CO_2 , se ha evaluado la capacidad de adsorción de los materiales preparados en condiciones estáticas, en termobalanza. A partir de los datos experimentales se ha estudiado también el mecanismo de transferencia de materia durante el proceso de adsorción mediante el modelo difusional intraparticular.

En una segunda etapa se ha evaluado el comportamiento de los adsorbentes en condiciones dinámicas, en un dispositivo de lecho fijo, mediante ciclos múltiples de adsorción y desorción. Para ello se han utilizado adsorbentes preparados a partir de serrín de pino. Se han determinado las capacidades máximas de captura de CO_2 (curvas de ruptura), tanto en mezclas binarias CO_2/N_2 como CO_2/CH_4 , en distintas condiciones de presión y temperatura. Puesto que ambas corrientes, incineración y biogás, presentan contenidos en vapor de agua significativos, se ha evaluado el efecto de su co-adsorción con los otros componentes gaseosos.

La evaluación dinámica se ha completado con la realización de experimentos cíclicos en condiciones próximas a las reales en un proceso industrial, es decir, sin saturación del lecho, para su aplicación en una instalación de incineración de residuos.

La tercera etapa se ha centrado en el diseño y la optimización de un proceso cíclico de adsorción y desorción; ha sido necesario analizar y evaluar múltiples parámetros: número de columnas, configuración de las etapas, presión y temperatura en las condiciones de operación, estrategias de regeneración del adsorbente, etc. Estos parámetros, junto con las propiedades del adsorbente, determinan tanto la pureza como la recuperación del producto (CO_2 en este caso).

Los datos experimentales de equilibrio, cinética y propiedades físicas del lecho de adsorción obtenidos previamente han sido empleados para el desarrollo de modelos numéricos, basados en balances de materia y energía, aplicables a la separación de CO_2 . Para ello se ha utilizado el software Aspen Adsorption. Se ha validado el modelo con los resultados experimentales obtenidos en el lecho fijo, lo que ha permitido su uso posterior en la simulación del proceso de adsorción-desorción de CO_2 empleando otras configuraciones.

The solid waste management and treatment industry is facing new challenges as part of the transition to a green economy in today's society. Waste recycling and reuse are the measures of prior concern for the management hierarchy established by the European Union. In cases where this is not feasible, it is preferable, both from an environmental and economic point of view, to recover energy from waste instead of disposing of it in a landfill. Anaerobic digestion to obtain biogas and energy recovery through incineration have become two of the most



promising and fastest-growing strategies in recent years.

On the one hand, waste incineration produces heat and/or electricity; however, it also generates large amounts of CO₂. On the other hand, anaerobic digestion is an alternative route for treating the organic fraction of municipal waste. Biogas from this process is an important renewable source of methane. The presence of CO₂ in biogas reduces its energy content. Therefore, its separation is of paramount importance. In order to minimize the impact of an integrated waste management process, it is essential to separate CO₂ from the different gas streams.

This doctoral dissertation focuses on CO₂ capture, by means of adsorption on solid sorbents, in a waste management facility. The study carried out encompasses both the preparation of the adsorbent material and its evaluation, as well as the design of the adsorption process. The sustainability of the whole process played a key role in the design of the research.

The first stage focuses on the preparation of the adsorbent material. The production of activated carbons from low-cost biomass precursors by physical activation was proposed. The possibility of using pine sawdust and different species of microalgae was studied and the influence of pre-treatments such as hydrothermal carbonization or oxidation, depending on the precursor, was assessed.

In order to perform a first screening regarding their potential as CO₂ adsorbents, the adsorption capacity of the activated carbons was evaluated under static conditions by means of a thermogravimetric analyzer. Based on the experimental data gathered, the mass transfer mechanism involved in the adsorption of CO₂ was studied using the intraparticle diffusional model.

In a second phase, the performance of the adsorbents under dynamic conditions was tested in a fixed-bed unit over consecutive adsorption-desorption cycles. For this purpose, the adsorbents prepared from pine sawdust were selected. The maximum CO₂ capture capacities (breakthrough curves) were determined in both CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ binary mixtures at different pressure and temperature conditions. Since both gaseous streams, incineration flue gas and biogas, contain significant amounts of water vapor, the effect of its co-adsorption with other gaseous components was evaluated.

The dynamic evaluation was completed with a series of cyclic experiments in conditions close to the real ones encountered in an industrial process, i.e., avoiding saturation of the bed, for its application in a waste incineration plant.

The third stage consists in the design and optimization of a cyclic process of adsorption and desorption. This required the analysis and evaluation of multiple parameters: the number of columns, the configuration of steps, the operating pressure and temperature, regeneration strategies, etc. These parameters, together with the properties of the adsorbent, determine both the degree of purity and the recovery of the product (CO₂ in this case).

The experimental data of adsorption equilibrium, kinetics and the physical properties of the adsorbent bed were employed to develop numerical models based on mass, momentum and energy balances, relevant to CO₂ separation. For this purpose, the commercial software Aspen Adsorption_® was used. The model was validated against the experimental results obtained in the fixed-bed unit, which allows it to be used in the simulation of the CO₂ adsorption-desorption process with other configurations.

